

Aus der Klinik für Zahnerhaltung, Parodontologie und Präventive Zahnheilkunde,

Universitätsklinikum des Saarlandes, Homburg/Saar

Direktor: Prof. Dr. M. Hannig

Einfluss von Nano-Hydroxylapatit auf die Bildung von Kalziumfluoridglobulischichten auf Schmelz- und Dentinoberflächen *in vitro*

Dissertation zur Erlangung des Grades eines Doktors der Zahnheilkunde

der Medizinischen Fakultät

der UNIVERSITÄT DES SAARLANDES

2021

vorgelegt von:

Tina Rodemer

geb. am: 19.10.1989 in Homburg/ Saar

Tag der Promotion: 07.04.2021

Dekan: Prof. Dr. M.D. Menger

1. Berichterstatter: Prof. Dr. M. Hannig

2. Berichterstatter: Prof. Dr. M. Karl

Meinen Eltern in Dankbarkeit gewidmet

Inhaltsverzeichnis

1	ZUSAMMENFASSUNG	1
1.1	Deutsche Zusammenfassung	1
1.2	Abstract.....	3
2	EINLEITUNG	5
2.1	Literaturübersicht.....	6
2.1.1	Fluoride	6
2.1.2	Hydroxylapatit	10
2.2	Ziel der Arbeit / Fragestellung.....	17
3	MATERIAL UND METHODE	18
3.1	Herstellung der Prüfkörper	18
3.2	Reinigung der Prüfkörper	19
3.3	Herstellung der Versuchslösungen	19
3.4	Versuchsaufbau und -durchführung	20
3.5	Rasterelektronenmikroskopische Untersuchung der Prüfkörper	25
3.6	Energiedispersive Röntgenspektroskopie.....	26
4	ERGEBNISSE	28
4.1	Kontrolle	28
4.1.1	Schmelz und Dentin.....	28
4.2	Fluoridierung mit verschiedenen Fluoridpräparaten	31
4.2.1	Schmelz.....	31
4.2.2	Dentin.....	38

4.3	Stabilität und Persistenz der Fluoridierung.....	45
4.3.1	Schmelz.....	45
4.3.2	Dentin.....	52
4.4	Applikation von Hydroxylapatit.....	59
4.4.1	Schmelz.....	59
4.4.2	Dentin.....	62
4.5	Stabilität und Persistenz nach Applikation von Hydroxylapatit.....	65
4.5.1	Schmelz und Dentin.....	65
4.6	Applikation von Hydroxylapatit und verschiedenen Fluoridpräparaten als Gemisch	70
4.6.1	Schmelz.....	70
4.6.2	Dentin.....	78
4.7	Stabilität und Persistenz des Gemisches aus Hydroxylapatit und Fluorid	85
4.7.1	Schmelz und Dentin.....	85
4.8	Sequenzielle Applikation verschiedener Fluoridpräparate gefolgt von Hydroxylapatit	96
4.8.1	Schmelz.....	96
4.8.2	Dentin.....	103
4.9	Stabilität und Persistenz nach sequenzieller Applikation verschiedener Fluoridpräparate gefolgt von Hydroxylapatit	109
4.9.1	Schmelz.....	109
4.9.2	Dentin.....	115
4.10	Sequenzielle Applikation von Hydroxylapatit gefolgt von verschiedenen Fluoridpräparaten.....	121
4.10.1	Schmelz.....	121
4.10.2	Dentin.....	128

4.11	Stabilität und Persistenz nach sequenzieller Applikation von Hydroxylapatit gefolgt von verschiedenen Fluoridpräparaten	134
4.11.1	Schmelz.....	134
4.11.2	Dentin.....	140
4.12	Zusammenfassung der Ergebnisse (EDX).....	146
5	DISKUSSION	153
5.1	Diskussion von Material und Methode.....	153
5.1.1	Art, Herstellung und Bearbeitung der Prüfkörper.....	153
5.1.2	REM und EDX.....	154
5.2	Diskussion der Ergebnisse	155
5.2.1	Vergleich der Fluoridierung mit verschiedenen Fluoridpräparaten.....	155
5.2.2	Applikation von HAP	157
5.2.3	Einfluss von Hydroxylapatit und verschiedenen Fluoridpräparaten als Gemisch	158
5.2.4	Einfluss der sequenziellen Applikation verschiedener Fluoridpräparate und Hydroxylapatit	160
5.2.5	Ausblick	162
5.3	Schlussfolgerungen.....	163
6	LITERATURVERZEICHNIS	164
7	DANKSAGUNG	175
8	LEBENS LAUF	176

1 Zusammenfassung

1.1 Deutsche Zusammenfassung

Die kariesprotektive Wirksamkeit von Fluoriden ist seit vielen Jahrzehnten umfassend untersucht und mit hoher Evidenz belegt. Die topische Applikation verschiedener Fluoridpräparate gilt in der präventiven Zahnmedizin als Goldstandard der oralen Prophylaxemaßnahmen. Allerdings können Bakterienadhäsion oder säurebedingte Zahnhartsubstanzverluste bislang nicht vollständig verhindert werden. Hydroxylapatit-Partikel unterschiedlicher Größe könnten sich zu einem alternativen Wirkstoff in der Kariesprophylaxe entwickeln. Biomimetisches nanokristallines Hydroxylapatit wird für seine kariesprotektive Wirkung beworben. Die meisten Studien fokussieren sich allerdings auf das Potential hydroxylapatithaltiger Zahnpasten oder Mundspülungen, demineralisierte Oberflächenläsionen zu remineralisieren. Über den Einfluss von Hydroxylapatit auf die Fluoridierung ist bislang jedoch nur wenig bekannt.

Das Ziel dieser In-vitro-Studie ist, die Wechselwirkungen zwischen Hydroxylapatit und verschiedenen Fluoridpräparaten zu untersuchen. Es wird angenommen, dass es in Anwesenheit von Hydroxylapatit möglich ist, reproduzierbare stabile Kalziumfluoriddeckschichten auf Schmelz- und Dentinoberflächen zu etablieren.

Für diese Arbeit wurden Versuchsreihen mit Schmelz- und Dentin-Prüfkörpern aus extrahierten Rinderzähnen durchgeführt. Als Prüfprodukte dienten Natriumfluorid, Olaflur, elmex® Fluid, Hydroxylapatit und steriles Wasser als Referenz.

In der ersten Versuchsreihe wurde die reine Fluoridierung der Prüfkörper und die reine Applikation von Hydroxylapatit getestet. Die Proben wurden 5 min in der Versuchslösung inkubiert. Die Oberflächenbedeckung wurde anschließend rasterelektronenmikroskopisch (REM) untersucht und durch Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) der Fluoridgehalt der Probe ermittelt. Um die Persistenz und Stabilität der entstandenen Kalziumfluoriddeckschicht zu testen, wurden die Proben 20 s lang mit der zahnärztlichen Multifunktionsspritze unter maximalem Druck und maximaler Wasserzufuhr abgesprüht. Bei der zweiten Versuchsreihe kamen Fluorid und Hydroxylapatit simultan als Gemisch zur Anwendung und im dritten Versuchsteil sequenziell nacheinander. Der Versuchsaufbau war dabei immer identisch.

Insgesamt lässt sich resümieren, dass die Applikation von Natriumfluorid, Olaflur und elmex® Fluid mit einer Fluoridkonzentration von jeweils 10.000 ppm bei einer Einwirkzeit von 5 min sowohl auf Schmelz- als auch auf Dentinoberflächen zur Bildung einer Kalziumfluoridglobulischicht geführt hat. Dabei besteht kein wesentlicher Unterschied zwischen den Fluoridkonzentrationen vor und nach dem Absprühen mit der Multifunktionsspritze.

Die nach Applikation des Gemisches aus Fluorid und Hydroxylapatit gefundenen Agglomerate sind bislang in der wissenschaftlichen Literatur nicht beschrieben. Sie weisen aber auf eine mögliche Reaktion der Fluoridpräparate mit dem Hydroxylapatit hin. Durch das simultane oder sequenzielle Hinzufügen der biomimetischen Substanz Hydroxylapatit kam es zu einer deutlich sichtbaren Veränderung der Struktur der Deckschicht. Es entstanden Agglomerate unterschiedlicher Größe, die sich morphologisch deutlich von den Fluoridglobuli unterschieden, die Oberfläche nicht homogen bedeckten und mit der Multifunktionsspritze abgesprüht werden konnten.

Es konnte weder bei simultaner noch bei sequenzieller Applikation ein positiver Synergismus von Fluoriden und Hydroxylapatit im Hinblick auf die Ausbildung von Deckschichten nachgewiesen werden. Bezüglich Homogenität und Stabilität der Kalziumfluoridglobulischichten waren die reinen Fluoridverbindungen dem Gemisch aus Fluorid und Hydroxylapatit überlegen. Bei allen Versuchen konnten keine wesentlichen Unterschiede zwischen Schmelz- und Dentinoberflächen festgestellt werden.

1.2 Abstract

During the last decades the efficacy of fluorides in the protection against caries has been examined extensively and verified. Topical application of different fluoride preparations is considered to be the gold standard of oral prophylaxis measures in preventive dentistry. However, neither bacterial adhesion nor acid-associated demineralization of dental hard tissue can be entirely prevented, yet. An alternative agent could develop from hydroxyapatite particles in a variety of sizes. Biomimetic nanocrystalline hydroxyapatite is advertised for its caries-preventive effect. As, most of the studies focus on the potential of hydroxyapatite toothpastes or mouthwashes to remineralize demineralized surface lesions, knowledge about the influence of hydroxyapatite on fluoridation is very limited.

The purpose of this in vitro study is to analyze the interaction between hydroxyapatite and different fluoride preparations. It is hypothesized, that in the presence of hydroxyapatite, it is possible to establish reproducible, stable calcium fluoride layers on enamel and dentin surfaces.

Test series based on enamel and dentine specimens, that were obtained from extracted bovine teeth, were conducted. Thereby, sodium fluoride, olaflur, elmex[®] Fluid and hydroxyapatite served as test products and sterile water as a reference product.

In the first series of tests, the pure fluoridation of the specimens and the pure application of hydroxyapatite was tested. The samples were incubated for 5 min in the test solution. The surface coverage was examined by scanning electron microscopy (SEM) and the fluoride content of the sample was determined by energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX). In order to test the persistence and stability of the calcium fluoride layer, the samples were exposed to the spray of a dental multifunctional syringe for 20 seconds using maximum pressure and maximum water supply. In the second series of experiments, fluoride and hydroxyapatite were applied simultaneously in combination, and in the third part of the experiment they were used sequentially.

It is detected that the application of sodium fluoride, olaflur and elmex[®] Fluid with a fluoride concentration of 10,000 ppm, each, and an exposure time of 5 min on both enamel and dentin surfaces leads to the formation of a calcium fluoride layer. Differences in the amount of fluoride before and after the exposure to the water jet of the multifunctional syringe are not observed.

The agglomerates detected after application of the fluoride-hydroxyapatite mixtures have not been described in the scientific literature yet. But they refer to a possible reaction between fluorides and hydroxyapatite.

The simultaneous or sequential addition of biomimetic hydroxyapatite led to a distinct change in the structure of the surface layer. Agglomerates of various sizes were formed, which were obviously different from the calcium fluoride globules in terms of morphology, did not cover the surface homogeneously and could be sprayed off with the multifunctional syringe.

A positive synergism of fluorides and hydroxyapatite could not be demonstrated due to simultaneous or sequential application. In terms of homogeneity and stability of the calcium fluoride surface layer, the pure fluoride compounds were superior to the combination of fluoride and hydroxyapatite. Differences between enamel and dentine surfaces are not observed.

2 Einleitung

Fluoride und deren Wirkungen in der zahnmedizinischen Prophylaxe sind seit vielen Jahren in zahlreichen Studien umfassend untersucht worden. In den letzten Jahrzehnten ist der Rückgang der Karies überwiegend auf lokale und systemische Fluoridierungsmaßnahmen zurückzuführen [8,10,14,20,35,97,118], wobei auch eine Optimierung der Mundhygiene und die Ernährung Einfluss darauf haben. Die Wirkung der verschiedenen Anwendungsformen der Fluoride wird in vielen umfangreichen Studien dargelegt, wobei die tägliche Applikation fluoridierter Zahnpasten besonders im Vordergrund steht [77–80]. Anwendungsempfehlungen für verschiedene Altersgruppen sind in der Leitlinie „Fluoridierungsmaßnahmen zur Kariesprophylaxe“ [43] ausführlich zusammengestellt. Ein entscheidender Wirkmechanismus der Fluoride ist dabei deren Anreicherung an der Oberfläche der Zahnhartsubstanz in Form von Kalziumfluorid oder Kalziumfluorid-ähnlichen Präzipitaten unter Bildung einer Kalziumfluoridglobulischicht [42,116].

Obwohl die Wirksamkeit von Fluoriden mit hoher Evidenz belegt ist, wird immer wieder nach alternativen Wirkstoffen gesucht, die sich am Goldstandard Fluorid messen lassen müssen. Sie sollten diesen in seiner Wirkung übertreffen oder zumindest gleichwertig und nebenwirkungsfrei sein. So ist seit einigen Jahren Hydroxylapatit in den Fokus des Interesses gerückt, denn mögliche Nebenwirkungen von Fluoriden wie beispielsweise Dentalflecken werden immer wieder kritisch diskutiert. Auch wenn bei korrekter Anwendung topisch applizierter Fluoride bislang keine Gesundheitsgefährdung nachgewiesen werden konnte, werben einige Hersteller fluoridfreier Zahnpasten mit dem bewussten Verzicht auf diesen körperfremden Stoff [123,124].

Die Verwendung biomimetischer Substanzen zur Mundpflege gewinnt in der präventiven Zahnheilkunde immer mehr an Bedeutung. Biomimetische Substanzen zur topischen Applikation sind unter anderem Kalziumphosphate, deren chemische Zusammensetzung der mineralischen Phase der Zähne sehr ähnelt [83]. Hydroxylapatit weist von allen Kalziumphosphaten die größte Ähnlichkeit zu natürlichem Zahnschmelz auf. Außerdem hat Hydroxylapatit die geringste Löslichkeit aller Kalziumphosphate und kann in verschiedenen Kristallstrukturen und Partikelgrößen, zum Beispiel von Mikrometer bis Nanometer, synthetisiert werden [30]. Zahlreiche Studien beschäftigen sich mit der Wirkung von Hydroxylapatit auf Karies, Erosion,

Schmelzläsionen, Dentinhypersensibilitäten und Biofilm-Management unter In-vitro-, In-vivo- und In-situ-Bedingungen [83,84].

Über die Interaktion der topischen Anwendung von Hydroxylapatit und Fluoriden ist bislang allerdings nur wenig bekannt. So stellt sich die Frage, ob die beiden Stoffe bei gleichzeitiger oder sequenzieller Applikation eine synergistische Wirkung haben oder ob Hydroxylapatit die Fluoridierung negativ beeinflusst, eventuell sogar verhindert.

2.1 Literaturübersicht

2.1.1 Fluoride

Ein zentraler Baustein der Gesunderhaltung eines naturgesunden beziehungsweise eines kariessfreien, sanierten Gebisses sind Fluoridierungsmaßnahmen zur Kariesprophylaxe [52], wobei hier die regelmäßige Applikation fluoridhaltiger Zahnpasta im Vordergrund steht [77,118]. Zur Kariesprävention sind neben Zahnpasten auch fluoridhaltige Lacke, Gele und Spüllösungen, die lokal appliziert werden, in Gebrauch [78–80]. Neben der lokalen Applikation von Fluoriden gibt es auch die systemische Fluoridierung, wozu die Trinkwasser-, Kochsalz- und Tablettenfluoridierung zählen. Die Gesamtfluoridaufnahme pro Tag durch Nahrungsmittel und Verschlucken fluoridhaltiger Präparate sollte grundsätzlich einen Wert von 0,05 mg/ kg Körpergewicht nicht überschreiten [27]. Bei Erwachsenen beträgt die sicher toxische Dosis (certainly toxic dose, CTD) 32 bis 64 mg Fluorid pro Kilogramm Körpergewicht, bei Kleinkindern liegt die wahrscheinlich toxische Dosis (probably toxic dose, PTD) bei 5 mg Fluorid pro kg Körpergewicht [53]. Durch chronisch toxische Fluoridmengen während der Schmelzreifung kann es zu Fluorosen kommen [71]. Es besteht allerdings kein toxisches Risiko, wenn die üblichen Empfehlungen zur Anwendung von fluoridhaltigen Präparaten berücksichtigt werden [43,60]. Die Gabe von Fluoridtabletten beispielsweise sollte deshalb beendet werden, sobald fluoridiertes Haushaltssalz verzehrt wird [43].

Die kariesprotektive Wirkung der Fluoride beruht auf verschiedenen Mechanismen. Der wichtigste Effekt ist die Hemmung der Demineralisation und Förderung der Remineralisation des Zahnschmelzes [51,75,76]. Dabei ist man lange davon ausgegangen, dass ausschließlich in den Schmelz inkorporiertes Fluorid den Zahn vor kariösen Angriffen schützt. Inzwischen ist aber bewiesen, dass frei verfügbares Fluorid auf der Zahnoberfläche durch den Einfluss des Fluorids

auf die dynamischen Vorgänge von De- und Remineralisation eine weitaus größere Rolle spielt [5,37,111,112].

In einem In-situ-Experiment wurde menschlicher Zahnschmelz mit dem Zahnschmelz von Haien verglichen, welcher überwiegend aus reinem Fluorapatit, also fest eingebautem Fluorid, besteht [89]. Es entwickelte sich *in situ* unter Plaque bei Proben aus Haifischschmelz eine stärkere initiale Karies als bei Zahnproben aus menschlichem Schmelz, die einmal täglich mit einer Fluoridlösung gespült wurden. Bei den Proben aus Haifischschmelz konnte die zusätzliche Anwendung einer fluoridhaltigen Mundspülung die Demineralisation nicht hemmen. Außerdem haben sich auf der Haifischschmelzoberfläche keine Kalziumfluorid-ähnlichen Präzipitate gebildet. Daraus lässt sich schließen, dass die wesentliche kariesprotektive Wirkung der Fluoride auf die Bildung eines Kalziumfluoridniederschlags auf der Zahnoberfläche zurückzuführen ist.

Durch die lokale Applikation von Fluorid kommt es zur Bildung einer solchen Kalziumfluorid-Deckschicht auf der Zahnoberfläche, die ein pH-abhängiges Fluoriddepot darstellt [28,98,114,115]. Bei neutralem pH-Wert ist diese Schicht relativ stabil [95] und ist das wichtigste Reaktionsprodukt auf Schmelz-, Dentin- und Zementoberflächen bei Verwendung fluoridhaltiger Zahnpasten oder während kurzer topischer Behandlung mit Fluorid [65,88,95,97]. Sinkt bei einem kariogenen Angriff der pH-Wert durch Säurebildung der metabolisch aktiven Plaquebakterien oder wirken exogene und endogene Säuren auf den Zahn, protonisieren die dabei freigesetzten Protonen in der Plaqueflüssigkeit vorhandene Phosphationen (Abb. 1). Um das Lösungsgleichgewicht aufrecht zu erhalten, wird neben Phosphat- und Hydroxydionen schließlich auch Kalzium aus der Zahnhartsubstanz gelöst, was zu einer Demineralisierung des Zahnschmelzes führt [113]. Die bei niedrigem pH-Wert aus einer Kalziumfluorid-Schicht freigesetzten Fluoridionen werden stattdessen in die Zahnhartsubstanz eingebaut und schützen den Zahn durch diese Remineralisation vor weiteren Säureangriffen [90,97].

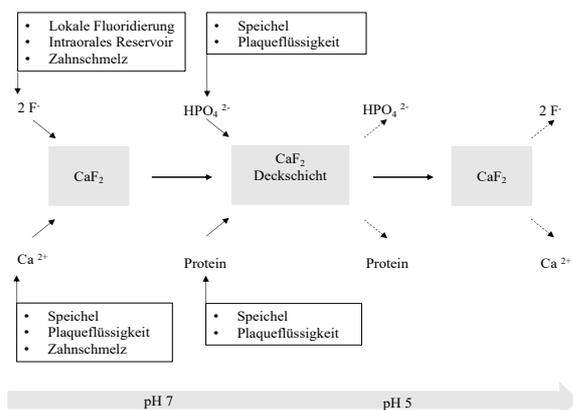


Abb. 1: Kalziumfluorid-Deckschicht als pH-abhängiges Fluoriddepot (modifiziert nach Rølla und Saxegaard [96])

F⁻ = Fluoridionen

Ca²⁺ = Kalziumionen

HPO₄²⁻ = Hydrogenphosphationen

In den Ruhephasen zwischen den Säureangriffen wird im Rahmen des Remineralisationsprozesses Fluoridhydroxylapatit oder Fluorapatit mit Hilfe von Kalzium-, Phosphat- und Hydroxydionen aus dem Speichel und den gelösten Fluoridionen gebildet. Werden die Hydroxydionen im Kristallgitter des Hydroxylapatit durch kleinere Fluoridionen ersetzt, entsteht eine dichtere und damit stabilere Kristallstruktur [100]. Das niedrigere Löslichkeitsprodukt von Fluoridhydroxylapatit im Vergleich zu Kalziumhydroxylapatit ist für die Reduzierung der Schmelzlöslichkeit verantwortlich [2,54,95].

Die Bildung einer Kalziumfluorid-Schicht auf der Zahnoberfläche ist von mehreren Faktoren abhängig. Eine erhöhte Menge an Kalziumfluorid-Niederschlag kann durch eine längere Kontaktzeit zwischen Zahnhartsubstanz und Fluoridierungsmittel erreicht werden. Weiterhin spielt die Konzentration des verwendeten Fluorids eine wesentliche Rolle [96]. Bei neutralen oder schwach sauren Fluoridpräparaten hat die Bereitstellung von Kalzium aus dem Speichel einen positiven Einfluss auf die Bildung von Kalziumfluorid-Schichten [99]. Um eine spontane Präzipitation von Kalziumfluorid auszulösen, ist bei niedrigem pH-Wert eine Konzentration von 100 ppm Fluorid ausreichend, während bei neutralem pH-Wert eine höhere Konzentration (300 ppm) notwendig ist [66]. Neben der Fluoridkonzentration [14,98] ist die Bildung von Kalziumfluorid-Präzipitaten auch abhängig von der Art der verwendeten Fluoridverbindung.

Im Allgemeinen sind Fluoride Salze der Fluorwasserstoffsäure, die Fluoridionen in ihrem Ionen-gitter eingebaut haben. Es kommen aber auch kovalente Bindungen und organische Verbindungen vor. Zu den für die Zahnmedizin wichtigsten anorganischen Fluoriden zählen Natriumfluorid, Zinnfluorid und Kalziumfluorid. Bei den organischen Fluoridverbindungen handelt es sich um Aminfluoride, die als kationische Tenside über eine lange hydrophobe Alkylgruppe und ein hydrophiles Anion mit einem Fluorid verfügen. Die wichtigsten Vertreter sind Olaflur, ein Dihydrofluorid, und Dectaflur, ein Monohydrofluorid. Durch ihre tensidartige Struktur sind Aminfluoride oberflächenaktive Moleküle mit hoher Affinität zum polaren Zahnschmelz [44]. Zusätzlich zu ihrer Oberflächenaktivität haben Aminfluoride einen schwach sauren pH-Wert. Dies ist besonders günstig für die Ausbildung einer Kalziumfluoridglobulischicht mit sehr kleinen Globuli, die besonders dauerhaft und gut an der Oberfläche haften [4,22]. Durch die funktionelle Amingruppe können Aminfluoride auch in den Bakterienstoffwechsel eingreifen und die mikrobielle Säurebildung hemmen [40,107]. Aufgrund der antibakteriellen Wirkung haben sie einen besonders hohen kariespräventiven Effekt [81].

Klimek *et al.* [64] verglichen in einer In-situ-Studie eine natriumfluoridhaltige mit einer aminfluoridhaltigen Zahnpasta. Nach vierwöchiger Anwendung bewirkte die aminfluoridhaltige

Zahnpasta gegenüber der natriumfluoridhaltigen einen wesentlich höheren Fluoridzuwachs im Zahnschmelz. Ähnliche Ergebnisse zeigt auch eine In-vitro-Studie von Patil und Anegundi [91]. Hier wurde die Fluoridaufnahme von Zahnschmelz nach Applikation verschiedener Zahnpasten betrachtet. Untersucht wurden Prämolaren, die aus kieferorthopädischen Gründen extrahiert werden mussten. Die Proben wurden demineralisiert und anschließend für 2 Tage in vier verschiedenen Zahnpasta-Slurrys inkubiert. Die höchste Fluoridaufnahme konnte bei den Proben festgestellt werden, die mit der Aminfluoridzahnpasta behandelt worden waren, wohingegen die Proben, die mit einer natriumfluoridhaltigen Zahnpaste behandelt worden waren, die geringste Fluoridaufnahme aufwiesen.

Auch haben organische Fluoride eine besser remineralisierende Wirkung zur Wiederherstellung der Mikrohärte von Zahnschmelz nach erfolgter Demineralisation als anorganische Fluoridverbindungen. Zu diesem Ergebnis kamen Shetty et. al in einer In-vitro-Studie [108]. Untersucht wurden Proben aus extrahierten Prämolaren, die für 72 h in 1%iger Zitronensäure demineralisiert worden waren. Die Proben wurden in künstlichem Speichel gelagert und sieben Tage lang zweimal täglich für drei min entweder mit einer natriumfluorid- oder einer aminfluoridhaltigen Zahnpasta behandelt. Die Messung der Mikrohärte erfolgte vor Beginn der Versuche, nach Demineralisation und nach Remineralisation. Die Ergebnisse zeigten einen größeren Anstieg der Mikrohärte nach Remineralisation mit Aminfluorid als nach Remineralisation mit Natriumfluorid.

Die Wirksamkeit eines Fluoridierungsmittels ist in hohem Maße von seiner Fähigkeit abhängig, auf der Zahnoberfläche ein Kalziumfluorid-ähnliches Präzipitat zu erzeugen [67,120], in dem auch Phosphate, Proteine und andere Bestandteile enthalten sein können [12]. Bei rasterelektronenmikroskopischer Betrachtung kommen dabei typische kugelförmige Globuli zur Darstellung, deren Morphologie sich in Bezug auf Größe und Menge nach Anwendung von Natriumfluorid und Aminfluoriden unterscheidet [15,18]. Petzold [93] konnte in einer In-vitro-Untersuchung zeigen, dass sich nach Applikation von Olafur, gelöst in einer Acetat-Pufferlösung bei pH 4,5, die ersten Kalziumfluoridglobuli bereits nach 10-20 s bilden. Nach 60 s ist die Schmelzoberfläche fast vollständig mit Präzipitaten bedeckt.

2.1.2 Hydroxylapatit

Hydroxylapatit ist ein Mineral aus der Klasse der wasserfreien Phosphate. Es bildet ein hexagonales Kristallsystem und hat die Summenformel $\text{Ca}_5[\text{OH}(\text{PO}_4)_3]$ [110]. Hydroxylapatit kommt in stöchiometrisch reiner Form nur selten vor. So sind im Hydroxylapatit des Zahnschmelzes neben Kalzium auch andere Ionen wie Fluor-, Magnesium-, Chlor- oder Kaliumionen sowie bestimmte Spurenelemente in das Kristallgitter eingebaut [21,74,92]. Der Einbau von Fluorid in das Apatit-Gitter macht den Zahnschmelz widerstandsfähiger gegen Säureangriffe [69].

Das Ziel von künstlich hergestelltem Hydroxylapatit ist es, den natürlichen Zahnschmelz nachzuahmen und somit Strukturprinzipien der Natur für ihren Einsatz in der Medizin nutzbar zu machen. Daher bezeichnet man artifizielles Hydroxylapatit auch als biomimetische Substanz [13,34,45,47,48,101,102]. Van Loveren listet Hydroxylapatit in der Gruppe der Putzkörper von Zahnpasten auf, zu denen unter anderem auch Silikatverbindungen, Kalziumphosphate und Kalziumkarbonate zählen [73]. Epple fasst in einem Review zusammen, dass Hydroxylapatit-Partikel nicht toxisch sind und keine Nebenwirkungen auf die menschliche Gesundheit haben, wenn sie in adäquaten Dosen appliziert werden [31]. Andere Autoren charakterisieren Hydroxylapatit als biomimetisches Material mit hoher Oberflächenenergie, hoher Löslichkeit und optimaler Bioaktivität [29,31,46].

Gegenwärtig werden zahlreiche hydroxylapatithaltige Mundhygieneprodukte beworben und vertrieben. Dabei wird der Inhaltsstoff als „Nano-Hydroxylapatit“, „Mikro-Hydroxylapatit“ oder nur als „Hydroxylapatit“ deklariert. So gibt beispielsweise der japanische Hersteller Sangi an, dass Hydroxylapatit in Form von Nanopartikeln enthalten ist [61,72,92,125]. Ob es Unterschiede in der Wirkungsweise verschiedener Partikelgrößen gibt, ist derzeit nicht umfassend untersucht. In einer In-vitro-Studie verglichen Huang *et al.* die Remineralisationsfähigkeit von Hydroxylapatit in nano- und mikro-partikulärer Form miteinander. Nano-Hydroxylapatit wies bei neutralem pH-Wert eine vergleichsweise besser remineralisierende Wirkung auf als Mikro-Hydroxylapatit [58].

Die Idee, Hydroxylapatit als mögliche Alternative zu Fluoriden zu verwenden, besteht schon seit mehreren Jahrzehnten. Bereits in den 1980er Jahren sind in Japan erste Produkte, die Nano-Hydroxylapatit enthielten, auf dem Markt erschienen [92,125]. Dabei soll Nano-Hydroxylapatit laut Angaben der Hersteller einerseits einen Schutz vor Karies bieten, die Zähne aufhellen und

vor Erosionen schützen und andererseits durch den Verschluss der Dentintubuli gegen Hypersensibilitäten helfen. Es wird bei hydroxylapatithaltigen Produkten häufig bewusst auf den zusätzlichen Einsatz von Fluoriden und abrasiven Inhaltsstoffen verzichtet.

Eine klinische Studie aus dem Jahr 1989 von Kani *et al.* beschäftigt sich mit der kariesprotektiven Wirkung von Hydroxylapatit [61]. Untersucht wurde die Kariesinzidenz von Grundschulkindern über einen Zeitraum von drei Jahren. Die Testgruppe putzte mit einer Zahnpasta mit 5% Hydroxylapatit, die beiden Kontrollgruppen benutzten eine Zahnpasta ohne Hydroxylapatit. Es lassen sich jedoch einige methodische Probleme der Studie vermuten. Angaben über die genaue Zusammensetzung der Testzahnpasten, eine Verblindung sowie eine Randomisierung fehlen. Zunächst wurden die DMFT-Werte (Decayed Missing Filled Teeth) aller durchgebrochenen Zähne zu Studienbeginn untersucht. Danach wurde die Inzidenzrate neuer kariöser Läsionen während der gesamten Studiendauer betrachtet, einmal basierend auf allen intakten Zähnen zu Studienbeginn und einmal basierend auf allen während des Studienverlaufs neu durchgebrochenen Zähne. Unklar bleibt, ob diese Untersuchungen von zahnmedizinischem Fachpersonal durchgeführt worden sind. Die DMFT-Werte von Mädchen und Jungen wurden getrennt voneinander untersucht. Bei den Mädchen ließ sich im Gegensatz zu den Jungen eine deutliche Karieshemmung bei Verwendung der hydroxylapatithaltigen Zahnpasta im Vergleich zu den Produkten ohne Hydroxylapatit feststellen. Dieses Ergebnis ist kritisch zu bewerten, da geschlechtsbezogenen Effekte äußerst unwahrscheinlich sind.

Eine Studie aus dem Jahr 2011 verglich in einem In-situ-Modell die Remineralisation von künstlich erzeugten initialen Schmelzläsionen durch Zahnpasten mit 5% und 10% Nano-Hydroxylapatit mit einer Natriumfluorid-Zahnpasta [86]. Es konnte in allen Fällen eine Reduktion der Läsionstiefe nachgewiesen werden. Die Ergebnisse zeigten keine signifikanten Unterschiede bezüglich der remineralisierenden Wirksamkeit zwischen den beiden hydroxylapatithaltigen Zahnpasten und der natriumfluoridhaltigen Zahnpasta. Die Autoren schlussfolgern, dass hydroxylapatithaltige Zahnpasten dieselben remineralisierenden Eigenschaften wie fluoridhaltige Zahnpasten haben und daher als gleichwertige Alternative angesehen werden können.

Eine aktuelle kontrolliert randomisierte klinische Multicenterstudie von Schlagenhaut *et al.* hat 133 Patienten im Alter zwischen 15 und 25 Jahren inkludiert, die eine hohe Kariesaktivität aufweisen und bei denen eine kieferorthopädische Behandlung mit festsitzenden Apparaturen durchgeführt wird [105]. In einem Beobachtungszeitraum von 168 Tagen wurde die Zahl der neu entstandenen kariösen Läsionen erhoben. In diesem Zeitraum hat die Testgruppe eine Zahnpasta mit 10% Hydroxylapatit verwendet, die Kontrollgruppe eine fluoridhaltige Zahnpasta mit

350 ppm Amin- und 1050 ppm Zinnfluorid. Zu Beginn des Untersuchungszeitraumes wurden Plaqueindex (PI) und Gingivaindex (GI) erhoben und die Vestibulärflächen der Zähne 15-25 entsprechend der Kriterien des International Caries Detection and Assessment Systems (ICDAS) II beurteilt. Vor Eingliederung der festsitzenden kieferorthopädischen Apparatur wurde eine Professionelle Zahnreinigung durchgeführt. Die Probanden sollten die beiden Studienprodukte über den gesamten Zeitraum zweimal täglich mit einer elektrischen Zahnbürste applizieren. Es fand ein monatliches Recall statt, bei dem die Zähne mit 1%igem topisch-appliziertem Chlorhexidin-Gel desinfiziert worden sind. An Tag 28, 64 und 168 nach Eingliederung der Brackets wurden erneut PI und GI erhoben und die Zähne nach ICDAS II beurteilt. 54,7% der Patienten aus der Hydroxylapatit-Gruppe und 60,9% der Patienten aus der Kontrollgruppe zeigten nach 168 Tagen die Bildung mindestens einer kariösen Läsion ICDAS-Code ≥ 1 . Die Autoren kommen zu dem Schluss, dass bei hoch kariesaktiven kieferorthopädischen Patienten die regelmäßige Applikation einer fluoridfreien, hydroxylapatithaltigen Zahnpasta keinen signifikanten Unterschied gegenüber der Fluoridzahnpasta in Bezug auf die Kariesprogression aufweist. Bei der Interpretation der Ergebnisse muss berücksichtigt werden, dass ein präventiver Effekt möglicherweise bereits durch die regelmäßige Anwendung von Chlorhexidin erreicht wurde.

Kariesreduktion lässt sich nicht nur auf dem Weg der Remineralisation erreichen, sondern auch durch Beeinflussung des oralen Biofilms. Hierzu untersuchten Hannig *et al.* in einer In-situ-Studie den Einfluss einer Mundspülung mit Zinkkarbonat-Hydroxylapatit-Nanopartikeln auf die bakterielle Adhäsion [46]. Diese untersuchte Mundspülung enthält Hydroxylapatit in einer Konzentration, die mit $< 1\%$ angegeben ist. Weitere Inhaltsstoffe sind Xylitol oder Sorbitol. Untersucht wurden Schmelz-Proben von Rinderzähnen, die in einer speziellen intraoralen Apparatur dem Milieu der menschlichen Mundhöhle ausgesetzt worden sind. Nach 1 min Pellikel-Bildung haben die Probanden 1 min lang mit dieser kommerziell verfügbaren Mundspülung gespült. Die bakterielle Kolonisation wurde nach 6 und nach 12 h erfasst. Als Positivkontrolle diente eine 0,2%ige Chlorhexidin-Lösung. Es konnte nach 6-12 h eine Reduktion der Bakterienkolonisation nach Applikation der hydroxylapatithaltigen Spüllösung gezeigt werden. Die Effekte sind vergleichbar mit denen, die auch nach Anwendung von Chlorhexidin beobachtet werden konnten.

Um herauszufinden, ob dieser Effekt der hydroxylapatithaltigen Mundspülung auf die Reduktion der Bakterienkolonisation den Hydroxylapatit-Partikeln zuzuschreiben ist, wurden neben

der originalen Mundspülung auch zwei weitere Testlösungen untersucht. Zum einen die originale Spülung aber ohne die Hydroxylapatit-Nanopartikel. Zum anderen eine reine Apatit-Lösung mit Hydroxylapatit-Nanopartikeln in Kochsalzlösung. Nach 6 h kam es bei Anwendung aller Mundspülungen zu einer signifikanten Reduktion der adhärenen Bakterien mit Ausnahme der reinen hydroxylapatithaltigen Lösung. Allgemein waren die reinen Hydroxylapatit-Nanopartikel in Kochsalzlösung weniger effektiv als die originale Mundspülung, die originale Mundspülung ohne Hydroxylapatit oder Chlorhexidin. Auch nach 12 h konnten Effekte auf die Bakterienkolonisation beobachtet werden. Diese waren aber statistisch nicht signifikant. Für die antiadhäsive Wirkung können Bestandteile der wässrigen Phase wie Zink, Natriumlaurylsulfat oder Xylit verantwortlich sein, aber auch Hydroxylapatit-Nanopartikel. Eine antibakterielle Wirkung scheint allerdings eher von den Bestandteilen der wässrigen Phase auszugehen und weniger von den Hydroxylapatit-Nanopartikeln. Es kann mit dieser Studie also eine antiadhärente, aber keine antibakterielle Wirkung von Hydroxylapatit belegt werden.

Vergleichbare Ergebnisse liefert eine weitere Studie, bei der die gleiche Mundspülung über einen Zeitraum von zwei Wochen verwendet wurde. Dennoch ist auch hier die Wirkung von Chlorhexidin am deutlichsten [50].

Kensche *et al.* gingen in einer weiteren In-situ-Studie der Frage nach, welchen Einfluss reine Hydroxylapatit-Lösungen auf die bakterielle Kolonisation der Zahnoberfläche haben [63]. Auch bei dieser Studie wurden Schmelz-Proben von Rinderzähnen in einer speziellen intraoralen Apparatur dem Milieu der menschlichen Mundhöhle ausgesetzt. Die verwendete Spüllösung enthielt 5 g reine Hydroxylapatit-Mikropartikel dispergiert in 100 ml destilliertem Wasser. Als Referenz diente eine 0,2%ige Chlorhexidin-Spülung. Für die Negativkontrolle wurden die Proben dem intraoralen Milieu ausgesetzt, ohne dass eine Mundspülung zum Einsatz kam. Nachdem die Trägerschienen mit den Prüfkörpern für 1 min in der Mundhöhle getragen worden waren, damit sich auf der Schmelzoberfläche eine initiale Pellikel bilden konnte, spülten die Probanden für 1 min mit 8 ml Spüllösung. Danach blieben die Trägerschienen kontinuierlich für 8 h über Nacht in der Mundhöhle. Im Vergleich zur Negativkontrolle (keine Spülung), reduzierten sowohl die 0,2%ige Chlorhexidin-Spülung als auch die Hydroxylapatit-Partikel in destilliertem Wasser die Menge an adhärenen Bakterien signifikant. Mittels rasterelektronenmikroskopischer Untersuchung konnte gezeigt werden, dass nach dem Spülen mit der 5%igen Hydroxylapatit-Testspülung Hydroxylapatit-Cluster und -Partikel an der Pellikeloberfläche akkumulieren, die auch noch nach 30 min intraoraler Exposition nachweisbar sind. Nach prolon-

gierter Exposition können nur noch einzelne Reste der Hydroxylapatit-Aggregate nachgewiesen werden und daher scheint die Dauer des Anlagerungsprozesses limitiert. Der Effekt von Hydroxylapatit-Partikeln, den bakteriellen Biofilm zu reduzieren, könnte daraus resultieren, dass die Ultrastruktur der *in situ* gebildeten Pellikel verändert wird. Durch Untersuchung des Expektorats der Probanden konnte außerdem festgestellt werden, dass Hydroxylapatit-Partikel die Bakterien im Sinne einer Agglutination umschließen, so dass diese eliminiert werden können.

Bereits in einer vorherigen Untersuchung konnte gezeigt werden, dass Zinkkarbonat-Hydroxylapatit die protektiven Eigenschaften der *in situ* Pellikel verbessern kann. Allerdings wirkte in dieser Studie Fluorid effektiver [62].

Eine Pilotstudie von Nobre *et al.* untersuchte *in situ* nicht nur die Interaktion hydroxylapatithaltiger Suspensionen mit der Schmelzoberfläche, sondern auch die Adhäsion von Nano-Hydroxylapatit an unterschiedlichen dentalen Materialien [87]. Die Probanden trugen intraorale Splints mit Prüfkörpern aus Zahnschmelz, Titan, Keramik und Polymethyl-Methacrylat (PMMA). Als Prüfprodukte dienten drei wässrige Hydroxylapatit-Suspensionen mit je 5% Nano-Hydroxylapatit unterschiedlicher Form und Größe. Nach 3-minütiger Pellikel Formation spülten die Probanden 30 s mit 10 ml Suspension. Die Proben wurden unmittelbar nach dem Spülen, 30 min und 2 h danach untersucht. Die Partikel wurden mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) und Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) charakterisiert und die Interaktionen zwischen Pellikel und Hydroxylapatit rasterelektronenmikroskopisch evaluiert. Das Ergebnis der Autoren war, dass eine Akkumulation von runden oder kristallinen Hydroxylapatit-Partikeln an Schmelz, Titan, Keramik und PMMA unter oralen Bedingungen möglich ist. Dabei spielt die Pellikel eine wichtige Rolle, denn bei der rasterelektronenmikroskopischen Untersuchung waren konnektive Strukturen zwischen Nano-Hydroxylapatit und der Pellikel sichtbar. Die Autoren schlussfolgerten, dass die erworbene Pellikel als Verbindung zwischen Nano-Hydroxylapatit und Materialoberfläche dient.

Die Wechselwirkungen zwischen Hydroxylapatit-Partikeln und der Schmelzoberfläche, die zur Remineralisation führen, sind bislang noch nicht vollständig im Detail bekannt [16]. Als möglicher Mechanismus wird diskutiert, dass die Hydroxylapatit-Partikel die Remineralisation induzieren, in dem sie als Nucleus fungieren, der Kalzium und Phosphat aus dem Speichel anzieht [1]. Zahlreiche Studien haben die qualitative Interaktion von Hydroxylapatit mit Schmelz und der Pellikel untersucht [16,34,59,63,70,102]. Fabritius-Vilpoux *et al.* berücksichtigten aber auch quantitative Parameter der Affinität von Hydroxylapatit zu Schmelz wie Konzentration

und Partikel-Größe [34]. Die Autoren nutzten unter In-vitro-Bedingungen standardisierte bovine Schmelz-Prüfkörper, um die Wechselwirkungen von Hydroxylapatit und Schmelz ohne den Einfluss individueller patientenbezogener Parameter zu untersuchen. Als Prüfprodukte dienten wässrige Hydroxylapatit-Suspensionen mit 1, 5 und 10% Hydroxylapatit. Die Proben wurden 1 min in der Suspension inkubiert und anschließend mit destilliertem Wasser und Methanol gewaschen. Die rasterelektronenmikroskopische Untersuchung zeigte mikrometergroße Kristallit-Cluster, die der Struktur von natürlichem Zahnschmelz glichen. Die rasterelektronenmikroskopischen Bilder zeigten außerdem Strukturen, die mineralischen Verbindungen an der Grenzfläche zwischen Hydroxylapatit-Partikeln und Schmelzoberfläche ähneln und auf einen möglichen Interaktionsmechanismus hindeuten. Die Autoren kommen zu dem Schluss, dass mit steigender Konzentration der Hydroxylapatit-Partikel mehr Schmelzoberfläche bedeckt ist und kleinere Partikel besser an der Schmelzoberfläche haften als große.

Neben der reinen Applikation von Hydroxylapatit ist auch die kombinierte Anwendung von Hydroxylapatit und Fluoriden Untersuchungsgegenstand einiger Studien.

Hill *et al.* untersuchten die Fähigkeit einer nano-hydroxylapatithaltigen Zahnpasta in Kombination mit einer fluoridhaltigen Mundspülung nach Demineralisation mit Essigsäure, Hydroxylapatit des Zahnschmelzes in fluoridierten Apatit umzuwandeln. Die Autoren kamen zu dem Schluss, dass es vorteilhaft ist, beide Substanzen, Nano-Hydroxylapatit und Fluorid, zu verwenden, um Demineralisationsvorgänge vorzubeugen und die Bildung von säureresistenterem fluoridiertem Apatit zu fördern [55].

Eine aktuelle In-situ-Studie von Demito *et al.* zeigt die Wirksamkeit von Fluorid und Hydroxylapatit als Gemisch auf die Reduzierung von Schmelz-Demineralisationen in der Umgebung von kieferorthopädischen Brackets [19]. Bovine Schmelz-Prüfkörper mit aufgeklebten Brackets wurden von Probanden intraoral getragen. Sowohl die Testgruppe als auch die Kontrollgruppe setzen die Proben 14 Tage lang kariogenen Bedingungen aus, indem achtmal täglich 20%ige Saccharose-Lösung auf die Prüfkörper getropft wurde. In der Testgruppe wurde an Tag 1 und 7 das Testprodukt mit 9.000 ppm Natriumfluorid und Hydroxylapatit appliziert. Eine genaue Angabe, wie viel Hydroxylapatit enthalten ist, fehlt jedoch. Die Kontrollgruppe erhielt keine zusätzliche Behandlung. Der Grad der Demineralisation wurde anhand einer Mikrohärtmessung sowie der Messung der Läsionstiefe bestimmt. Die Testgruppe, die Fluorid und Hydroxylapatit aufgetragen hatte, zeigte unter dem Polarisationsmikroskop eine signifikante Reduktion der Läsionstiefe. Außerdem konnte eine Reduktion der Demineralisation anhand der Mikrohärtmessung festgestellt werden. Die Schlussfolgerung der Autoren lautete,

dass das getestete Produkt mit Natriumfluorid und Hydroxylapatit einen präventiven Effekt auf die Schmelz-Demineralisation hat und eine alternative Behandlung für Patienten mit erhöhtem Kariesrisiko darstellt. Allerdings fehlen in dieser Studie die Kontrollgruppen mit der Applikation reiner Fluorid- oder reiner Hydroxylapatit-Produkte. Daher kann anhand dieser Studie keine Aussage darüber getroffen werden, ob das getestete Kombinationspräparat im Vergleich zu einer konventionellen fluoridhaltigen Zahnpasta gleichwertig ist.

Ebadifar *et al.* untersuchten *in vitro* den Effekt einer Zahnpasta mit Fluorid und Hydroxylapatit im Vergleich zu einer reinen Fluorid-Zahnpasta in Bezug auf die Mikrohärtigkeit künstlich erzeugter kariöser Läsionen [25]. Die Prüfkörper wurden aus Wurzeldentin extrahierter Prämolaren hergestellt. Vor Versuchsbeginn wurde eine Härteprüfung nach Vickers vorgenommen. Anschließend wurden die Proben für 3 min mit 37%iger Phosphorsäure behandelt und erneut die Mikrohärtigkeit gemessen. Die Zähne wurden in den folgenden 15 Tagen zweimal täglich mit einer Zahnpasta A oder B geputzt. Zahnpasta A enthielt 7% Hydroxylapatit und 1.000 ppm Natriumfluorid, Zahnpasta B enthielt ausschließlich 1.000 ppm Natriumfluorid. Nach 15 Tagen erfolgte eine dritte Härtemessung. Der Anstieg der Mikrohärtigkeit nach Säureexposition war in Gruppe A höher als in Gruppe B. Daraus schließen die Autoren, dass das Gemisch aus Hydroxylapatit und Fluorid einen höher remineralisierenden Effekt hat als die reine Fluorid-Zahnpasta und vermuten daher eine synergistische Wirkung der beiden Substanzen.

Soares *et al.* hingegen kamen zu einem gegensätzlichen Ergebnis. Sie untersuchten den anti-erosiven Effekt eines APF-Gels (acidulated phosphate fluoride) mit Hydroxylapatit auf die Schmelzoberfläche. Aus 30 ml APF-Gel und 1g Hydroxylapatit in Pulverform wurde ein homogenes Gemisch als Testprodukt hergestellt. Als Positivkontrolle diente das reine APF-Gel. Bevor die bovinen Schmelz-Prüfkörper einen zyklischen De- und Remineralisationsprozess durchlaufen haben, wurde das Testprodukt (APF-Gel mit Hydroxylapatit) sowie das reine APF-Gel als Kontrolle aufgetragen. Der Zyklus wurde sechsmal durchlaufen. Dabei wurden die Proben 10 min in 2 ml Orangensaft mit einem pH-Wert von 3,5 demineralisiert, anschließend in 2 ml künstlichem Speichel bei einem pH-Wert von 7,0 60 min remineralisiert. Als Negativkontrolle dienten Proben, die ausschließlich in künstlichem Speichel gelagert wurden. Zur Erosionskontrolle wurden Proben ausschließlich in Orangensaft demineralisiert ohne nachfolgende Remineralisation. Morphologie, Topographie und Zusammensetzung der Schmelz-Proben wurden mittels Rasterelektronenmikroskopie, Messung der Rauheit und Energiedispersiver Röntgenfluoreszenzspektroskopie analysiert. Die rasterelektronenmikroskopische Untersuchung der

mit dem reinen APF-Gel behandelten Proben zeigt eine Schmelzoberfläche mit Kalziumfluorid-ähnlichen kubischen Präzipitaten. Daher sind auch die Rauheitswerte dieser Proben höher als die der Proben, die mit dem hydroxylapatithaltigen APF-Gel behandelt wurden. Auf der Schmelzoberfläche nach Behandlung mit APF-Gel mit Hydroxylapatit sind keine Präzipitate nachweisbar. Die Behandlung mit APF-Gel resultierte in einem Mineralgewinn nach dem Erosionsvorgang. Die Behandlung mit hydroxylapatithaltigem APF-Gel hingegen führte zu einem signifikanten Verlust an Phosphat. Demzufolge hat Nano-Hydroxylapatit einen negativen Einfluss auf die Schmelzprotektion, wenn es direkt mit Fluorid kombiniert wird. Eine mögliche Erklärung der Autoren ist, dass es durch das Zufügen von Nano-Hydroxylapatit zu einem sauren Fluorid-Gel zur partiellen Auflösung des Hydroxylapatit kommt. In Folge bindet das freigesetzte Kalzium das Fluorid im Gel. So werden letztendlich beide Substanzen inaktiviert.

Bislang fehlen groß angelegte klinische Studien, die eine antibakterielle oder kariespräventive Wirkung von Hydroxylapatit eindeutig belegen können [33,49]. Derzeit gibt es auch keine ausreichende Evidenz, Hydroxylapatit als alleinigen Wirkstoff zur Erosionsprävention und -therapie empfehlen zu können [6,9,38,39].

2.2 Ziel der Arbeit / Fragestellung

Da einerseits mit Fluorid ein mit hoher Evidenz belegter kariesprotektiver Wirkstoff existiert und andererseits mit Hydroxylapatit ein biomimetisches Nanomaterial, ergibt sich die Frage, ob es möglich ist, die Vorteile beider Substanzen zu kombinieren und Synergieeffekte zu erzielen. Von besonderem Interesse ist dabei, welche Interferenzen es zwischen Fluoriden und biomimetischem Hydroxylapatit gibt.

In dieser In-vitro-Studie sollen folgende Fragestellungen untersucht werden:

1. Ist es möglich in Anwesenheit von Nano-Hydroxylapatit reproduzierbare Kalziumfluorid-globulischichten auf Schmelz- und Dentinoberflächen zu etablieren?
2. Gibt es Unterschiede, wenn Fluorid und Hydroxylapatit simultan als Gemisch oder sequenziell angewendet werden?
3. Kann eine Aussage über die Stabilität und Persistenz der auf den Zahnoberflächen gebildeten Fluorid-, Hydroxylapatit- und Fluorid-Hydroxylapatit-Schichten getroffen werden?

3 Material und Methode

Für die vorliegende In-vitro-Studie wurden insgesamt 144 bovine Schmelz- und Dentin-Prüfkörper mit standardisiert bearbeiteter Oberfläche in fluoridhaltigen, hydroxylapatithaltigen und kombiniert fluorid-hydroxylapatithaltigen Versuchslösungen inkubiert und anschließend rasterelektronenmikroskopisch hinsichtlich ihrer Morphologie untersucht. Außerdem wurde eine atomare Analyse mittels Energiedispersiver Röntgenspektroskopie durchgeführt, wobei der Fluoridgehalt von Interesse war.

3.1 Herstellung der Prüfkörper

Zur Durchführung der Versuchsreihen wurden Schmelz- und Dentin-Prüfkörper aus extrahierten Rinderzähnen gewonnen. Die bovinen Prüfkörper wurden aus den Labialflächen der Inzisivi der zweiten Dentition hergestellt, da diese eine ausreichend große Glattfläche zur Herstellung planer, polierbarer Prüfkörper bieten. Die Zähne wurden von Mitarbeitern der Klinik für Zahnerhaltung im Schlachthof Zweibrücken von frisch geschlachteten Rindern extrahiert und in 0,1%iger Thymollösung gelagert.

Zunächst wurden die Wurzeln der extrahierten Zähne unter Wasserkühlung mit einer Diamantscheibe abgetrennt, die Kronen in der Frontalebene geteilt und die Prüfkörperrohlinge aus den Labialflächen herausgetrennt (Schleiftrennmaschine WOCO 50p, Conrad GmbH, Clausthal, Deutschland) (Abb. 2). Unter Verwendung eines Nassschleifgerätes (Phoenix 3000 Variable Speed Grinder-Polisher, Buehler, Illinois, USA) wurden rechteckige Prüfkörper mit einer Mindestschichtstärke von 1,5 mm und einer Fläche von etwa 6 x 4 mm hergestellt. Es wurde darauf geachtet, möglichst parallele und plane Schmelz- und Dentinflächen zu erhalten mit einer Proportion von 2/3 Schmelz zu 1/3 Dentin für Schmelz-Prüfkörper. Umgekehrt war bei den Dentin-Prüfkörpern die Dentinschicht etwa doppelt so dick wie die darunter liegende Schmelzschicht. Um eine standardisierte Oberfläche zu schaffen, wurde die jeweilige Schmelz- bzw. Dentinfläche bei einer Umdrehungszahl von 350 min⁻¹ unter kontinuierlicher Wasserkühlung mit Silikonkarbonschleifpapier (Silicon Carbide Grinding Paper, Buehler, Illinois, USA) mit aufsteigender Körnung bis 2500 Grit poliert und unter einem Auflichtmikroskop (Zoom-Stereomikroskope SMZ 168 Series, Motic GmbH, Wetzlar, Deutschland) bei 12-facher Vergrößerung kontrolliert. So wurde sichergestellt, dass ausschließlich Prüfkörper ohne Verfärbungen oder

Unregelmäßigkeiten in der sichtbaren Oberfläche verwendet wurden. Die Prüfkörper wurden in 0,1%iger Thymollösung im Kühlschrank aufbewahrt.

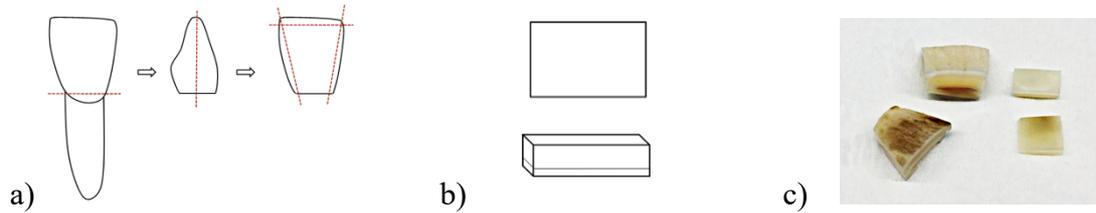


Abb. 2: Prüfkörper

a) Sägeschema der Zähne b) Schemazeichnung rechteckiger Prüfkörper c) bovine Prüfkörper

3.2 Reinigung der Prüfkörper

Die Prüfkörper wurden vor Versuchsbeginn nach einem festgelegten Reinigungsprotokoll behandelt. Dazu wurden sie erneut kurz aufpoliert (2500 Grit), 2 min (Schmelz) beziehungsweise 30 s (Dentin) in 3%iger Natriumhypochloritlösung in einem Schälchen auf dem Wiegetisch gelagert und anschließend unter fließendem, deionisiertem Wasser abgespült. Darauf folgte die Reinigung in einem Ultraschallbad (Sonorex RK 100 H, Bandelin, Berlin, Deutschland): Schmelz 5 min, Dentin 2 min. Anschließend wurden die Prüfkörper 15 min in 70%igen Isopropylalkohol inkubiert. Nach abschließender Spülung mit sterilem Wasser wurden die Prüfkörper mindestens 6 h und maximal 3 Tage bei 4 °C in einem Falcon mit sterilem Wasser aufbewahrt.

3.3 Herstellung der Versuchslösungen

Als Prüfprodukte für die folgenden Versuche dienten als Vertreter der anorganischen Fluoridverbindungen: Natriumfluorid (reinst Ph. Eur., Ferdinand Kreutzer Sabamühle GmbH, Nürnberg, Deutschland), als Vertreter der organischen Fluoridverbindungen: das Aminfluorid Olafur (Permafluor, Permcos GmbH, Stein, Schweiz) und elmex® Fluid (CP GABA GmbH, Hamburg, Deutschland), ein gebrauchsfertiges Intensivfluoridierungsprodukt mit Olafur und Dectafluor. Als Vertreter der Hydroxylapatite wurde Kalident (Kalident 100, Kalichem, Brescia, Italien) verwendet. Kalident Powder 100 besteht laut Herstellerangaben zu 100% aus Hydroxylapatit in Pulverform.

Aus Natriumfluorid sowie aus Olafur wurden mit sterilem Wasser (Ampuwa®, Fresenius Kabi Deutschland GmbH, Bad Homburg, Deutschland) Lösungen mit einer Fluoridkonzentration

von 10.000 ppm (1%) hergestellt, da auch das gebrauchsfertige Produkt elmex® Fluid eine Fluoridkonzentration von 10.000 ppm hat. Die Hydroxylapatit-Suspension wurde aus dem Hydroxylapatitpulver Kalident Powder 100 und sterilem Wasser mit einem Hydroxylapatitgehalt von 5% angesetzt. Außerdem wurden kombinierte Suspensionen aus Natriumfluorid und Hydroxylapatit, Olafur und Hydroxylapatit und elmex® Fluid und Hydroxylapatit hergestellt. Auch diese kombinierten Testsuspensionen enthielten jeweils 5% Hydroxylapatit bei einer Fluoridkonzentration von 10.000 ppm. Als Kontrolle diente steriles Wasser (Ampuwa®). Eine Übersicht zeigt Tabelle 1.

Tabelle 1 Übersicht über die Prüfprodukte mit zugehörigem pH-Wert

Lösung	pH
Ampuwa®	5,73
Kalident	5,38
Natriumfluorid	5,38
Natriumfluorid + Kalident	5,38
Olafur	5,25
Olafur + Kalident	6,51
elmex® Fluid	4,50
elmex® Fluid + Kalident	6,00

3.4 Versuchsaufbau und -durchführung

Die Durchführung aller Versuche erfolgte nach einem standardisierten Schema bei Raumtemperatur. Die bereits gereinigten und in sterilem Wasser gelagerten Prüfkörper wurden zunächst kurz mit sterilem Wasser abgespült und mit der Unterseite auf einem Vliestuch getrocknet. In eine 24-Well-Zellkulturplatte wurden jeweils 1.000 µl Versuchslösung pro Well vorgelegt und dann je ein Prüfkörper pro Well für 5 min in der Versuchslösung inkubiert. Die Prüfkörper wurden nach dem Herausnehmen aus der Lösung nochmals kurz mit der Unterseite auf einem Vliestuch getrocknet und dann anschließend für 60 min in 5 ml destilliertem Wasser in einer 6-Well-Zellkulturplatte gewässert. Die Proben wurden daraufhin mindestens 24 h unter dem Laborabzug trocknen gelassen, bevor sie dann mittels hochauflösender Rasterelektronenmikroskopie untersucht werden konnten. Zusätzlich erfolgte eine atomare Analyse mittels Energie-dispersiver Röntgenspektroskopie.

Kontrolle

Als Negativkontrolle diente steriles Wasser (Ampuwa®). Es wurden je zwei Dentin- und zwei Schmelz-Prüfkörper nach oben genanntem Versuchsablauf 5 min lang in sterilem Wasser inkubiert. Alle Prüfkörper wurden rasterelektronenmikroskopisch untersucht und analysiert (Abb. 3).

Fluoridierung

Im ersten Teil der Versuchsreihen wurden die Prüfkörper ausschließlich fluoridiert (Abb. 3), um die Entstehung der Kalziumfluoridglobulischicht ohne den Einfluss von Hydroxylapatit überprüfen zu können (Positivkontrolle). Dazu wurden je zwei Dentin- und zwei Schmelz-Prüfkörper nach oben genanntem Schema 5 min in Natriumfluorid, in Olaflur und in elmex® Fluid inkubiert und anschließend rasterelektronenmikroskopisch untersucht. Im Anschluss wurde eine atomare Analyse mittels Energiedispersiver Röntgenspektroskopie durchgeführt.

Jeweils einer der fluoridierten Dentin- und Schmelz-Prüfkörper wurde danach zufällig gebrochen und die Bruchfläche erneut unter dem Rasterelektronenmikroskop betrachtet. Dazu wurden die Prüfkörper zwischen zwei zahnärztlichen Flachspitzzangen eingeklemmt, zerbrochen und die Bruchstücke so auf den REM-Teller aufgebracht, dass senkrecht auf die Bruchkante mikroskopiert werden konnte.

Um die Stabilität und Persistenz der Kalziumfluoridglobulischicht zu testen, wurden neue Prüfkörper bei gleicher Versuchsanordnung mit Natriumfluorid, Olaflur und elmex® Fluid behandelt, nach den 60 min Wässerungszeit aber mit der zahnärztlichen Multifunktionsspritze einer der Behandlungseinheiten in der Klinik für Zahnerhaltung (Kanüle für Multifunktionshandstück Mat.-Nr.0.773.0011 KaVo Dental GmbH, Biberach, Deutschland) 20 s lang abgesprüht. Dabei wurden die Proben mit einer zahnärztlichen Pinzette festgehalten und die Düse mit maximalem Druck und maximaler Wasserzufuhr im Abstand von ungefähr 3 cm über dem Prüfkörper bewegt.

Der Versuch wurde mit Natriumfluorid unter Verwendung von vier Dentin- und zwei Schmelz-Prüfkörpern, mit Olaflur und elmex® Fluid unter Verwendung von je zwei Dentin- und zwei Schmelz-Prüfkörpern durchgeführt.

Danach wurden auch diese Proben rasterelektronenmikroskopisch betrachtet und analysiert und jeweils die Bruchfläche eines Prüfkörpers untersucht.

Hydroxylapatit

Im Anschluss wurde der Versuch nach gleichem Schema mit der wässrigen Hydroxylapatit-Suspension durchgeführt (Abb. 3). Je zwei Dentin- und zwei Schmelz-Prüfkörper wurden 5 min lang in der 5%igen Hydroxylapatit-Suspension inkubiert, danach 60 min gewässert und anschließend rasterelektronenmikroskopisch untersucht. Außerdem wurden die Proben mittels Energiedispersiver Röntgenspektroskopie analysiert.

Um die entstandene Oberflächenbedeckung auf ihre Stabilität und Persistenz hin zu untersuchen, wurde der Versuch mit je zwei Dentin- und zwei Schmelzprüfkörpern wiederholt und die Prüfkörper mit der Multifunktionsspritze 20 s lang unter maximalem Druck und maximaler Wasserzufuhr abgesprüht. Die Prüfkörper wurden dann rasterelektronenmikroskopisch untersucht und analysiert.

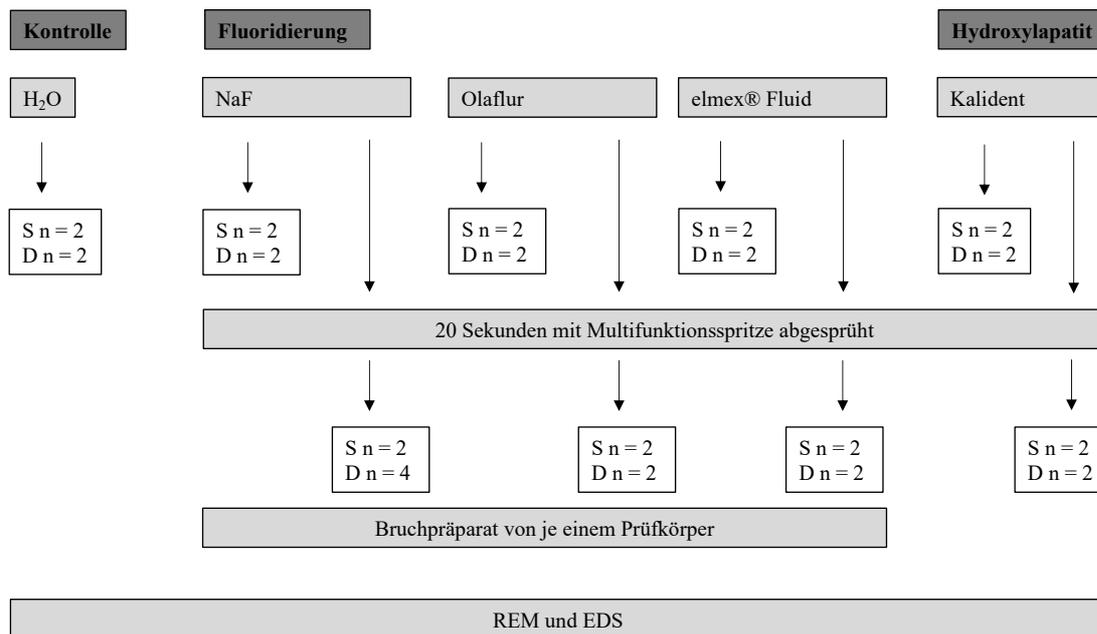


Abb. 3: Versuchsaufbau: Kontrolle, Fluoridierung und Hydroxylapatit

H_2O =steriles Wasser, NaF=Natriumfluorid, S= Schmelz, D= Dentin

Gemisch

Im zweiten Teil der Experimente wurde jeweils das Fluorid-Hydroxylapatit-Gemisch getestet (Abb. 4), wobei insbesondere darauf geachtet werden musste, dass die Testsuspensionen vor der Durchführung des Versuches gut durchmischt waren, da sich bei Lagerung schnell ein Sediment im Gefäß abgesetzt hatte.

Auch bei diesem Versuch wurden die Prüfkörper 5 min lang in der Suspension inkubiert und danach 60 min gewässert, getrocknet und rasterelektronenmikroskopisch untersucht.

Der Versuch mit der Natriumfluorid-Hydroxylapatit-Suspension wurde mit vier Schmelz- und zwei Dentin-Prüfkörpern durchgeführt. Die Olaflur-Hydroxylapatit-Suspension und die elmex® Fluid-Hydroxylapatit-Suspension wurden an jeweils vier Schmelz- und Dentin-Prüfkörpern getestet. Jeweils ein Prüfkörper jedes Versuches wurde anschließend zerbrochen und das Bruchpräparat rasterelektronenmikroskopisch untersucht.

Danach wurde dieser Versuch mit der Olaflur-Hydroxylapatit-, der elmex® Fluid-Hydroxylapatit- und der Natriumfluorid-Hydroxylapatit-Mischung an je zwei Schmelz- und Dentin-Prüfkörpern wiederholt und die Prüfkörper dann mit der Multifunktionsspritze 20 s lang unter maximalem Druck und maximaler Wasserzufuhr abgesprüht, um die entstandene Oberflächenbedeckung auf ihre Stabilität hin zu testen.

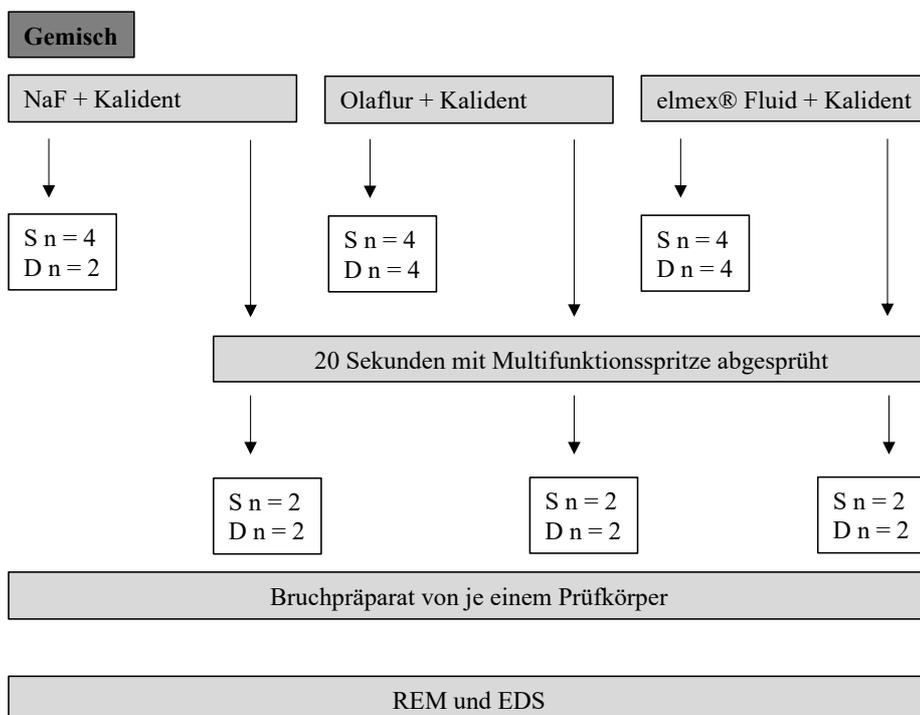


Abb. 4: Versuchsaufbau: Gemisch aus Fluorid und Hydroxylapatit

NaF=Natriumfluorid, S= Schmelz, D= Dentin

Zweizeitiges Auftragen

In diesem dritten Versuchsteil wurde die sequenzielle Behandlung der Prüfkörper mit Fluorid und Hydroxylapatit untersucht (Abb. 5). Hierbei wurden die Proben zunächst 5 min mit je einer der drei Fluoridlösungen (Natriumfluorid, Olaflur und elmex[®] Fluid) behandelt, dann 60 min gewässert und danach direkt für 5 min in die Hydroxylapatit-Suspension gelegt, bevor sie dann erneut 60 min in sterilem Wasser gelagert wurden. Nach dem Trocknen erfolgte die rasterelektronenmikroskopische Untersuchung der Proben sowie die Analyse mittels Energiedispersiver Röntgenspektroskopie.

Dieser Versuch wurde mit Natriumfluorid und elmex[®] Fluid an je zwei Dentin- und zwei Schmelz-Prüfkörpern durchgeführt. Mit Olaflur wurde der Versuch mit vier Dentin-Prüfkörpern und zwei Schmelz-Prüfkörpern gemacht.

Nach erneuter Durchführung des Versuches wurden je zwei Schmelz- und Dentin-Prüfkörper wie bereits beschrieben mit der Multifunktionsspritze unter maximalem Druck und maximaler Wasserzufuhr abgesprüht und rasterelektronenmikroskopisch untersucht.

Im Anschluss wurde die Testreihe in umgekehrter Reihenfolge wiederholt. Zuerst erfolgte die Behandlung mit Hydroxylapatit, anschließend die Fluoridierung mit Natriumfluorid, Olaflur und elmex[®] Fluid.

Die Anzahl der Proben betrug für Natriumfluorid je drei Dentin- und drei Schmelz-Prüfkörper, für Olaflur und elmex[®] Fluid jeweils vier Schmelz- und zwei Dentin-Prüfkörper.

Nach erneuter Durchführung des Versuches wurden je zwei Schmelz- und Dentin-Prüfkörper (Natriumfluorid), vier Schmelz- und zwei Dentin-Prüfkörper (Olaflur) und zwei Schmelz- und vier Dentin-Prüfkörper (elmex[®] Fluid) wie bereits beschrieben mit der Multifunktionsspritze unter maximalem Druck und maximaler Wasserzufuhr abgesprüht und rasterelektronenmikroskopisch untersucht.

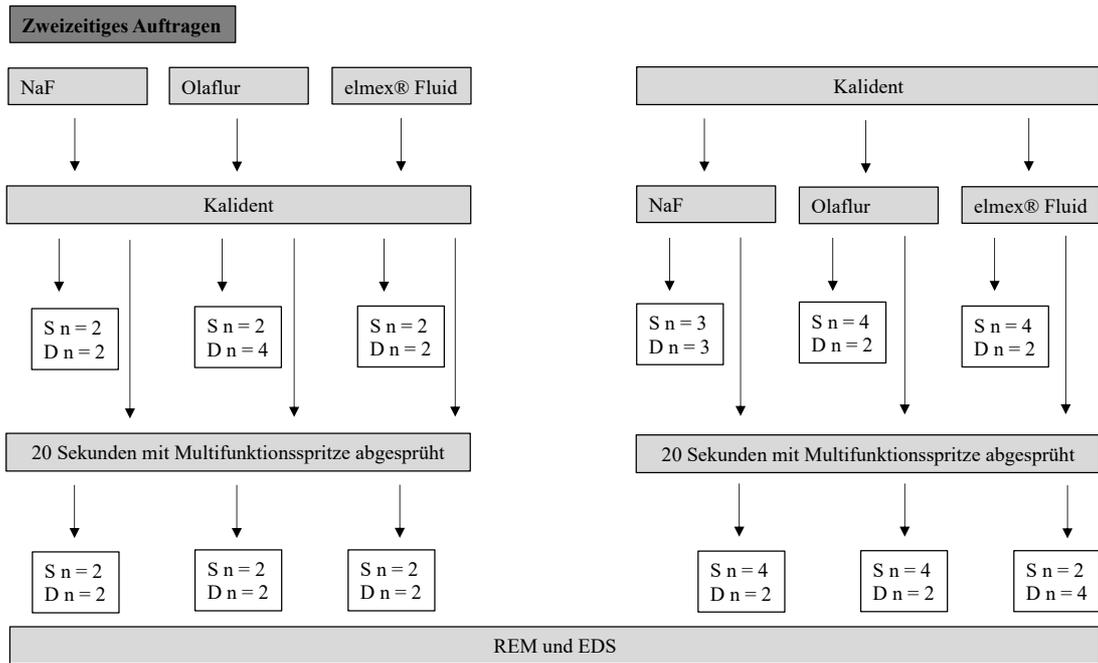


Abb. 5: Versuchsaufbau: sequenzielle Applikation von Fluorid und Hydroxylapatit

NaF=Natriumfluorid, S= Schmelz, D= Dentin

3.5 Rasterelektronenmikroskopische Untersuchung der Prüfkörper

Nach einer Trocknungszeit von mindestens 24 h unter dem Laborabzug wurden die Prüfkörper einzeln mit doppelseitig klebenden Kohlepad (Kohlepad EM-TEC CT12, Micro to Nano, Haarlem, Niederlande) auf speziellen Probetellern fixiert, mit einer Nummer gekennzeichnet und unter Vakuum mit Kohlegarn (Kohlegarn ca. 0,7 g/m, Plano GmbH, Wetzlar, Deutschland) besputtert (Sputtercoater Model SCD 030, Leica Mikrosysteme Vertrieb GmbH, Wetzlar, Deutschland), um eine durchgehend leitfähige Schicht auf der Probe zu erzeugen, ohne die Oberflächenstruktur zu verändern. Die Oberfläche der Prüfkörper wurde systematisch mit einem Rasterelektronenmikroskop (REM) (XL 30 ESEM FEG, FEI, Eindhoven, Niederlande) bei 5 kV und Vergrößerungen von 25 bis 20.000-fach betrachtet. Die Einstellungen des Mikroskops wie Neigungswinkel, Spot, Größe und Scanmodus wurden für alle Proben konstant gehalten. Ausgewählte, repräsentative Bereiche mit charakteristischen morphologischen Merkmalen wurden fotografisch festgehalten.

3.6 Energiedispersive Röntgenspektroskopie

Die Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) ist eine Methode zur chemischen Analyse der Elementzusammensetzung von Oberflächen. In einem Elektronenmikroskop wird ein energiereicher Elektronenstrahl auf die Probe gerichtet, wodurch die inneren Elektronen freigesetzt werden und durch Elektronen von höheren Energieniveaus ersetzt werden. Die dabei freiwerdende Energie wird in Form von elektromagnetischer Strahlung abgegeben, wobei diese Röntgenstrahlung für jedes Element charakteristisch ist. So können die in der Probe enthaltenen Elemente qualitativ und quantitativ bestimmt werden.

Nachdem die Proben fotografiert worden waren, wurde im Anschluss bei einer Beschleunigungsspannung von 10 kV die EDX-Analyse mit dem an das REM adaptierte EDX-System durchgeführt (Phoenix, EDAX INC., Mahwah, N.J., USA). Es wurde ein charakteristischer Bereich (ROI = region of interest) auf der Oberfläche der Probe ausgewählt und bei 5.000-facher Vergrößerung das Röntgenspektrum in einem Zeitraum von 120 s aufgezeichnet (Abb. 6). Im Weiteren wurden die Analysen ausschließlich auf ihren Massenprozentanteil (Wt%) an Fluorid hin verglichen, um Rückschlüsse auf die Fluoridierung der Zahnproben zu ziehen.

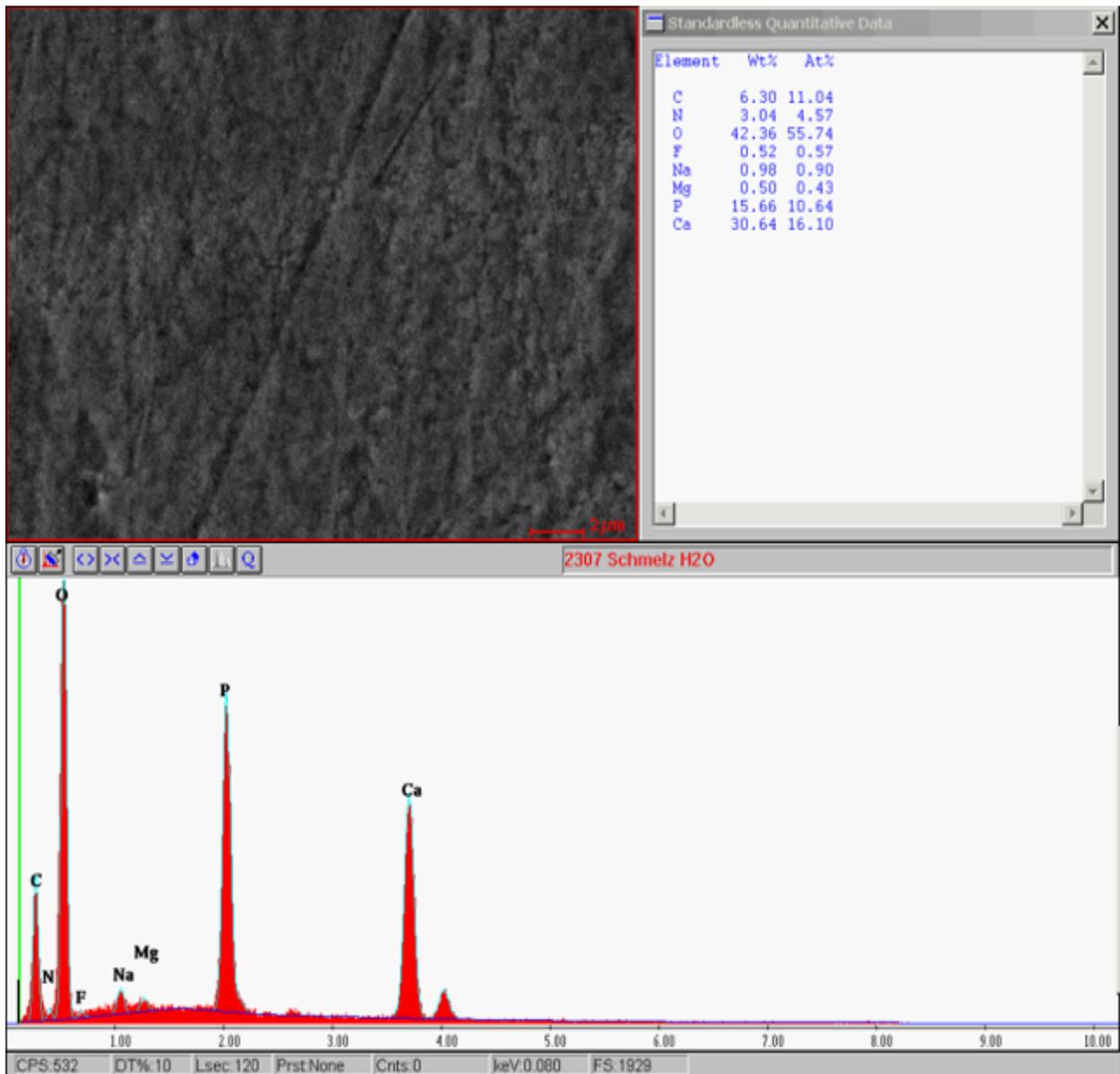


Abb. 6: EDX-Analyse

Röntgenspektrum am Beispiel der H₂O - Kontrolle bei 5.000-facher Vergrößerung.

Das Bild zeigt die polierte Schmelzoberfläche ohne aufgelagerte Präzipitate. Der Massenprozentanteil (Wt%) an Fluorid beträgt 0,52

4 Ergebnisse

Im Folgenden werden repräsentative REM-Aufnahmen sowie die zugehörigen EDX-Analysen der einzelnen Versuchsabschnitte aufgeführt. Die REM-Bilder geben Aufschluss über die morphologischen Veränderungen der Prüfkörperoberfläche und sind bei unterschiedlichen Vergrößerungen abgebildet, da je nach Versuchsreihe die morphologischen Charakteristika bei verschiedenen Vergrößerungen besser visualisierbar sind. Die EDX-Spektren dienen der quantitativen Analyse der Proben und werden ausschließlich auf ihren Fluoridgehalt hin verglichen. Angegeben werden die Mittelwerte der Massenprozentanteile, die sich aus der Anzahl der Proben pro Versuch ergeben. Die Mehrzahl der Versuche wurde mit je zwei Schmelz- und zwei Dentin-Prüfkörpern durchgeführt. Kam es zu größeren Differenzen der beiden Werte, wurde der Versuch mit weiteren Prüfkörpern wiederholt. Daher variiert die Anzahl der Proben pro Versuchsreihe zwischen zwei und vier.

4.1 Kontrolle

Für die Negativkontrolle wurde der Versuch zunächst mit sterilem Wasser durchgeführt. Jeweils zwei Schmelz- und zwei Dentin-Prüfkörper wurden 5 min in sterilem Wasser inkubiert, 60 min gewässert und anschließend getrocknet. Die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen sowie die EDX-Spektren sind in Abb. 7 und 8 dargestellt.

4.1.1 Schmelz und Dentin

Die REM-Bilder der Wasser-Kontrolle zeigen eine typische Oberfläche von poliertem, sonst unbehandeltem Schmelz (Abb. 7a) beziehungsweise Dentin (Abb. 8a) und dienen als Referenzaufnahmen für alle morphologischen Oberflächenveränderungen. Auf dem Bild der Dentin-Probe sind bei 5.000-facher Vergrößerung überwiegend offene Dentintubuli mit ovalem Querschnitt und einem Durchmesser von ca. 2-5 μm zu sehen, aber auch einige partikulär gefüllte Tubuli.

Der Fluoridanteil der Referenzproben liegt bei einem Mittelwert von 0,49% für Schmelz und 0,60% für Dentin.

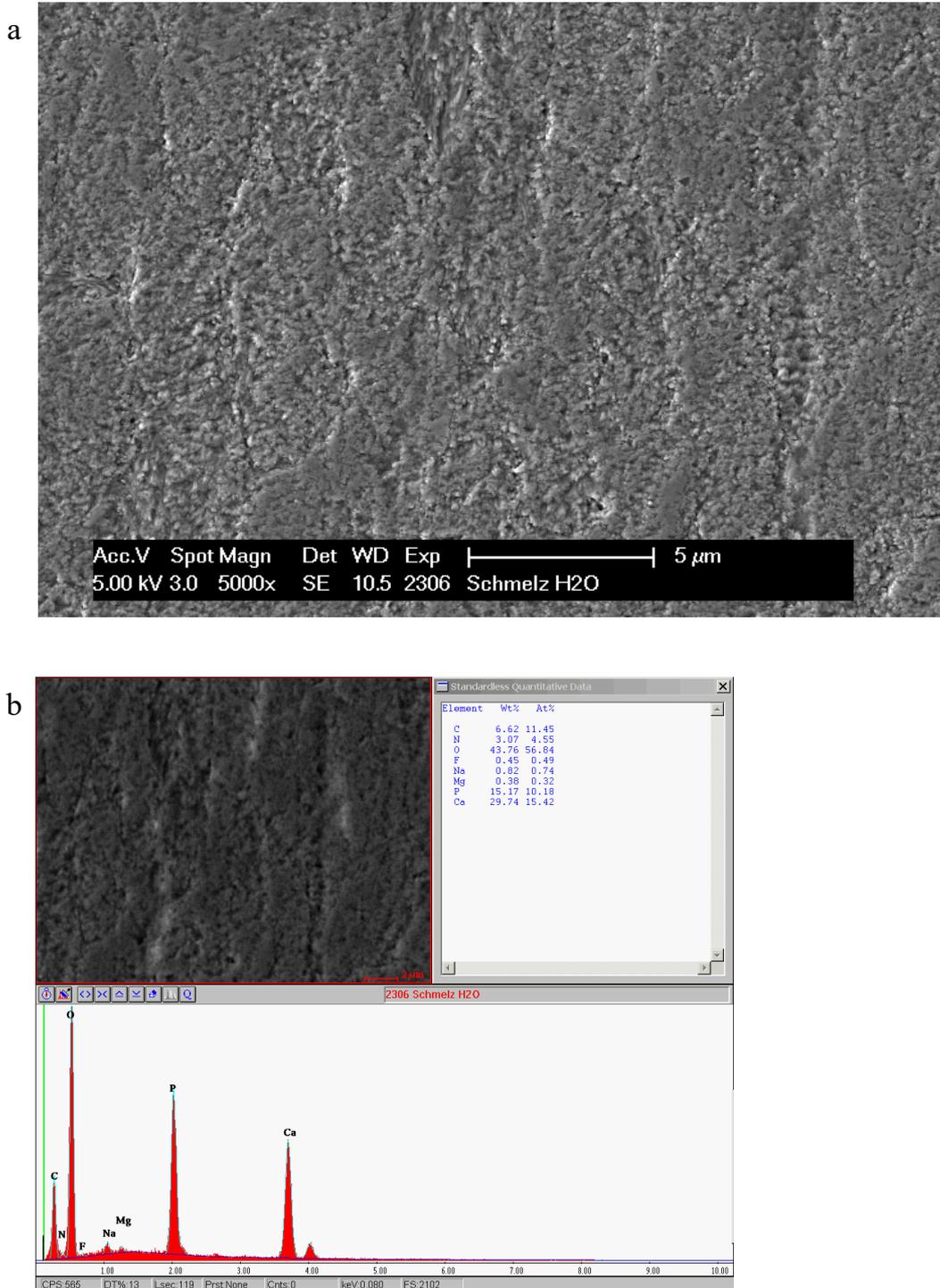


Abb. 7: Schmelz-Kontrolle (H₂O) ohne Fluoridierung und Hydroxylapatit-Applikation

Schmelzoberfläche nach 5-minütiger Inkubation in H₂O

a) REM-Bild bei 5.000-facher Vergrößerung. Polierte Schmelzoberfläche ohne Präzipitate.

b) EDX-Analyse

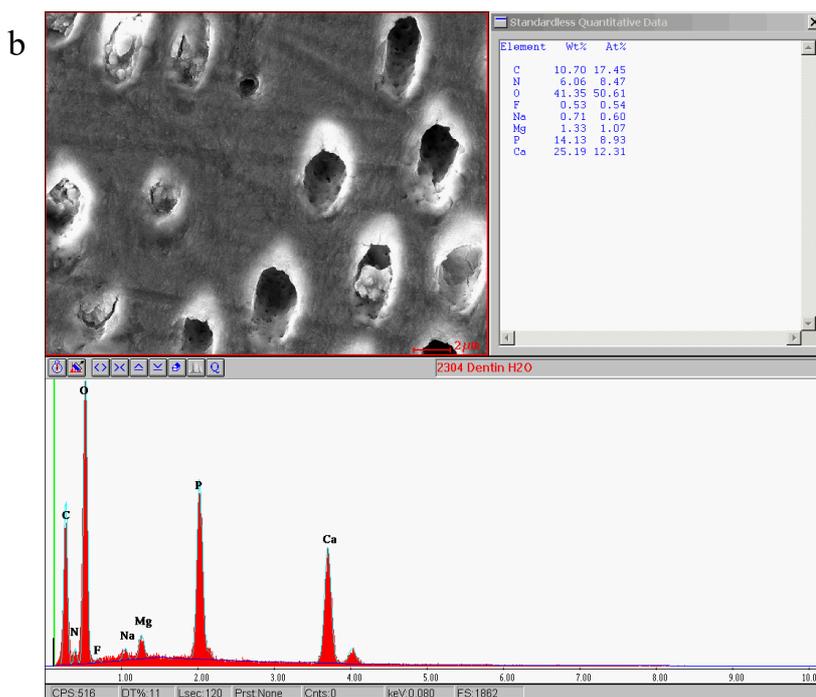
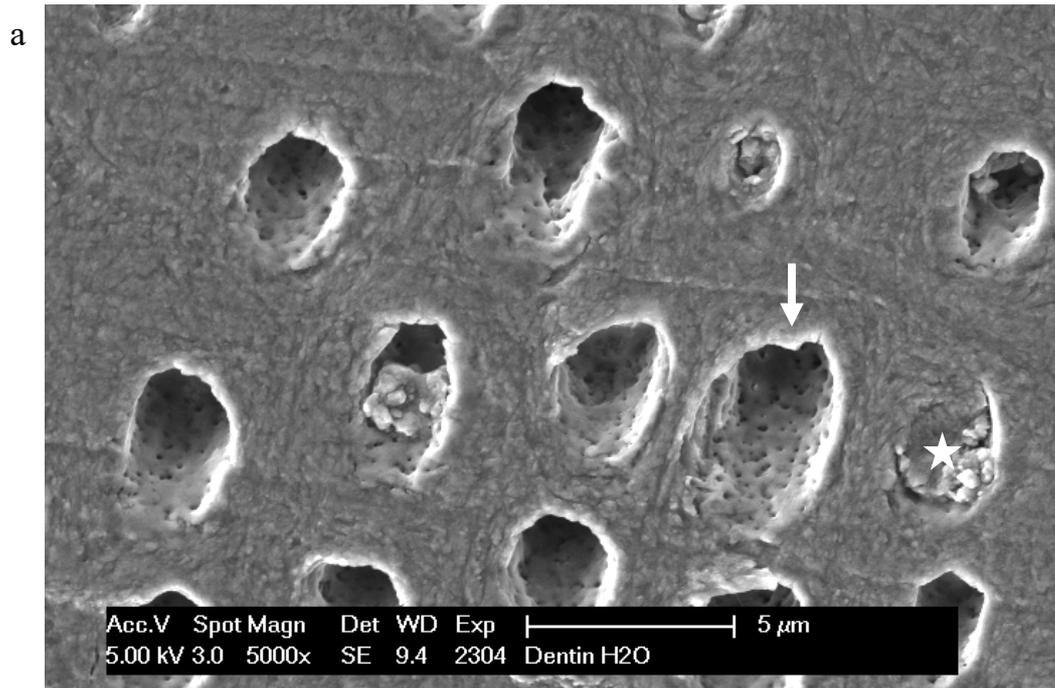


Abb. 8: Dentin-Kontrolle (H₂O) ohne Fluoridierung und Hydroxylapatit-Applikation

Dentinoberfläche nach 5-minütiger Inkubation in H₂O

a) REM-Bild bei 5.000-facher Vergrößerung. Polierte Dentinoberfläche ohne Präzipitate; der weiße Pfeil zeigt einen offenen Dentintubulus, der weiße Stern markiert einen partikulär gefüllten Dentintubulus

b) EDX-Analyse

4.2 Fluoridierung mit verschiedenen Fluoridpräparaten

Um das Generieren von reproduzierbaren Fluoriddeckschichten auf Zahnschmelz und Dentin zu verifizieren, wurden die Prüfkörper zunächst nur mit einer Fluoridlösung behandelt. Für diese Positivkontrolle wurden die Proben 5 min fluoridiert und anschließend 60 min in sterilem Wasser gelagert bevor sie dann nach einer Trocknungszeit von mindestens 24 h unter dem Rasterelektronenmikroskop betrachtet wurden. Die Abb. 9-20 zeigen repräsentative Prüfkörper bei 5.000- und 20.000-facher Vergrößerung, die EDX-Spektren und die REM-Aufnahmen der Bruchpräparate.

4.2.1 Schmelz

Abb. 9 a und b zeigt die REM-Bilder der mit Natriumfluorid behandelten Schmelzoberfläche. Es ist eine sehr homogene Bedeckung mit kugelförmigen Präzipitaten zu sehen. Nach der Fluoridierung mit Olaflur und elmex[®] Fluid ist bei 5.000-facher Vergrößerung (Abb. 11a und 13a) eine homogene Oberflächenstruktur zu sehen, allerdings sind keine einzelnen Präzipitate erkennbar. Erst bei 20.000-facher Vergrößerung (Abb. 11b und 13b) lassen sich die Globuli deutlich erkennen. Sie scheinen dichter aneinander gepackt und kleiner zu sein als bei den Natriumfluorid-Proben.

Der Fluoridgehalt der mit Natriumfluorid behandelten Prüfkörper liegt im Mittel bei 7,49% (Abb. 10b). Der prozentuale Gewichtsanteil an Fluorid ist bei den mit Olaflur behandelten Proben mit 27,66% deutlich höher als bei Natriumfluorid (Abb. 12b). Der höchste Wert wird mit elmex[®] Fluid erreicht und beträgt 32,18% (Abb. 14b).

Die REM-Aufnahme des Bruchpräparates der mit Natriumfluorid behandelten Schmelzprobe (Abb. 10a) zeigt ebenfalls die globulären Auflagerungen. Die Globuli scheinen in mehreren Schichten der Oberfläche aufzuliegen. Eine klare Abgrenzung zwischen aufgelagerten Präzipitaten und Schmelz ist nicht erkennbar. Auf der Aufnahme des Bruchpräparates der Olaflur-Probe (Abb. 12a) sind dicht gepackte Auflagerungen zu sehen, einzelne Globuli sind nur annähernd zu erkennen. Auch hier können mehrere Schichten übereinander vermutet werden und eine deutliche Abgrenzung zur Schmelzoberfläche ist nicht nachvollziehbar. Die Aufnahme des Bruchpräparates der elmex[®] Fluid-Probe (Abb. 14a) ähnelt wieder mehr der Natriumfluorid-Probe. Mehrere Schichten einzelner globulärer Auflagerungen ohne klare Grenze zur Schmelzoberfläche sind deutlich zu erkennen.

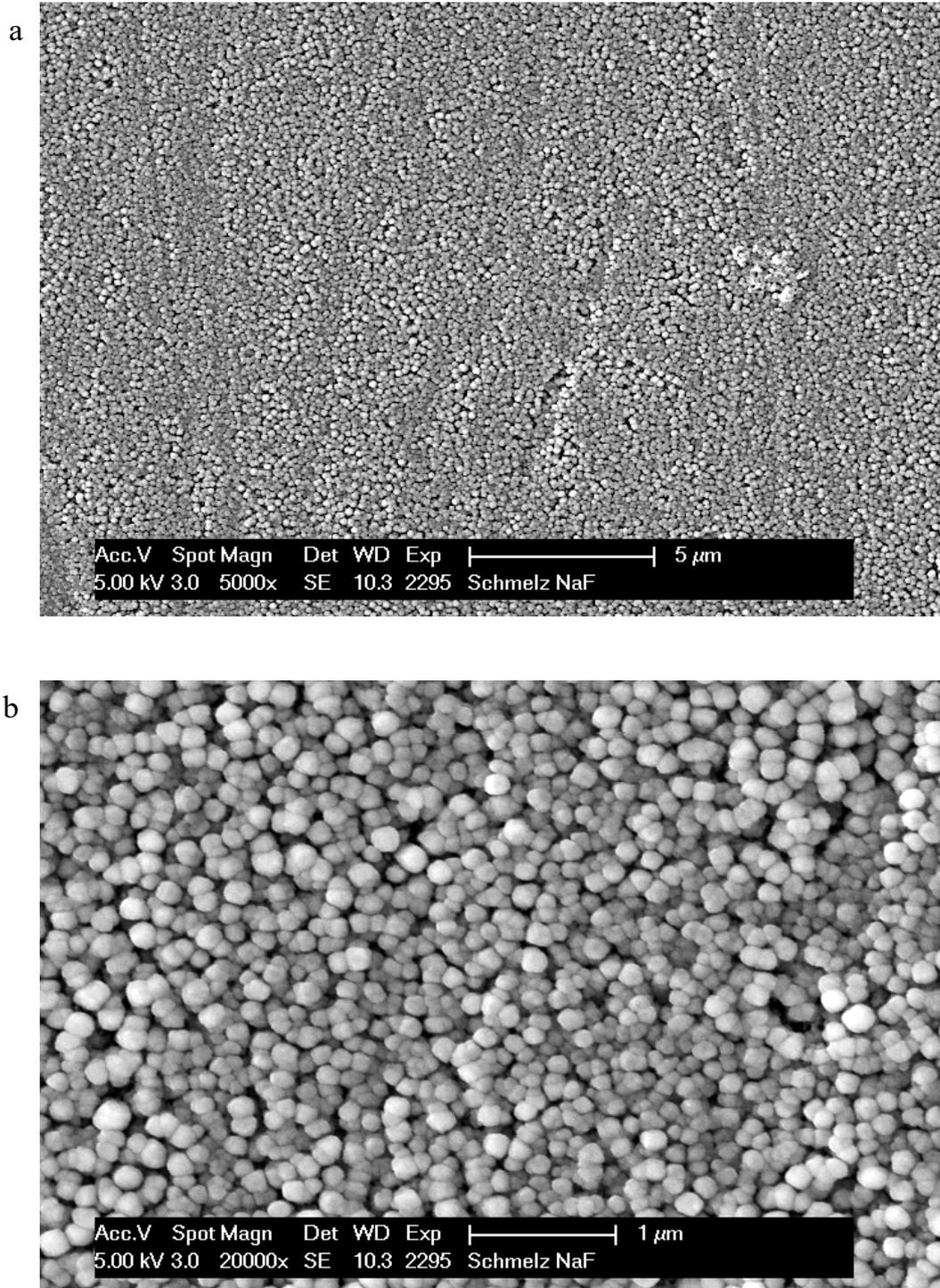


Abb. 9: Schmelz nach Fluoridierung mit Natriumfluorid

Schmelzoberfläche nach 5-minütiger Inkubation in Natriumfluorid 10.000 ppm

a) REM-Bild bei 5.000-facher Vergrößerung. Komplette Maskierung der Schmelzoberfläche mit kugelförmigen Präzipitaten.

b) REM-Bild bei 20.000-facher Vergrößerung. Einzelne, dicht aneinander gelagerte Globuli.

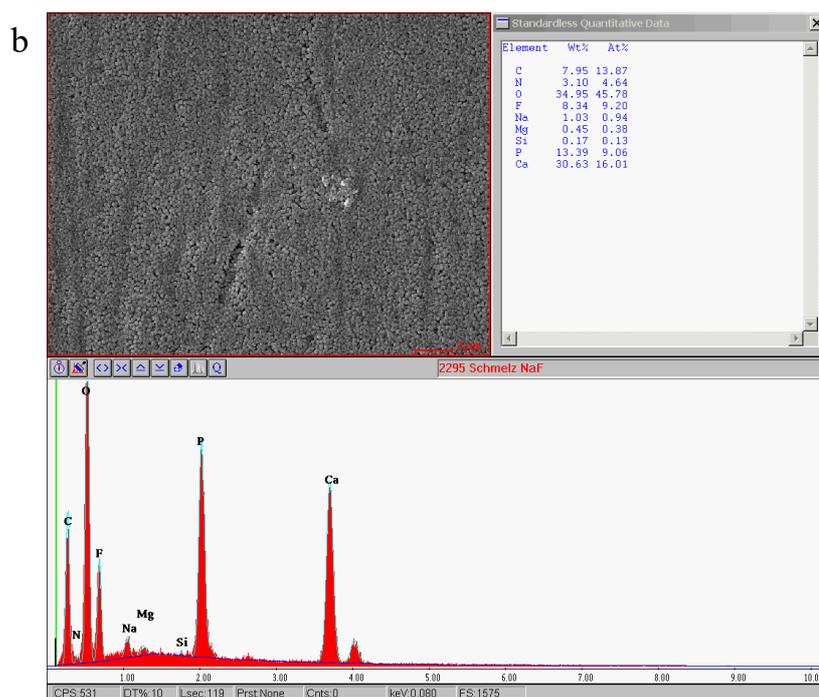
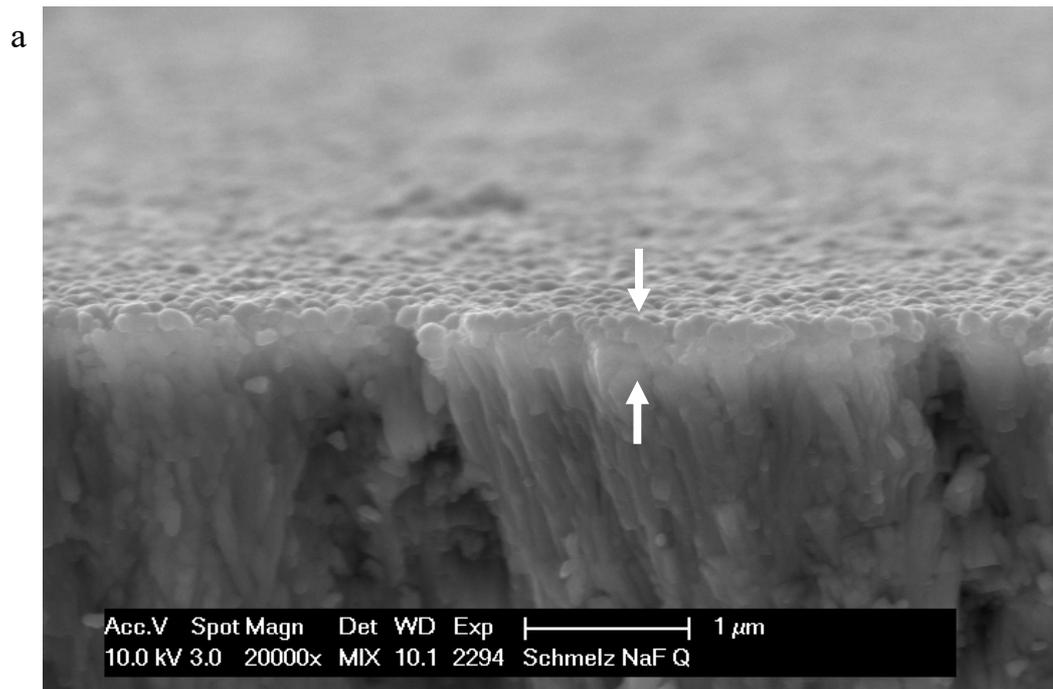


Abb. 10: Schmelz nach Fluoridierung mit Natriumfluorid

Schmelzoberfläche nach 5-minütiger Inkubation in Natriumfluorid 10.000 ppm

a) REM-Bild des Bruchpräparates bei 20.000-facher Vergrößerung. Die weißen Pfeile markieren die mehrlagige Kalziumfluoridglobulischicht, die der Schmelzoberfläche aufliegt. Eine klare Abgrenzung zwischen Schmelzoberfläche und Präzipitaten ist nicht erkennbar.

b) EDX-Analyse

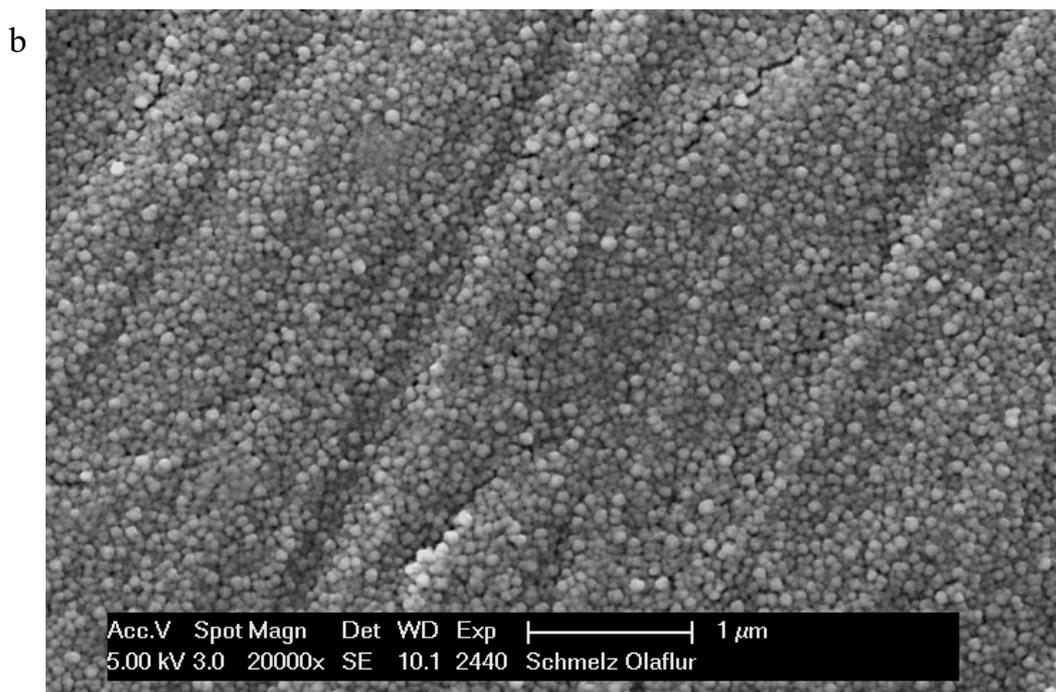
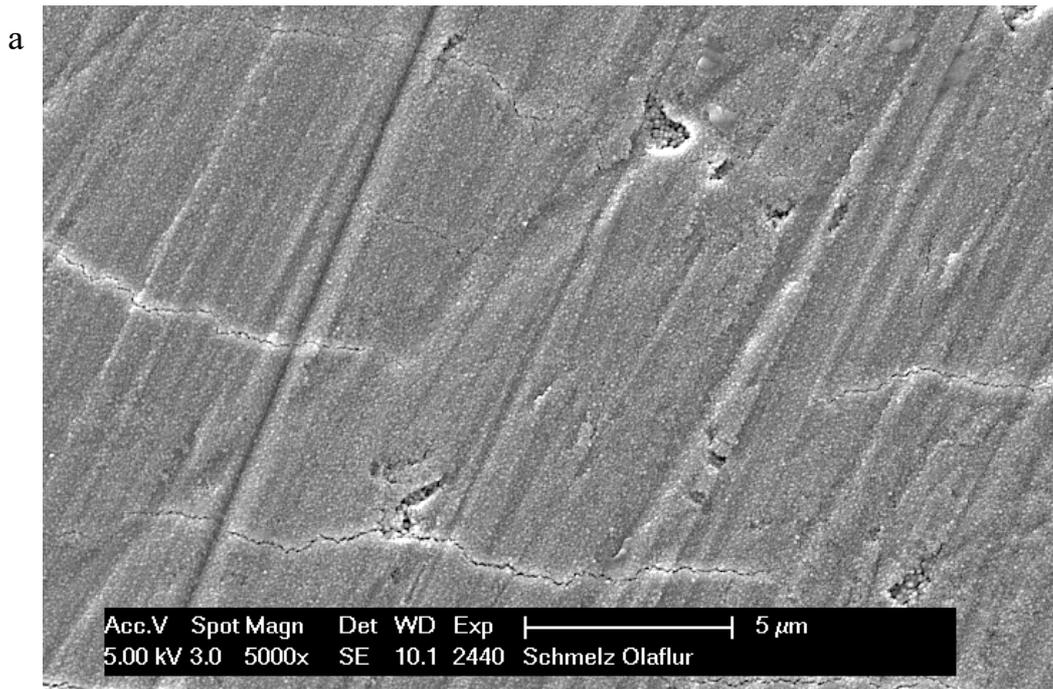


Abb. 11: Schmelz nach Fluoridierung mit Olaflur

Schmelzoberfläche nach 5-minütiger Inkubation in Olaflur 10.000 ppm

a) REM-Bild bei 5.000-facher Vergrößerung. Komplette Maskierung der Schmelzoberfläche.

b) REM-Bild bei 20.000-facher Vergrößerung. Einzelne, dicht aneinander gelagerte Globuli. Kleinere Globuli als nach Behandlung mit NaF.

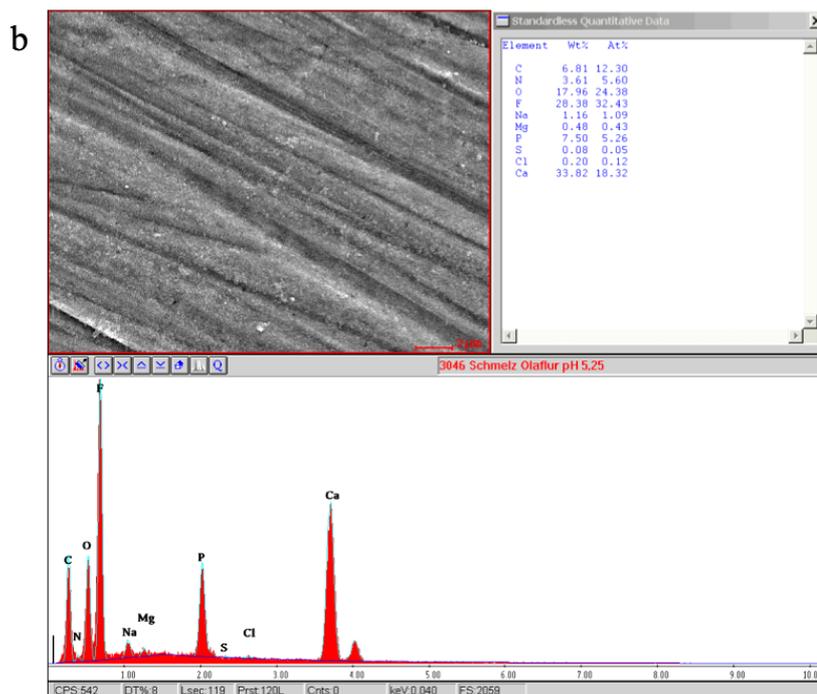
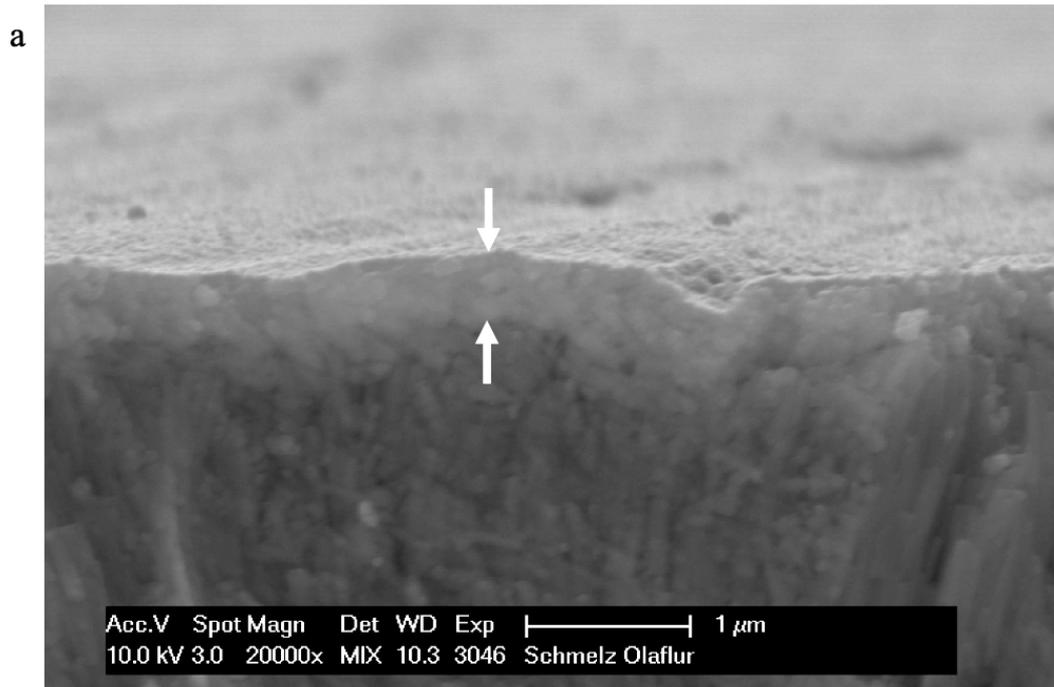


Abb. 12: Schmelz nach Fluoridierung mit Olaflur

Schmelzoberfläche nach 5-minütiger Inkubation in Olaflur 10.000 ppm

a) REM-Bild des Bruchpräparates bei 20.000-facher Vergrößerung. Die weißen Pfeile markieren die mehrlagige Kalziumfluoridglobulischicht, die der Schmelzoberfläche aufliegt. Eine klare Abgrenzung zwischen Schmelzoberfläche und Präzipitaten ist nicht erkennbar.

b) EDX-Analyse

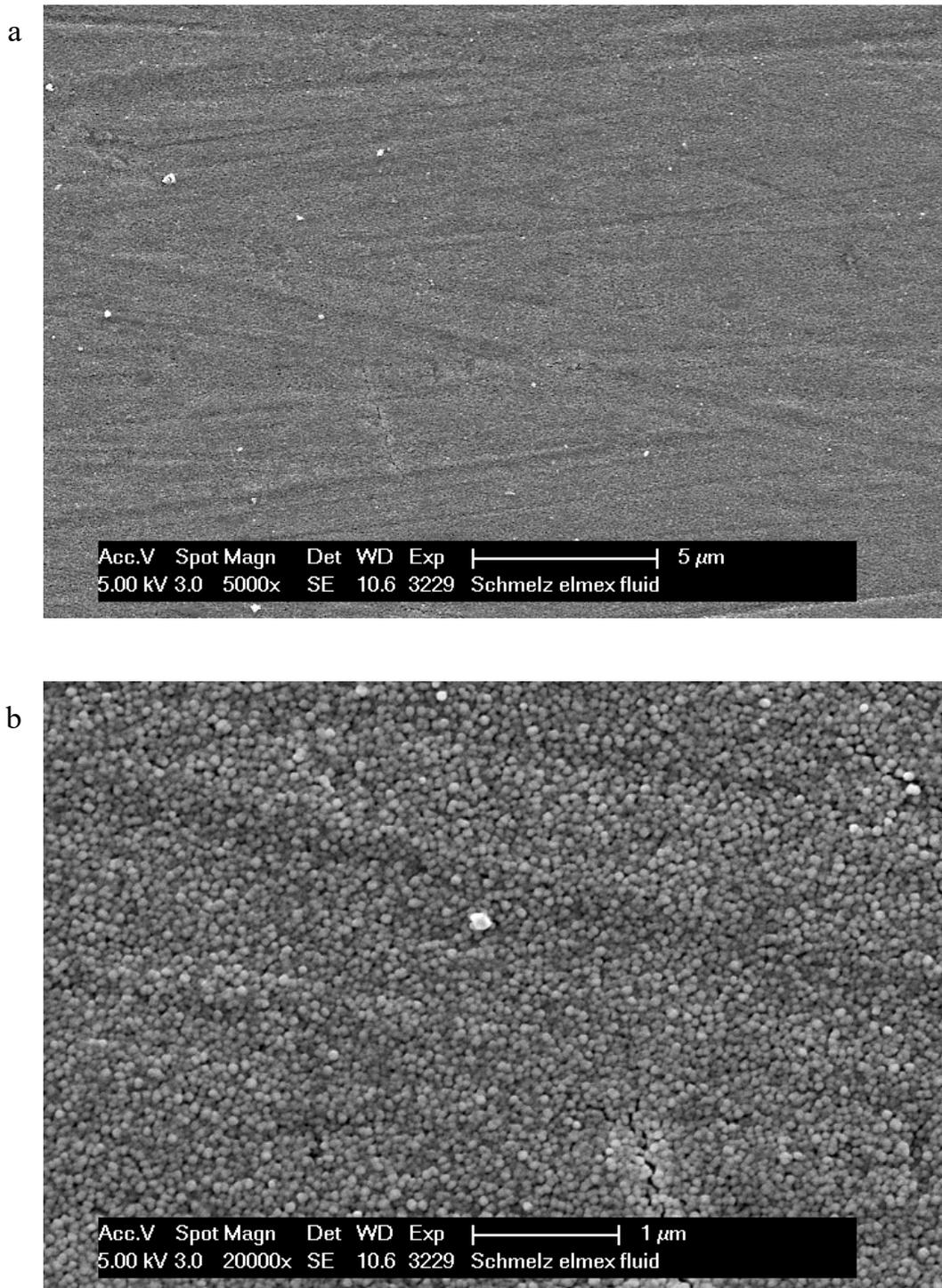


Abb. 13: Schmelz nach Fluoridierung mit elmex® Fluid

Schmelzoberfläche nach 5-minütiger Inkubation in elmex® Fluid 10.000 ppm

a) REM-Bild bei 5.000-facher Vergrößerung. Komplette Maskierung der Schmelzoberfläche.

b) REM-Bild bei 20.000-facher Vergrößerung. Einzelne, dicht aneinander gelagerte Globuli. Kleinere Globuli als nach Behandlung mit NaF.

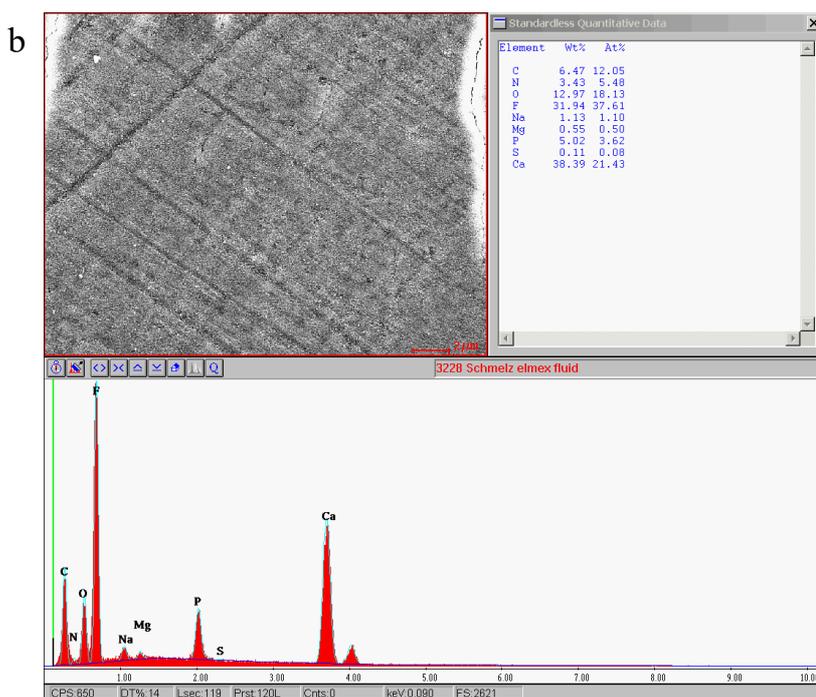
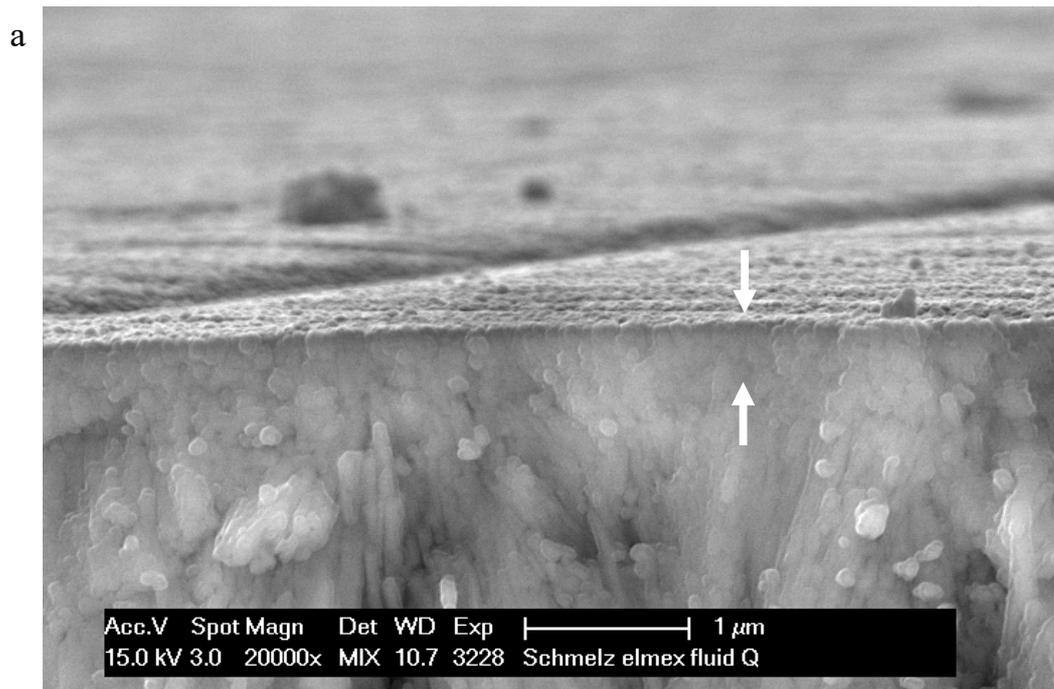


Abb. 14: Schmelz nach Fluoridierung mit elmex® Fluid

Schmelzoberfläche nach 5-minütiger Inkubation in elmex® Fluid 10.000 ppm

a) REM-Bild des Bruchpräparates bei 20.000-facher Vergrößerung. Die weißen Pfeile markieren die mehrlagige Kalziumfluoridglobulischicht, die der Schmelzoberfläche aufliegt. Eine klare Abgrenzung zwischen Schmelzoberfläche und Präzipitaten ist nicht erkennbar.

b) EDX-Analyse

4.2.2 Dentin

Auch auf Dentin lässt sich mit Natriumfluorid eine fluoridierte Oberflächendeckschicht erzeugen (Abb. 15a). Morphologisch ist eine deutliche Bedeckung der Oberfläche mit Globuli zu sehen. Teilweise kleidet die Fluoriddeckschicht die quer angeschnittenen Dentintubuli im Lumen aus (Abb.15b), andere Tubuli scheinen oberflächlich von der Fluoridschicht verschlossen zu sein. Die durch Olaflur und elmex® Fluid gebildeten Globuli sind wie bei den Schmelz-Proben kleiner und dichter als nach Fluoridierung mit Natriumfluorid und erst bei 20.000-facher Vergrößerung als einzelne globuläre Präzipitate visualisierbar (Abb. 17b und 19b). Die Dentintubuli scheinen oberflächlich mit Präzipitaten verschlossen zu sein (Abb.17a).

Verglichen mit Schmelz, findet auf Dentin eine stärkere Fluoridierung der Proben mit Natriumfluorid statt. Der prozentuale Anteil beträgt 12,36% (Abb. 16b). Im Vergleich zur Fluoridierung des Schmelzes ist der Fluoridgehalt nach Behandlung mit Olaflur mit 19,98% etwas geringer, aber immer noch höher als der Anteil an Fluorid bei den mit Natriumfluorid behandelten Dentin-Proben (Abb. 18b). Elmex® Fluid erreicht auch auf Dentin die höchsten Fluoridwerte mit einem Anteil von 24,33%, welche dennoch geringer sind als die am Zahnschmelz (Abb. 20b).

Auch auf dem Bild des Bruchpräparates der Natriumfluorid-Probe lässt sich wie bei den Schmelz-Proben eine mehrlagige Schicht aus Globuli visualisieren (Abb. 16a), allerdings lässt sich eine Abgrenzung zur Dentinoberfläche vermuten. Auf der REM-Aufnahme des Bruchpräparates der Olaflur-Probe ist keine Abgrenzung zwischen Auflagerung und Dentinoberfläche möglich (Abb. 18a) und es sind auch keine Präzipitate erkennbar. Die Bruchpräparatsaufnahme der elmex® Fluid-Probe zeigt wiederum gut erkennbare Globuli, wobei die Abgrenzung zwischen Fluoriddeckschicht und Dentin nicht eindeutig ist (Abb. 20a). Auf der Aufnahme ist am unteren Bildrand ein längs getroffener Dentintubulus zu sehen, der vollständig mit kugelförmigen Präzipitaten ausgekleidet scheint.

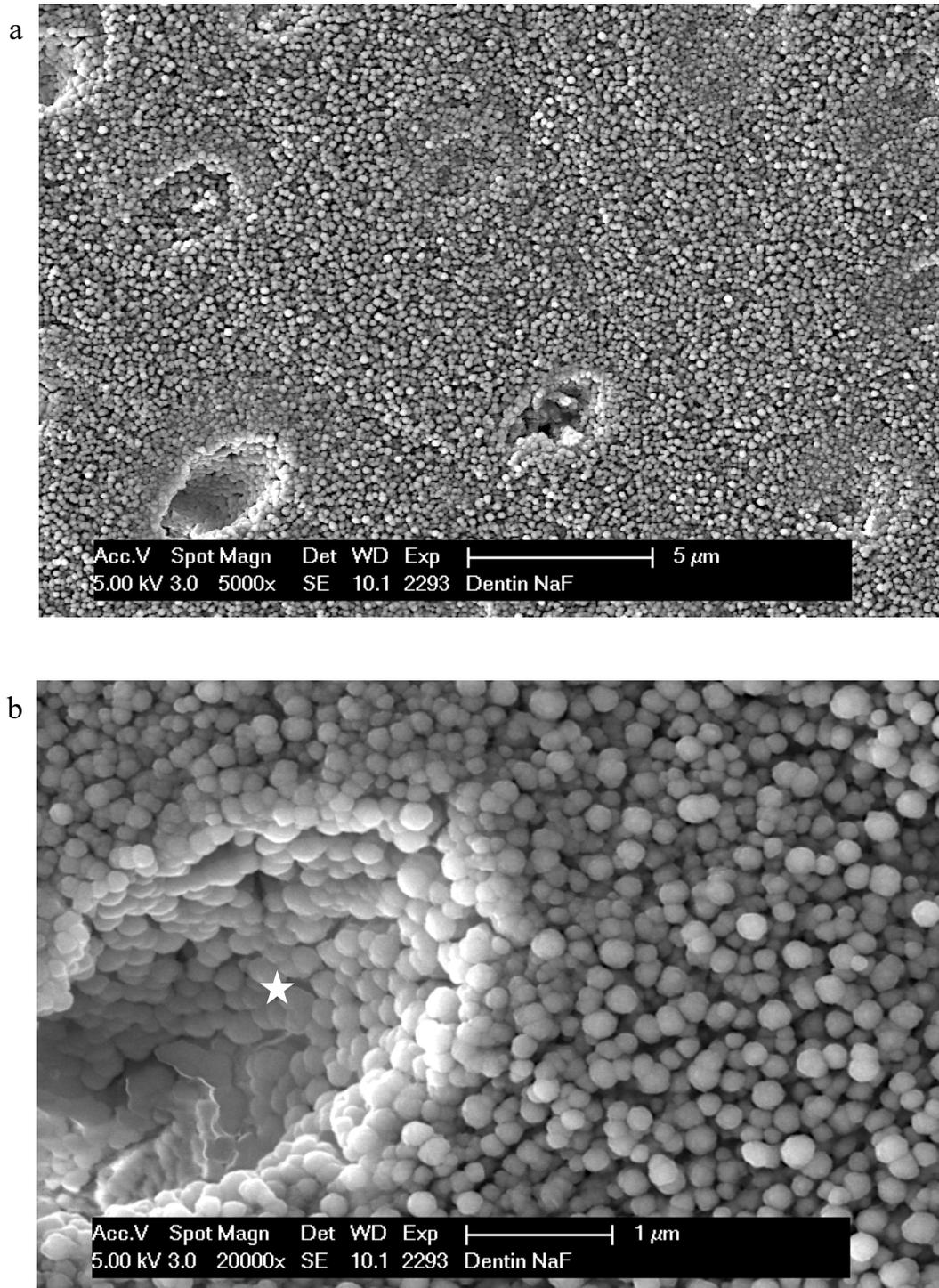


Abb. 15: Dentin nach Fluoridierung mit Natriumfluorid

Dentinoberfläche nach 5-minütiger Inkubation in Natriumfluorid 10.000 ppm

- a) REM-Bild bei 5.000-facher Vergrößerung. Komplette Maskierung der Dentinoberfläche mit Globuli. Teilweise kleidet die Fluoriddeckschicht die quer angeschnittenen Dentintubuli im Lumen aus, andere Tubuli scheinen oberflächlich von der Fluoridschicht verschlossen zu sein.
- b) REM-Bild bei 20.000-facher Vergrößerung. Der weiße Stern markiert einen quer angeschnittenen Dentintubulus, der im Lumen von der Fluoriddeckschicht ausgekleidet ist.

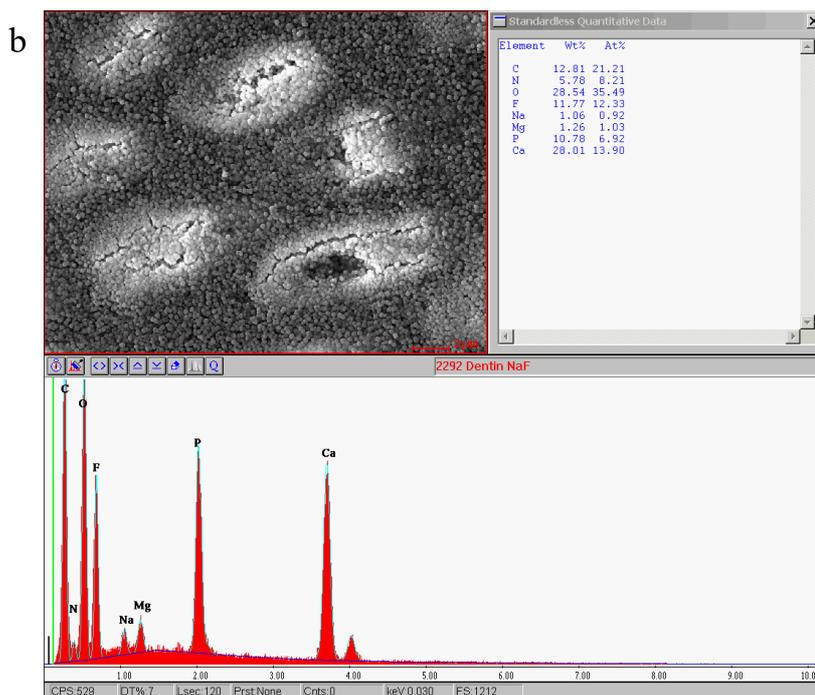
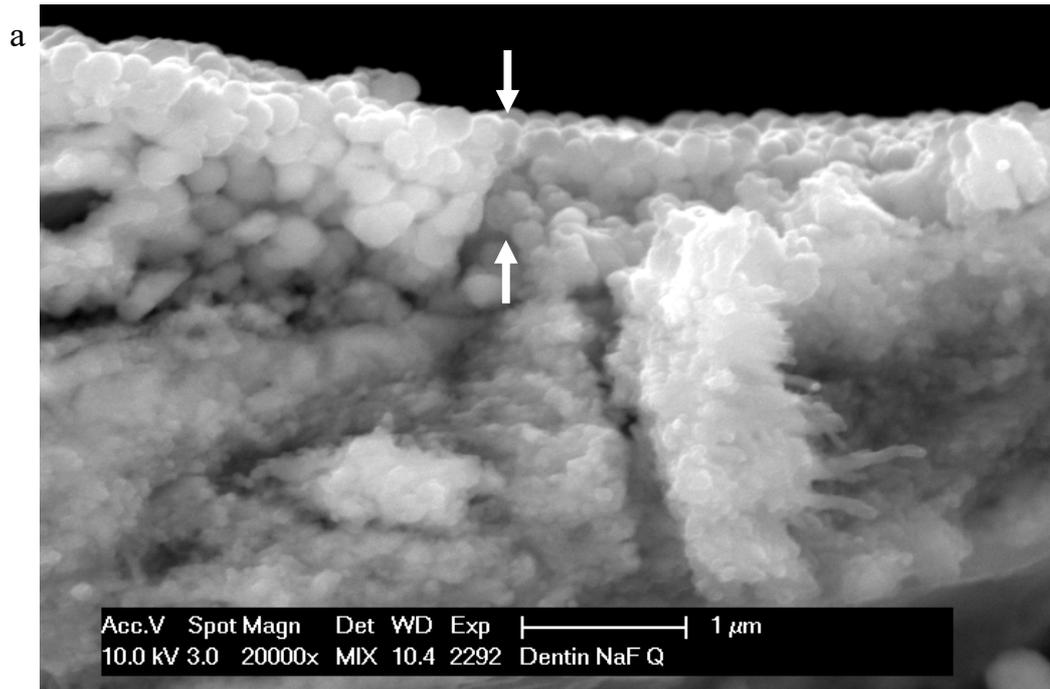


Abb. 16: Dentin nach Fluoridierung mit Natriumfluorid

Dentinoberfläche nach 5-minütiger Inkubation in Natriumfluorid 10.000 ppm

a) REM-Bild des Bruchpräparates bei 20.000-facher Vergrößerung. Die weißen Pfeile markieren die mehrlagige Kalziumfluoridglobulischicht, die der Dentinoberfläche aufliegt. Eine Abgrenzung zwischen Dentinoberfläche und Präzipitaten lässt sich vermuten.

b) EDX-Analyse

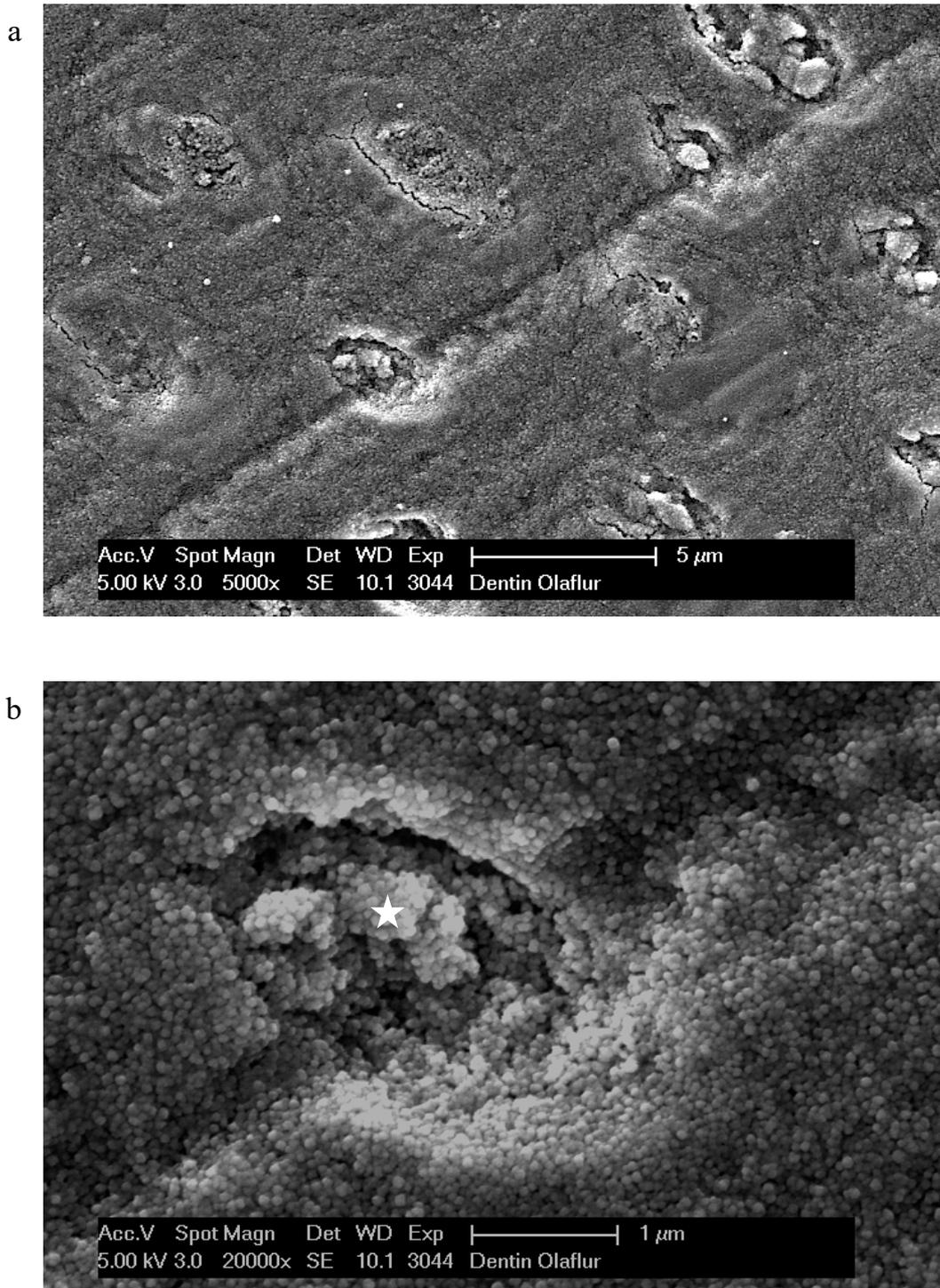


Abb. 17: Dentin nach Fluoridierung mit Olaflur

Dentinoberfläche nach 5-minütiger Inkubation in Olaflur 10.000 ppm

a) REM-Bild bei 5.000-facher Vergrößerung. Komplette Maskierung der Dentinoberfläche. Die Dentintubuli scheinen oberflächlich mit Präzipitaten verschlossen zu sein.

b) REM-Bild bei 20.000-facher Vergrößerung. Einzelne globuläre Präzipitate erkennbar. Der weiße Stern markiert einen partikulär gefüllten Dentintubulus.

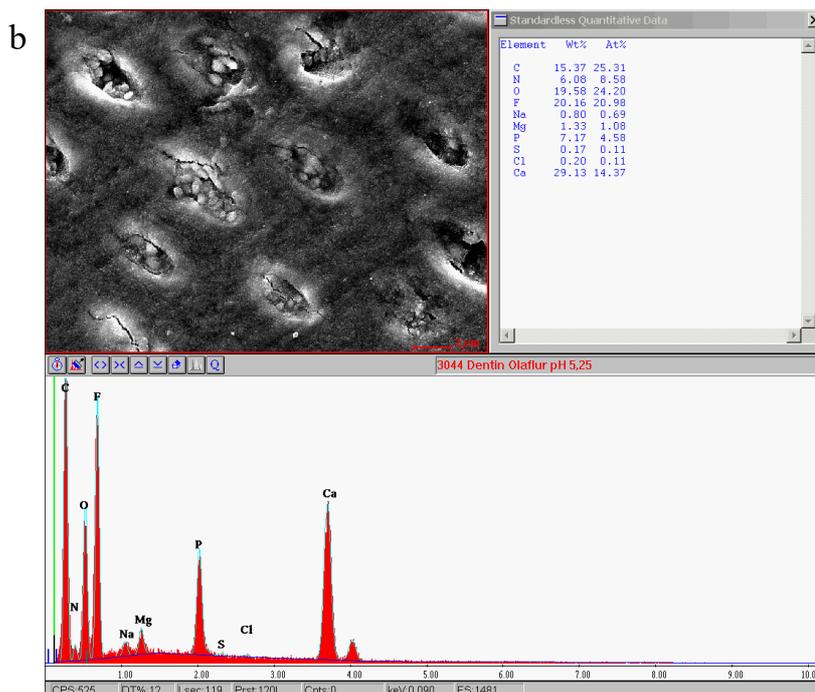
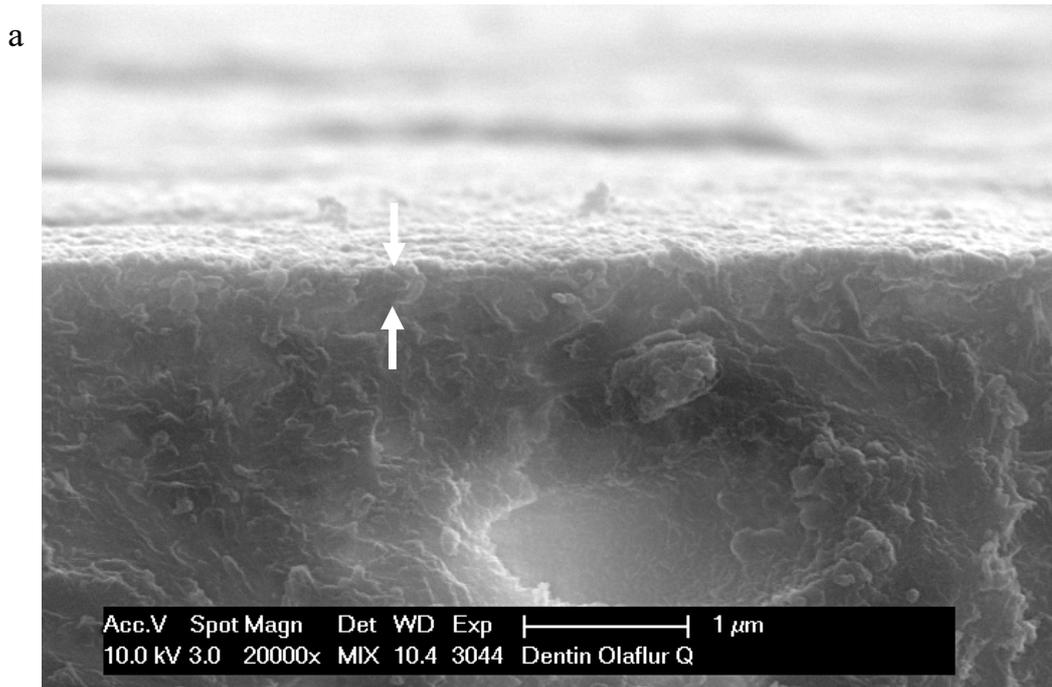


Abb. 18: Dentin nach Fluoridierung mit Olaflur

Dentinoberfläche nach 5-minütiger Inkubation in Olaflur 10.000 ppm

a) REM-Bild des Bruchpräparates bei 20.000-facher Vergrößerung. Die weißen Pfeile markieren die mehrlagige Kalziumfluoridglobulischicht, die der Dentinoberfläche aufliegt. Eine klare Abgrenzung zwischen Dentinoberfläche und Präzipitaten ist nicht erkennbar.

b) EDX-Analyse

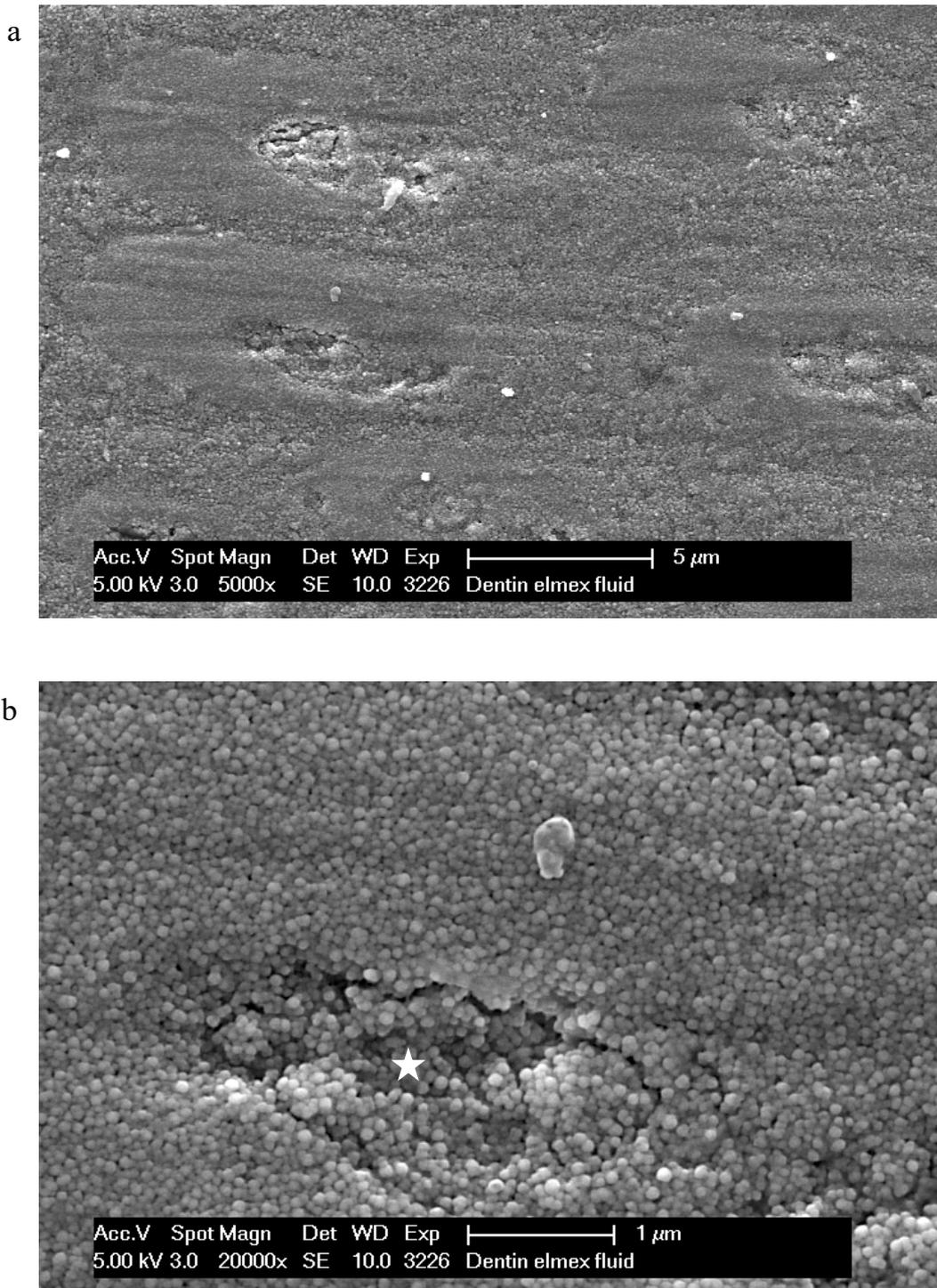


Abb. 19: Dentin nach Fluoridierung mit elmex® Fluid

Dentinoberfläche nach 5-minütiger Inkubation in elmex® Fluid 10.000 ppm

a) REM-Bild bei 5.000-facher Vergrößerung. Komplette Maskierung der Dentinoberfläche. Die Dentintubuli scheinen oberflächlich mit Präzipitaten verschlossen zu sein.

b) REM-Bild bei 20.000-facher Vergrößerung. Einzelne globuläre Präzipitate erkennbar. Der weiße Stern markiert einen partikulär gefüllten Dentintubulus.

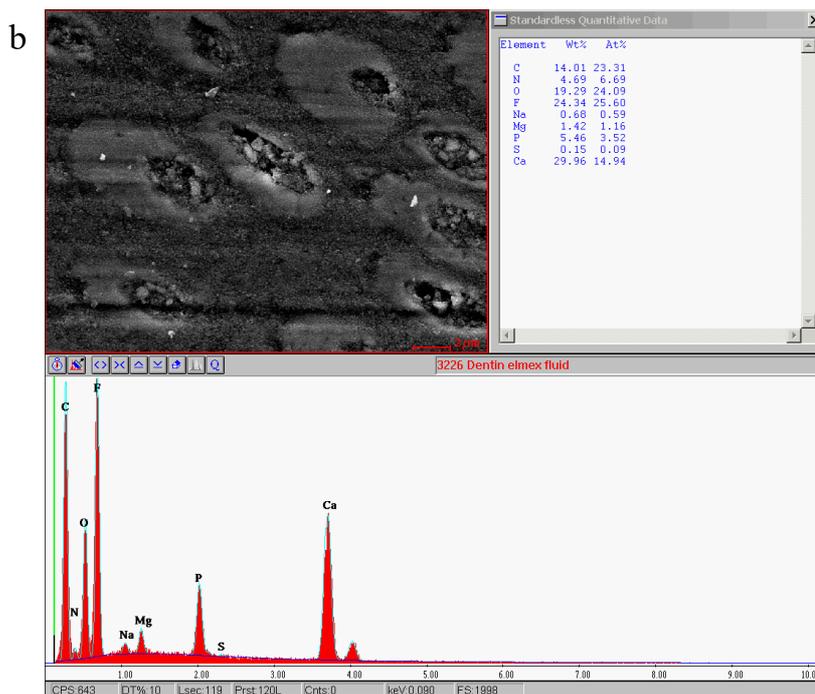
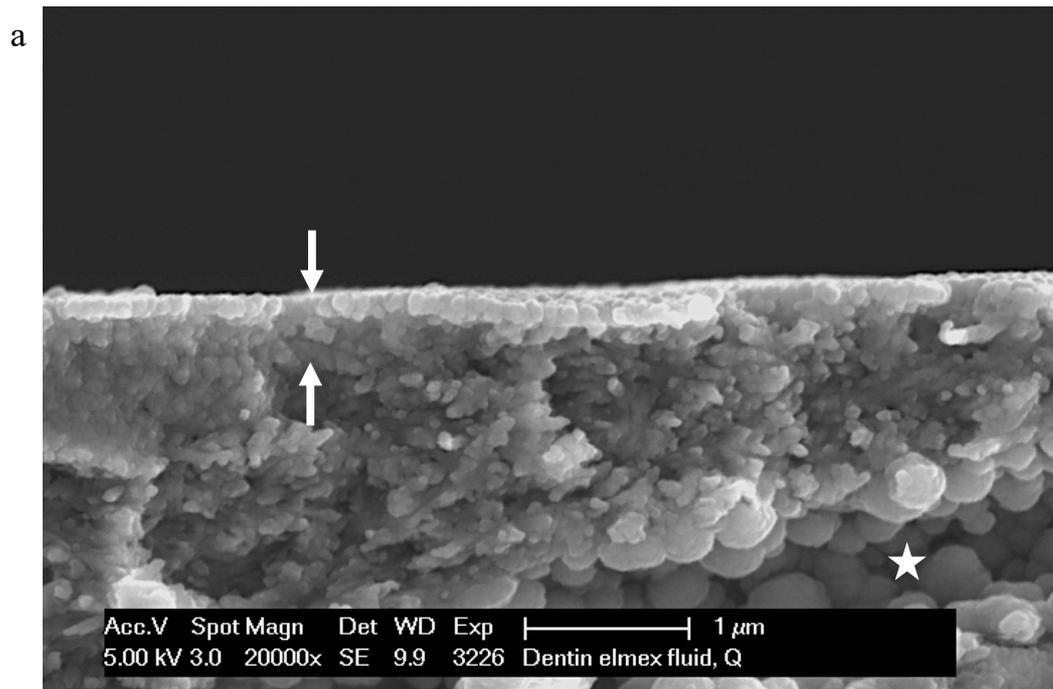


Abb. 20: Dentin nach Fluoridierung mit elmex® Fluid

Dentinoberfläche nach 5-minütiger Inkubation in elmex® Fluid 10.000

a) REM-Bild des Bruchpräparates bei 20.000-facher Vergrößerung. Die weißen Pfeile markieren die mehrlagige Kalziumfluoridglobulischicht, die der Dentinoberfläche aufliegt. Eine klare Abgrenzung zwischen Dentinoberfläche und Präzipitaten ist nicht erkennbar. Der weiße Stern markiert einen längs angeschnittenen Dentintubulus, der im Lumen von der Fluoriddeckschicht ausgekleidet ist.

b) EDX-Analyse

4.3 Stabilität und Persistenz der Fluoridierung

Nachdem sowohl auf Schmelz- als auch auf Dentinoberflächen mit allen drei Prüfprodukten (Natriumfluorid, Olaflur und elmex® Fluid) Fluoriddeckschichten reproduzierbar gebildet werden konnten, wurde im nächsten Teil der Experimente die Stabilität dieser Oberflächenbedeckungen getestet. Dafür wurden die Fluoridierungen mit neuen Prüfkörpern wiederholt und diese dann 20 s lang mit der Multifunktionsspritze der zahnärztlichen Behandlungseinheit unter maximalem Druck und maximaler Wasserzufuhr abgesprüht. Anschließend wurden die Proben ebenfalls mittels Rasterelektronenmikroskopie untersucht. Die Abb. 21-32 zeigen repräsentative Prüfkörper bei 5.000- und 20.000-facher Vergrößerung, die EDX-Spektren und die REM-Aufnahmen der Bruchpräparate.

4.3.1 Schmelz

Die REM-Bilder dieser Untersuchung unterscheiden sich kaum von denen der vorangegangenen Versuchsreihe ohne Absprühen. Auf dem Zahnschmelz imponiert auch nach dem Absprühen eine homogen fluoridierte Oberfläche. Die Aufsichtsaufnahme der Natriumfluorid-Probe zeigt bei 5.000-facher Vergrößerung einzelne, eng aneinander liegende kugelförmige Auflagerungen (Abb. 21a). Die Anordnung der Globuli wirkt bei 20.000-facher Vergrößerung aber nicht ganz so dicht wie vor dem Sprüh-Vorgang (Abb. 21b). Auf den Bildern der Olaflur- und elmex® Fluid-Proben scheinen die Präzipitate wieder kleiner und dichter zu sein und sind erst bei 20.000-facher Vergrößerung als einzelne Globuli zu sehen (Abb. 23 und 25).

Bei der EDX-Analyse der Proben wurde ein Wert von 6,84% für Natriumfluorid, 25,18% für Olaflur und 33,57% für elmex® Fluid ermittelt (Abb. 22b, 24b und 26b). Somit besteht kein bedeutender Unterschied zu den nicht-abgesprühten Proben.

Auch in allen Bruchpräparatsaufnahmen sind eindeutig Globuli zu erkennen. Auf dem Bild der Natriumfluorid-Probe ist im Gegensatz zur Probe, die nicht abgesprüht wurde, nur eine Lage Globuli ohne Abgrenzung zur Schmelzoberfläche deutlich sichtbar (Abb. 22a). Da bei der Olaflur-Probe die Abgrenzung zum Zahnschmelz optisch schwierig ist, kann keine genaue Aussage darüber getroffen werden, ob die Globuli in einer Schicht oder mehrlagig vorhanden sind (Abb. 24a). Das Bruchpräparat der elmex® Fluid-Probe lässt wieder mehrere Lagen kugelförmiger Auflagerungen vermuten (Abb. 26a).

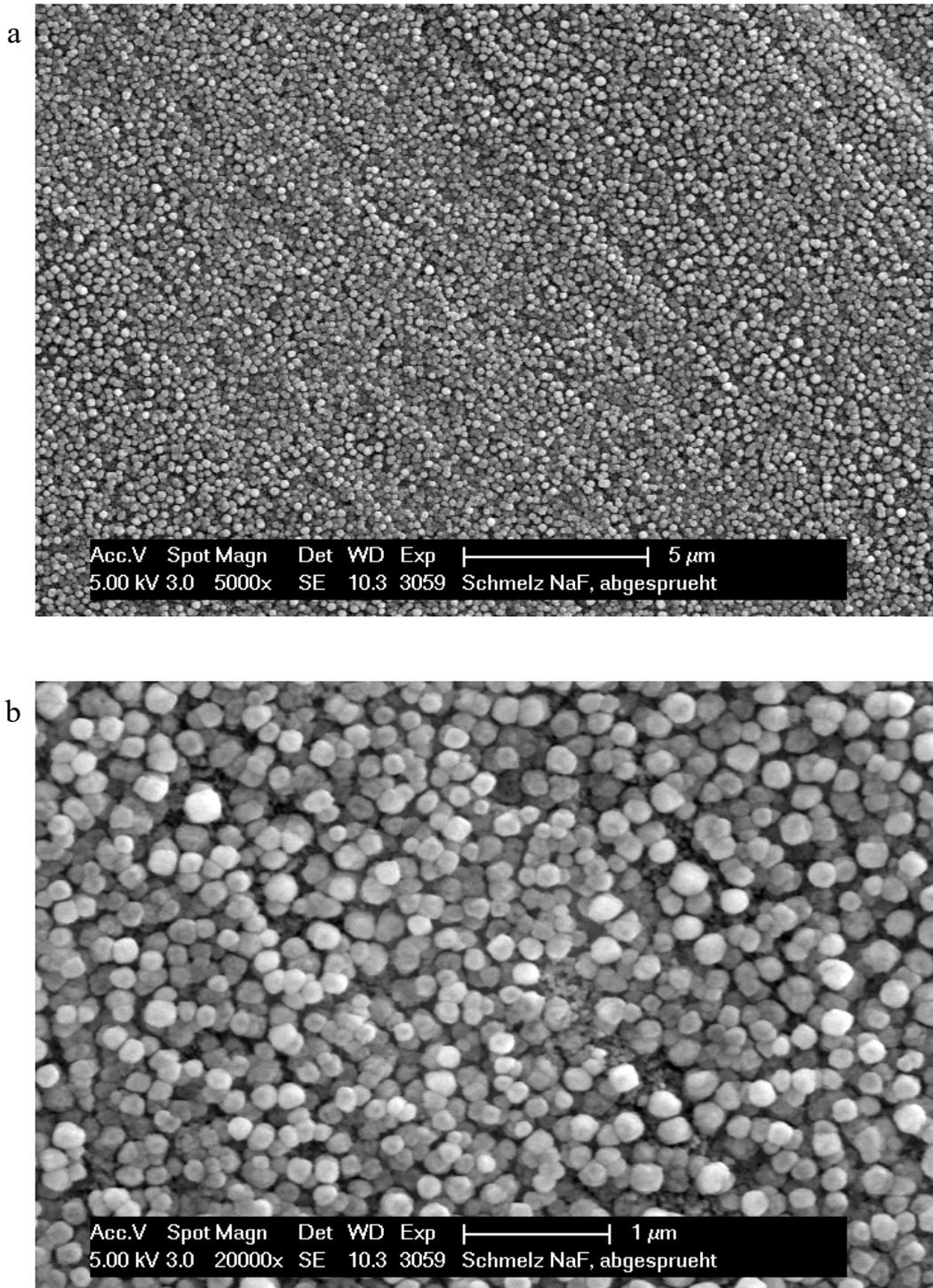


Abb. 21: Schmelz: Stabilität der Deckschicht nach Fluoridierung mit Natriumfluorid

Schmelzoberfläche nach 5-minütiger Inkubation in Natriumfluorid 10.000 ppm und anschließendem 20-sekündigem Absprühen mit der Multifunktionsspritze

- a) REM-Bild bei 5.000-facher Vergrößerung. Komplette Maskierung der Schmelzoberfläche mit kugelförmigen Präzipitaten.
- b) REM-Bild bei 20.000-facher Vergrößerung. Einzelne, dicht aneinander gelagerte Globuli. Die Anordnung der Globuli wirkt nicht ganz so dicht wie vor dem Sprüh-Vorgang.

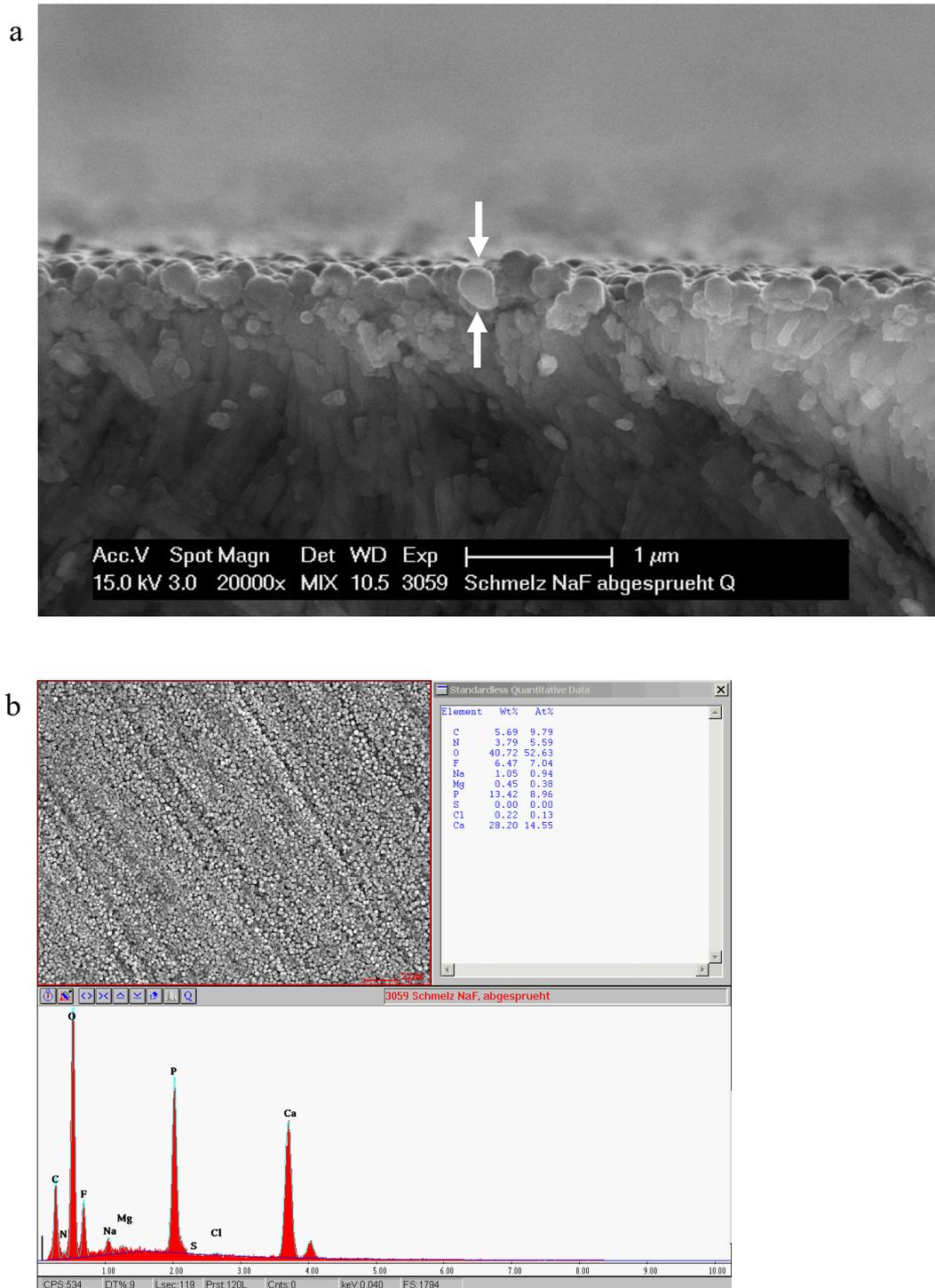


Abb. 22: Schmelz: Stabilität der Deckschicht nach Fluoridierung mit Natriumfluorid

Schmelzoberfläche nach 5-minütiger Inkubation in Natriumfluorid 10.000 ppm und anschließendem 20-sekündigem Absprühen mit der Multifunktionsspritze

a) REM-Bild des Bruchpräparates bei 20.000-facher Vergrößerung. Die weißen Pfeile markieren die einlagige Kalziumfluoridglobulischicht, die der Schmelzoberfläche aufliegt. Eine klare Abgrenzung zwischen Schmelzoberfläche und Präzipitaten ist nicht erkennbar.

b) EDX-Analyse

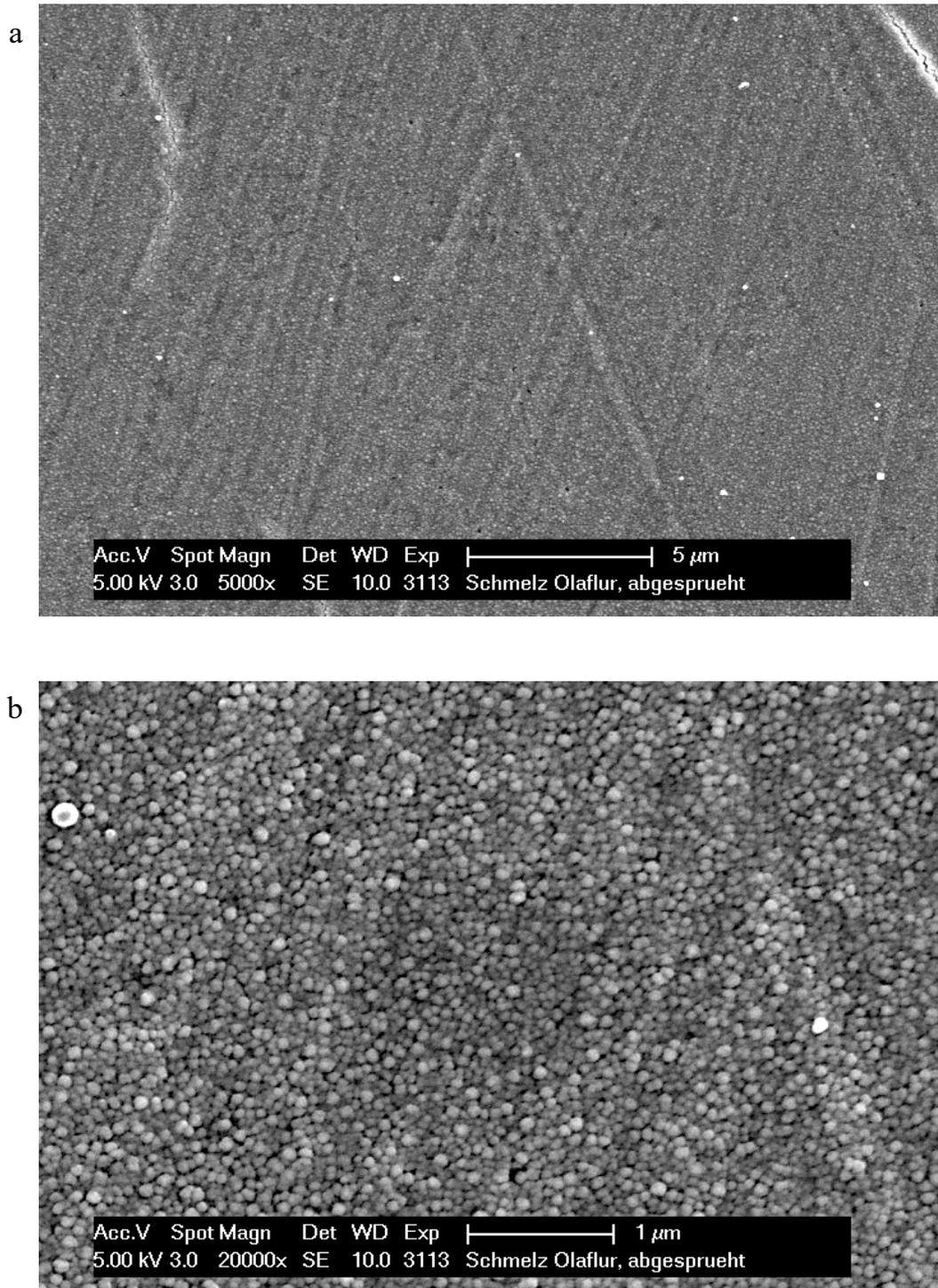


Abb. 23: Schmelz: Stabilität der Deckschicht nach Fluoridierung mit Olaflur

Schmelzoberfläche nach 5-minütiger Inkubation in Olaflur 10.000 ppm und anschließendem 20-sekündigem Absprühen mit der Multifunktionsspritze

- a) REM-Bild bei 5.000-facher Vergrößerung. Komplette Maskierung der Schmelzoberfläche mit Präzipitaten.
- b) REM-Bild bei 20.000-facher Vergrößerung. Einzelne, dicht aneinander gelagerte Globuli. Kleinere Globuli als nach Behandlung mit NaF.

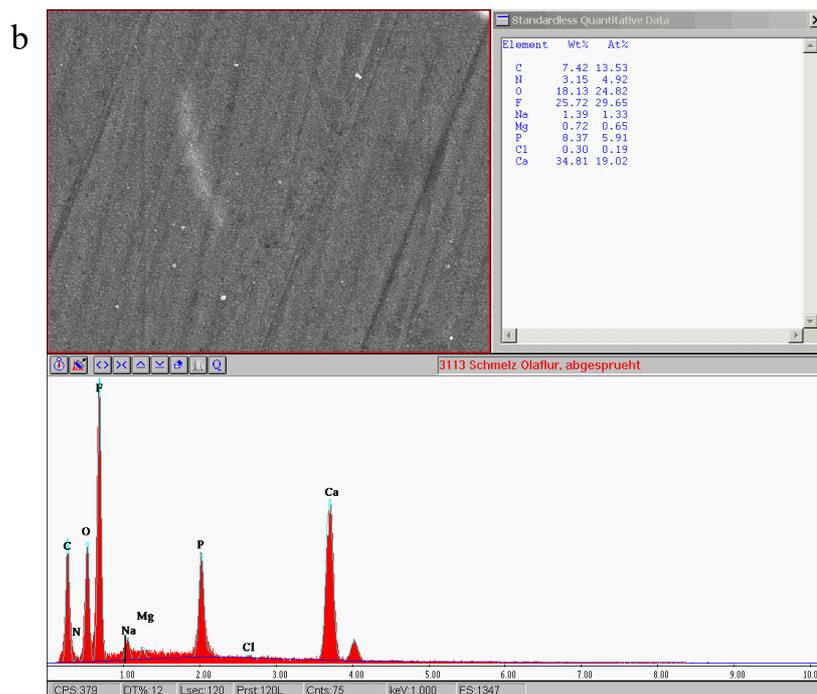
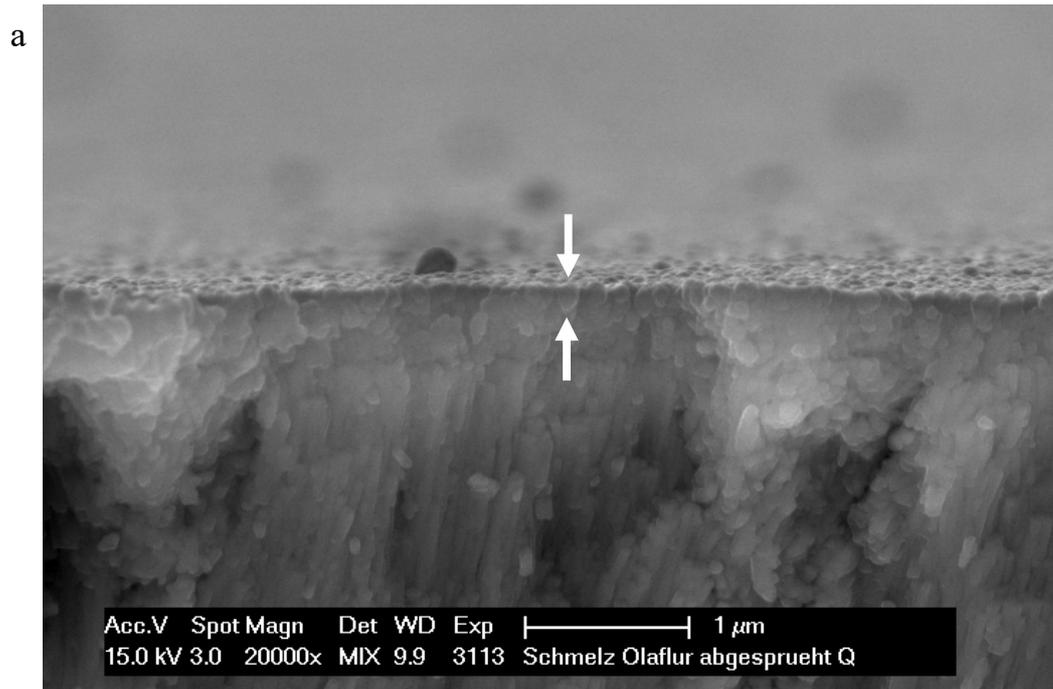


Abb. 24: Schmelz: Stabilität der Deckschicht nach Fluoridierung mit Olaflur

Schmelzoberfläche nach 5-minütiger Inkubation in Olaflur 10.000 ppm und anschließendem 20-sekündigem Absprühen mit der Multifunktionsspritze

- a) REM-Bild des Bruchpräparates bei 20.000-facher Vergrößerung. Die weißen Pfeile markieren die Kalziumfluoridglobulischicht. Die Abgrenzung zum Zahnschmelz ist optisch schwierig. Daher kann keine genaue Aussage darüber getroffen werden, ob die Globuli in einer Schicht oder mehrlagig vorhanden sind.
- b) EDX-Analyse

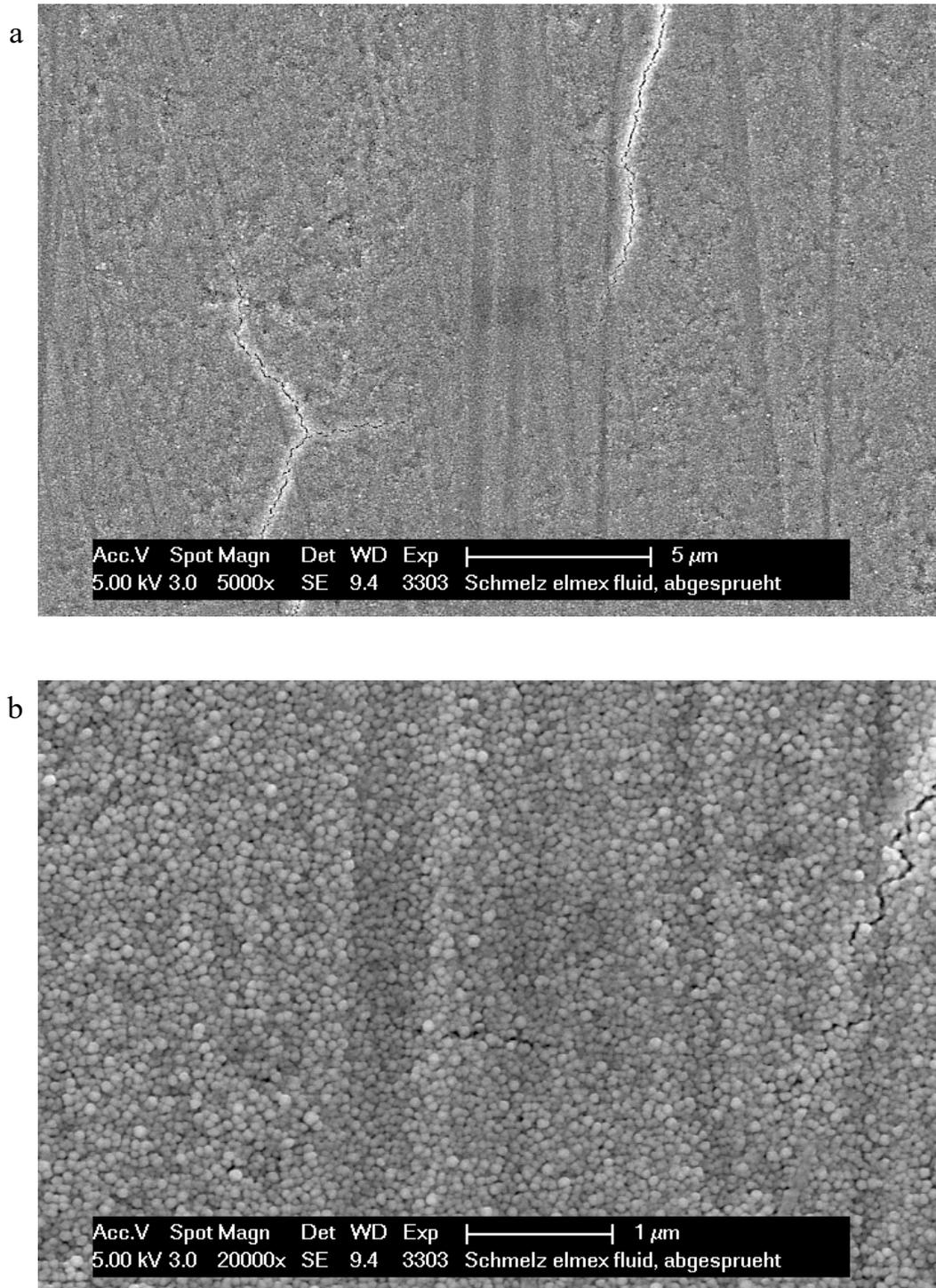


Abb. 25: Schmelz: Stabilität der Deckschicht nach Fluoridierung mit elmex® Fluid

Schmelzoberfläche nach 5-minütiger Inkubation in elmex® Fluid 10.000 ppm und anschließendem 20-sekündigem Absprühen mit der Multifunktionsspritze

- a) REM-Bild bei 5.000-facher Vergrößerung. Komplette Maskierung der Schmelzoberfläche mit Präzipitaten.
 b) REM-Bild bei 20.000-facher Vergrößerung. Einzelne, dicht aneinander gelagerte Globuli. Kleinere Globuli als nach Behandlung mit NaF.

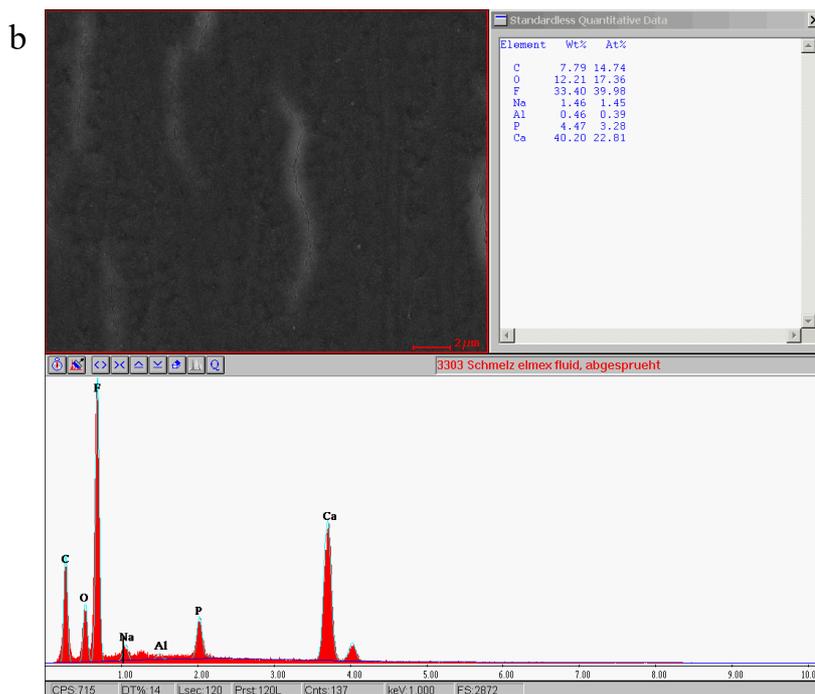
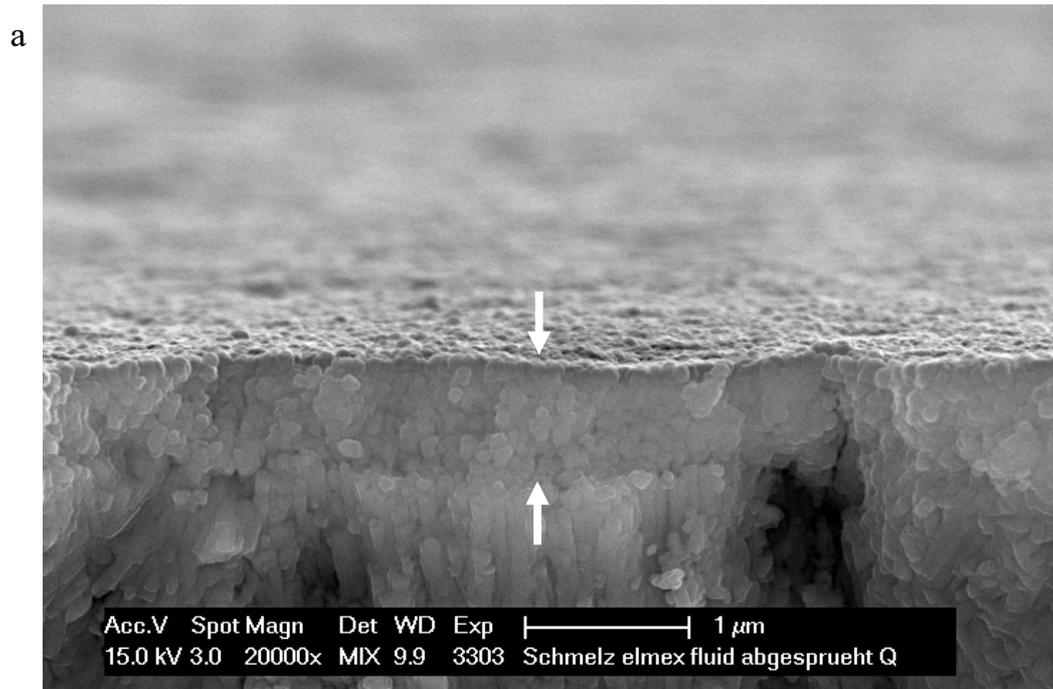


Abb. 26: Schmelz: Stabilität der Deckschicht nach Fluoridierung mit elmex® Fluid

Schmelzoberfläche nach 5-minütiger Inkubation in elmex® Fluid 10.000 ppm und anschließendem 20-sekündigem Absprühen mit der Multifunktionspritze

a) REM-Bild des Bruchpräparates bei 20.000-facher Vergrößerung. Die weißen Pfeile markieren die mehrlagige Kalziumfluoridglobulischicht, die der Schmelzoberfläche aufliegt. Eine klare Abgrenzung zwischen Schmelzoberfläche und Präzipitaten ist nicht erkennbar.

b) EDX-Analyse

4.3.2 Dentin

Auch bei allen Dentin-Proben ist nach dem Absprühen eine gleichmäßige Oberflächenbedeckung mit Globuli erkennbar. Bei Natriumfluorid sind diese bereits bei 5.000-facher Vergrößerung deutlich sichtbar (Abb. 27a). Im Vergleich zur vorangegangenen Versuchsreihe ist die Verteilung der Präzipitate nach dem Absprühen etwas aufgelockert. Die Tubuli scheinen überwiegend verschlossen zu sein (Abb. 27b). Bei Olaflur und elmex® Fluid sind erst bei 20.000-facher Vergrößerung einzelne globuläre Präzipitate zu erkennen (Abb. 29 und 31). Es sind teilweise offene, teilweise geschlossene Dentintubuli zu sehen, andere sind im Lumen mit Globuli ausgekleidet (Abb. 31b).

Für Natriumfluorid ergab die EDX-Analyse einen Fluoridgehalt von 6,22%, sodass dieser sich gegenüber der nicht-abgesprühten Probe etwa halbiert hat (Abb. 28b). Für Olaflur und elmex® Fluid wurden fast identische Werte im Vergleich zu den fluoridierten, nicht-abgesprühten Prüfkörpern ermittelt. Olaflur hat einen prozentualen Fluoridanteil von 19,01% (Abb. 30b) und bei elmex® Fluid ist der Wert mit 26,12% sogar etwas höher als der Vergleichswert der nicht-abgesprühten Proben (Abb. 32b).

Bei den Bruchpräparaten sind die die Oberfläche bedeckenden Globuli nicht eindeutig gegenüber der Zahnhartsubstanz abzugrenzen, dennoch lassen sich einzelne Globuli visualisieren. Das Bruchpräparat der Natriumfluorid-Probe zeigt eine Lage Globuli, die sich teilweise deutlich zur Dentinoberfläche abgrenzen lässt (Abb. 28a). Auf dem REM-Bild der Olaflur-Probe ist keine klare Grenzfläche visualisierbar. Einzelne Globuli sind kaum deutlich zu erkennen. Es stellt sich eher eine amorphe Masse mit vereinzelt kugelförmig anmutenden Strukturen dar (Abb. 30a). Auf der Bruchpräparatssaufnahme von elmex® Fluid ist keine Abgrenzung zwischen Zahnoberfläche und aufgelagerten Präzipitaten möglich (Abb. 32a).

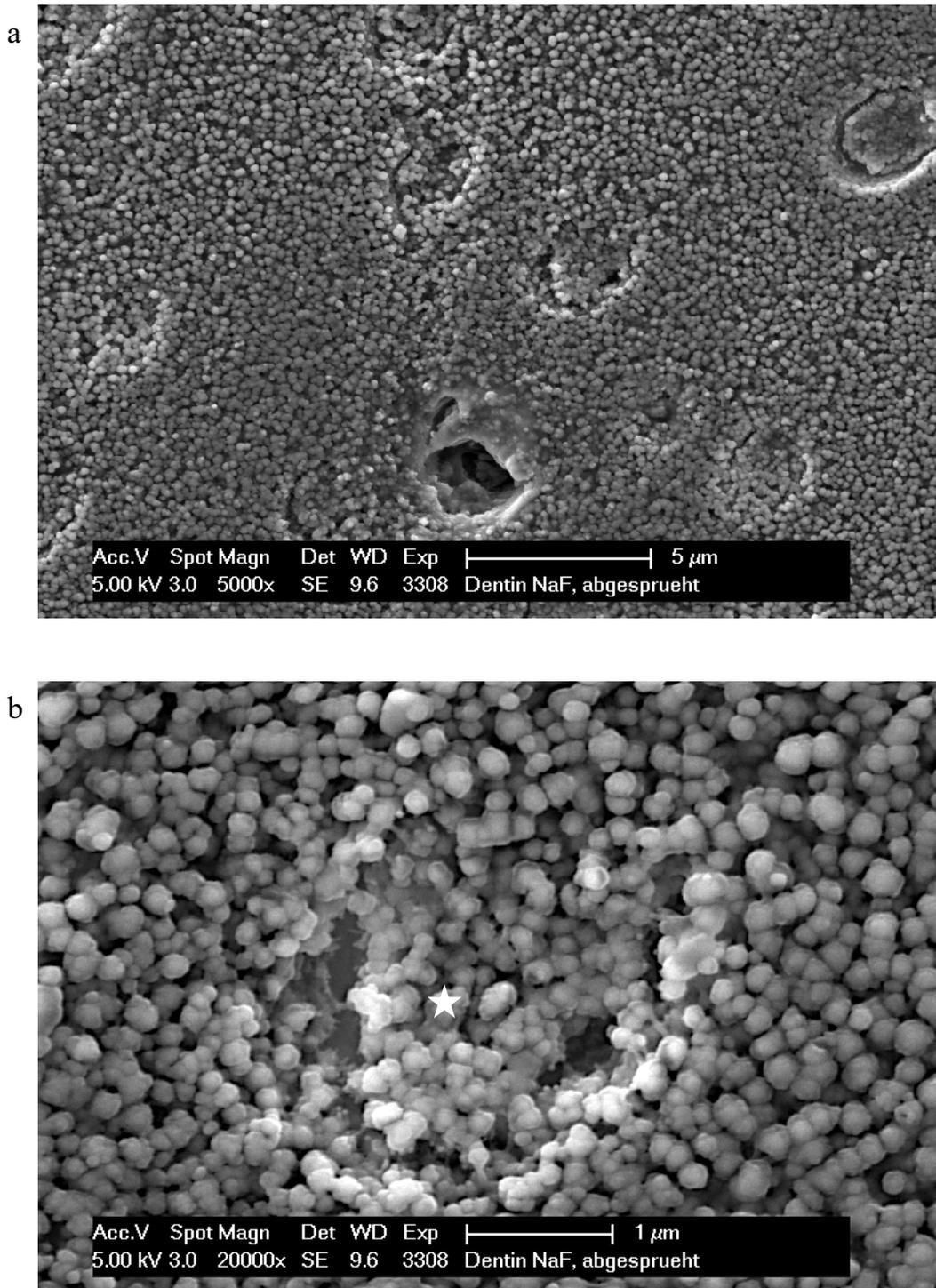


Abb. 27: Dentin: Stabilität der Deckschicht nach Fluoridierung mit Natriumfluorid

Dentinoberfläche nach 5-minütiger Inkubation in Natriumfluorid 10.000 ppm und anschließendem 20-sekündigem Absprühen mit der Multifunktionsspritze

a) REM-Bild bei 5.000-facher Vergrößerung. Komplette Maskierung der Dentinoberfläche. Die Verteilung der Präzipitate ist nach dem Absprühen etwas aufgelockert.

b) REM-Bild bei 20.000-facher Vergrößerung. Der weiße Stern markiert einen partikulär verschlossenen Dentintubulus.

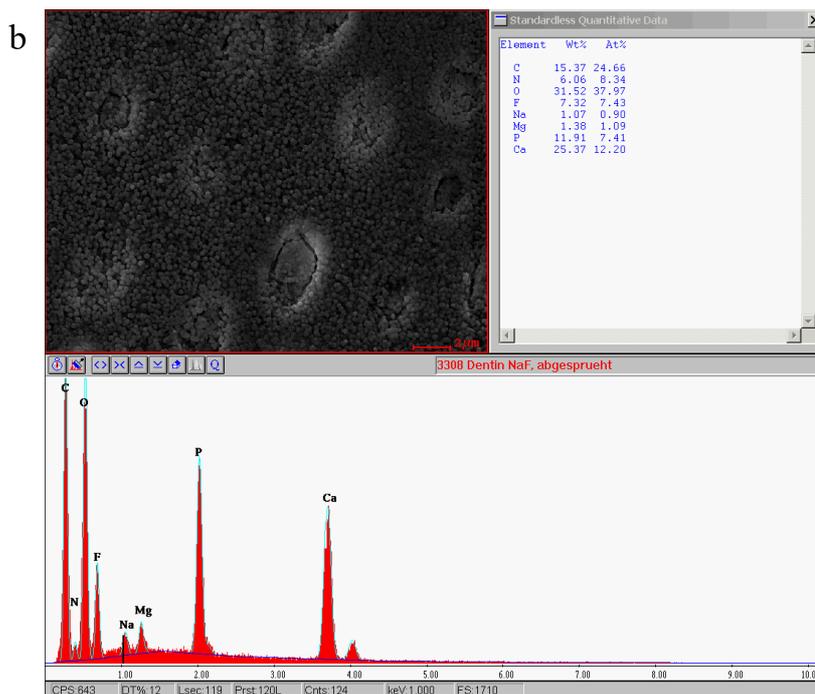
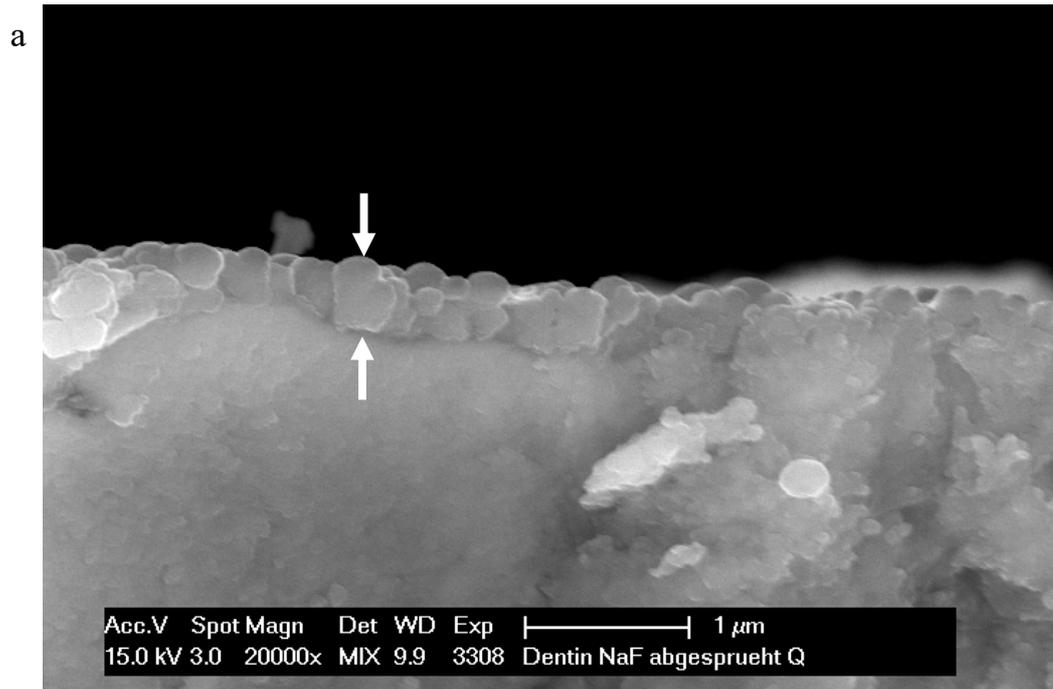


Abb. 28: Dentin: Stabilität der Deckschicht nach Fluoridierung mit Natriumfluorid

Dentinoberfläche nach 5-minütiger Inkubation in Natriumfluorid 10.000 ppm und anschließendem 20-sekündigem Absprühen mit der Multifunktionspritze

a) REM-Bild des Bruchpräparates bei 20.000-facher Vergrößerung. Die weißen Pfeile markieren die einlagige Kalziumfluoridglobulischicht, die der Dentinoberfläche aufliegt. Eine Abgrenzung zwischen Dentinoberfläche und Präzipitaten ist erkennbar.

b) EDX-Analyse

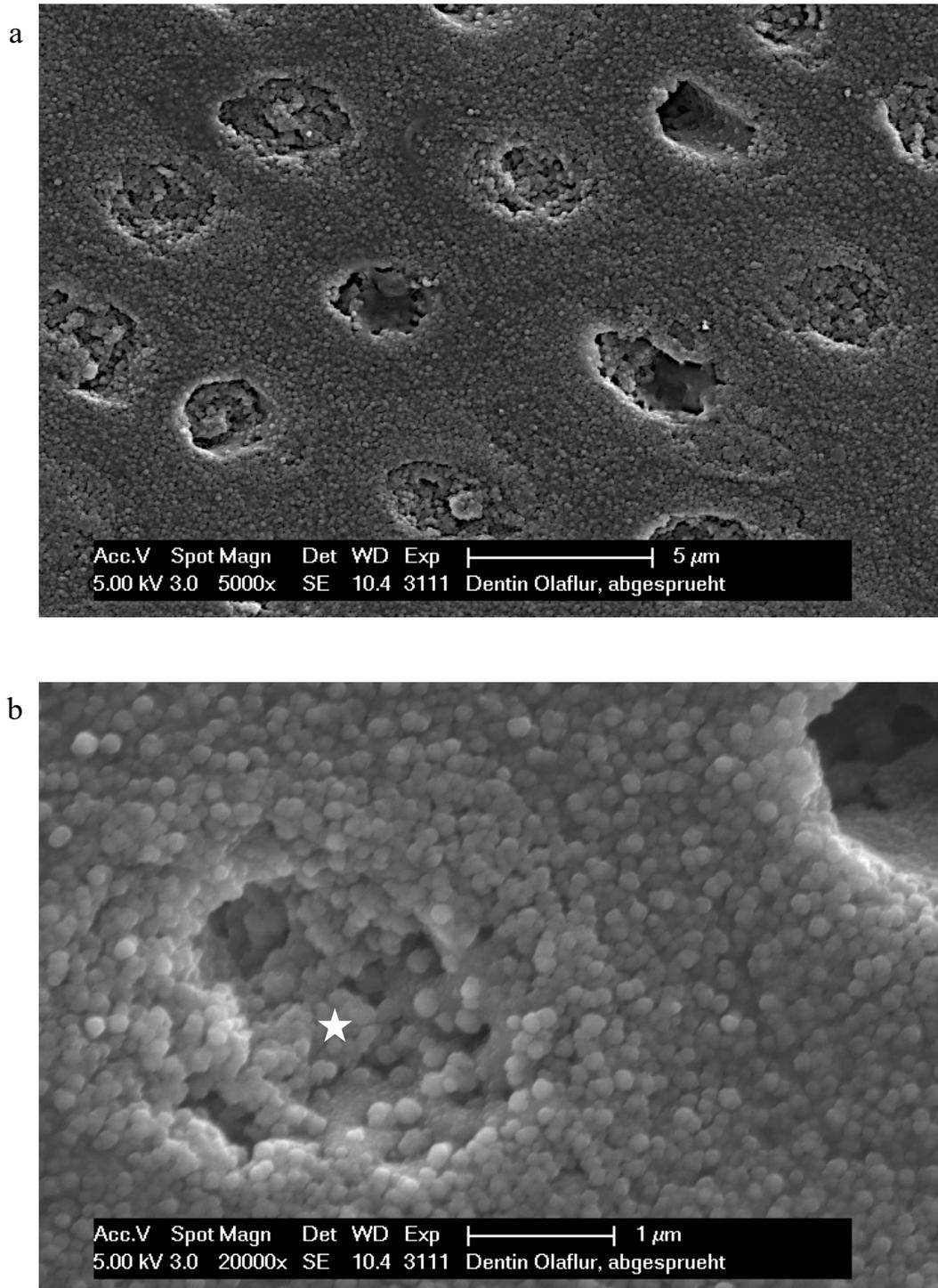


Abb. 29: Dentin: Stabilität der Deckschicht nach Fluoridierung mit Olaflur

Dentinoberfläche nach 5-minütiger Inkubation in Olaflur 10.000 ppm und anschließendem 20-sekündigem Absprühen mit der Multifunktionsspritze

- a) REM-Bild bei 5.000-facher Vergrößerung. Komplette Maskierung der Dentinoberfläche. Die Dentintubuli sind teilweise offen und mit Präzipitaten ausgekleidet, teilweise sind sie partikulär verschlossen.
- b) REM-Bild bei 20.000-facher Vergrößerung. Einzelne globuläre Präzipitate sind erkennbar. Der weiße Stern markiert einen partikulär gefüllten Dentintubulus.

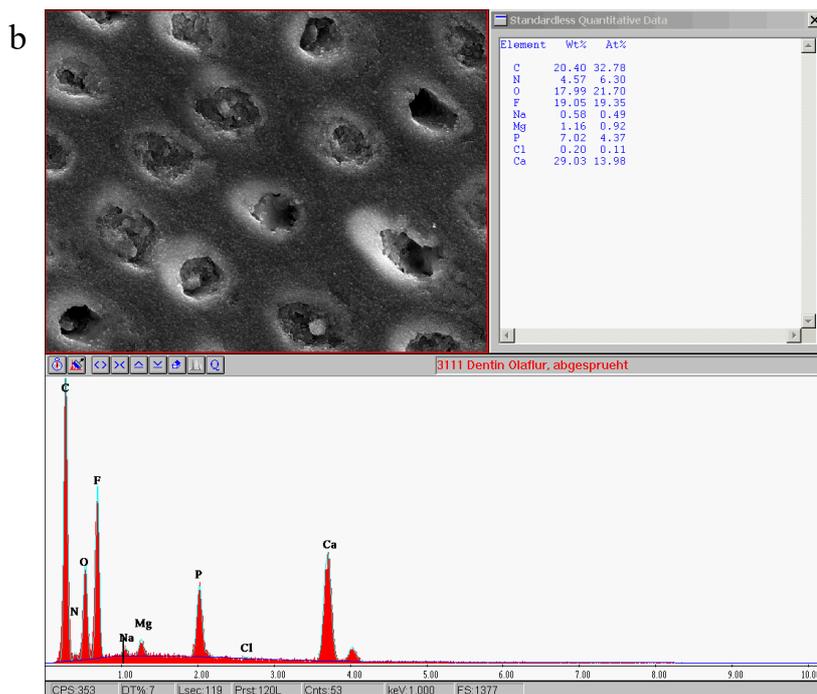
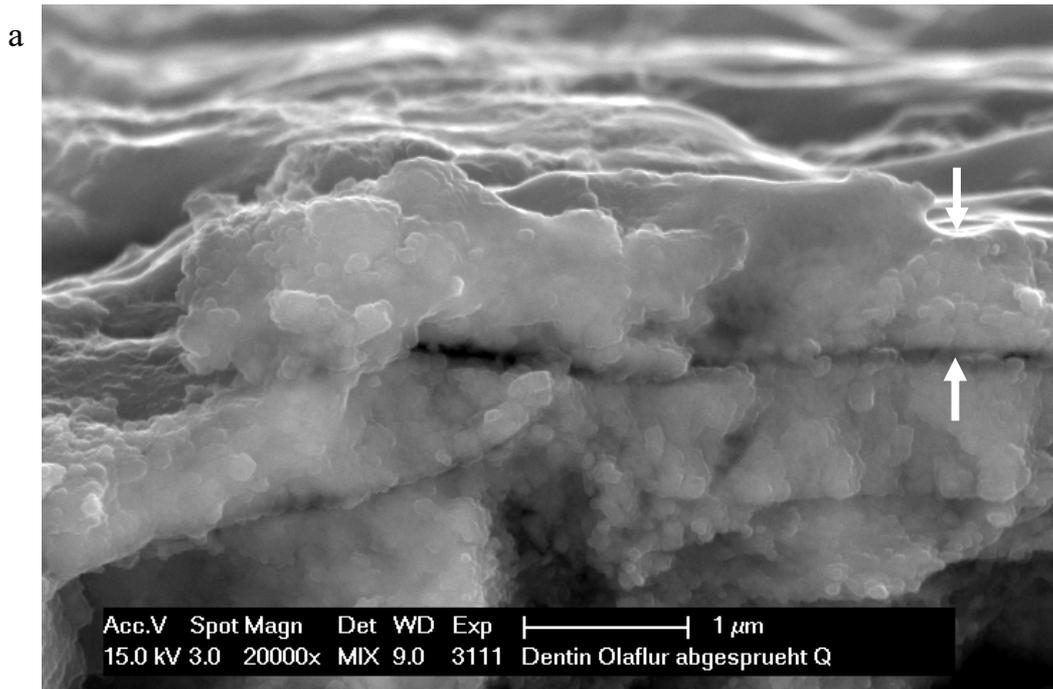


Abb. 30: Dentin: Stabilität der Deckschicht nach Fluoridierung mit Olaflur

Dentinoberfläche nach 5-minütiger Inkubation in Olaflur 10.000 ppm und anschließendem 20-sekündigem Absprühen mit der Multifunktionsspritze

- a) REM-Bild des Bruchpräparates bei 20.000-facher Vergrößerung. Die weißen Pfeile markieren die Oberflächenbedeckung. Einzelne Globuli sind kaum zu erkennen. Es stellt sich eine amorphe Masse mit vereinzelt kugelförmig anmutenden Strukturen dar, die sich nicht eindeutig von der Dentinoberfläche abgrenzen lässt.
- b) EDX-Analyse

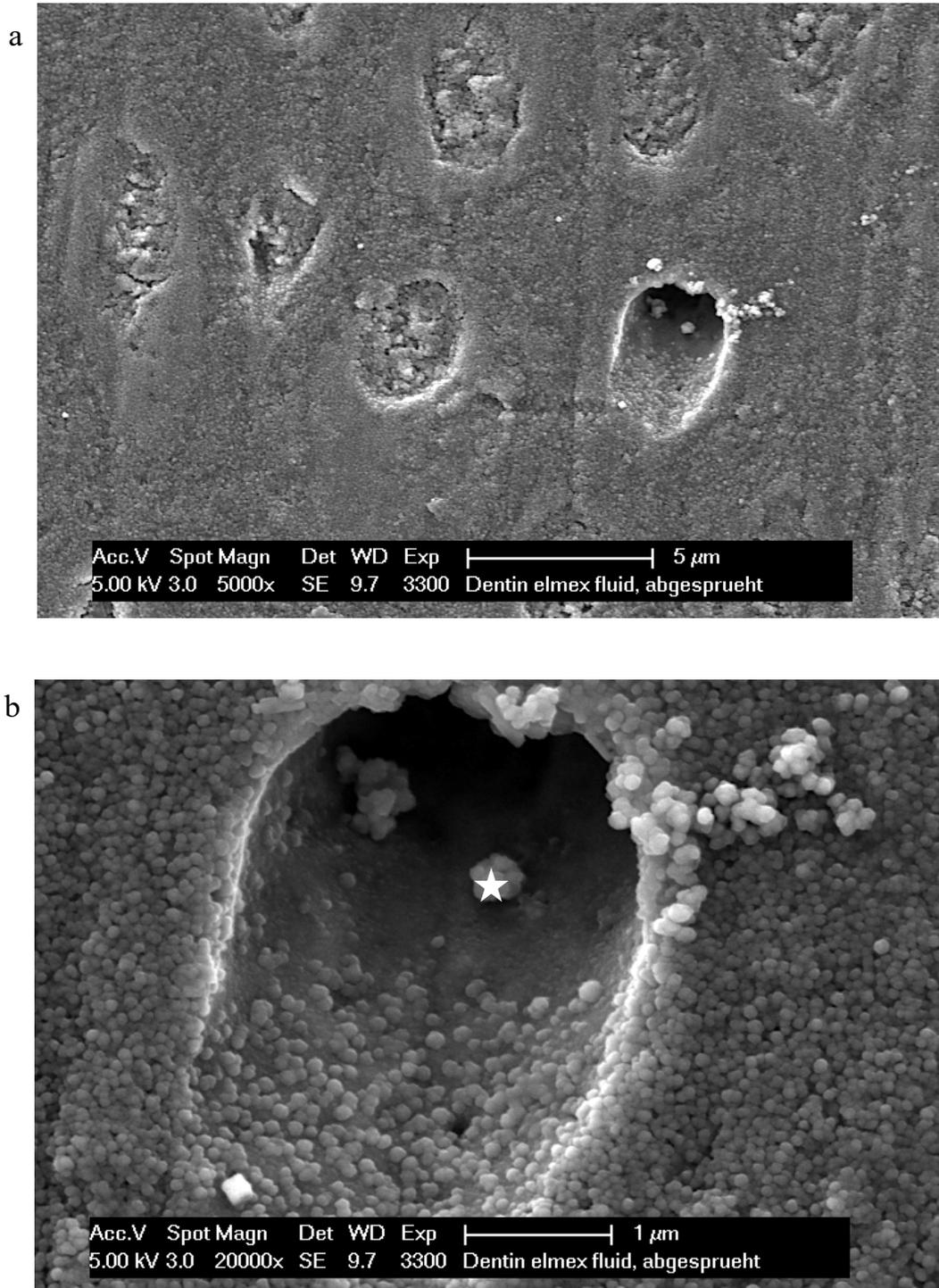


Abb. 31: Dentin: Stabilität der Deckschicht nach Fluoridierung mit elmex® Fluid

Dentinoberfläche nach 5-minütiger Inkubation in elmex® Fluid 10.000 ppm und anschließendem 20-sekündigem Absprühen mit der Multifunktionsspritze

a) REM-Bild bei 5.000-facher Vergrößerung. Komplette Maskierung der Dentinoberfläche. Die Dentintubuli scheinen überwiegend oberflächlich mit Präzipitaten verschlossen zu sein.

b) REM-Bild bei 20.000-facher Vergrößerung. Einzelne globuläre Präzipitate sind erkennbar. Der weiße Stern markiert Kalziumfluoridglobuli im Lumen eines Dentintubulus.

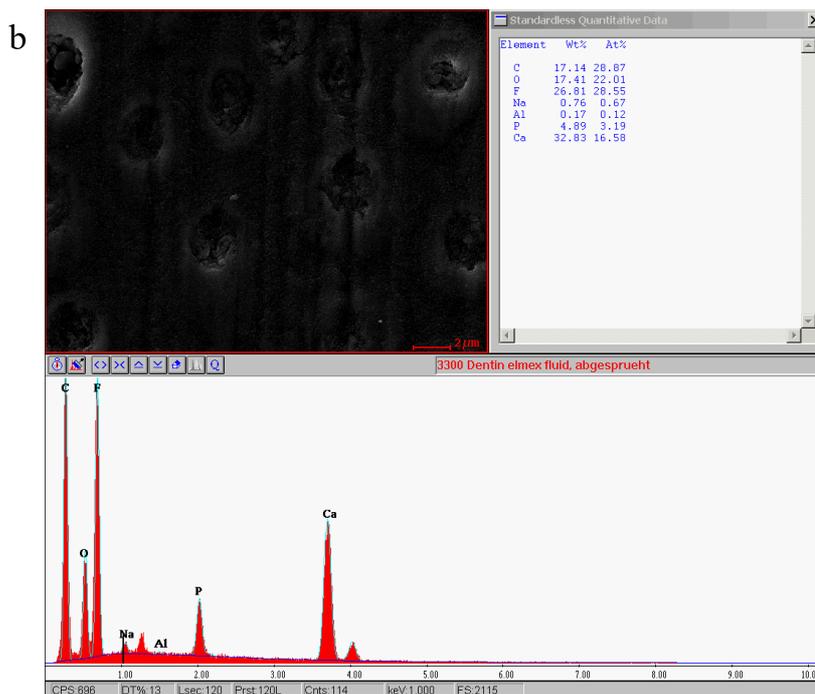
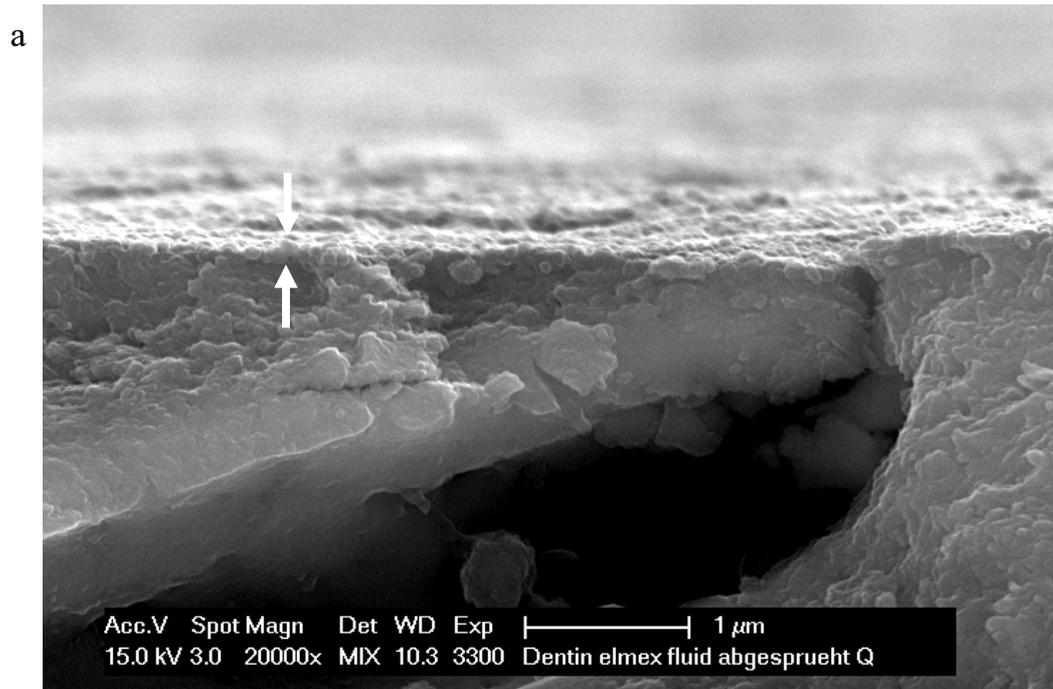


Abb. 32: Dentin: Stabilität der Deckschicht nach Fluoridierung mit elmex® Fluid

Dentinoberfläche nach 5-minütiger Inkubation in elmex® Fluid 10.000 ppm und anschließendem 20-sekündigem Absprühen mit der Multifunktionsspritze

a) REM-Bild des Bruchpräparates bei 20.000-facher Vergrößerung. Die weißen Pfeile markieren die Kalziumfluoridglobulischicht, die der Dentinoberfläche aufliegt. Eine klare Abgrenzung zwischen Dentinoberfläche und Präzipitaten ist nicht erkennbar.

b) EDX-Analyse

4.4 Applikation von Hydroxylapatit

Nachdem das Generieren von reproduzierbaren Fluoriddeckschichten auf Zahnschmelz und Dentin getestet wurde, wurden die Prüfkörper anschließend mit der wässrigen Hydroxylapatit-Suspension behandelt. Die Proben wurden 5 min in der Hydroxylapatit-Suspension inkubiert und anschließend 60 min in sterilem Wasser gelagert bevor sie dann nach einer Trocknungszeit von mindestens 24 h unter dem Rasterelektronenmikroskop betrachtet wurden. Die Abb. 33 und 34 zeigen repräsentative Prüfkörper bei 1.000- und 10.000-facher Vergrößerung sowie die EDX-Spektren.

4.4.1 Schmelz

Morphologisch sind deutlich kristalline Auflagerungen auf der Schmelzoberfläche erkennbar. Die Partikel und Cluster unterschiedlicher Form und Größe sind inhomogen auf der gesamten Oberfläche verteilt. Daneben werden aber auch polierte Schmelzareale exponiert, die keine Präzipitate aufweisen (Abb 33a). Bei 10.000-facher Vergrößerung ist die kristalline Struktur der Hydroxylapatit-Partikel und die Tendenz der Cluster-Bildung zu erkennen (Abb. 33b).

Der Fluoridgehalt der Schmelz-Proben beträgt im Mittel 0,31% (Abb. 33c).

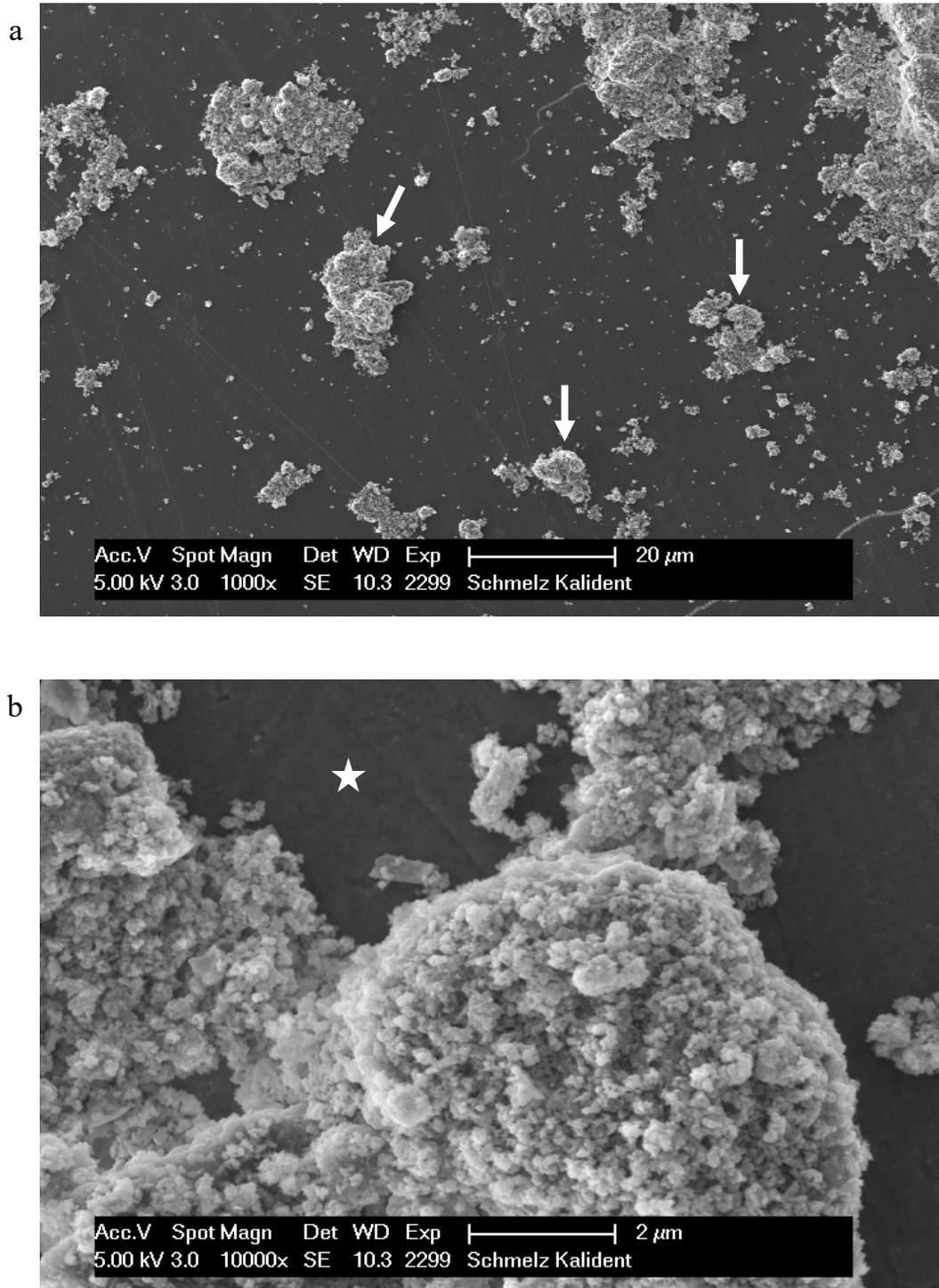


Abb. 33: Schmelz nach Applikation von Hydroxylapatit

Schmelzoberfläche nach 5-minütiger Inkubation in 5% Hydroxylapatit

a) REM-Bild bei 1.000-facher Vergrößerung. Inhomogene Bedeckung der Schmelzoberfläche mit Hydroxylapatit-Partikeln unterschiedlicher Form und Größe. Die weißen Pfeile markieren akkumulierte Hydroxylapatit-Partikel.

b) REM-Bild bei 10.000-facher Vergrößerung. Das Bild zeigt die kristalline Struktur der Hydroxylapatit-Partikel und die Tendenz der Cluster-Bildung. Der weiße Stern markiert die polierte Schmelzoberfläche ohne Präzipitate.

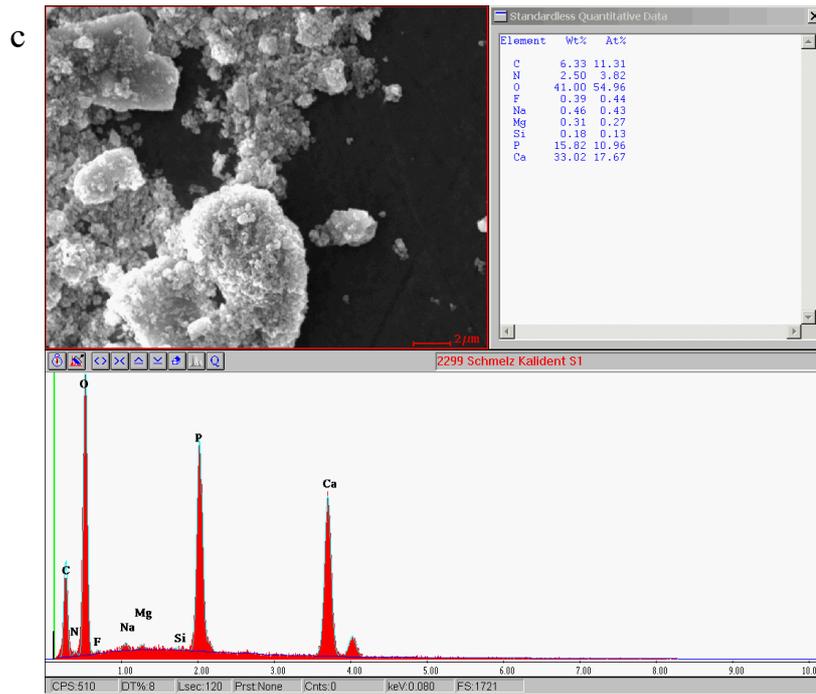


Abb. 34: Schmelz nach Applikation von Hydroxylapatit

Schmelzoberfläche nach 5-minütiger Inkubation in 5% Hydroxylapatit

c) EDX-Analyse

4.4.2 Dentin

Auch auf der Dentinoberfläche sind deutlich kristalline Auflagerungen zu sehen. Die Partikel und Cluster unterschiedlicher Form und Größe sind inhomogen auf der gesamten Oberfläche verteilt. Daneben werden auch beim Dentin polierte Areale exponiert, die keine Präzipitate aufweisen (Abb 34a). Die Dentintubuli scheinen überwiegend partikulär verschlossen zu sein. Bei 10.000-facher Vergrößerung ist die kristalline Struktur der Hydroxylapatit-Partikel und die Tendenz der Cluster-Bildung zu erkennen (Abb. 34b).

Der Fluoridgehalt der Dentin-Proben beträgt im Mittel 0,53% (Abb. 34c).

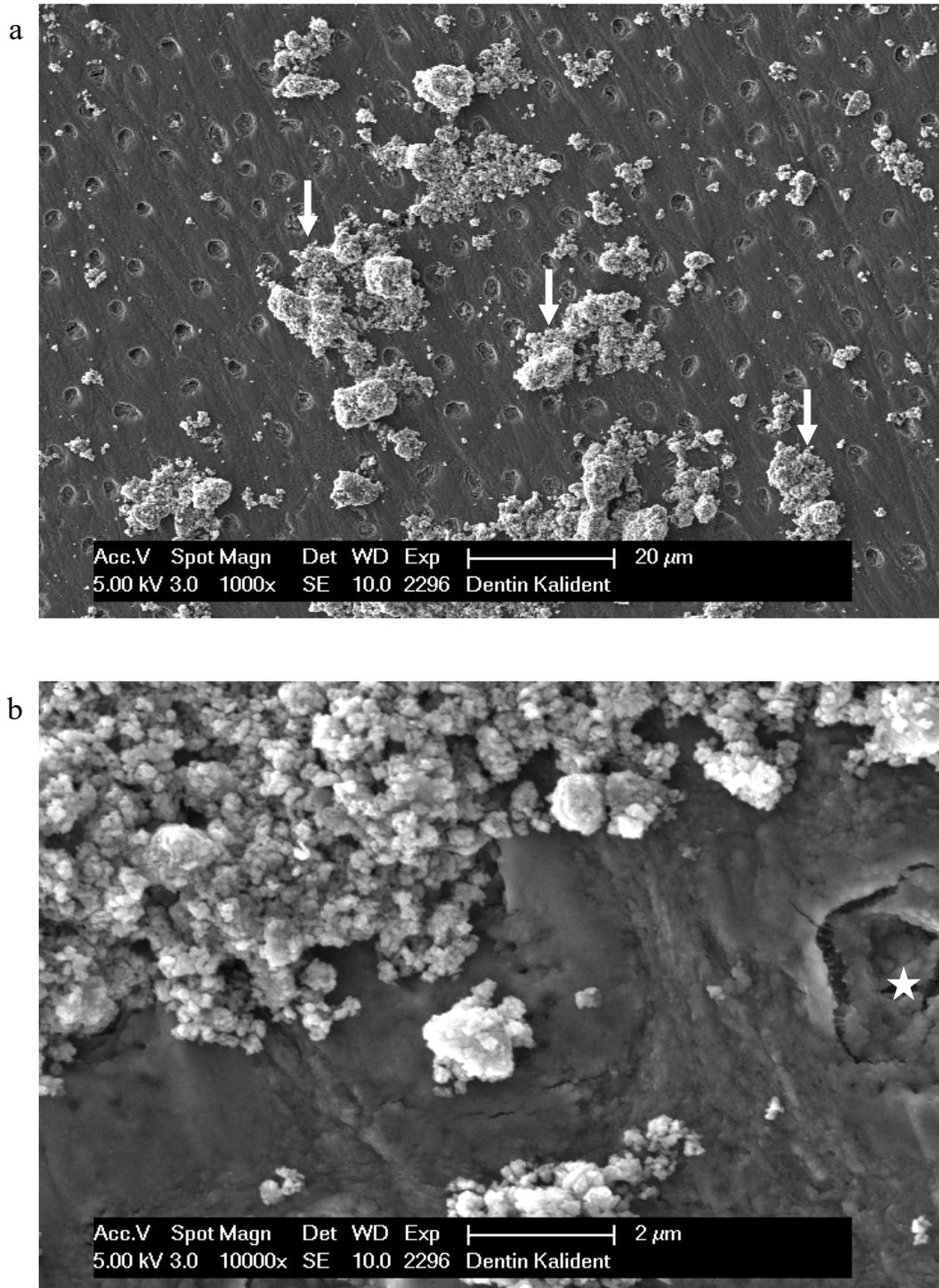


Abb. 35: Dentin nach Applikation von Hydroxylapatit

Dentinoberfläche nach 5-minütiger Inkubation in 5% Hydroxylapatit

- a) REM-Bild bei 1.000-facher Vergrößerung. Inhomogene Bedeckung der Dentinoberfläche mit Hydroxylapatit-Partikeln unterschiedlicher Form und Größe. Die weißen Pfeile markieren akkumulierte Hydroxylapatit-Partikel.
- b) REM-Bild bei 10.000-facher Vergrößerung. Das Bild zeigt die kristalline Struktur der Hydroxylapatit-Partikel und die Tendenz der Cluster-Bildung. Der weiße Stern markiert einen partikulär gefüllten Dentintubulus.

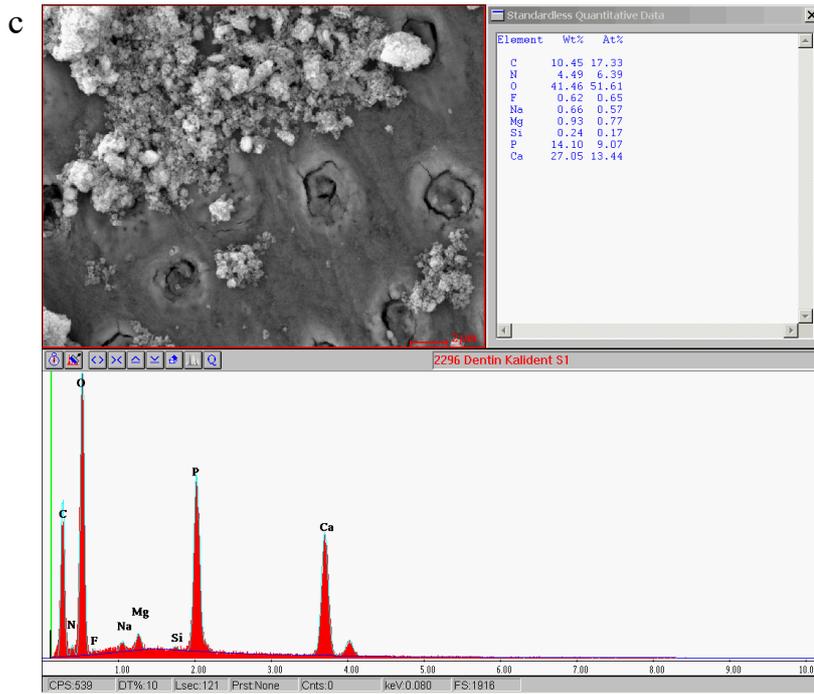


Abb. 36: Dentin nach Applikation von Hydroxylapatit
 Dentinoberfläche nach 5-minütiger Inkubation in 5% Hydroxylapatit
 c) EDX-Analyse

4.5 Stabilität und Persistenz nach Applikation von Hydroxylapatit

Analog zum vorangegangenen Versuch, wurde auch die Stabilität und Persistenz der Oberflächenbedeckungen nach Inkubation in der 5%igen Hydroxylapatit-Suspension getestet. Für dieses Experiment wurden neue Schmelz- und Dentin-Prüfkörper 5 min in der Hydroxylapatit-Suspension inkubiert und anschließend mit der Multifunktionsspritze unter maximalem Druck und maximaler Wasserzufuhr 20 s lang abgesprüht. Die Abb. 35 und 36 zeigen repräsentative Prüfkörper bei 1.000- und 10.000-facher Vergrößerung sowie die EDX-Spektren.

4.5.1 Schmelz und Dentin

Weder auf Schmelz noch auf Dentin lässt sich nach dem Absprühen eine Oberflächenbedeckung nachweisen. Daher werden die Ergebnisse für Schmelz (Abb. 35) und Dentin (Abb. 36) zusammengefasst dargestellt. Die REM-Bilder der Schmelz-Proben zeigen die typische Morphologie von poliertem Zahnschmelz. Es sind keinerlei Präzipitate mehr zu erkennen (Abb. 35 a und b). Auf dem REM-Bild der Dentin-Probe sind bei 1.000-facher Vergrößerung sowohl offene Dentintubuli als auch partikulär gefüllte Tubuli zu sehen (Abb. 36a).

Der Fluoridanteil der Proben liegt bei einem Mittelwert von 0,51% für Schmelz und 0,60% für Dentin.

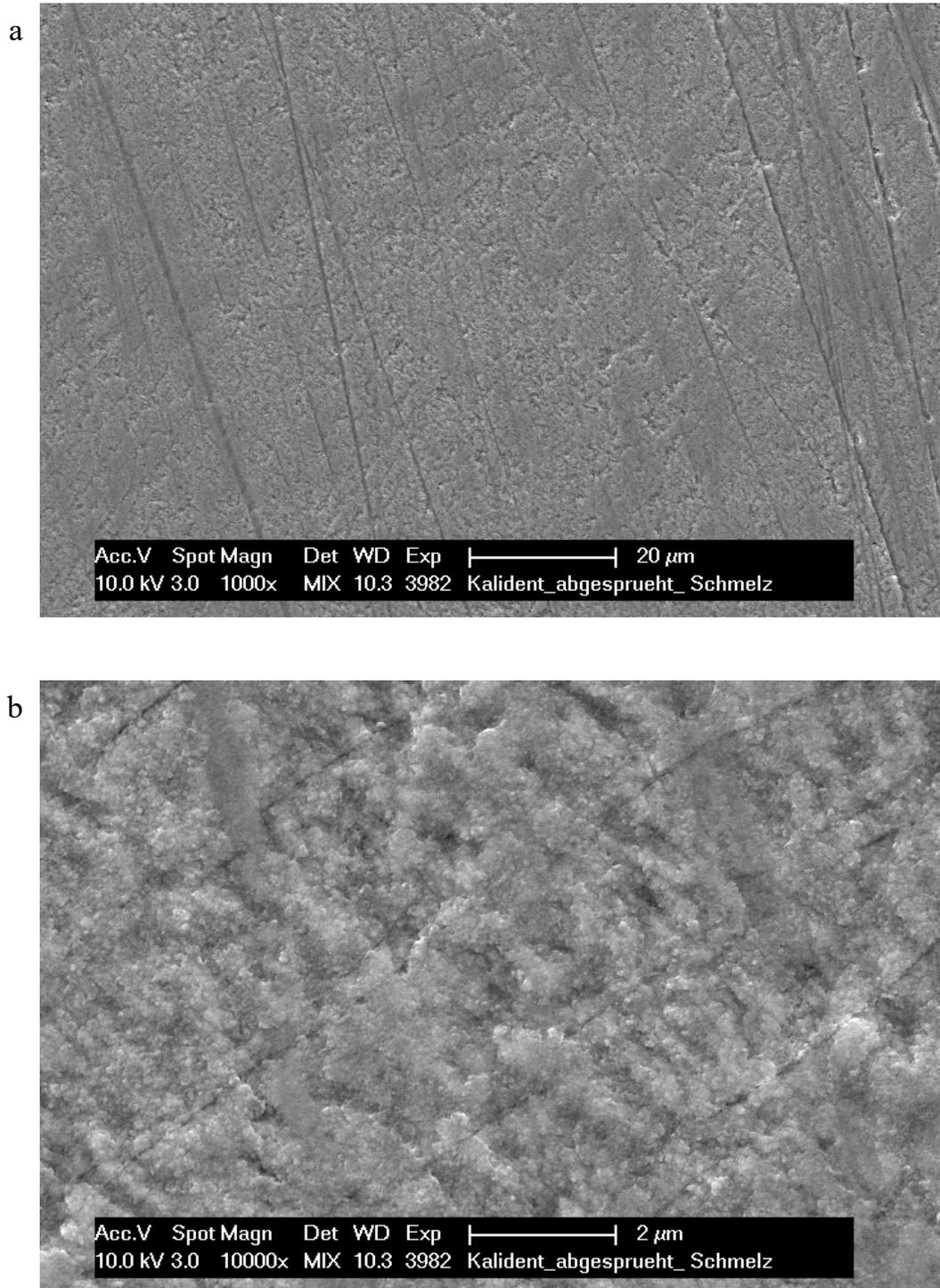


Abb. 37 Schmelz: Stabilität der Deckschicht nach Applikation von Hydroxylapatit

Schmelzoberfläche nach 5-minütiger Inkubation in 5% Hydroxylapatit und anschließendem 20-sekündigem Absprühen mit der Multifunktionsspritze

- a) REM-Bild bei 1.000-facher Vergrößerung. Polierte Schmelzoberfläche ohne Präzipitate.
- b) REM-Bild bei 10.000-facher Vergrößerung. Schmelzkristallite ohne Präzipitate.

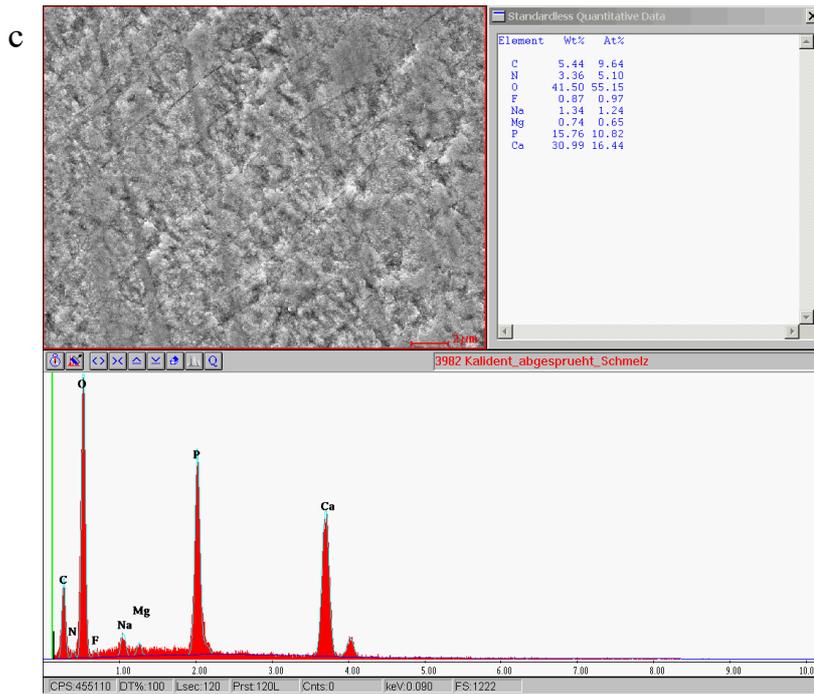


Abb. 38 Schmelz: Stabilität der Deckschicht nach Applikation von Hydroxylapatit

Schmelzoberfläche nach 5-minütiger Inkubation in 5% Hydroxylapatit und anschließendem 20-sekündigem Ab-sprühen mit der Multifunktionsspritze

c) EDX-Analyse

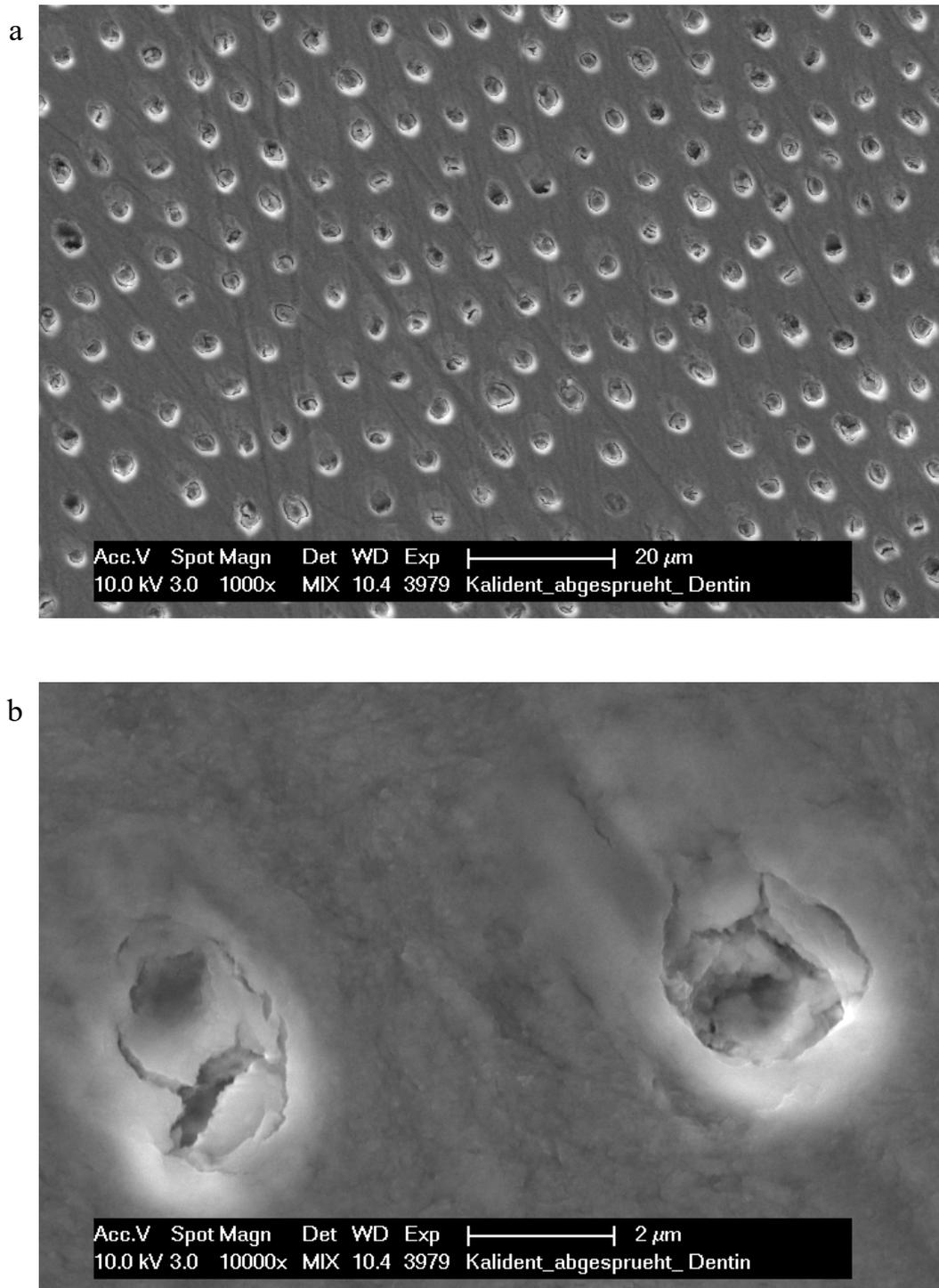


Abb. 39 Dentin: Stabilität der Deckschicht nach Applikation von Hydroxylapatit

Dentinoberfläche nach 5-minütiger Inkubation in 5% Hydroxylapatit und anschließendem 20-sekündigem Absprühen mit der Multifunktionsspritze

a) REM-Bild bei 1.000-facher Vergrößerung. Polierte Dentinoberfläche ohne Präzipitate.

b) REM-Bild bei 10.000-facher Vergrößerung. Polierte Dentinoberfläche ohne Präzipitate mit partikulär gefüllten Dentintubuli.

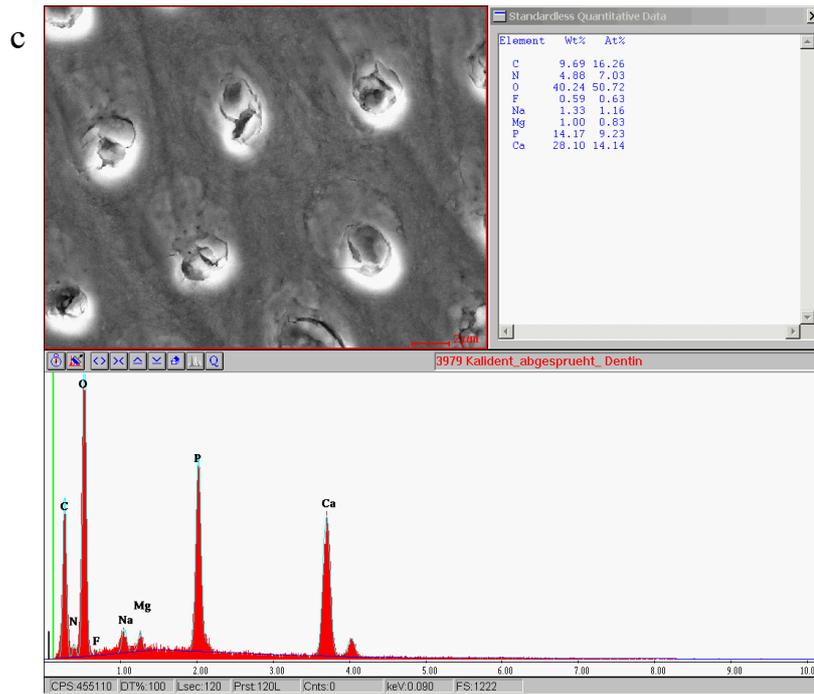


Abb. 40 Dentin: Stabilität der Deckschicht nach Applikation von Hydroxylapatit

Dentinoberfläche nach 5-minütiger Inkubation in 5% Hydroxylapatit und anschließendem 20-sekündigem Absprühen mit der Multifunktionsspritze

c) EDX-Analyse

4.6 Applikation von Hydroxylapatit und verschiedenen Fluoridpräparaten als Gemisch

Um im nächsten Schritt die Wirkung von Hydroxylapatit auf die Bildung von Fluoriddeckschichten zu testen, wurden die Prüfkörper mit den Mischungen behandelt, die sowohl Fluorid mit einer Konzentration von 10.000 ppm als auch 5% Hydroxylapatit enthalten. Die folgenden REM-Aufnahmen werden bei 1.000-facher und 10.000-facher Vergrößerung abgebildet, da die kleineren Vergrößerungen eine bessere Übersicht auf die Oberfläche der Probe zulassen. Die Abb. 37-48 zeigen repräsentative Prüfkörper, die EDX-Spektren und die REM-Aufnahmen der Bruchpräparate.

4.6.1 Schmelz

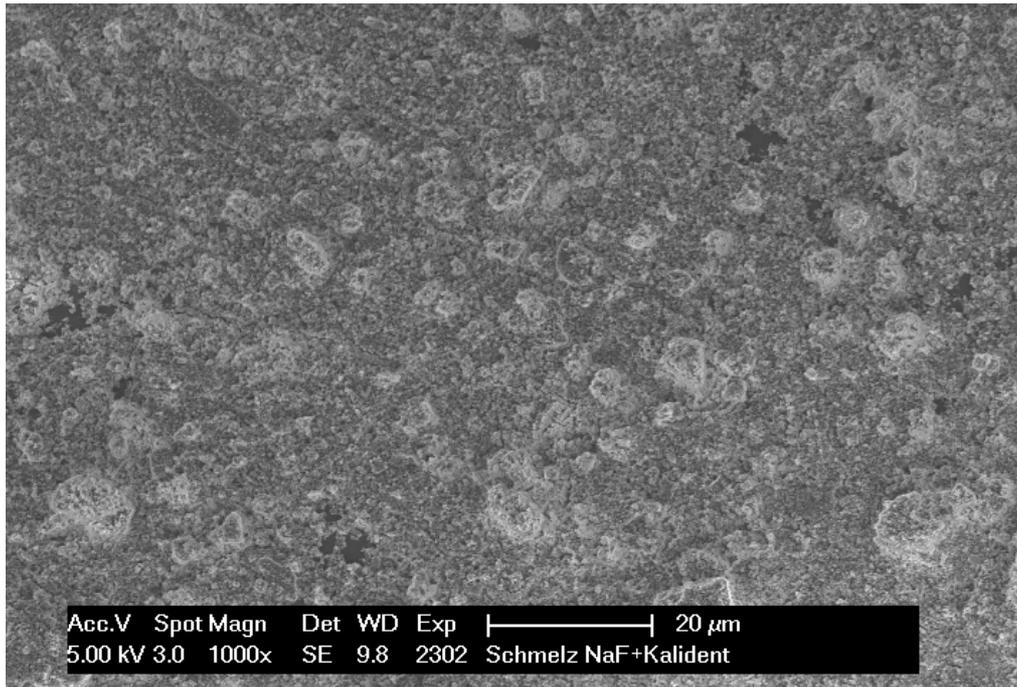
Beim simultanen Aufbringen von Fluorid und Hydroxylapatit auf die Schmelzoberfläche kommt es bei Natriumfluorid zu einer sehr homogen wirkenden, dichten Bedeckung der Probe mit einzelnen größeren Agglomeraten, die bei 1.000-facher Vergrößerung etwas heller sind als der Untergrund (Abb. 37a). Bei 10.000-facher Vergrößerung stellt sich das Natriumfluorid-Hydroxylapatit-Gemisch als Kombination aus kristallinen Partikeln gleicher Morphologie wie bei reinem Hydroxylapatit und globulären Strukturen dar (Abb. 37b). Für Olaflur (Abb. 39a) und elmex[®] Fluid (Abb. 41a) zeigt sich ein völlig anderes Bild. Bei 1.000-facher Vergrößerung sind große Agglomerate zu sehen, die in ihrer Form und Struktur weder den Hydroxylapatit-Partikeln noch den Fluoridglobuli gleichen. Die elmex[®] Fluid-Agglomerate sind etwas kleiner, aber dennoch morphologisch der Olaflur-Hydroxylapatit-Probe sehr ähnlich. Bei 10.000-facher Vergrößerung ähneln die Bilder der Olaflur- (Abb. 39b) und elmex[®] Fluid-Probe (Abb. 41b) wieder dem der Natriumfluorid-Probe. Die Oberflächenbedeckungen weisen morphologische Ähnlichkeiten auf und zeigen sowohl kristalline als auch kugelförmige Strukturen.

Der durchschnittliche Fluoridgehalt, der mit Natriumfluorid und Hydroxylapatit behandelten Schmelz-Proben beträgt 11,06% (Abb. 38b) und liegt damit höher als der 7,49%ige Fluoridanteil der rein fluoridierten Prüfkörper. Trotz der großen Differenzen in Hinblick auf die Morphologie weisen die beiden Aminfluoride im Vergleich zu Natriumfluorid sehr ähnliche Werte bei der EDX-Analyse auf. Der prozentuale Fluoridgehalt beträgt bei der Olaflur-Hydroxylapatit-Mischung 10,07% (Abb. 40b) gegenüber 27,66% bei reinem Olaflur und bei der Kombination

aus elmex® Fluid und Hydroxylapatit 13,24% (Abb. 42b) gegenüber 32,18% bei reinem elmex® Fluid.

Das Bruchpräparat der Natriumfluorid-Hydroxylapatit-Probe zeigt eine deutliche Abgrenzung zwischen Schmelzoberfläche und Auflagerungen (Abb. 38a). Dem Schmelz ist eine Schicht mit einer Dicke von mehr als 1 µm aufgelagert, die eindeutig Globuli beinhaltet. Die REM-Aufnahme der Olaflur-Hydroxylapatit-Probe zeigt Auflagerungen in einer fast 40 µm dicken Schicht, die deutlich vom Zahnschmelz abgrenzbar dem Prüfkörper aufliegt (Abb. 40a). Auf der REM-Aufnahme des Bruchpräparates von elmex® Fluid sind nur noch einzelne, kleinere Agglomerate erkennbar, die sich eindeutig vom Zahnschmelz unterscheiden lassen und diesem locker aufliegen (Abb. 42a).

a



b

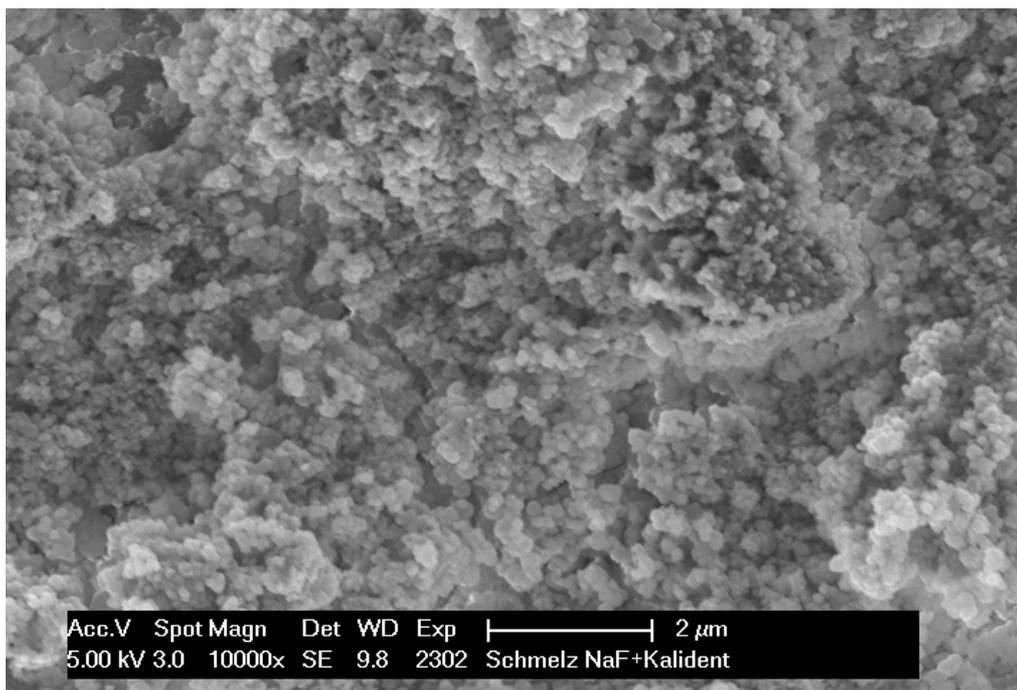


Abb. 41: Schmelz nach Applikation des Gemisches aus Natriumfluorid und Hydroxylapatit

Schmelzoberfläche nach 5-minütiger Inkubation im Gemisch aus Natriumfluorid + Hydroxylapatit

a) REM-Bild bei 1.000-facher Vergrößerung. Homogene Bedeckung der Schmelzoberfläche mit einzelnen größeren Agglomeraten, die etwas heller sind als der Untergrund.

b) REM-Bild bei 10.000-facher Vergrößerung. Kombination aus kristallinen Partikeln gleicher Morphologie wie bei reinem Hydroxylapatit und globulären Strukturen.

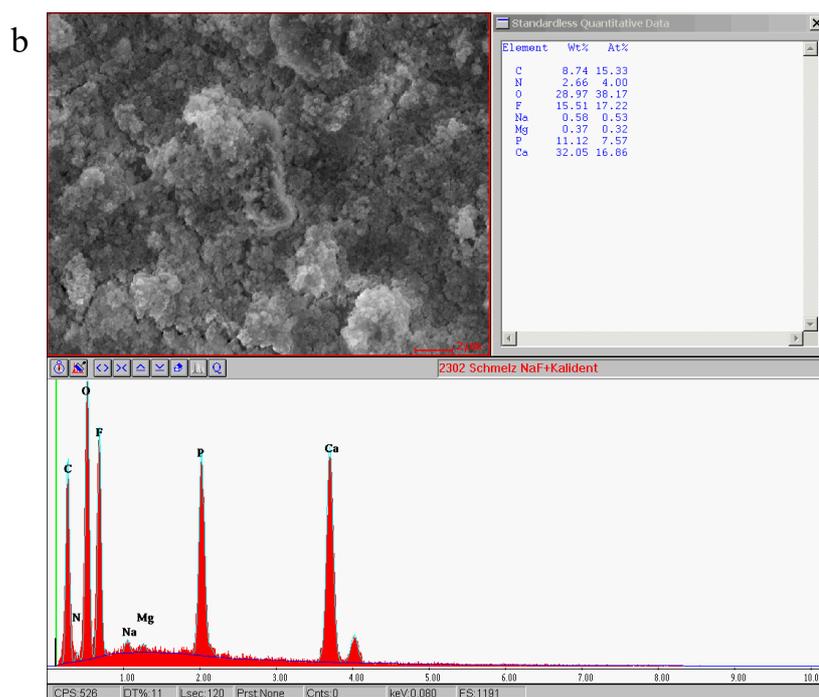
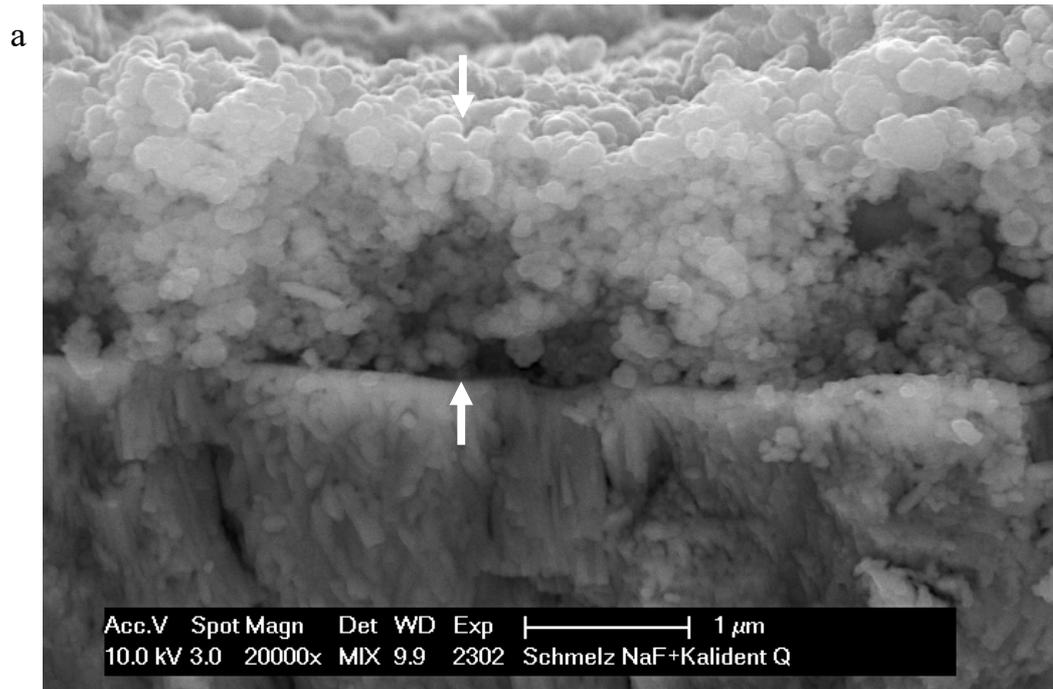


Abb. 42: Schmelz nach Applikation des Gemisches aus Natriumfluorid und Hydroxylapatit

Schmelzoberfläche nach 5-minütiger Inkubation im Gemisch aus Natriumfluorid + Hydroxylapatit

a) REM-Bild des Bruchpräparates bei 20.000-facher Vergrößerung. Die weißen Pfeile markieren eine klar abgrenzbare, dem Schmelz aufgelagerte Schicht mit einer Dicke von mehr als 1 µm, die kristalline Partikel und Globuli beinhaltet.

b) EDX-Analyse

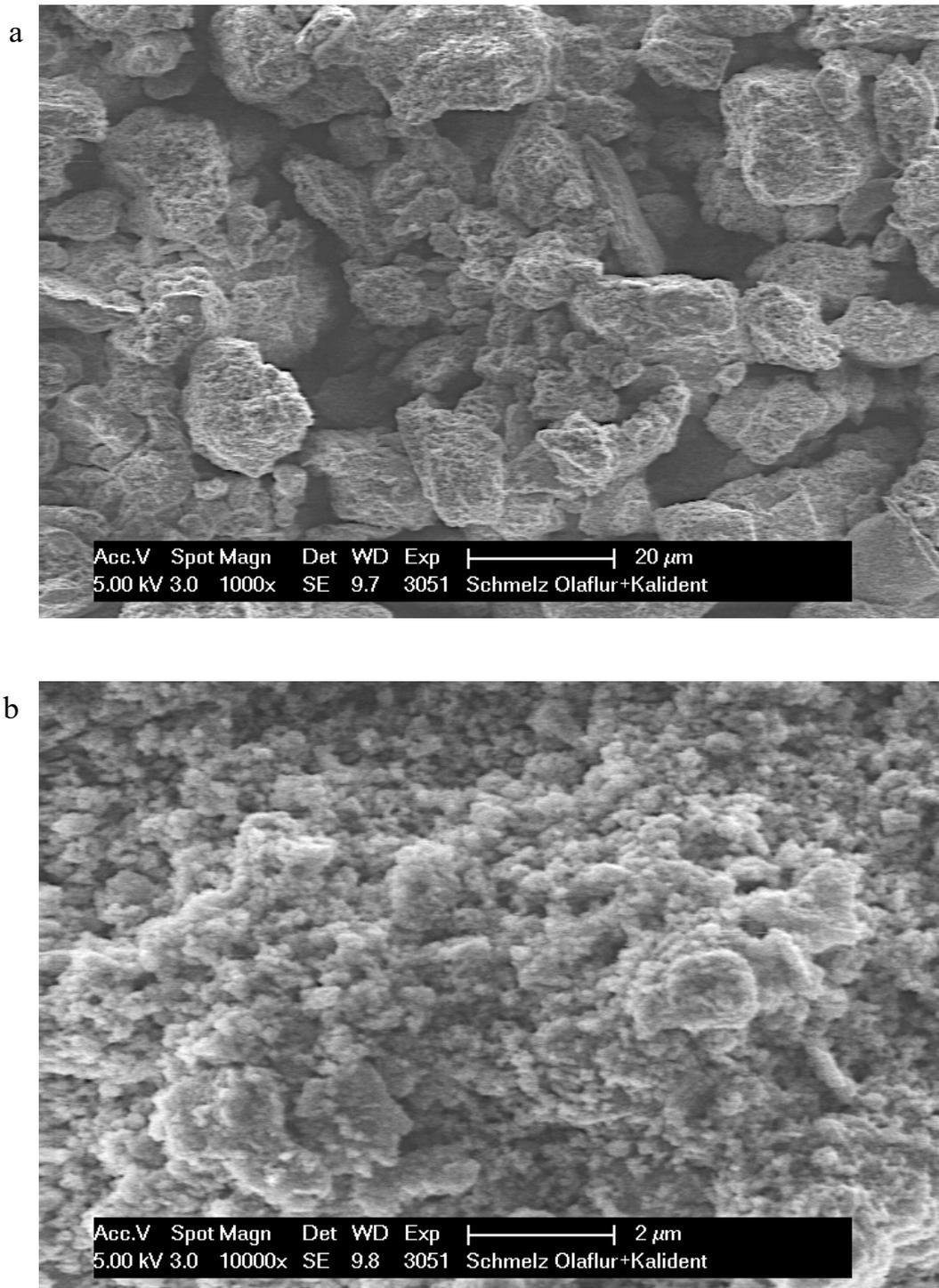


Abb. 43: Schmelz nach Applikation des Gemisches aus Olaflur und Hydroxylapatit

Schmelzoberfläche nach 5-minütiger Inkubation im Gemisch aus Olaflur + Hydroxylapatit

- a) REM-Bild bei 1.000-facher Vergrößerung. Komplette Maskierung der Schmelzoberfläche mit großen Agglomeraten, die in ihrer Form und Struktur weder den Hydroxylapatit-Partikeln noch den Fluoridglobuli gleichen.
- b) REM-Bild bei 10.000-facher Vergrößerung. Das Bild zeigt überwiegend kristalline, aber auch kugelförmige Strukturen.

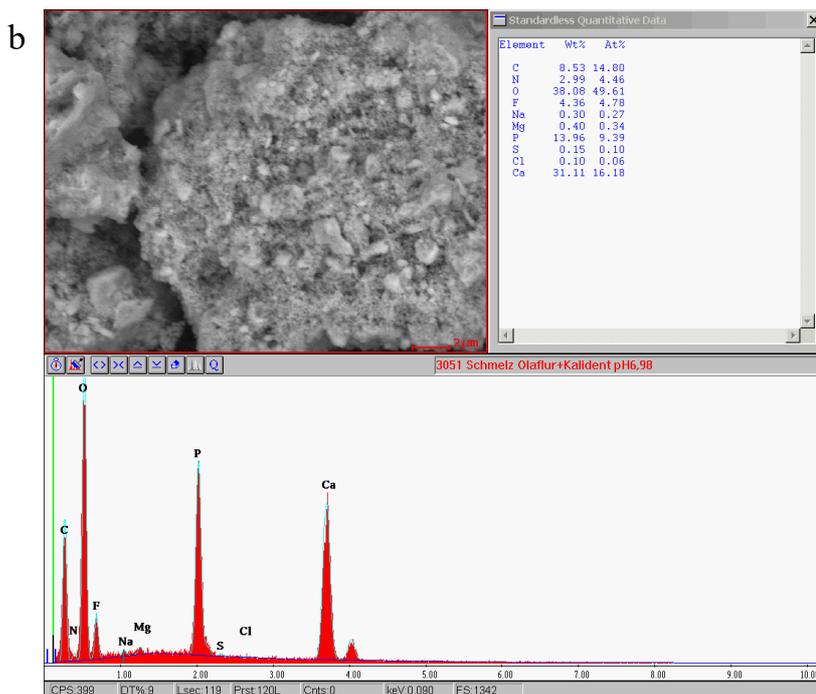
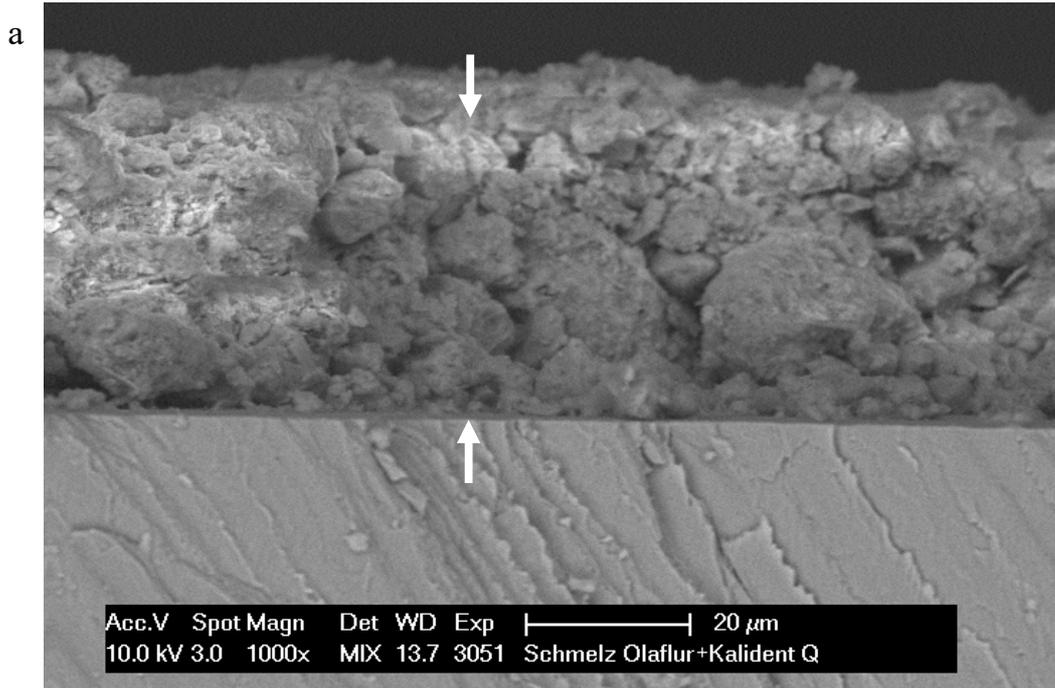


Abb. 44: Schmelz nach Applikation des Gemisches aus Olaflur und Hydroxylapatit

Schmelzoberfläche nach 5-minütiger Inkubation im Gemisch aus Olaflur + Hydroxylapatit

a) REM-Bild des Bruchpräparates bei 1.000-facher Vergrößerung. Die weißen Pfeile markieren eine etwa 40 μm dicke Schicht von Agglomeraten, die deutlich vom Zahnschmelz abgrenzbar dem Prüfkörper aufliegen.

b) EDX-Analyse

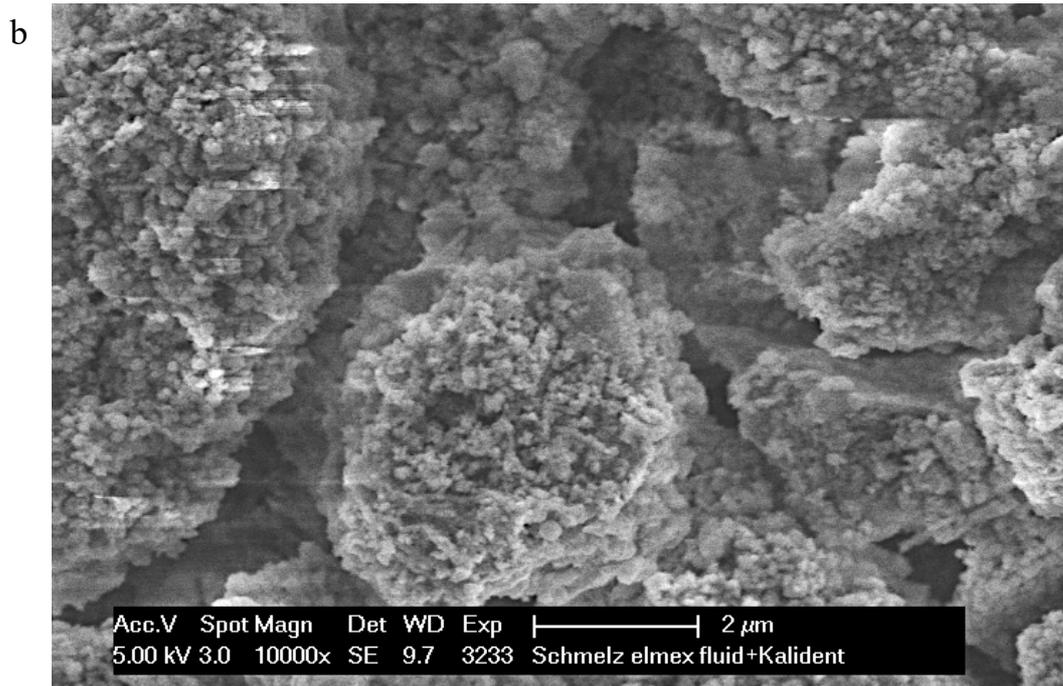
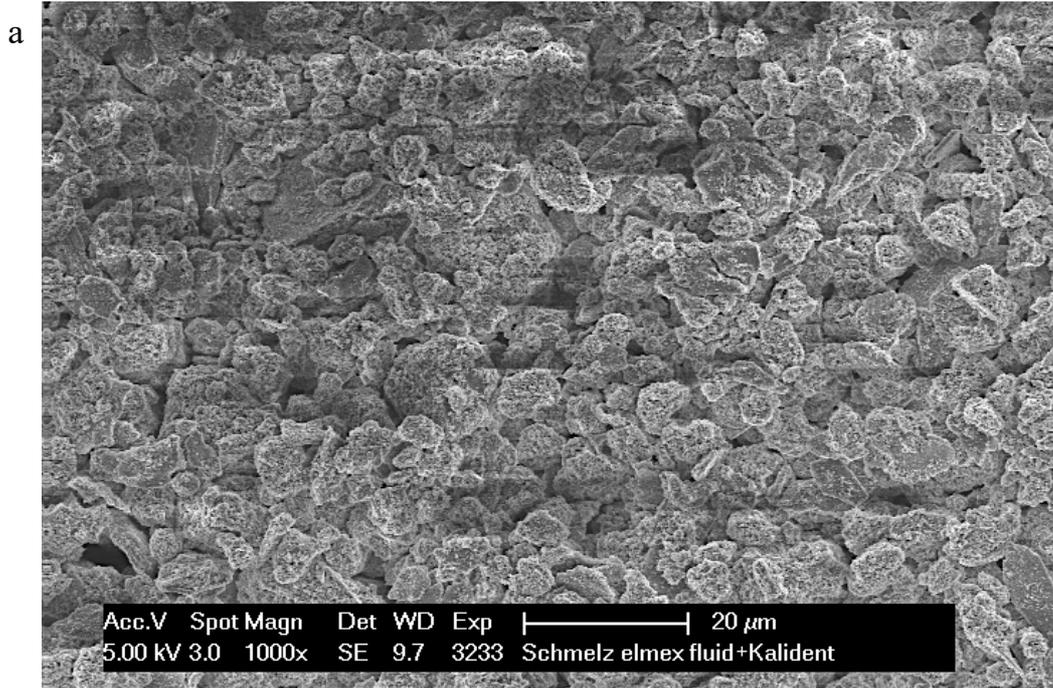


Abb. 45: Schmelz nach Applikation des Gemisches aus elmex® Fluid und Hydroxylapatit

Schmelzoberfläche nach 5-minütiger Inkubation im Gemisch aus elmex® Fluid + Hydroxylapatit

a) REM-Bild bei 1.000-facher Vergrößerung. Komplette Maskierung der Schmelzoberfläche mit großen Agglomeraten, die in ihrer Form und Struktur weder den Hydroxylapatit-Partikeln noch den Fluoridglobuli gleichen.

b) REM-Bild bei 10.000-facher Vergrößerung. Das Bild zeigt überwiegend kristalline, aber auch kugelförmige Strukturen.

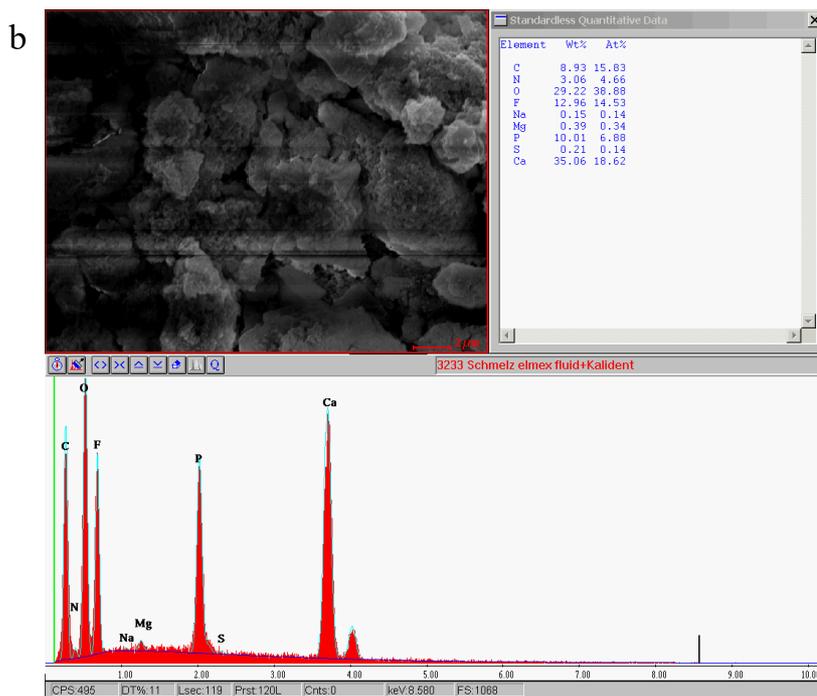
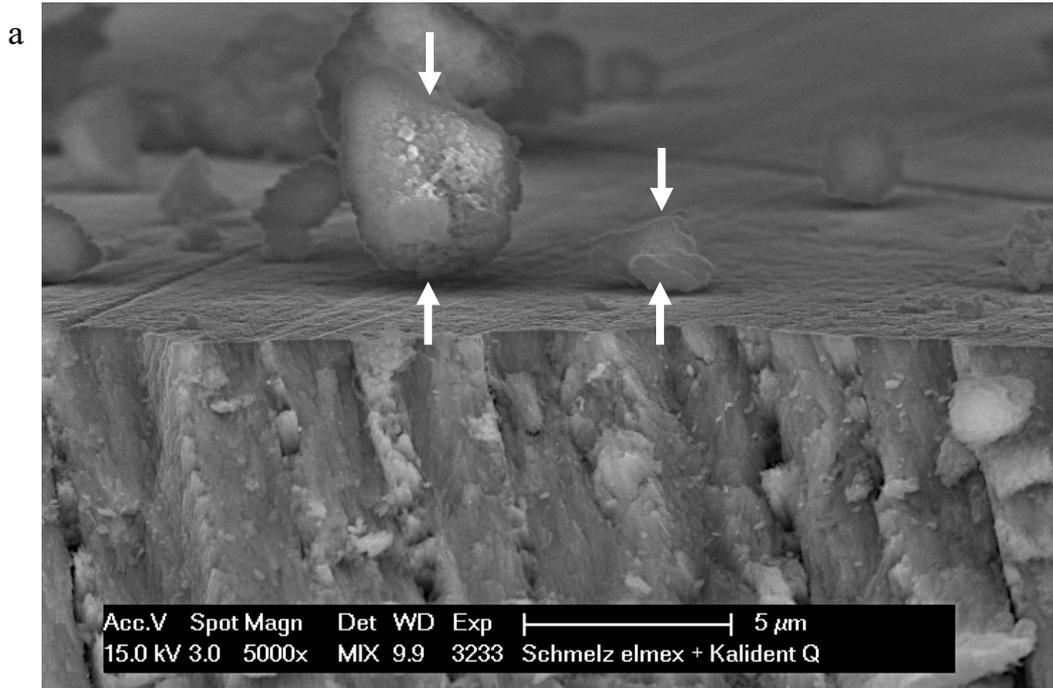


Abb. 46: Schmelz nach Applikation des Gemisches aus elmex® Fluid und Hydroxylapatit

Schmelzoberfläche nach 5-minütiger Inkubation im Gemisch aus elmex® Fluid + Hydroxylapatit

a) REM-Bild des Bruchpräparates bei 5.000-facher Vergrößerung Die weißen Pfeile markieren einzelne, kleinere Agglomerate, die sich eindeutig vom Zahnschmelz unterscheiden lassen und diesem locker aufliegen.

b) EDX-Analyse

4.6.2 Dentin

Auf der REM-Aufnahme bei 1.000-facher Vergrößerung lässt sich keine flächendeckende Beschichtung der Prüfkörperoberfläche nach simultanem Aufbringen von Natriumfluorid und Hydroxylapatit feststellen (Abb. 43a). Es finden sich kleinere und größere Agglomerate auf der Dentinoberfläche. Daneben ist aber auch freies, unbedecktes Dentin exponiert, wo sich einige geschlossene, seltener auch offene, Tubuli zeigen. Betrachtet man die Aufnahmen bei 10.000-facher Vergrößerung, so sind hier auch wieder deutlich kugelförmige Präzipitate zu sehen (Abb. 43b). Für Olaflur und elmex[®] Fluid zeigt sich ein nahezu identisches Bild verglichen mit den äquivalenten Schmelz-Prüfkörpern. Es imponieren ebenfalls große klumpenförmige Ansammlungen, die kein freies Dentin exponieren. Auch auf Dentin wirken die Agglomerate der Olaflur-Probe (Abb. 45a) etwas größer als die der elmex[®] Fluid-Probe (Abb. 47a).

Die EDX-Analyse hat für das Natriumfluorid-Hydroxylapatit-Gemisch einen Fluoridgehalt von 5,90% ergeben, der somit etwa die Hälfte des gemessenen Wertes der Schmelz-Proben beträgt (Abb. 44b). Die Gewichtsprozentage an Fluorid sind mit 18,43% für Olaflur (Abb. 46b) und 12,22% für elmex[®] Fluid (Abb. 48b) vergleichbar denen der am Schmelz ermittelten Werte.

Auf dem REM-Bild des Bruchpräparates des mit der Natriumfluorid-Hydroxylapatit-Gemischs behandelten Prüfkörpers ist keine klar abgrenzbare Oberflächenbedeckung visualisierbar (Abb. 44a). Die beiden Bruchpräparate der Olaflur- und elmex[®] Fluid-Proben zeigen deutlich der Zahnhartsubstanz aufgelagerte Schichten. Auf dem REM-Bild der Olaflur-Hydroxylapatit-Mischung ist das Eindringen der Partikel in die Dentintubuli erkennbar (Abb. 46a), wohingegen sich bei elmex[®] Fluid eine sehr kompakte, mehrere Mikrometer dicke Schicht gebildet hat (Abb. 48a).

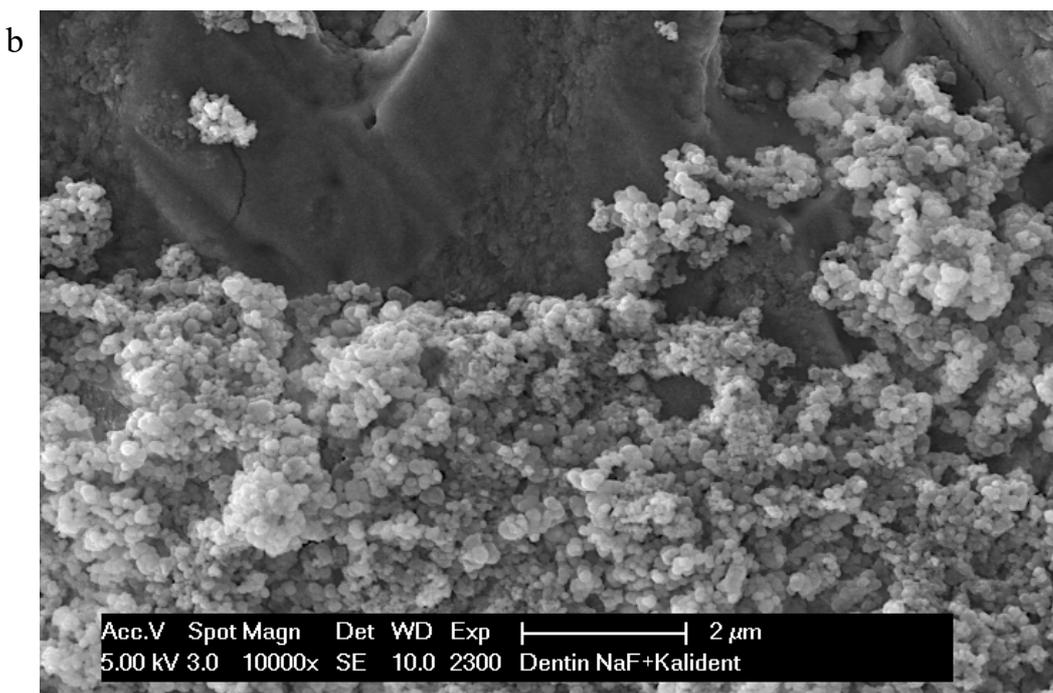
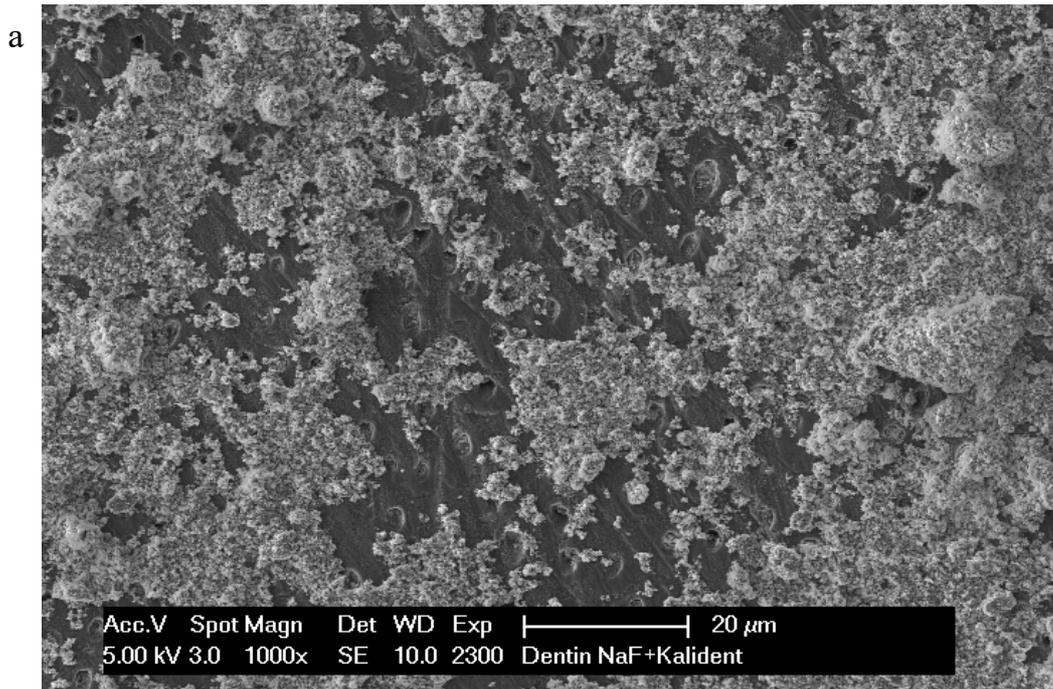


Abb. 47: Dentin nach Applikation des Gemisches aus Natriumfluorid und Hydroxylapatit

Dentinoberfläche nach 5-minütiger Inkubation im Gemisch aus Natriumfluorid + Hydroxylapatit

a) REM-Bild bei 1.000-facher Vergrößerung. Keine komplette Maskierung der Dentinoberfläche. Das Bild zeigt kleinere und größere Agglomerate auf der Dentinoberfläche. Daneben wird poliertes Dentin ohne Präzipitate exponiert.

b) REM-Bild bei 10.000-facher Vergrößerung. Das Bild zeigt kristalline und kugelförmige Präzipitate.

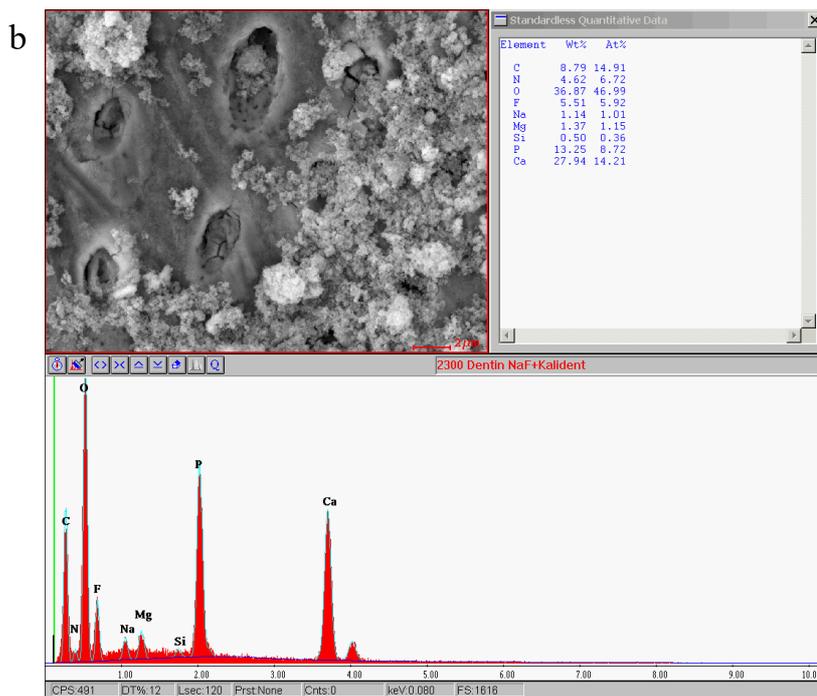
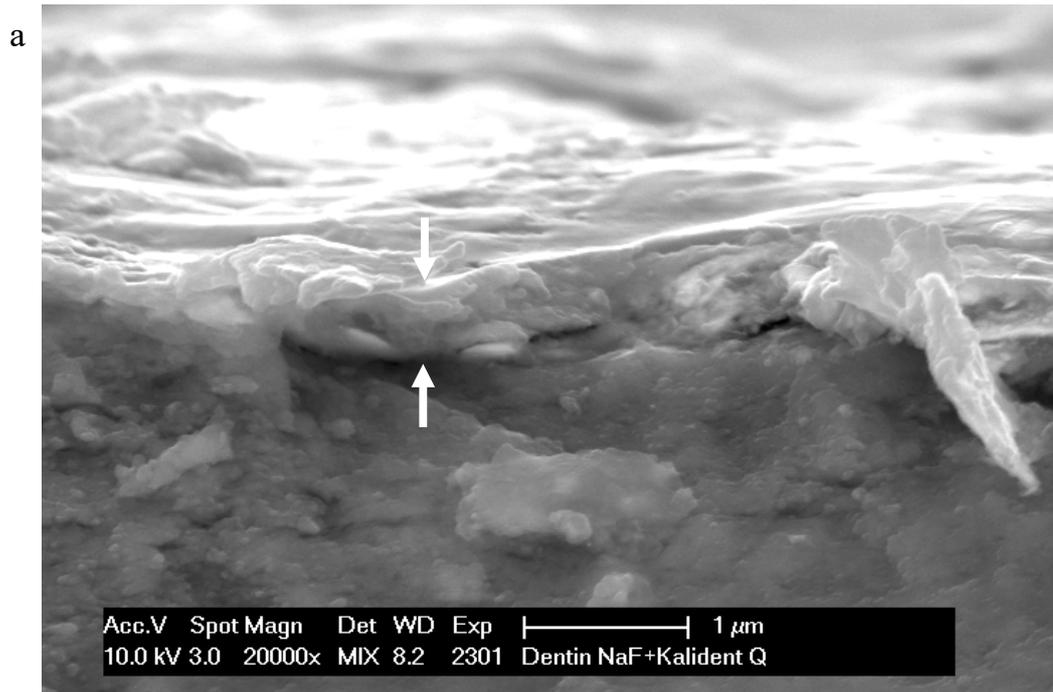


Abb. 48: Dentin nach Applikation des Gemisches aus Natriumfluorid und Hydroxylapatit

Dentinoberfläche nach 5-minütiger Inkubation im Gemisch aus Natriumfluorid + Hydroxylapatit

a) REM-Bild des Bruchpräparates bei 20.000-facher Vergrößerung. Es ist keine klar abgrenzbare Oberflächenbedeckung visualisierbar. Die weißen Pfeile markieren eine mögliche aufgelagerte Schicht.

b) EDX-Analyse

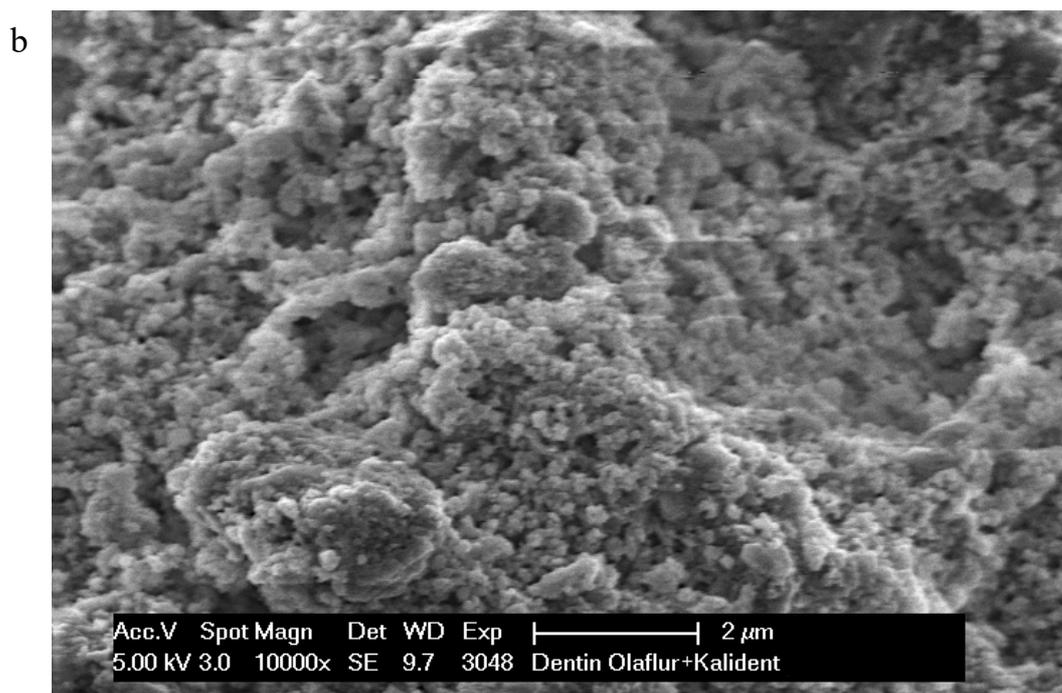
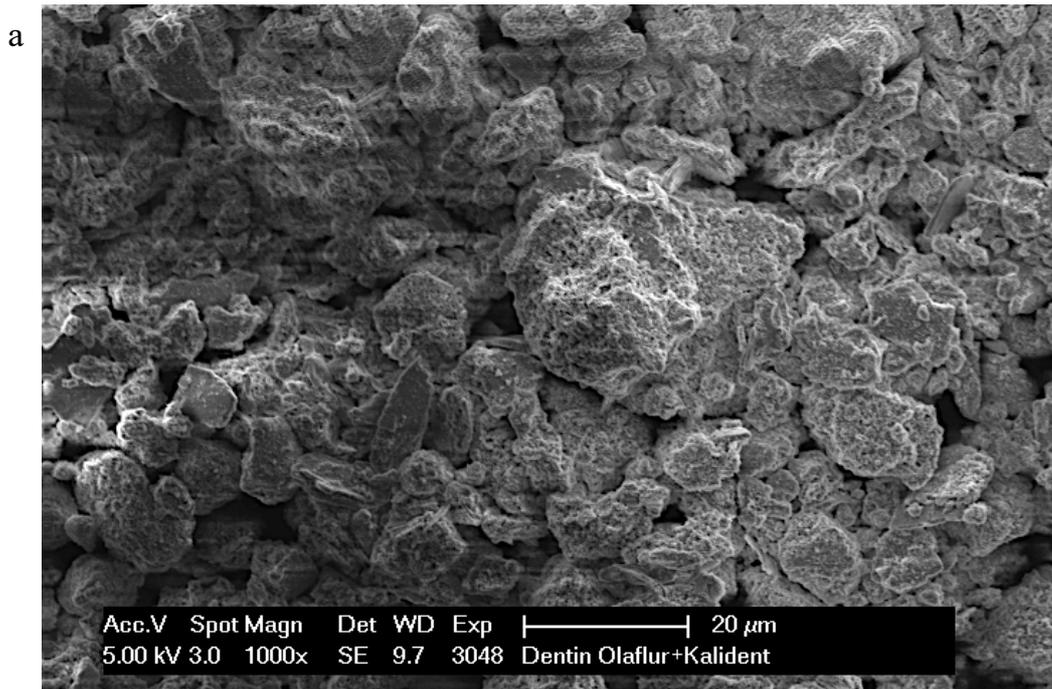


Abb. 49: Dentin nach Applikation des Gemisches aus Olaflur und Hydroxylapatit

Dentinoberfläche nach 5-minütiger Inkubation im Gemisch aus Olaflur + Hydroxylapatit

- a) REM-Bild bei 1.000-facher Vergrößerung. Komplette Maskierung der Schmelzoberfläche mit großen Agglomeraten, die in ihrer Form und Struktur weder den Hydroxylapatit-Partikeln noch den Fluoridglobuli gleichen.
- b) REM-Bild bei 10.000-facher Vergrößerung. Das Bild zeigt überwiegend kristalline, aber auch kugelförmige Strukturen.

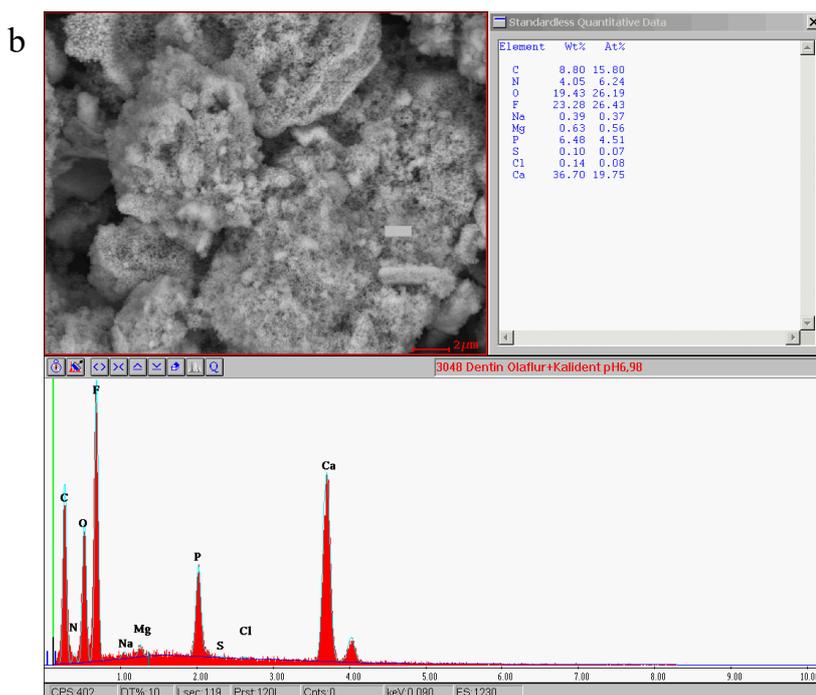
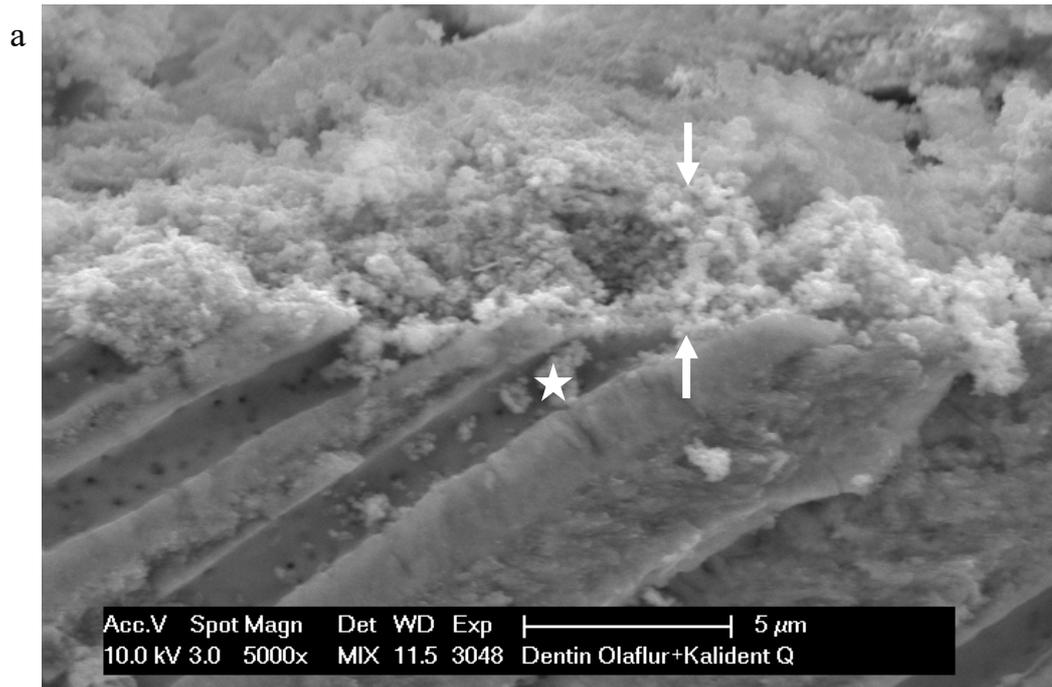


Abb. 50: Dentin nach Applikation des Gemisches aus Olaflur und Hydroxylapatit

Dentinoberfläche nach 5-minütiger Inkubation im Gemisch aus Olaflur + Hydroxylapatit

a) REM-Bild des Bruchpräparates bei 5.000-facher Vergrößerung. Die weißen Pfeile markieren eine gut abgrenzbare, der Dentinoberfläche aufgelagerte Schicht. Der weiße Stern markiert einen kristallinen Partikel, der in das Lumen eines Dentintubulus eingedrungen ist.

b) EDX-Analyse

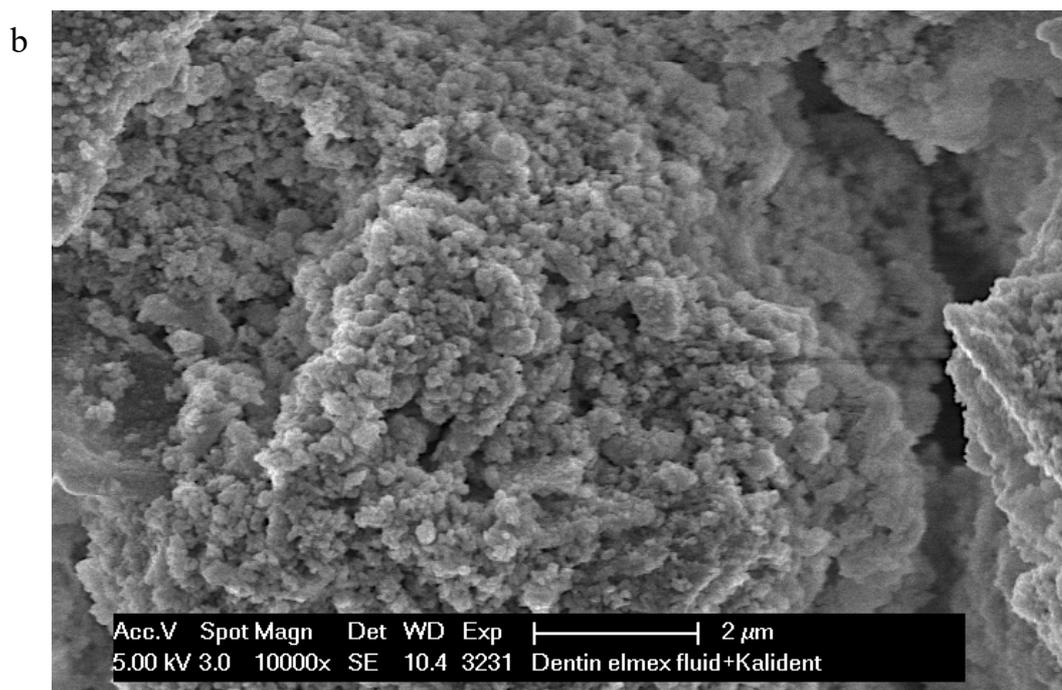
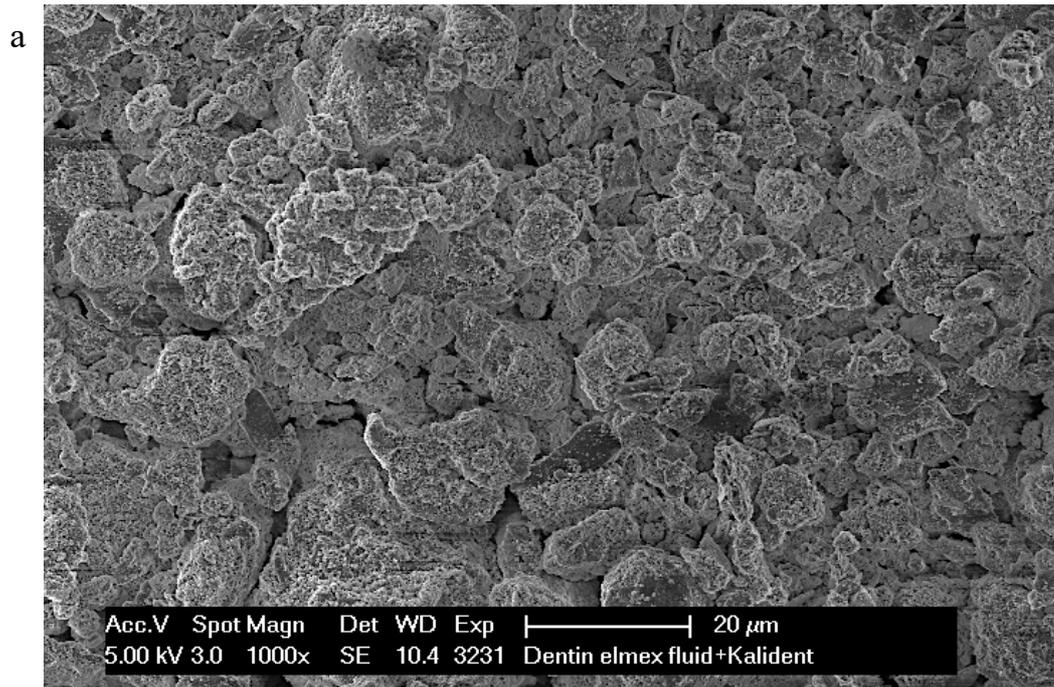


Abb. 51: Dentin nach Applikation des Gemisches aus elmex® Fluid und Hydroxylapatit

Dentinoberfläche nach 5-minütiger Inkubation im Gemisch aus elmex® Fluid + Hydroxylapatit

- a) REM-Bild bei 1.000-facher Vergrößerung. Komplette Maskierung der Schmelzoberfläche mit großen Agglomeraten, die in ihrer Form und Struktur weder den Hydroxylapatit-Partikeln noch den Fluoridglobuli gleichen.
- b) REM-Bild bei 10.000-facher Vergrößerung. Das Bild zeigt überwiegend kristalline, aber auch kugelförmige Strukturen.

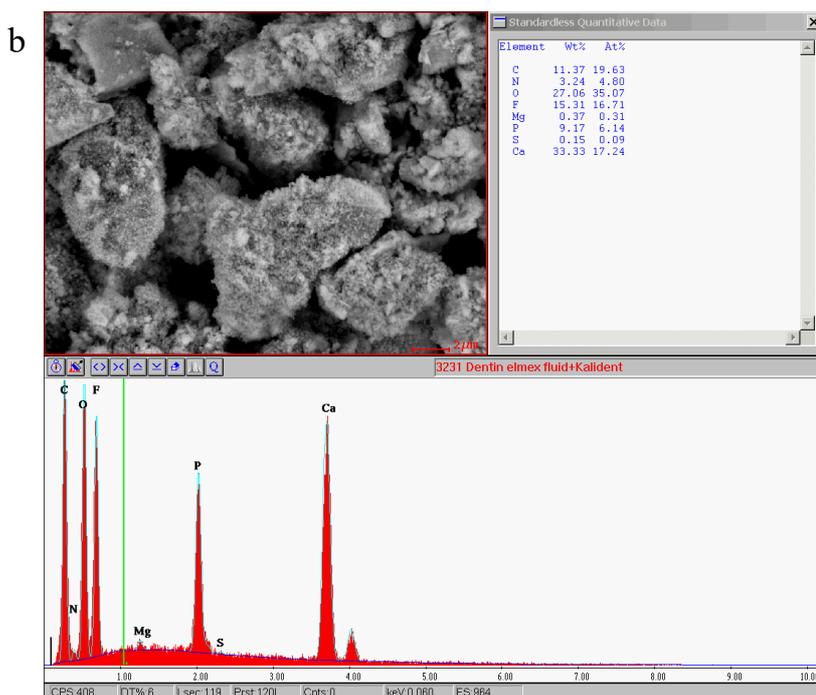
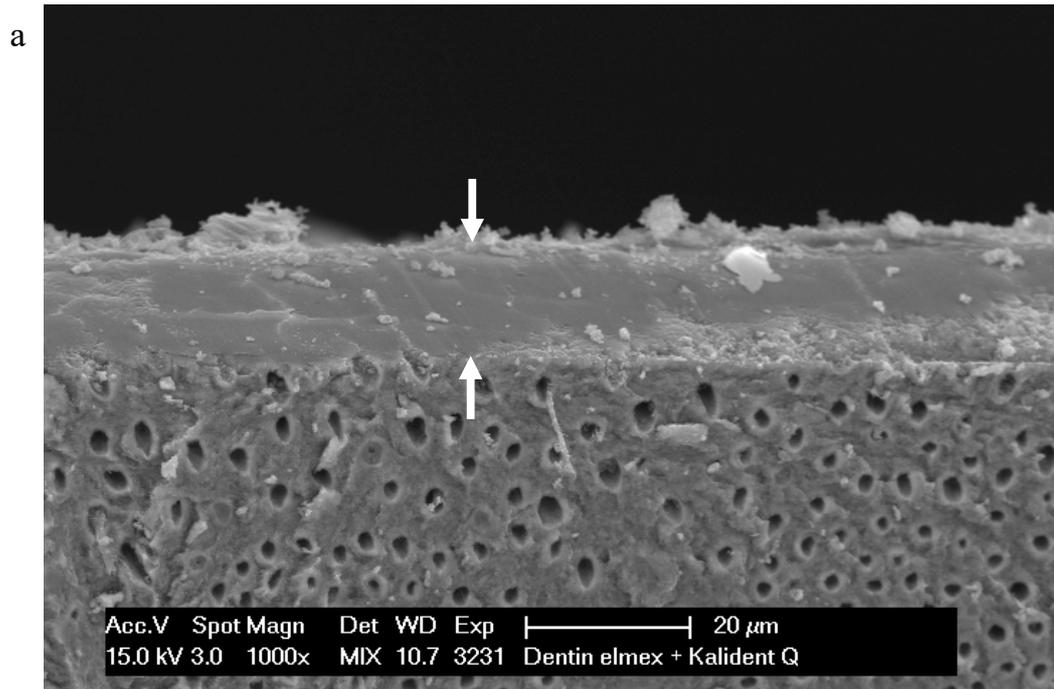


Abb. 52: Dentin nach Applikation des Gemisches aus elmex® Fluid und Hydroxylapatit

Dentinoberfläche nach 5-minütiger Inkubation im Gemisch aus elmex® Fluid + Hydroxylapatit

a) REM-Bild des Bruchpräparates bei 1.000-facher Vergrößerung. Die weißen Pfeile markieren eine kompakte, mehrere Mikrometer dicke Schicht, die deutlich von der Dentinoberfläche abgrenzbar ist.

b) EDX-Analyse

4.7 Stabilität und Persistenz des Gemisches aus Hydroxylapatit und Fluorid

In diesem Versuchsabschnitt wurde untersucht, ob die durch simultanes Auftragen von Fluorid und Hydroxylapatit generierten Oberflächenbedeckungen eine ebenso hohe Stabilität und Persistenz aufweisen wie die im vorangegangenen Versuch etablierten reinen Fluoriddeckschichten. Nach analogem Vorgehen wurden auch bei diesem Versuch neue Proben mit den Gemischen aus Natriumfluorid, Olaflur und elmex[®] Fluid mit Hydroxylapatit behandelt und anschließend mit der Multifunktionsspritze unter maximalem Druck und maximaler Wasserzufuhr 20 s lang abgesprüht. Die Abb. 49-56 zeigen repräsentative Prüfkörper bei 1.000- und 10.000-facher Vergrößerung und die EDX-Spektren.

4.7.1 Schmelz und Dentin

Nach dieser Behandlung ist keine fluoridhaltige Deckschicht mehr zu erkennen. Weder auf Schmelz noch auf Dentin lässt sich eine Oberflächenbedeckung nachweisen. Daher werden an dieser Stelle die Ergebnisse für Schmelz (Abb. 49-52) und Dentin (Abb. 53-56) zusammengefasst dargestellt. Ferner wurde auf die Anfertigung von Bruchpräparaten verzichtet, da bereits in der Aufsicht keine Bedeckung der Oberfläche zu sehen ist.

Die REM-Aufnahmen der Schmelz-Proben zeigen die typische Morphologie von poliertem Zahnschmelz. Es sind keinerlei Präzipitate zu erkennen. (Abb. 49-51).

Die REM-Bilder der Dentin-Proben weisen ebenfalls keine Präzipitate auf der Oberfläche auf. Es ist eine charakteristische Dentinoberfläche mit quer geschnittenen Dentintubuli zu sehen. Bei 1.000-facher Vergrößerung scheinen bei den Proben, die mit den beiden Aminfluoriden Olaflur (Abb. 54a) und elmex[®] Fluid (Abb. 55a) behandelt worden sind, mehr geschlossene Tubuli vorzuliegen als bei Natriumfluorid (Abb. 53a). Bei 20.000-facher Vergrößerung wurde bei allen drei Prüfprodukten ein Tubulus fotografiert, dessen Lumen partikulär gefüllt ist (Abb. 53b, 54b und 55b).

Die EDX-Analysen der Schmelz-Proben haben Fluorid-Werte von unter 1% ergeben (Abb. 52). Bei Dentin liegt der Fluoridgehalt zwischen 1,51 und 1,70% (Abb. 56).

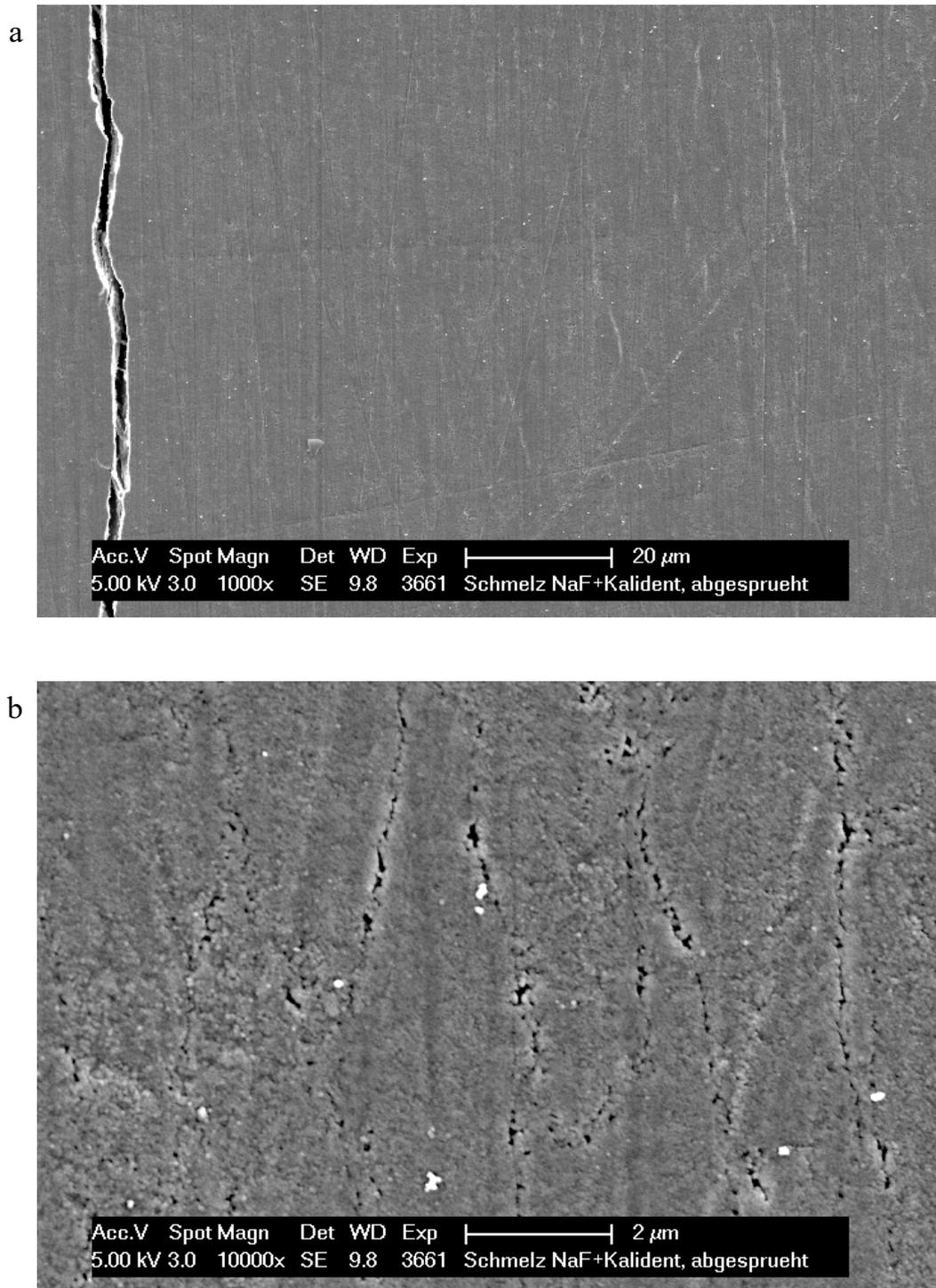


Abb. 53: Schmelz: Stabilität der Deckschicht nach Applikation des Gemisches aus Natriumfluorid und Hydroxylapatit

Schmelzoberfläche nach 5-minütiger Inkubation im Gemisch aus Natriumfluorid + Hydroxylapatit und anschließendem 20-sekündigem Absprühen mit der Multifunktionsspritze

- a) REM-Bild bei 1.000-facher Vergrößerung. Polierte Schmelzoberfläche ohne Präzipitate.
- b) REM-Bild bei 10.000-facher Vergrößerung

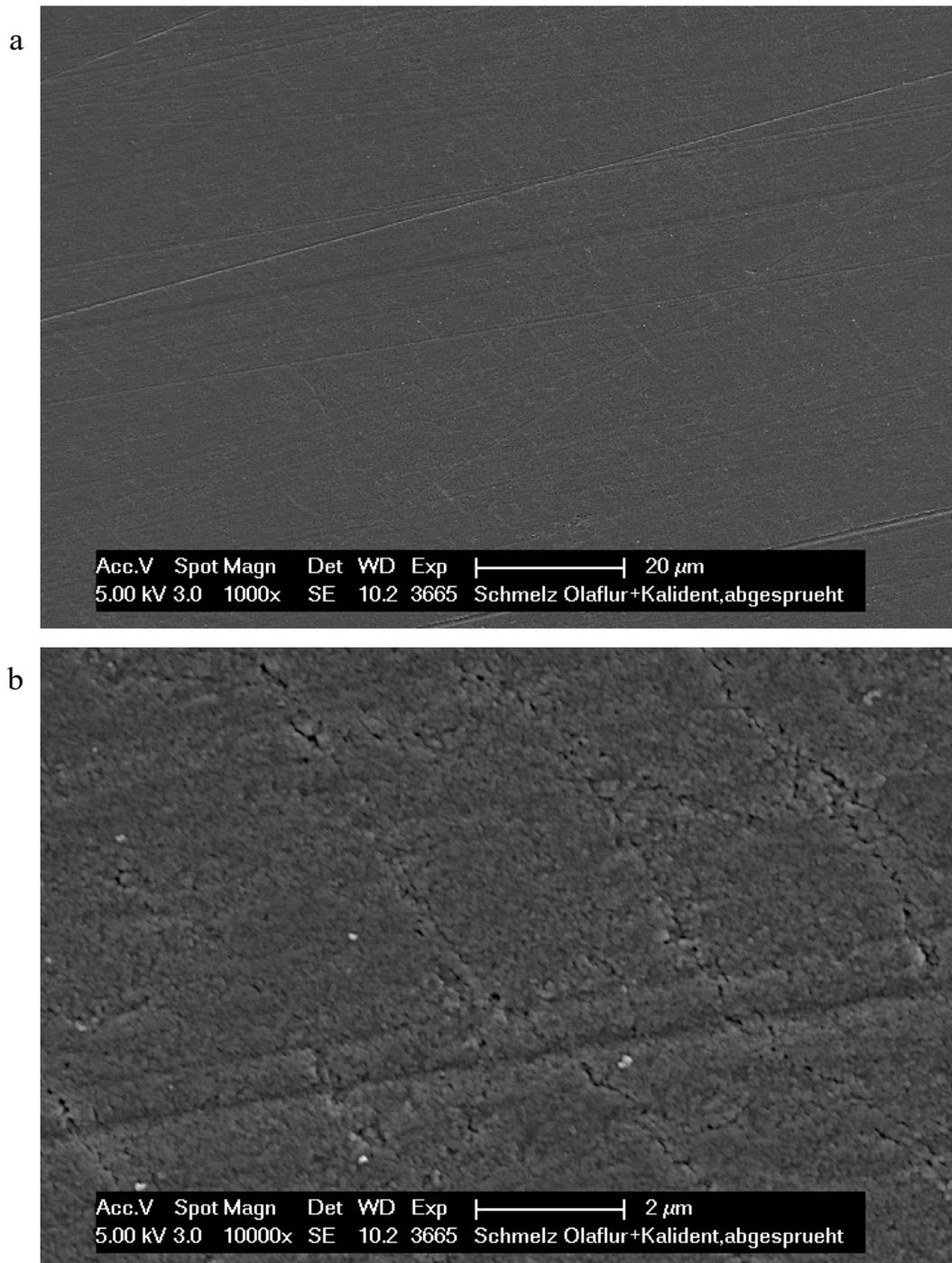


Abb. 54: Schmelz: Stabilität der Deckschicht nach Applikation des Gemisches aus Olaflur und Hydroxylapatit

Schmelzoberfläche nach 5-minütiger Inkubation im Gemisch aus Olaflur + Hydroxylapatit und anschließendem 20-sekündigem Absprühen mit der Multifunktionsspritze

- a) REM-Bild bei 1.000-facher Vergrößerung. Polierte Schmelzoberfläche ohne Präzipitate.
- b) REM-Bild bei 10.000-facher Vergrößerung

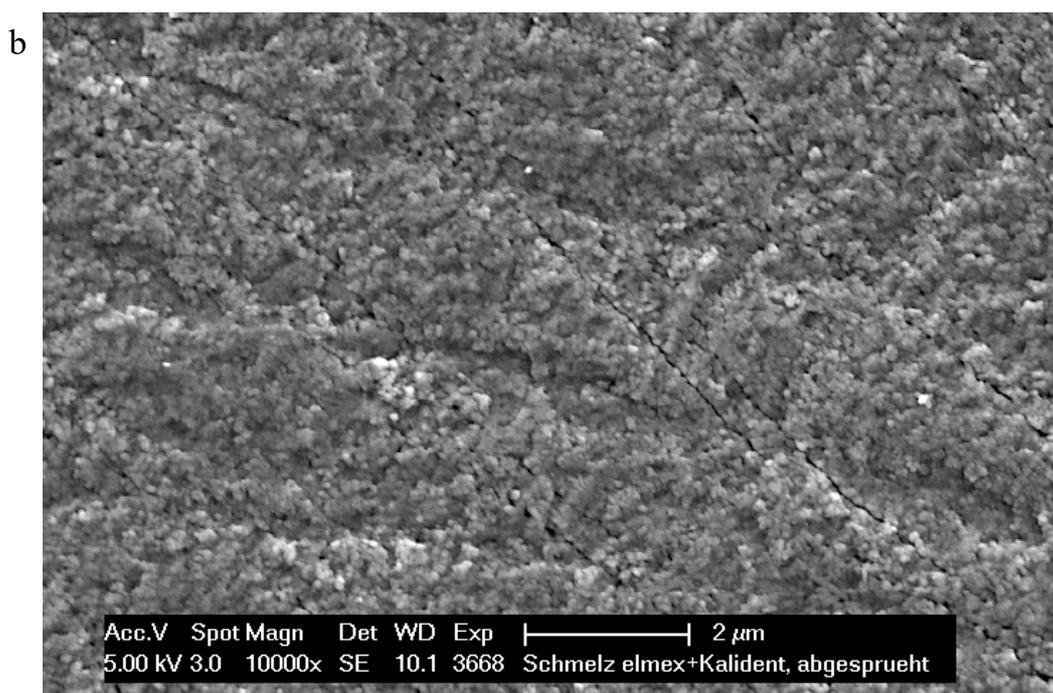
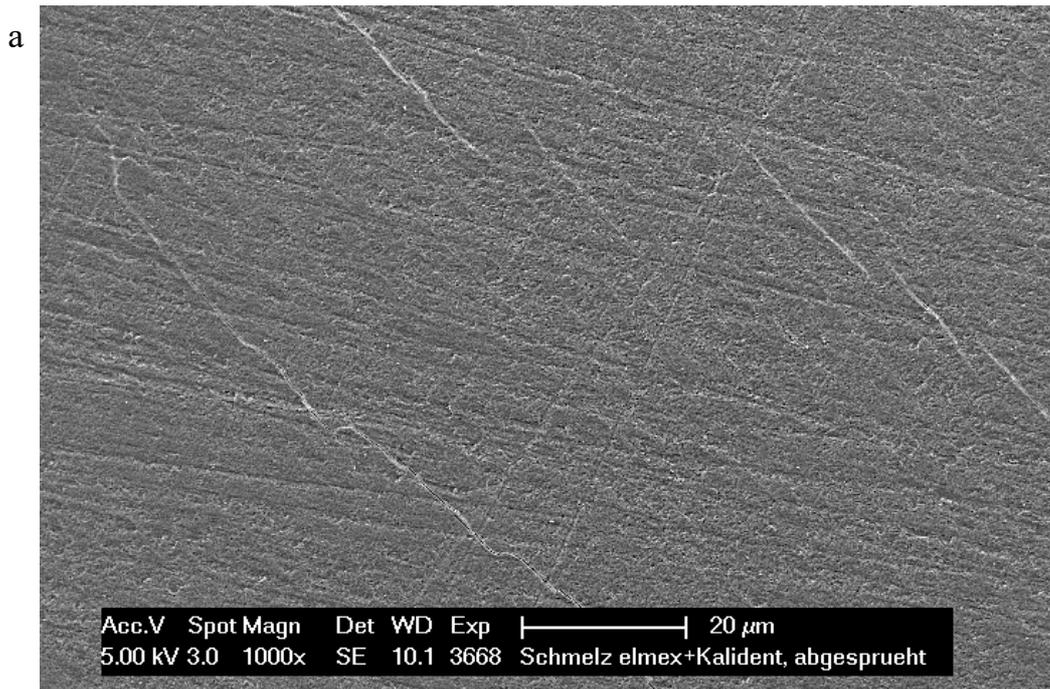


Abb. 55: Schmelz: Stabilität der Deckschicht nach Applikation des Gemisches aus elmex® Fluid und Hydroxylapatit

Schmelzoberfläche nach 5-minütiger Inkubation im Gemisch aus elmex® Fluid + Hydroxylapatit und anschließendem 20-sekündigem Absprühen mit der Multifunktionsspritze

- a) REM-Bild 1.000-fache Vergrößerung. Polierte Schmelzoberfläche ohne Präzipitate.
- b) REM-Bild 10.000-fache Vergrößerung

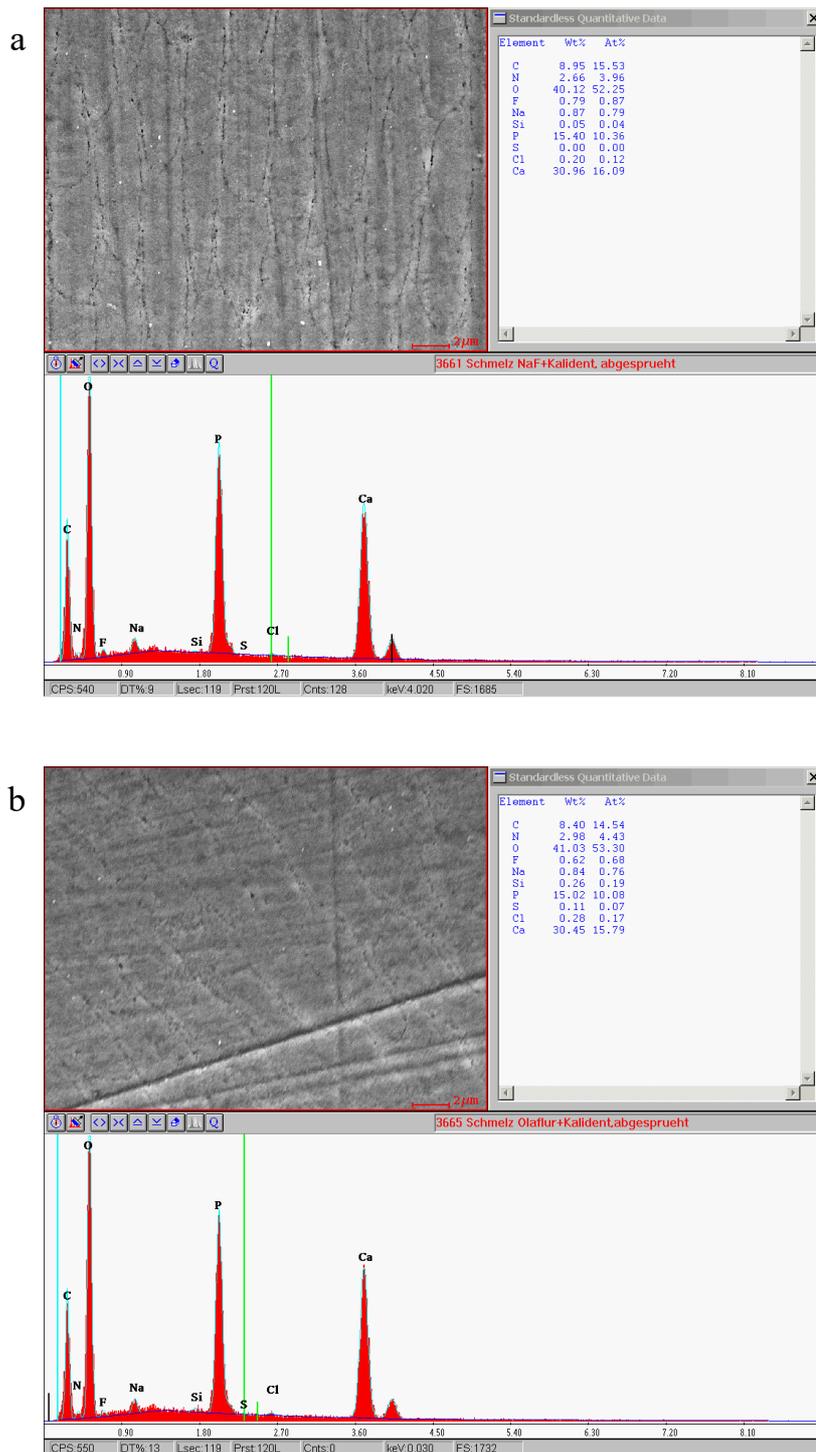


Abb. 56: Schmelz: Stabilität der Deckschicht nach Applikation des Gemisches aus Fluorid und Hydroxylapatit

Schmelzoberfläche nach 5-minütiger Inkubation im Gemisch aus Fluorid + Hydroxylapatit und anschließendem 20-sekündigem Absprühen mit der Multifunktionsspritze

a) EDX-Analyse Natriumfluorid

b) EDX-Analyse Olafur

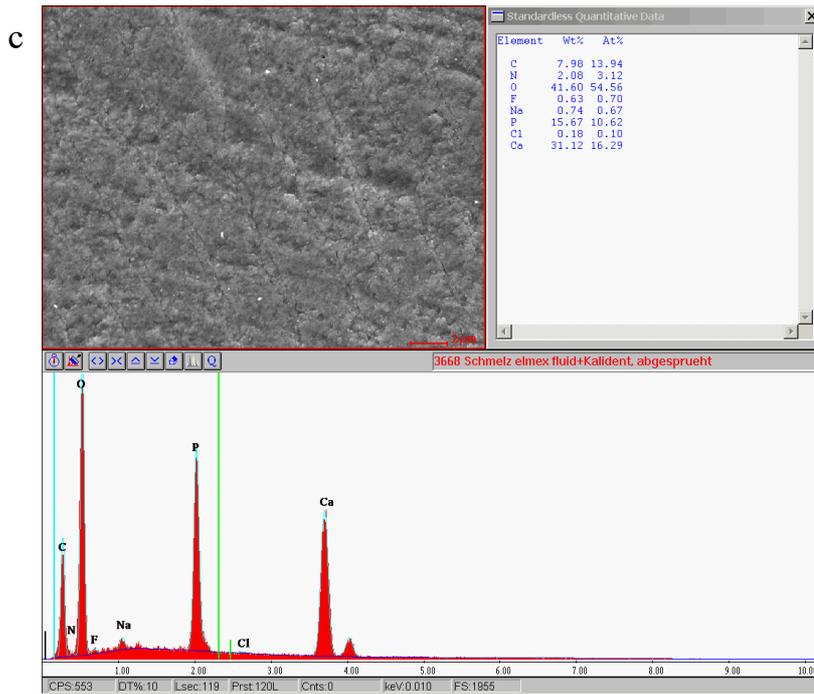


Abb. 57: Schmelz: Stabilität der Deckschicht nach Applikation des Gemisches aus Fluorid und Hydroxylapatit

Schmelzoberfläche nach 5-minütiger Inkubation im Gemisch aus Fluorid + Hydroxylapatit und anschließendem 20-sekündigem Absprühen mit der Multifunktionsspritze

c) EDX-Analyse elmex® Fluid

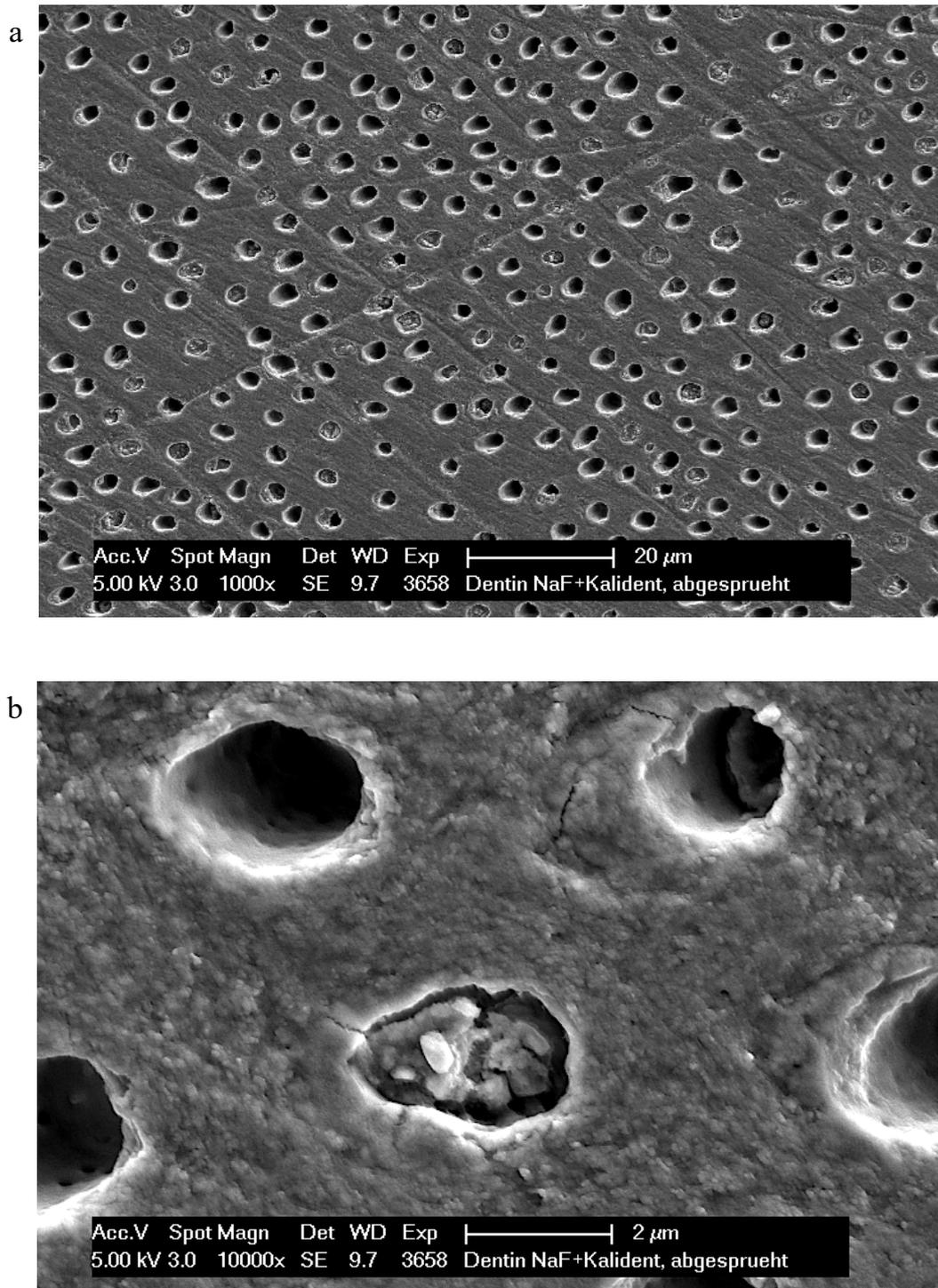


Abb. 58: Dentin: Stabilität der Deckschicht nach Applikation des Gemisches aus Natriumfluorid und Hydroxylapatit

Dentinoberfläche nach 5-minütiger Inkubation im Gemisch aus Natriumfluorid + Hydroxylapatit und anschließendem 20-sekündigem Absprühen mit der Multifunktions-spritze

- a) REM-Bild bei 1.000-facher Vergrößerung. Polierte Dentinoberfläche mit quer geschnittenen Dentintubuli ohne Präzipitate.
- b) REM-Bild bei 10.000-facher Vergrößerung. Offene und partikulär gefüllte Dentintubuli.

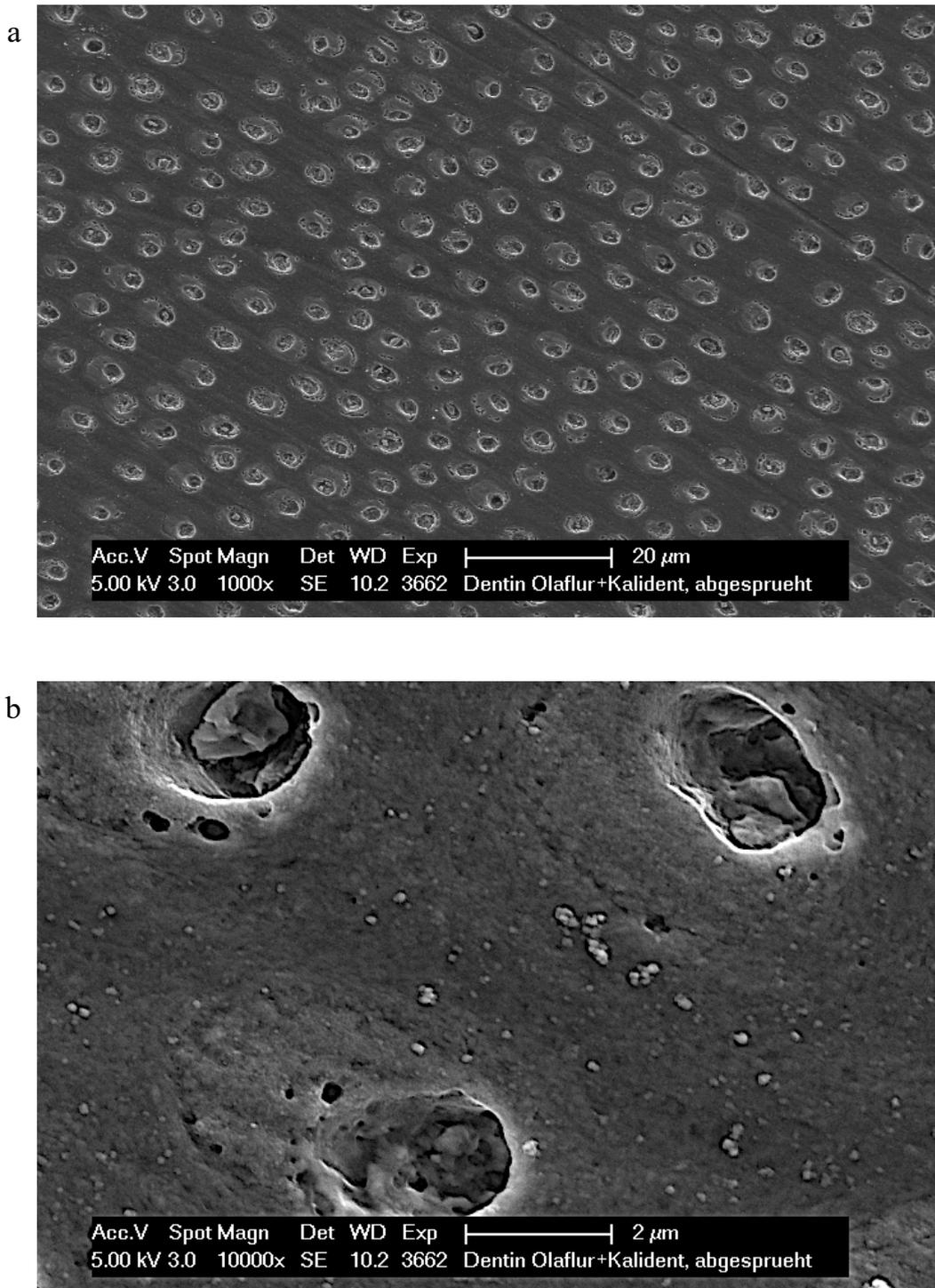


Abb. 59: Dentin: Stabilität der Deckschicht nach Applikation des Gemisches aus Olaflur und Hydroxylapatit

Dentinoberfläche nach 5-minütiger Inkubation im Gemisch aus Olaflur + Hydroxylapatit und anschließendem 20-sekündigem Absprühen mit der Multifunktionsspritze

- a) REM-Bild bei 1.000-facher Vergrößerung. Polierte Dentinoberfläche mit quer geschnittenen Dentintubuli ohne Präzipitate.
- b) REM-Bild bei 10.000-facher Vergrößerung. Offene und partikulär gefüllte Dentintubuli.

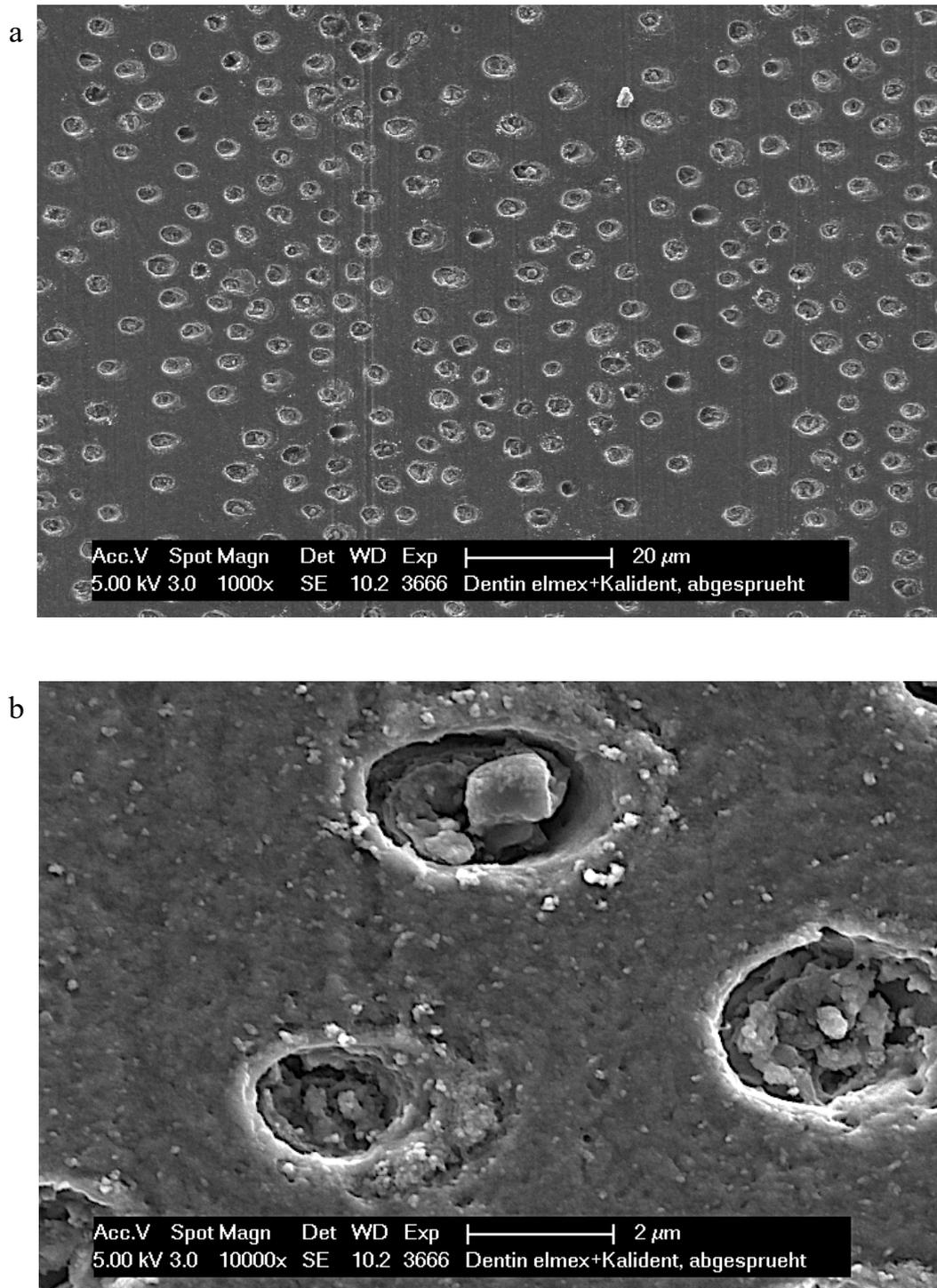


Abb. 60: Dentin: Stabilität der Deckschicht nach Applikation des Gemisches aus elmex® Fluid und Hydroxylapatit

Dentinoberfläche nach 5-minütiger Inkubation im Gemisch aus elmex® Fluid + Hydroxylapatit und anschließendem 20-sekündigem Absprühen mit der Multifunktionsspritze

- a) REM-Bild bei 1.000-facher Vergrößerung. Polierte Dentinoberfläche mit quer geschnittenen Dentintubuli ohne Präzipitate.
- b) REM-Bild bei 10.000-facher Vergrößerung. Partikulär gefüllte Dentintubuli.

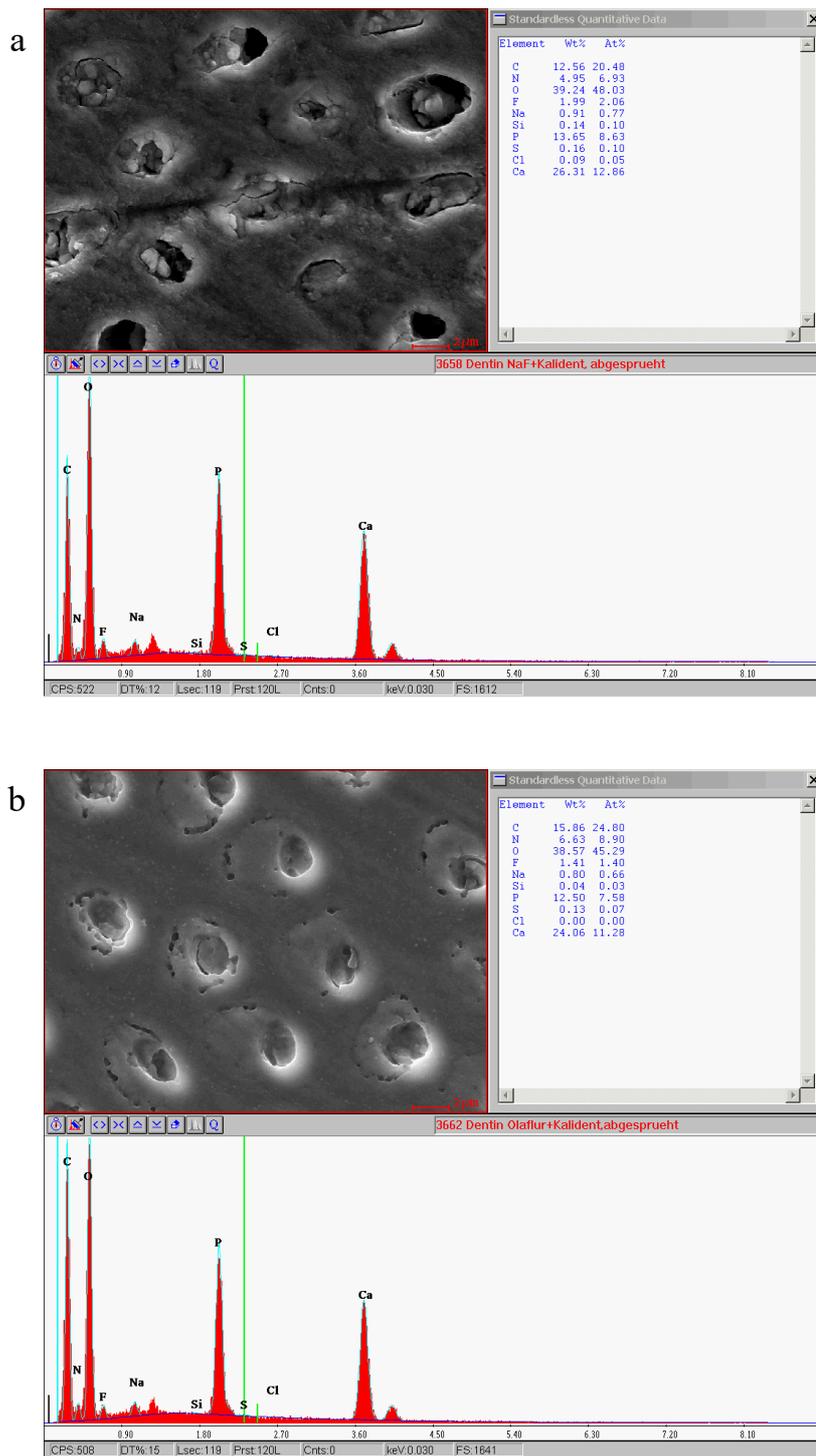


Abb. 61: Dentin: Stabilität der Deckschicht nach Applikation des Gemisches aus Fluorid und Hydroxylapatit

Dentinoberfläche nach 5-minütiger Inkubation im Gemisch aus Fluorid + Hydroxylapatit und anschließendem 20-sekündigem Absprühen mit der Multifunktionsspritze

a) EDX-Analyse Natriumfluorid

b) EDX-Analyse Olafur

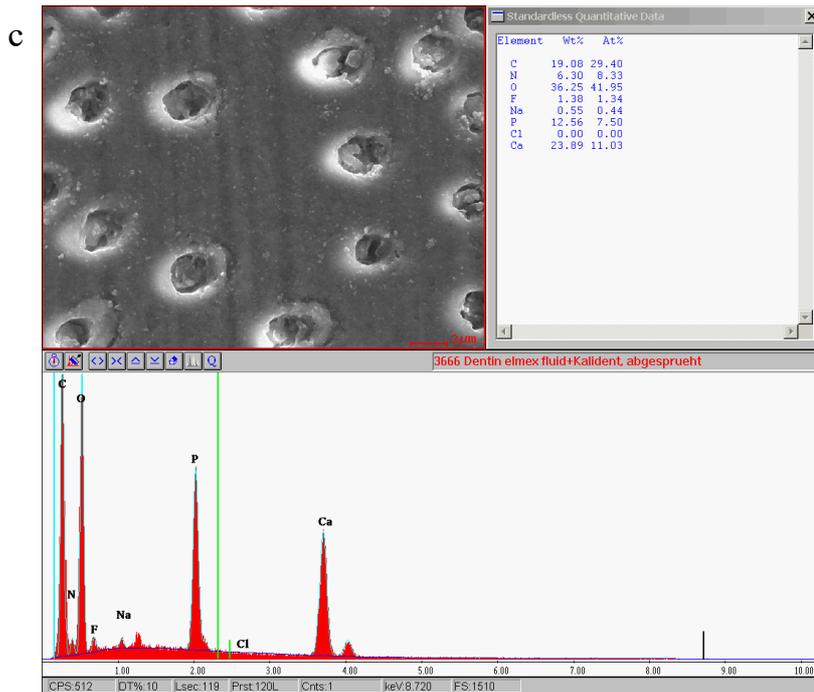


Abb. 62: Dentin: Stabilität der Deckschicht nach Applikation des Gemisches aus Fluorid und Hydroxylapatit

Dentinoberfläche nach 5-minütiger Inkubation im Gemisch aus Fluorid + Hydroxylapatit und anschließendem 20-sekündigem Absprühen mit der Multifunktionsspritze

c) EDX-Analyse elmex® Fluid

4.8 Sequenzielle Applikation verschiedener Fluoridpräparate gefolgt von Hydroxylapatit

Da im vorherigen Versuchsabschnitt gezeigt werden konnte, dass mit dem Gemisch aus Hydroxylapatit und Fluorid keine stabile und beständige Deckschicht gebildet werden konnte, wurde daraufhin getestet, welchen Einfluss das sequenzielle Behandeln der Prüfkörper mit Fluorid und Hydroxylapatit auf die Entstehung von Fluoriddeckschichten hat. Dazu wurden die Proben wie im ersten Versuchsteil 5 min lang fluoridiert, 60 min gewässert und im Anschluss nochmal sekundär 5 min in der Hydroxylapatit-Suspension inkubiert. Die Abb. 57-64 zeigen repräsentative Prüfkörper bei 1.000- und 20.000-facher Vergrößerung und die EDX-Spektren.

4.8.1 Schmelz

Auf der REM-Aufnahme der Natriumfluorid-Probe ist bei 1.000-facher Vergrößerung zu sehen, dass nach zweizeitigem Inkubieren erst in Natriumfluoridlösung, dann in der Hydroxylapatit-Suspension, eine inhomogene Oberflächenbedeckung entstanden ist (Abb. 57a). Neben kleineren und größeren Hydroxylapatit-Agglomeraten sind fluoridierte Schmelzflächen ohne aufgelagerte Partikel zu sehen. Einzelne Globuli neben kristallinen Partikeln sind erst bei 20.000-facher Vergrößerung erkennbar (Abb. 57b).

Die Aufsichtsaufnahme der mit Olafur und Hydroxylapatit behandelten Schmelzprobe weist morphologische Ähnlichkeiten im Vergleich zu Natriumfluorid auf (Abb. 58a). Auch hier finden sich größere Agglomerate auf fluoridierten Arealen ohne Auflagerungen. Bei größerer Vergrößerung sind dicht gepackte, kleine globuläre Präzipitate neben größeren eher kristallinen Partikeln (Abb. 58b). Abb. 59a (elmex[®] Fluid) zeigt ebenso eine ungleichmäßige Bedeckung der Oberfläche mit weniger Auflagerungen als bei Olafur. Bei 20.000-facher Vergrößerung sind auch hier kleine, dicht aneinander liegende Globuli neben partikulären Strukturen zu erkennen (Abb. 59b).

Vergleicht man die Aufnahmen mit den reinen Hydroxylapatit-Proben (Abb. 33a-c), so weisen sie, was die Verteilung der Hydroxylapatit-Partikel betrifft, Ähnlichkeiten in ihrer Morphologie auf. Auch die Tendenz der Clusterbildung kann bei den sequenziell behandelten Proben beobachtet werden. Die primäre Fluoridierung beeinträchtigt die Anlagerung von Hydroxylapatit nicht.

Durch EDX wurden im Mittel folgende Fluoridwerte gemessen: 2,22% für Natriumfluorid (Abb.60a) gegenüber 7,49% bei reinem Natriumfluorid, 18,30% für Olaflur (Abb. 60b) gegenüber 27,66% bei reinem Olaflur und 21,26% für elmex[®] Fluid (Abb.60c) gegenüber 32,18% bei reinem elmex[®] Fluid. Demnach ist für alle Prüfprodukte eine geringere Fluoridierung zustande gekommen verglichen mit der Versuchsreihe der alleinigen Fluoridierung ohne nachfolgende Behandlung mit Hydroxylapatit. Besonders auffällig ist der niedrige Fluoridgehalt bei Natriumfluorid wohingegen Olaflur und elmex[®] Fluid wesentlich höhere Werte aufweisen.

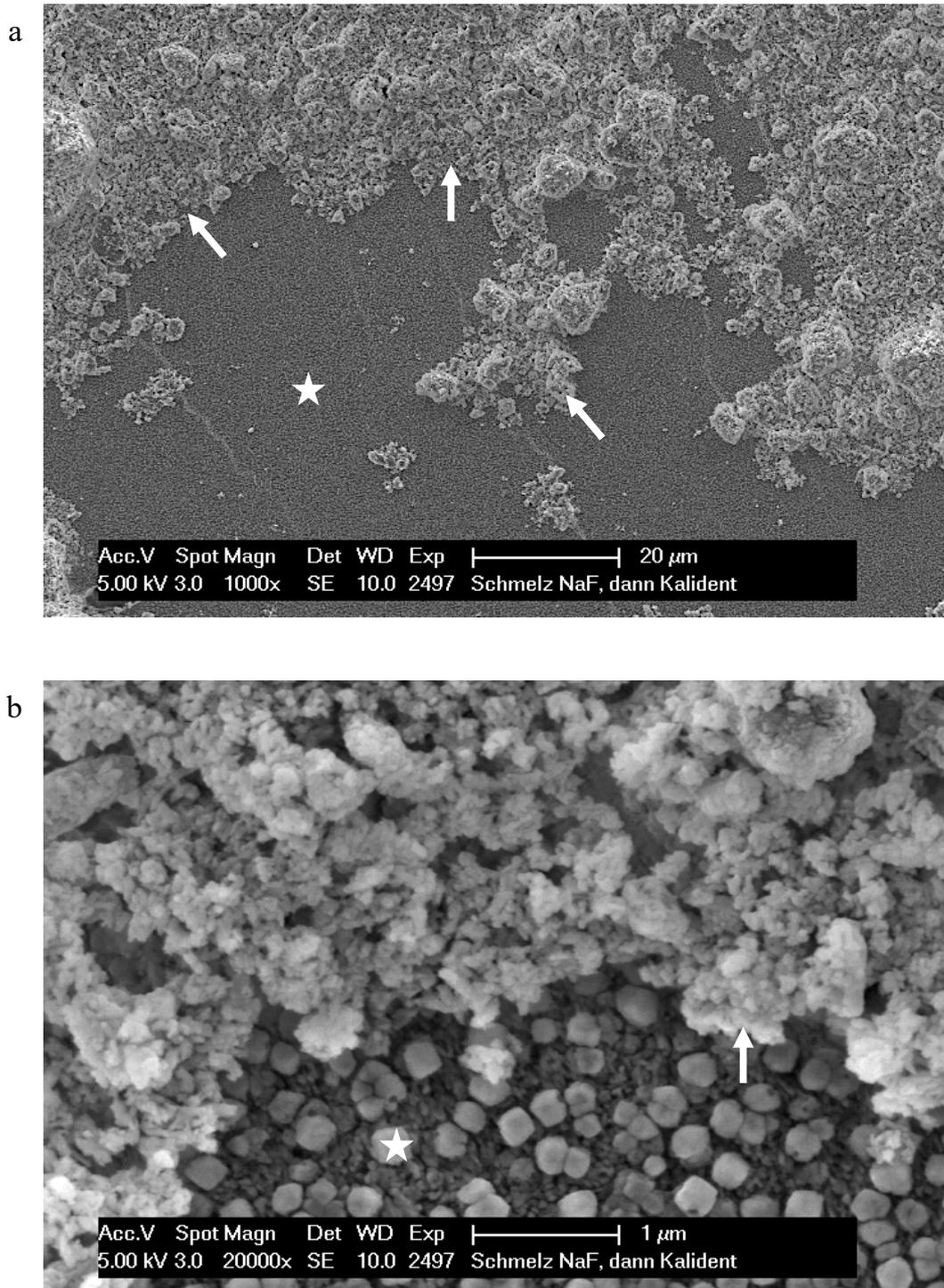


Abb. 63: Schmelz nach sequenzieller Applikation von Natriumfluorid gefolgt von Hydroxylapatit

Schmelzoberfläche nach 5-minütiger primärer Inkubation in Natriumfluorid, 60-minütiger Wässerung und 5-minütiger sekundärer Inkubation in Hydroxylapatit

a) REM-Bild bei 1.000-facher Vergrößerung. Inhomogene Bedeckung der fluoridierten Schmelzoberfläche mit Hydroxylapatit-Partikeln unterschiedlicher Form und Größe. Die primäre Fluoridierung beeinträchtigt die Anlagerung von Hydroxylapatit nicht. Die weißen Pfeile markieren akkumulierte Hydroxylapatit-Partikel. Der weiße Stern markiert die fluoridierte Schmelzoberfläche.

b) REM-Bild bei 20.000-facher Vergrößerung. Der weiße Pfeil markiert die kristalline Struktur der Hydroxylapatit-Partikel und die Tendenz der Cluster-Bildung. Der weiße Stern markiert die Kalziumfluoridglobuli.

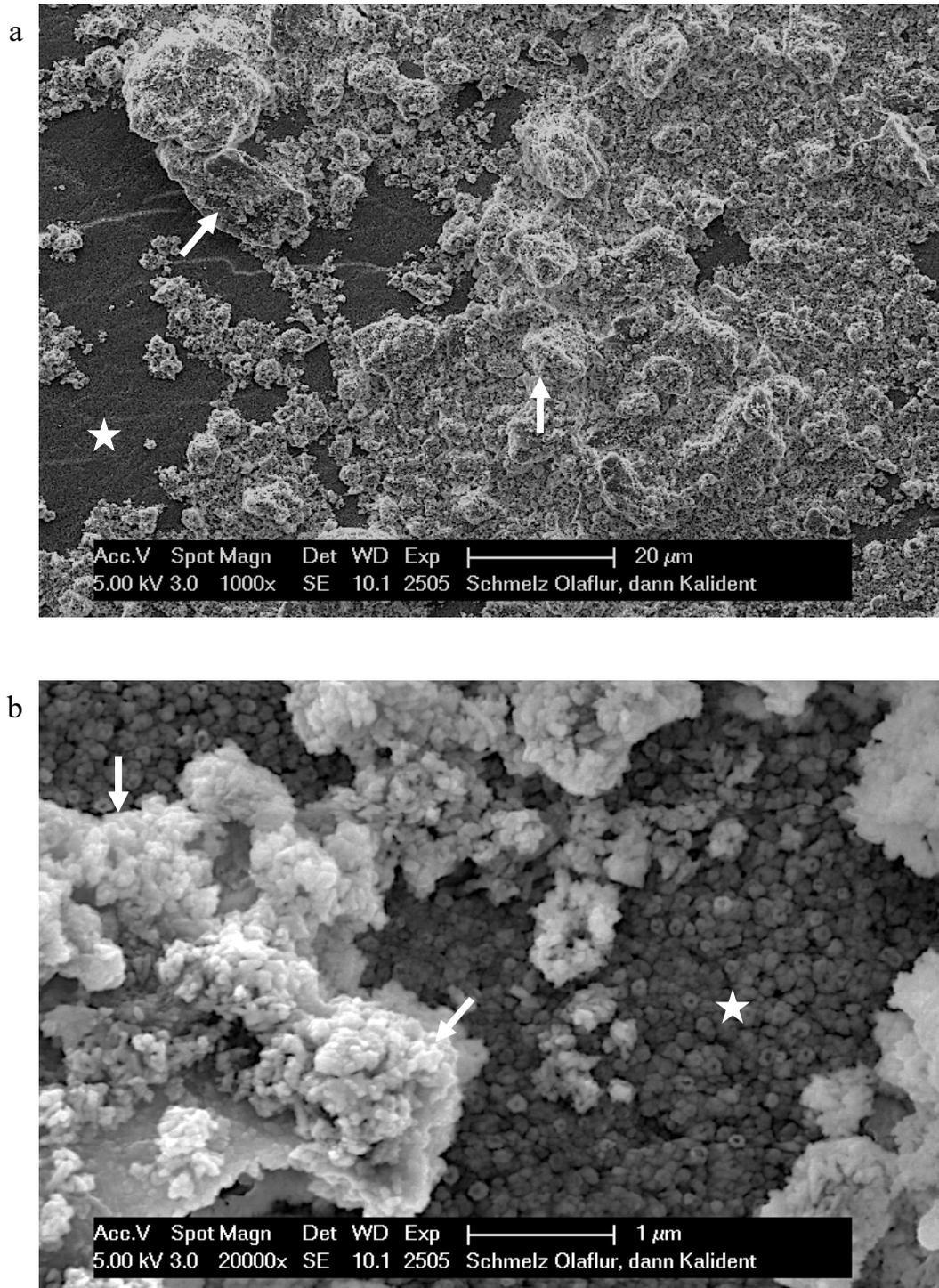


Abb. 64: Schmelz nach sequenzieller Applikation von Olaflur gefolgt von Hydroxylapatit

Schmelzoberfläche nach 5-minütiger primärer Inkubation in Olaflur, 60-minütiger Wässerung und 5-minütiger sekundärer Inkubation in Hydroxylapatit

a) REM-Bild bei 1.000-facher Vergrößerung. Inhomogene Bedeckung der fluoridierten Schmelzoberfläche mit Hydroxylapatit-Partikeln unterschiedlicher Form und Größe. Die primäre Fluoridierung beeinträchtigt die Anlagerung von Hydroxylapatit nicht. Die weißen Pfeile markieren akkumulierte Hydroxylapatit-Partikel. Der weiße Stern markiert die fluoridierte Schmelzoberfläche

b) REM-Bild bei 20.000-facher Vergrößerung. Der weiße Pfeil markiert die kristalline Struktur der Hydroxylapatit-Partikel und die Tendenz der Cluster-Bildung. Der weiße Stern markiert die Kalziumfluoridglobuli.

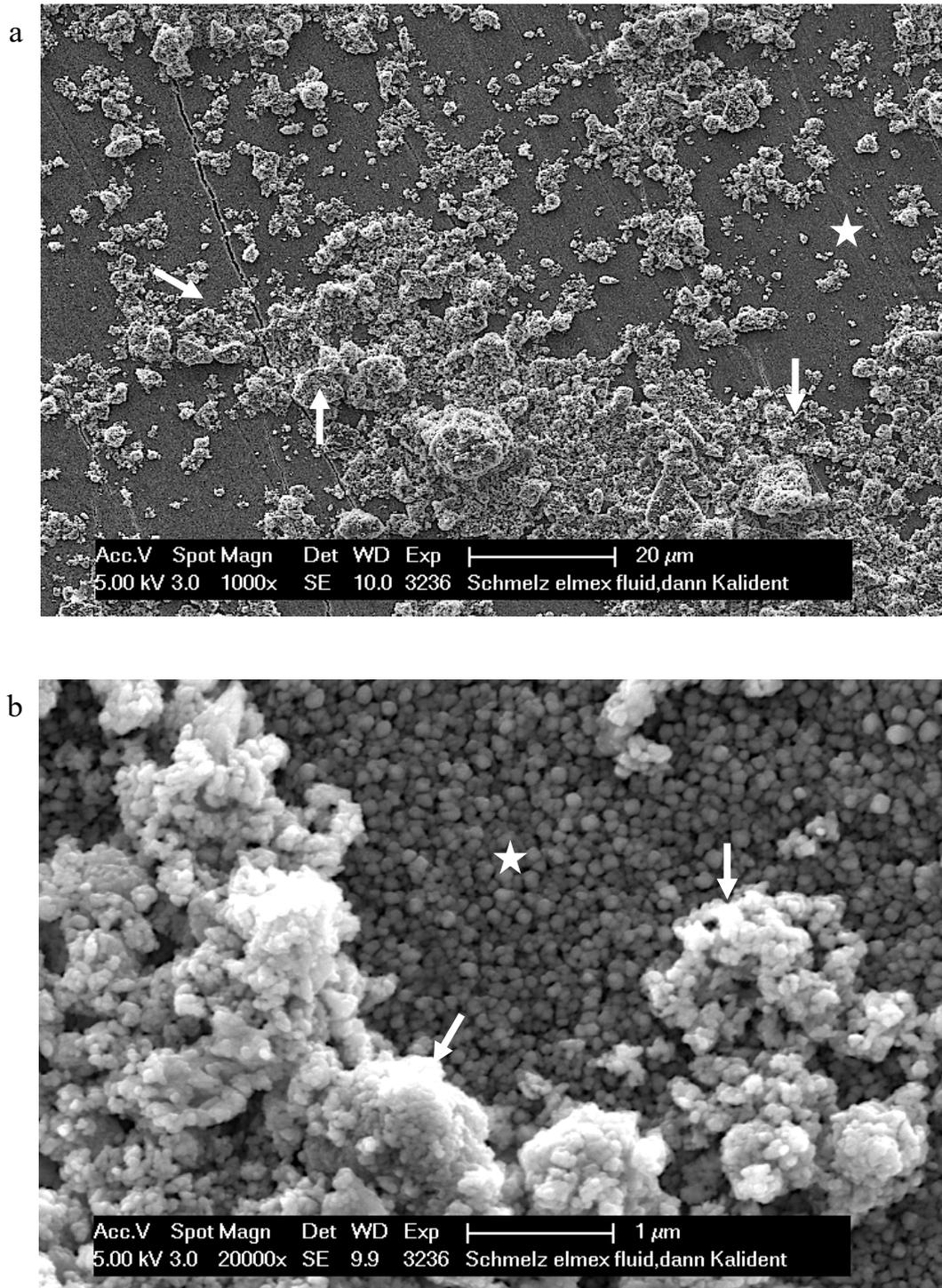


Abb. 65: Schmelz nach sequenzieller Applikation von elmex® Fluid gefolgt von Hydroxylapatit

Schmelzoberfläche nach 5-minütiger primärer Inkubation in elmex® Fluid, 60-minütiger Wässerung und 5-minütiger sekundärer Inkubation in Hydroxylapatit

a) REM-Bild bei 1.000-facher Vergrößerung. Inhomogene Bedeckung der fluoridierten Schmelzoberfläche mit Hydroxylapatit-Partikeln unterschiedlicher Form und Größe. Die primäre Fluoridierung beeinträchtigt die Anlagerung von Hydroxylapatit nicht. Die weißen Pfeile markieren akkumulierte Hydroxylapatit-Partikel. Der weiße Stern markiert die fluoridierte Schmelzoberfläche

b) REM-Bild bei 20.000-facher Vergrößerung. Die weißen Pfeile markieren die kristalline Struktur der Hydroxylapatit-Partikel und die Tendenz der Cluster-Bildung. Der weiße Stern markiert die Kalziumfluoridglobuli.

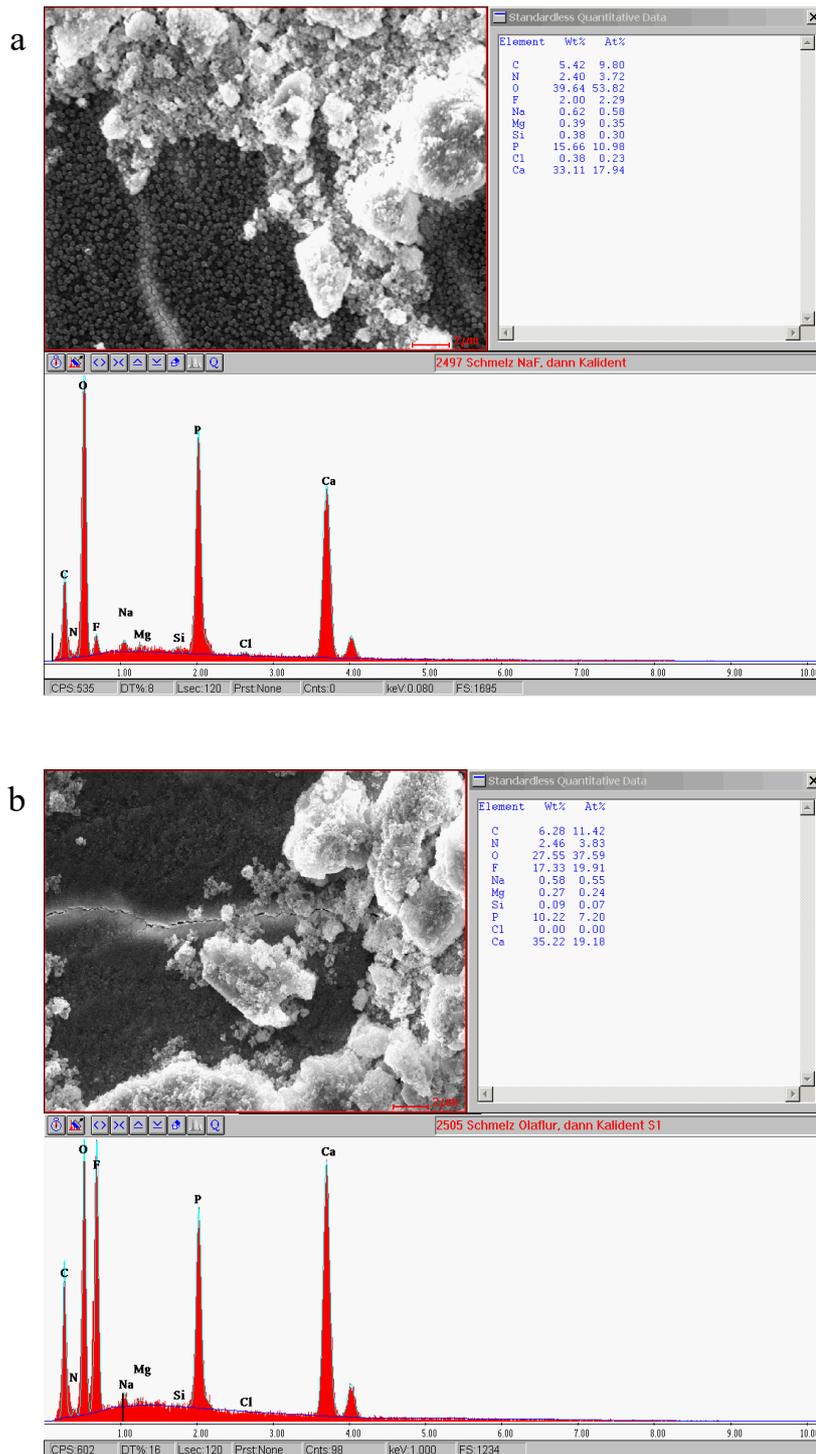


Abb. 66: Schmelz nach sequenzieller Applikation von Fluorid gefolgt von Hydroxylapatit

Schmelzoberfläche nach 5-minütiger primärer Inkubation in Fluorid, 60-minütiger Wässerung und 5-minütiger sekundärer Inkubation in Hydroxylapatit

a) EDX-Analyse Natriumfluorid

b) EDX-Analyse Olafur

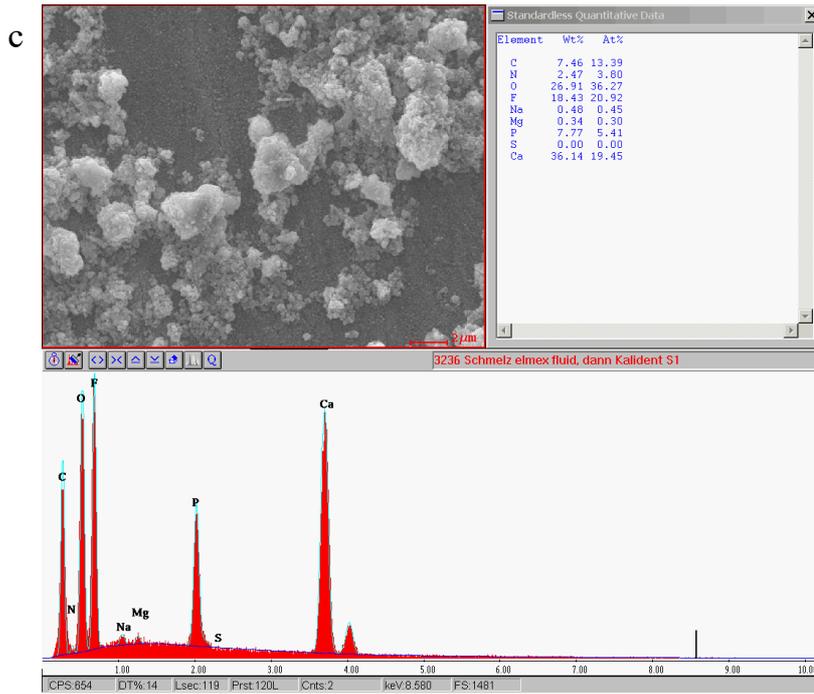


Abb. 67: Schmelz nach sequenzieller Applikation von Fluorid gefolgt von Hydroxylapatit

Schmelzoberfläche nach 5-minütiger primärer Inkubation in Fluorid, 60-minütiger Wässerung und 5-minütiger sekundärer Inkubation in Hydroxylapatit

c) EDX-Analyse elmex® Fluid

4.8.2 Dentin

Die Dentin-Proben wurden nach der gleichen Vorgehensweise behandelt wie unter 4.8.1 beschreiben. Die Aufnahmen der Dentin-Prüfkörper zeigen eine vergleichbare Oberflächenmorphologie. Die Übersichtsaufnahme bei 1.000-facher Vergrößerung der Natriumfluorid-Probe zeigt auf Dentin mehr aufgelagerte Präzipitate als auf Schmelz (Abb. 61a). Aber auch hier sind Areale ohne Auflagerungen zu erkennen. Bei 20.000-facher Vergrößerung präsentiert sich ebenso wie bei den Schmelz-Proben eine fluoridierte Oberfläche mit locker aufgelagerten Hydroxylapatit-Partikeln (Abb. 61b). Auf dem REM-Bild der Olaflur-Probe sind weniger Auflagerungen auf der fluoridierten Dentinoberfläche mit mehr sichtbaren Dentintubuli zu erkennen (Abb. 62a). Bei 20.000-facher Vergrößerung ist zu sehen, dass die Fluoriddeckschicht die Dentintubuli auskleidet und auch teilweise kristalline Partikel im Lumen vorkommen (Abb. 62b). Die Dentinoberfläche der elmex[®] Fluid-Probe zeigt eine gleichmäßige Verteilung locker aufgelagerter Präzipitate (Abb. 63a). Dentintubuli sind kaum zu sehen. Bei größerer Vergrößerung sind viele kleine, dicht gepackte Globuli mit helleren kristallinen Partikeln zu erkennen (Abb. 63b).

Vergleicht man auch die Aufnahmen der Dentin-Proben mit den reinen Hydroxylapatit-Proben (Abb. 34a-c), so weisen sie was die Verteilung der Hydroxylapatit-Partikel betrifft, Ähnlichkeiten in ihrer Morphologie auf. Auch die Tendenz der Clusterbildung kann bei den sequenziell behandelten Proben beobachtet werden. Die primäre Fluoridierung beeinträchtigt die Adsorption von Hydroxylapatit auch auf der Dentinoberfläche nicht.

Die Gewichtsprozentage des Fluorids sind mit 2,85% bei Natriumfluorid (Abb. 64a) annähernd denen der Schmelz-Proben gleich. Bei Olaflur (Abb. 64b) und elmex[®] Fluid (Abb. 64c) haben sich die Mittelwerte mit 9,34% und 13,62% ungefähr halbiert.

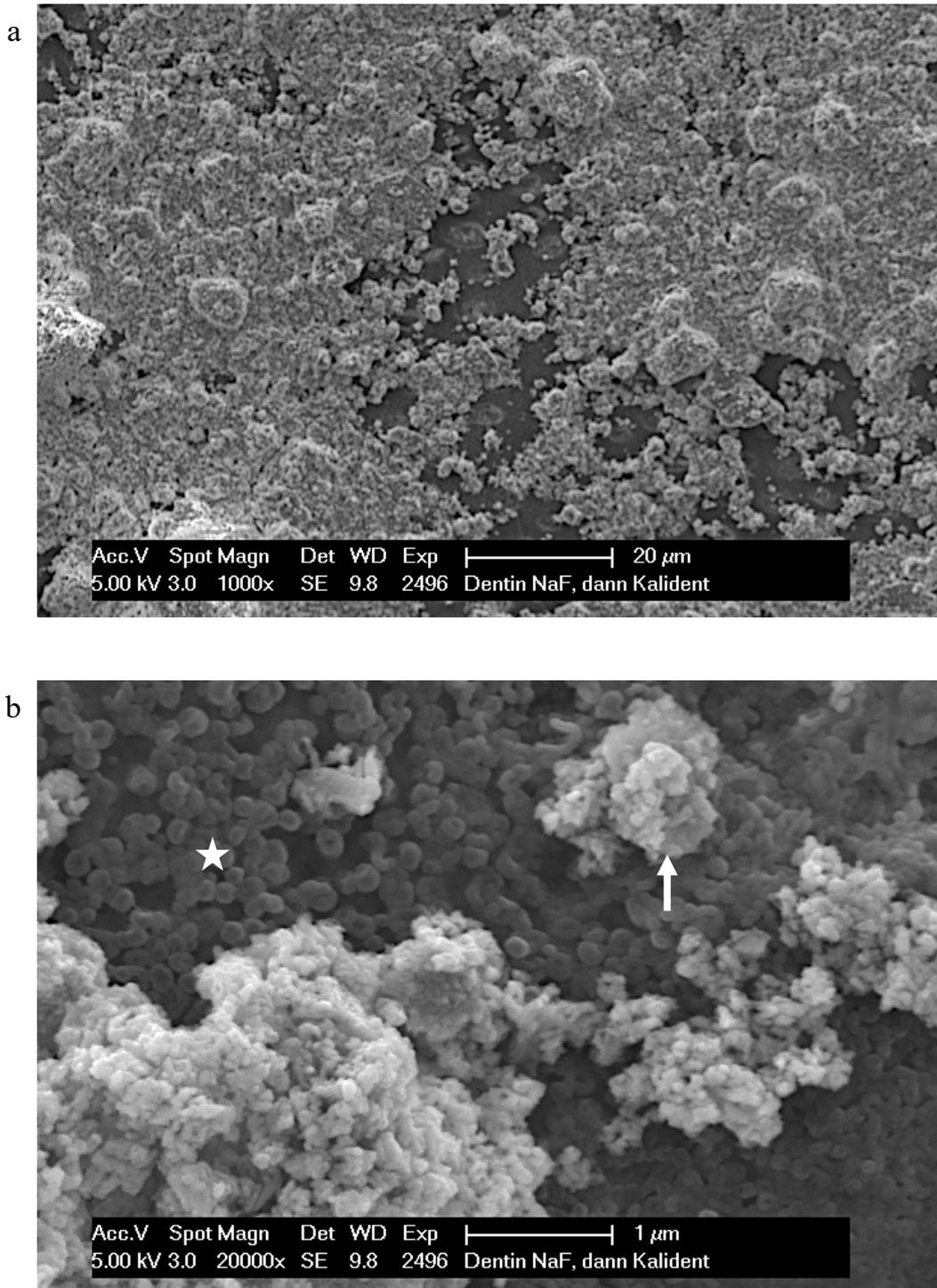


Abb. 68: Dentin nach sequenzieller Applikation von Natriumfluorid gefolgt von Hydroxylapatit

Dentinoberfläche nach 5-minütiger primärer Inkubation in Natriumfluorid, 60-minütiger Wässerung und 5-minütiger sekundärer Inkubation in Hydroxylapatit

a) REM-Bild bei 1.000-facher Vergrößerung. Inhomogene Bedeckung der fluoridierten Dentinoberfläche mit Hydroxylapatit-Partikeln unterschiedlicher Form und Größe. Die primäre Fluoridierung beeinträchtigt die Anlagerung von Hydroxylapatit nicht.

b) REM-Bild bei 20.000-facher Vergrößerung. Der weiße Pfeil markiert die kristalline Struktur der Hydroxylapatit-Partikel und die Tendenz der Cluster-Bildung. Der weiße Stern markiert die Kalziumfluoridglobuli.

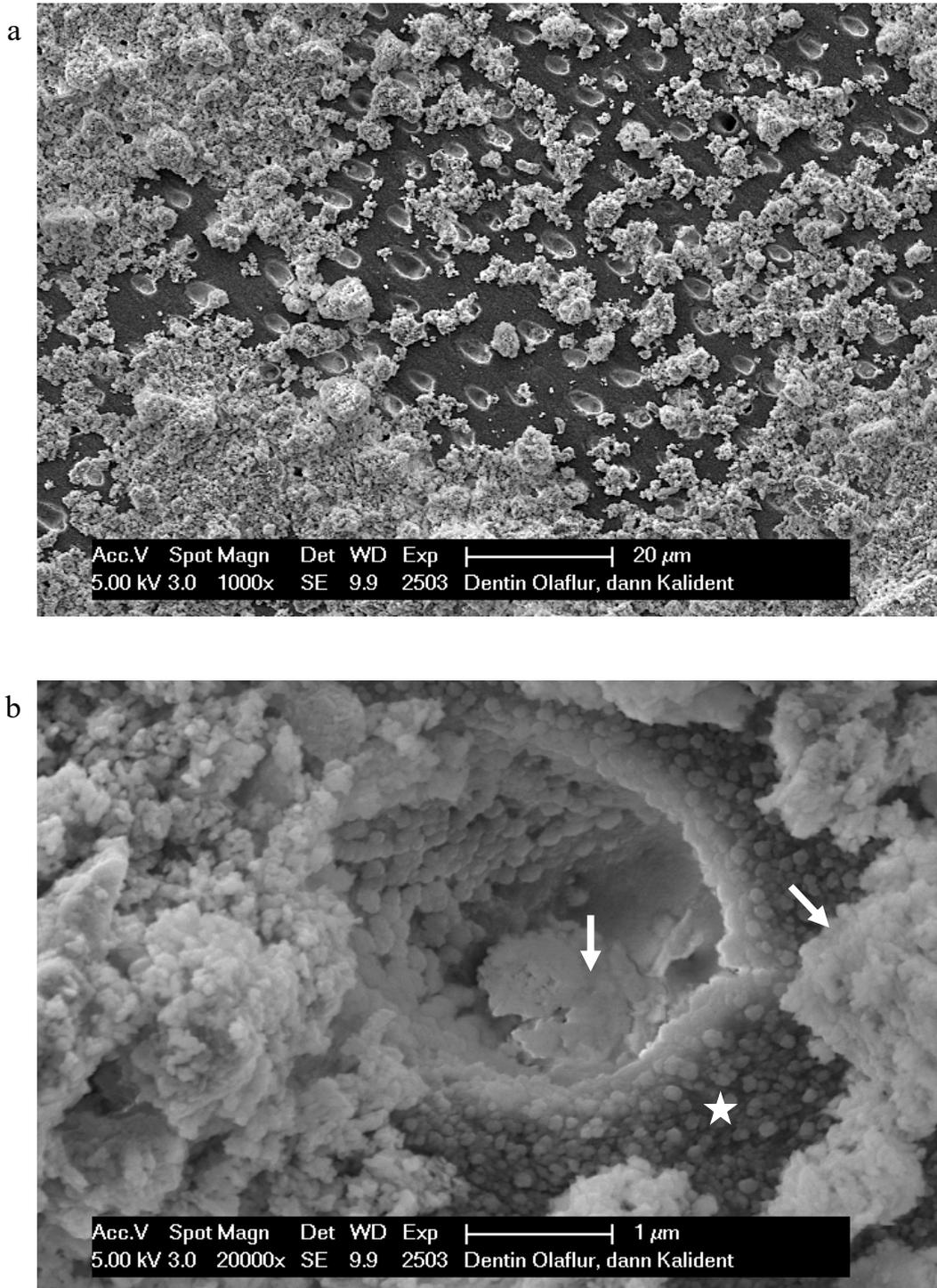


Abb. 69: Dentin nach sequenzieller Applikation von Olaflur gefolgt von Hydroxylapatit

Dentinoberfläche nach 5-minütiger primärer Inkubation in Olaflur, 60-minütiger Wässerung und 5-minütiger sekundärer Inkubation in Hydroxylapatit

a) REM-Bild bei 1.000-facher Vergrößerung. Inhomogene Bedeckung der fluoridierten Dentinoberfläche mit Hydroxylapatit-Partikeln unterschiedlicher Form und Größe. Die primäre Fluoridierung beeinträchtigt die Anlagerung von Hydroxylapatit nicht. Teilweise sind Dentintubuli zu erkennen.

b) REM-Bild bei 20.000-facher Vergrößerung. Die weißen Pfeile markieren die kristalline Struktur der Hydroxylapatit-Partikel und die Tendenz der Cluster-Bildung sowie einen kristallinen Partikel im Lumen eines Dentintubulus. Der weiße Stern markiert die Kalziumfluoridglobuli.

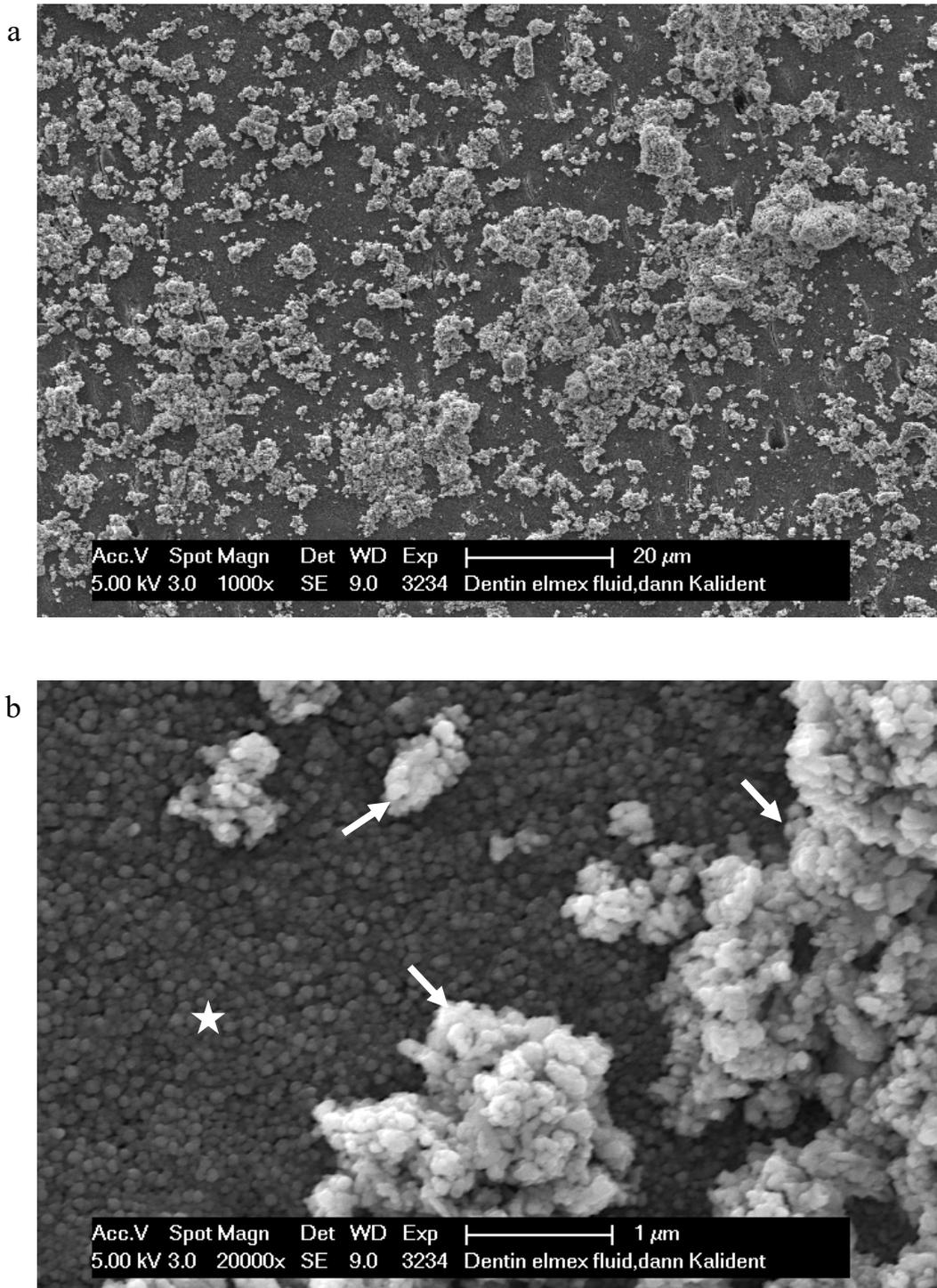


Abb. 70: Dentin nach sequenzieller Applikation von elmex® Fluid gefolgt von Hydroxylapatit

Dentinoberfläche nach 5-minütiger primärer Inkubation in elmex® Fluid, 60-minütiger Wässerung und 5-minütiger sekundärer Inkubation in Hydroxylapatit

a) REM-Bild bei 1.000-facher Vergrößerung. Inhomogene Bedeckung der fluoridierten Dentinoberfläche mit Hydroxylapatit-Partikeln unterschiedlicher Form und Größe. Die primäre Fluoridierung beeinträchtigt die Anlagerung von Hydroxylapatit nicht.

b) REM-Bild bei 20.000-facher Vergrößerung. Die weißen Pfeile markieren die kristalline Struktur der Hydroxylapatit-Partikel und die Tendenz der Cluster-Bildung. Der weiße Stern markiert die Kalziumfluoridglobuli.

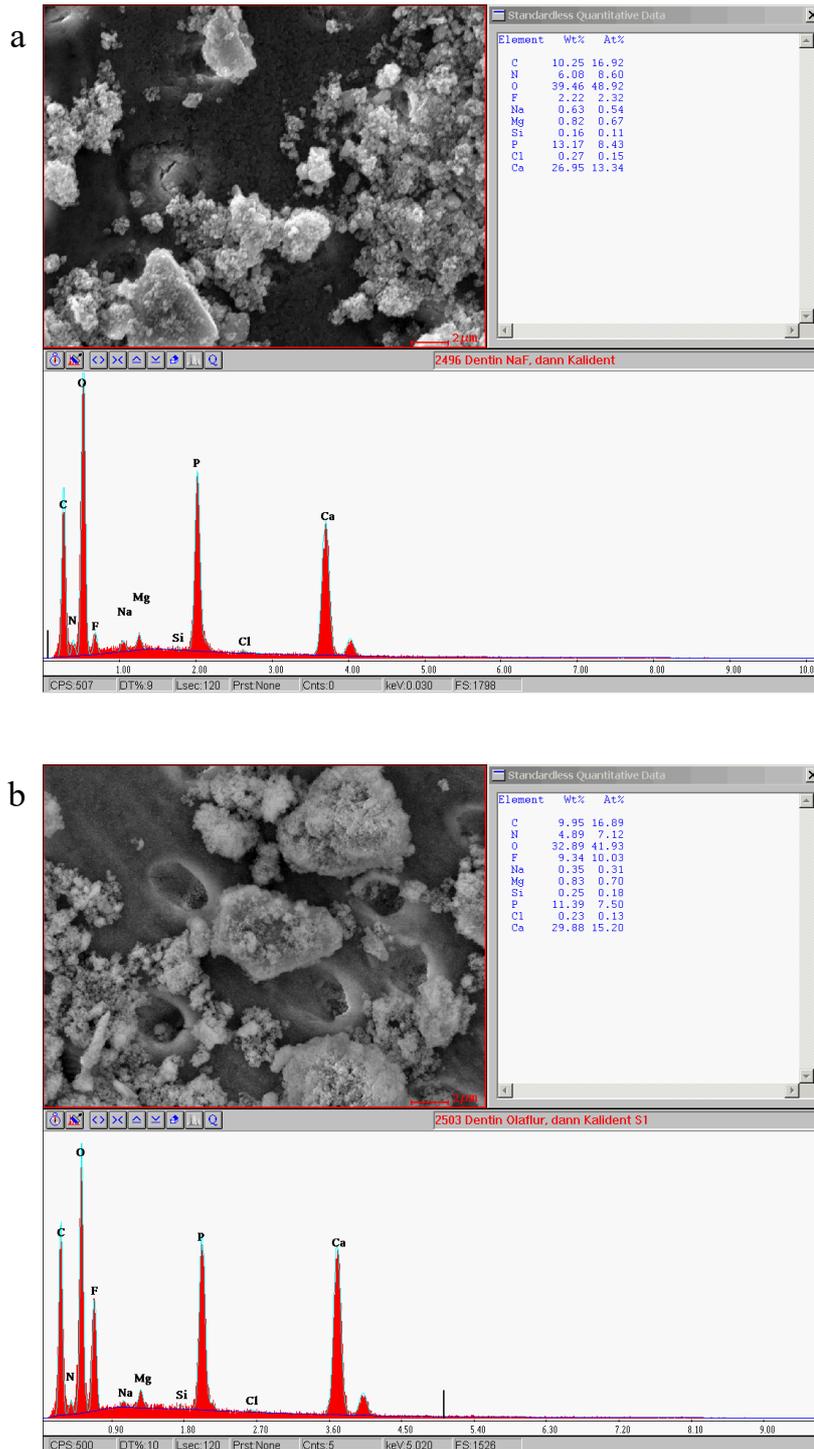


Abb. 71: Dentin nach sequenzieller Applikation Fluorid gefolgt von Hydroxylapatit

Dentinoberfläche nach 5-minütiger primärer Inkubation in Fluorid, 60-minütiger Wässerung und 5-minütiger sekundärer Inkubation in Hydroxylapatit

a) EDX-Analyse Natriumfluorid

b) EDX-Analyse Olafur

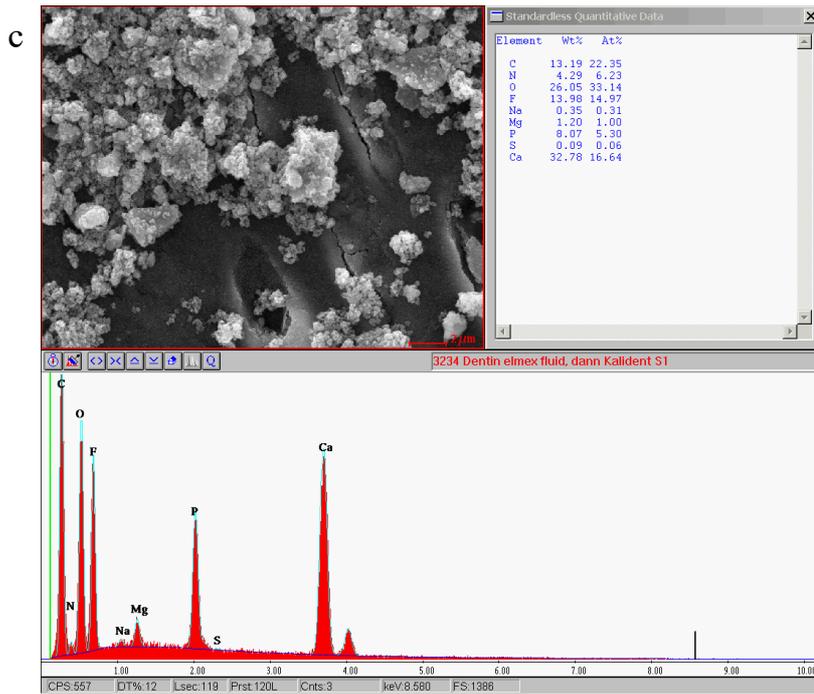


Abb. 72: Dentin nach sequenzieller Applikation Fluorid gefolgt von Hydroxylapatit

Dentinoberfläche nach 5-minütiger primärer Inkubation in Fluorid, 60-minütiger Wässerung und 5-minütiger sekundärer Inkubation in Hydroxylapatit

c) EDX-Analyse elmex® Fluid

4.9 Stabilität und Persistenz nach sequenzieller Applikation verschiedener Fluoridpräparate gefolgt von Hydroxylapatit

Bei diesem Versuch wurden neue Prüfkörper 5 min lang primär fluoridiert, 60 min gewässert und im Anschluss nochmal sekundär 5 min in der Hydroxylapatit-Suspension inkubiert. Anschließend wurden die Prüfkörper 20 s mit der Multifunktionsspritze unter maximalem Druck und maximaler Wasserzufuhr abgesprüht und die Oberfläche rasterelektronenmikroskopisch untersucht. Die Abb. 65-72 zeigen repräsentative Prüfkörper bei 1.000- und 20.000-facher Vergrößerung und die EDX-Spektren.

4.9.1 Schmelz

Nach dem Absprühen zeigt die REM-Aufnahme der zweizeitig mit Natriumfluorid und Hydroxylapatit behandelten Probe bei 1.000-facher Vergrößerung eine homogen fluoridierten Schmelzoberfläche (Abb.65a). Die Hydroxylapatit-Partikel sind vollständig weggespült. Bei stärkerer Vergrößerung ist erkennbar, dass die Oberfläche mit weniger, locker verteilten Globuli bedeckt ist und stellenweise freie Schmelzareale exponiert werden (Abb. 65b). Auf den REM-Bildern der Olaflur- und elmex[®] Fluid- Proben sind ebenfalls keine Hydroxylapatit-Cluster mehr visualisierbar. Es ist eine dichte, gleichmäßige Oberflächenbedeckung mit kugelförmigen Präzipitaten zu sehen (Abb. 66a und 67a). Die einzelnen Globuli sind allerdings erst bei 20.000-facher Vergrößerung zu erkennen (Abb. 66b und 67b).

Bei Natriumfluorid und Olaflur wurden durch EDX Fluoridanteile von 5,77% (Abb. 68a) und 17,29% (Abb. 68b) gemessen. Bei elmex[®] Fluid wurde nach dem Absprühen ein Fluoridgehalt von 29,73% (Abb. 68c) ermittelt.

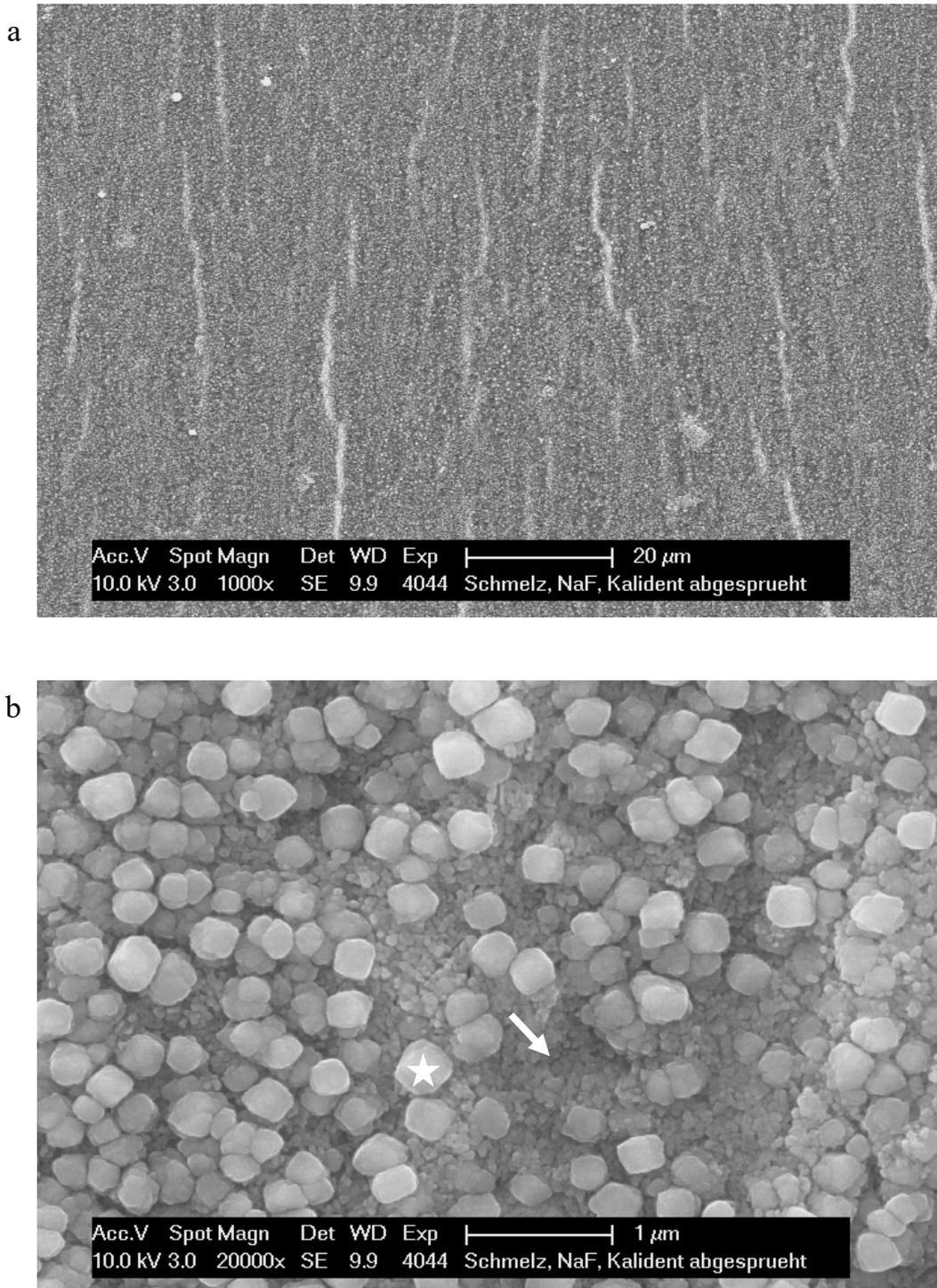


Abb. 73 Schmelz: Stabilität der Deckschicht nach sequenzieller Applikation von Natriumfluorid gefolgt von Hydroxylapatit

Schmelzoberfläche nach 5-minütiger primärer Inkubation in Natriumfluorid, 60-minütiger Wässerung, 5-minütiger sekundärer Inkubation in Hydroxylapatit und anschließendem 20-sekündigem Absprühen mit der Multifunktions-spritze

- a) REM-Bild bei 1.000-facher Vergrößerung. Homogene Bedeckung der Schmelzoberfläche mit kugelförmigen Präzipitaten. Die Hydroxylapatit-Partikel sind vollständig abgesprüht.
- b) REM-Bild bei 20.000-facher Vergrößerung. Die Anordnung der einzelnen Globuli wirkt nicht ganz so dicht wie vor dem Sprüh-Vorgang. Der weiße Pfeil markiert exponierte Schmelzoberfläche, der weiße Stern die Kalziumfluoridglobuli.

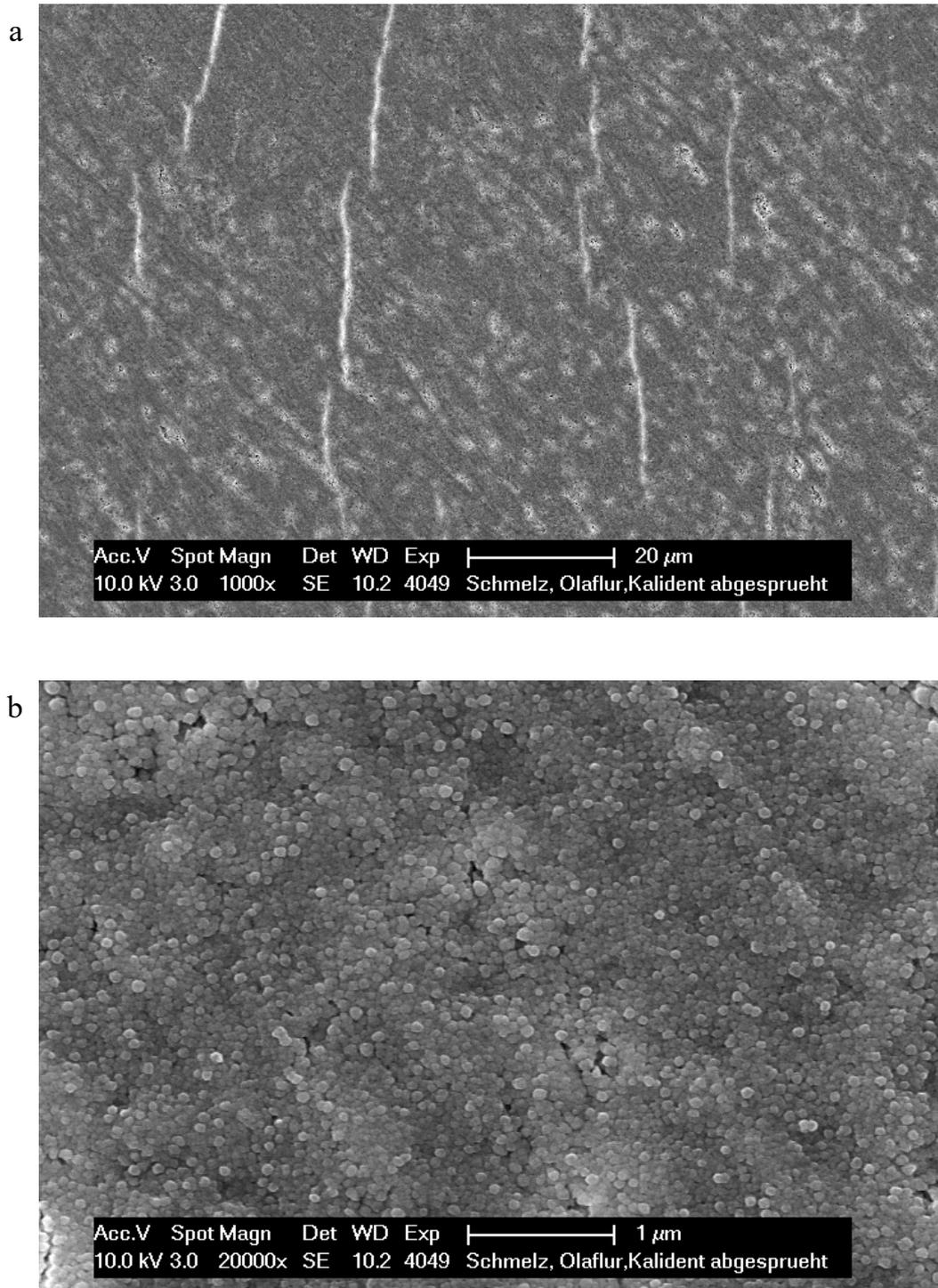


Abb. 74 Schmelz: Stabilität der Deckschicht nach sequenzieller Applikation von Olaflur gefolgt von Hydroxylapatit

Schmelzoberfläche nach 5-minütiger primärer Inkubation in Olaflur, 60-minütiger Wässerung, 5-minütiger sekundärer Inkubation in Hydroxylapatit und anschließendem 20-sekündigem Absprühen mit der Multifunktions-spritze

- a) REM-Bild bei 1.000-facher Vergrößerung. Komplette Maskierung der Schmelzoberfläche mit kugelförmigen Präzipitaten. Die Hydroxylapatit-Partikel sind vollständig abgesprüht.
- b) REM-Bild bei 20.000-facher Vergrößerung. Einzelne, dicht aneinander gelagerte Globuli.

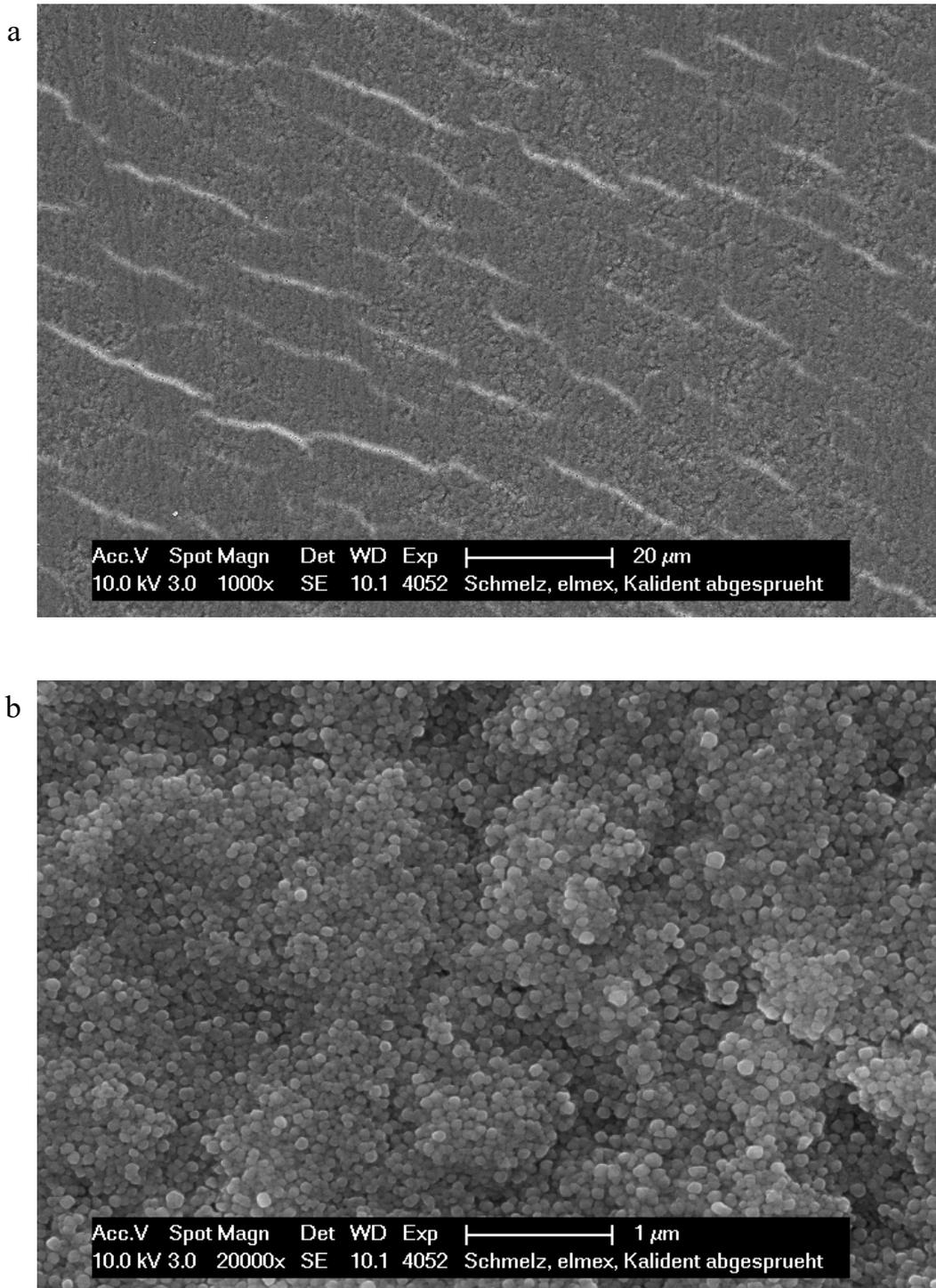


Abb. 75 Schmelz: Stabilität der Deckschicht nach sequenzieller Applikation von elmex® Fluid gefolgt von Hydroxylapatit

Schmelzoberfläche nach 5-minütiger primärer Inkubation in elmex® Fluid, 60-minütiger Wässerung, 5-minütiger sekundärer Inkubation in Hydroxylapatit und anschließendem 20-sekündigem Absprühen mit der Multifunktions-spritze

- a) REM-Bild bei 1.000-facher Vergrößerung. Komplette Maskierung der Schmelzoberfläche mit kugelförmigen Präzipitaten. Die Hydroxylapatit-Partikel sind vollständig abgesprüht.
- b) REM-Bild bei 20.000-facher Vergrößerung. Einzelne, dicht aneinander gelagerte Globuli.

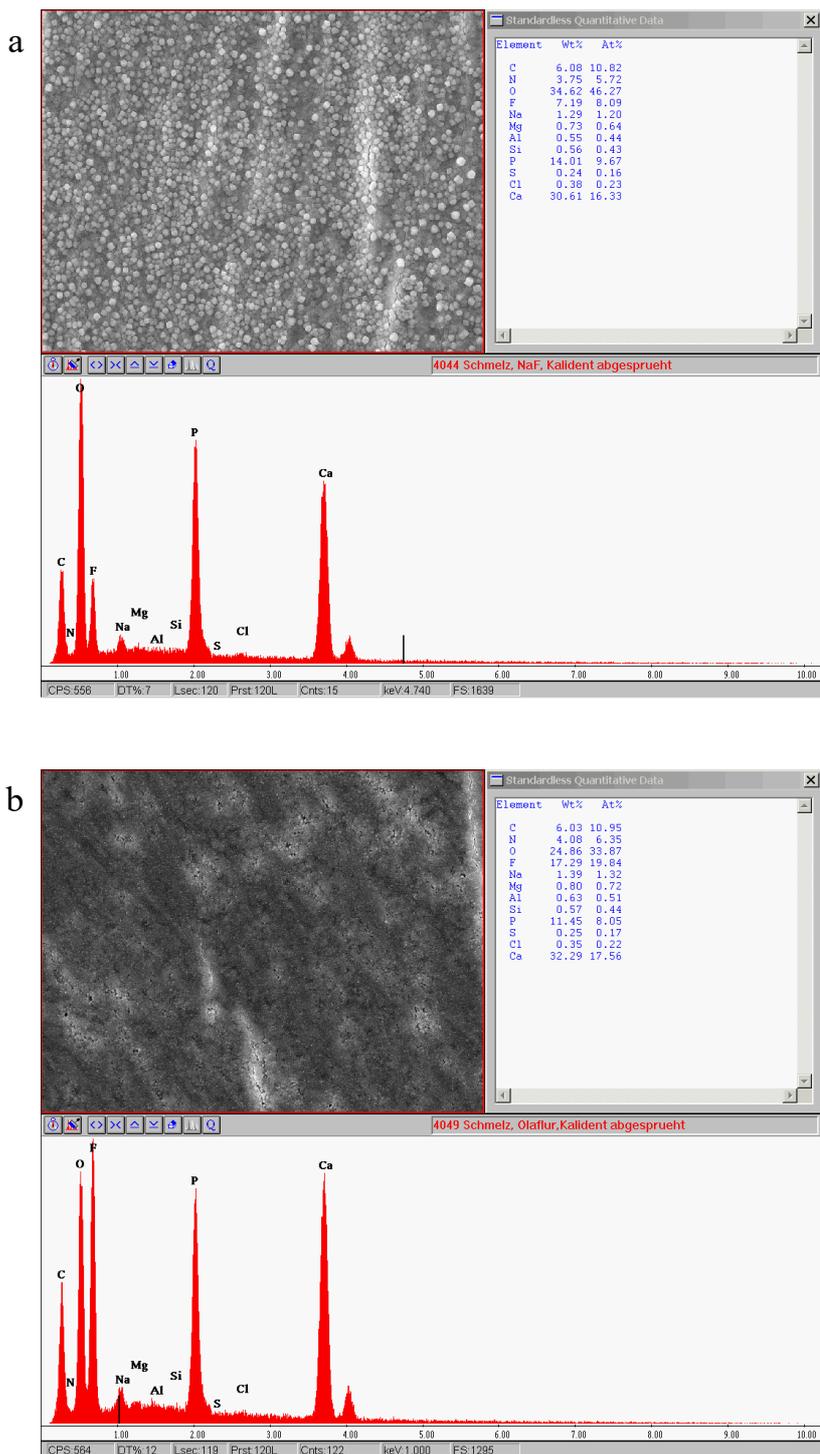


Abb. 76 Schmelz: Stabilität der Deckschicht nach sequenzieller Applikation von Fluorid gefolgt von Hydroxylapatit

Schmelzoberfläche nach 5-minütiger primärer Inkubation in Fluorid, 60-minütiger Wässerung, 5-minütiger sekundärer Inkubation in Hydroxylapatit und anschließendem 20-sekündigem Absprühen mit der Multifunktions-spritze

a) EDX-Analyse Natriumfluorid

b) EDX-Analyse Olafur

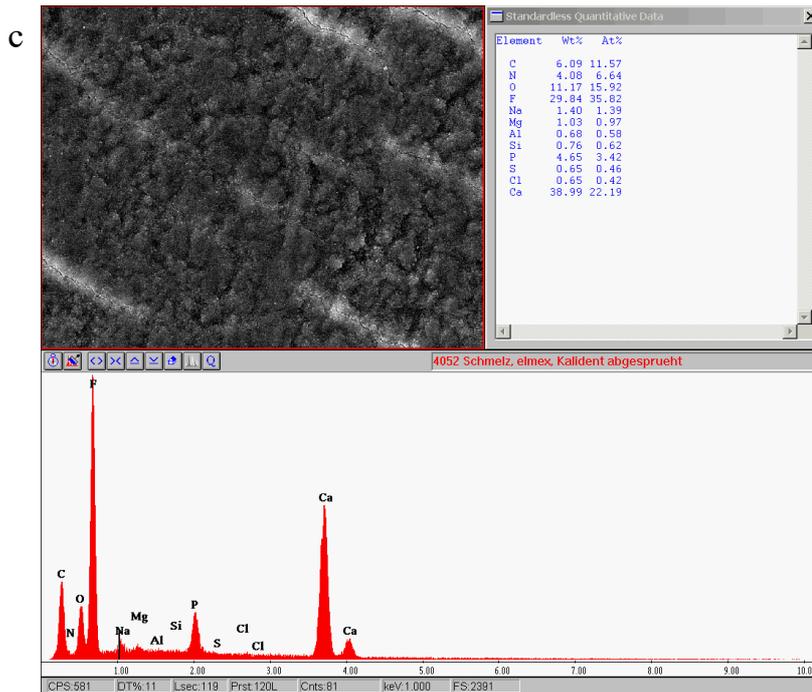


Abb. 77 Schmelz: Stabilität der Deckschicht nach sequenzieller Applikation von Fluorid gefolgt von Hydroxylapatit

Schmelzoberfläche nach 5-minütiger primärer Inkubation in Fluorid, 60-minütiger Wässerung, 5-minütiger sekundärer Inkubation in Hydroxylapatit und anschließendem 20-sekündigem Absprühen mit der Multifunktions-spritze

c) EDX-Analyse elmex® Fluid

4.9.2 Dentin

Auch auf den REM-Aufnahmen der Dentin-Proben sind nach dem Absprühen keine Hydroxylapatit-Partikel mehr erkennbar. Auf den Übersichtsaufnahmen aller drei Prüfprodukte ist eine komplette Maskierung der Oberfläche durch Globuli zu sehen (Abb. 69a, 70a und 71a). Abb. 69b zeigt einen querschnittenen Tubulus, der mit Globuli ausgekleidet scheint. Auf der REM-Aufnahme der Olaflur-Probe bei 20.000-facher Vergrößerung ist ein mit dicht aneinander liegenden Globuli ausgekleideter Dentintubulus dargestellt (Abb. 70b). Der auf Abb. 71b gezeigte Tubulus der elmex[®] Fluid-Probe scheint oberflächlich von Globuli verschlossen zu sein. Die Fluoridwerte liegen mit 6,88% für Natriumfluorid (Abb.72a), 14,08% für Olaflur (Abb. 72b) und 26,56% für elmex[®] Fluid (Abb. 72c) höher als die der nicht-abgesprühten Dentin-Prüfkörper.

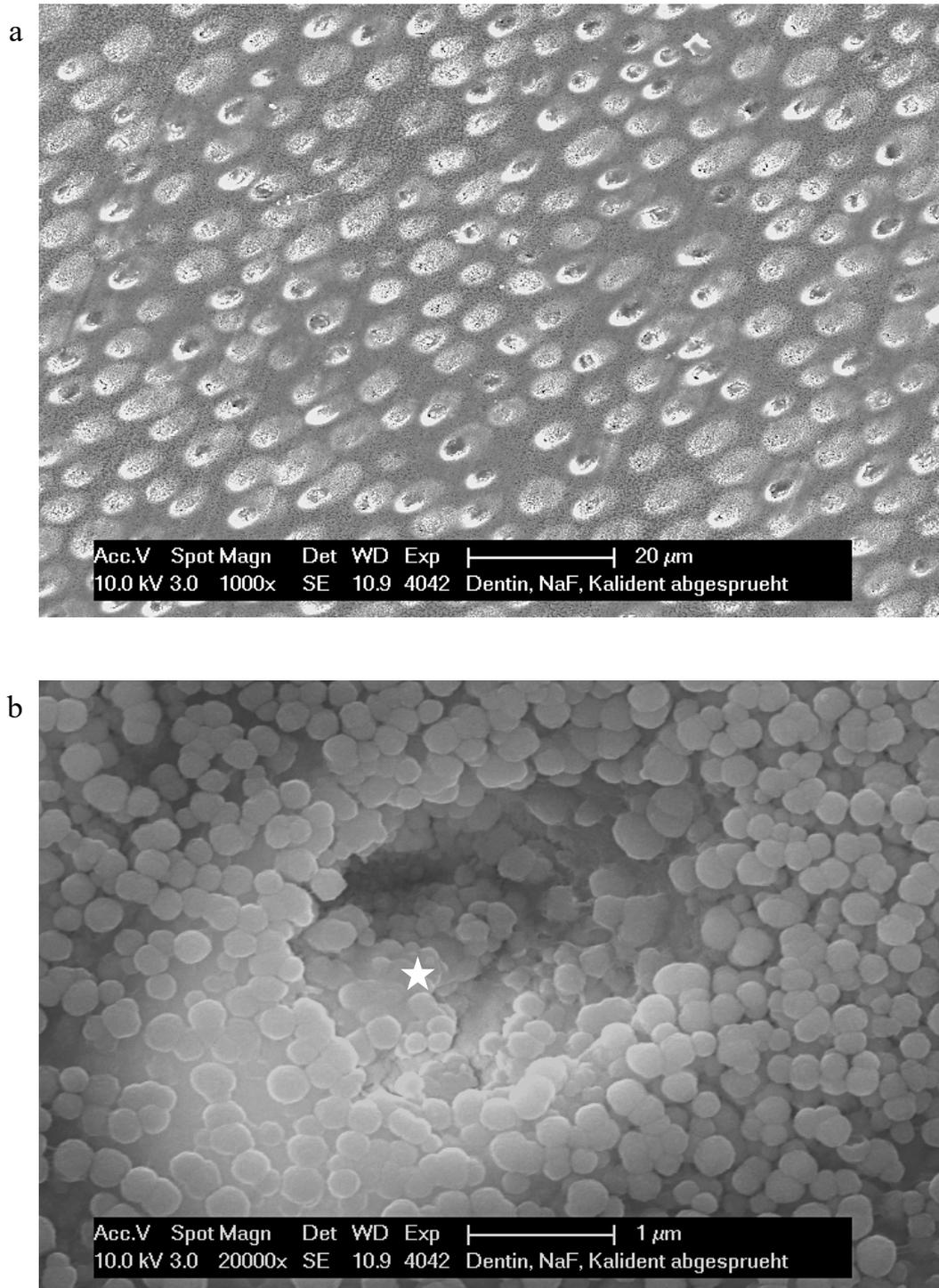


Abb. 78 Dentin: Stabilität der Deckschicht nach sequenzieller Applikation von Natriumfluorid gefolgt von Hydroxylapatit

Dentinoberfläche nach 5-minütiger primärer Inkubation in Natriumfluorid, 60-minütiger Wässerung, 5-minütiger sekundärer Inkubation in Hydroxylapatit und anschließendem 20-sekündigem Absprühen mit der Multifunktions-spritze

a) REM-Bild bei 1.000-facher Vergrößerung. Komplette Maskierung der Dentinoberfläche. Die Hydroxylapatit-Partikel sind vollständig abgesprüht.

b) REM-Bild bei 20.000-facher Vergrößerung. Einzelne globuläre Präzipitate auch im Lumen des angeschnittenen Dentintubulus (weißer Stern) erkennbar.

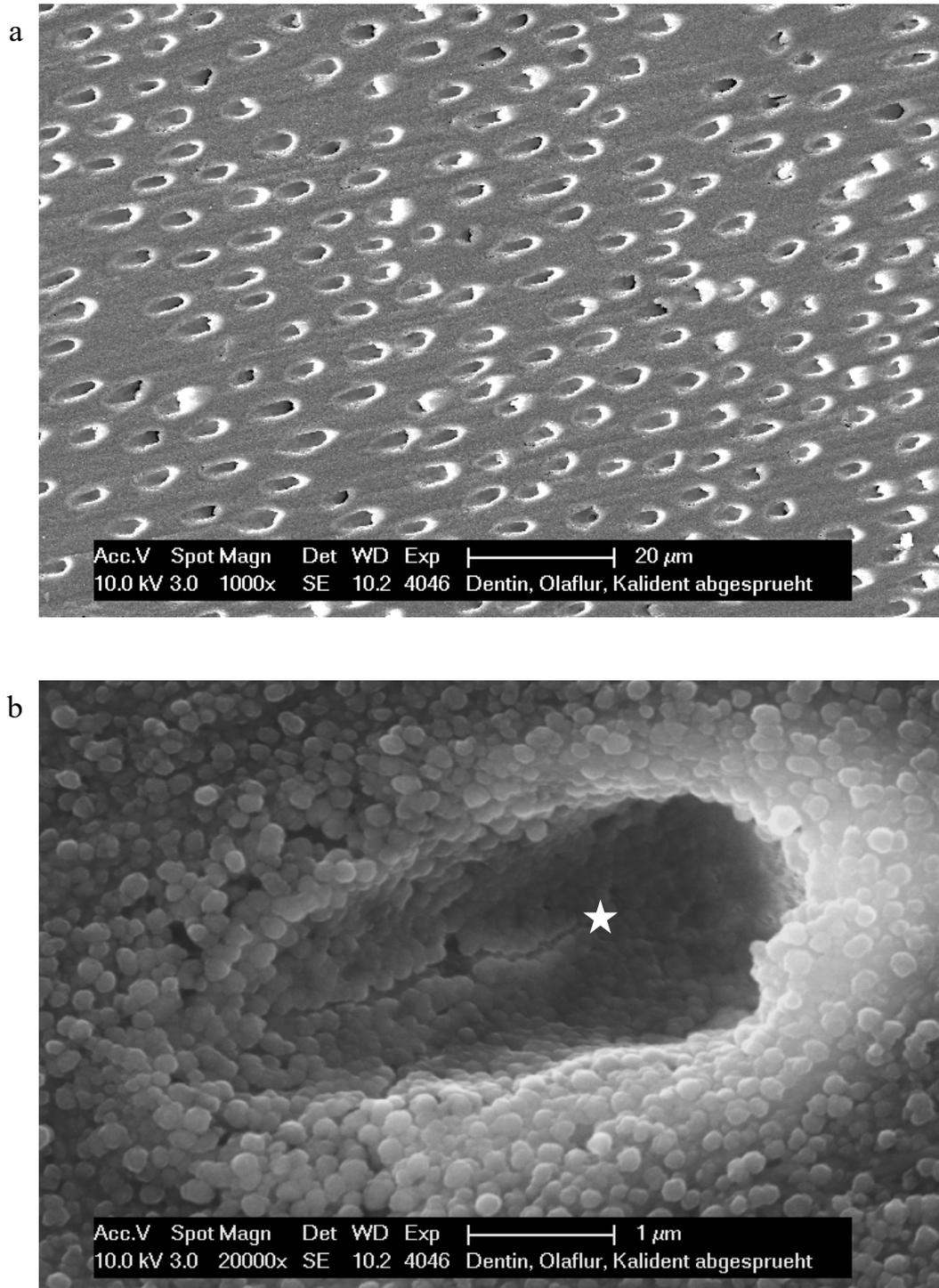


Abb. 79 Dentin: Stabilität der Deckschicht nach sequenzieller Applikation von Olaflur gefolgt von Hydroxylapatit

Dentinoberfläche nach 5-minütiger primärer Inkubation in Olaflur, 60-minütiger Wässerung, 5-minütiger sekundärer Inkubation in Hydroxylapatit und anschließendem 20-sekündigem Absprühen mit der Multifunktions-spritze

a) REM-Bild bei 1.000-facher Vergrößerung. Komplette Maskierung der Dentinoberfläche. Die Hydroxylapatit-Partikel sind vollständig abgesprüht.

b) REM-Bild bei 20.000-facher Vergrößerung. Einzelne globuläre Präzipitate auch im Lumen des angeschnittenen Dentintubulus (weißer Stern) erkennbar.

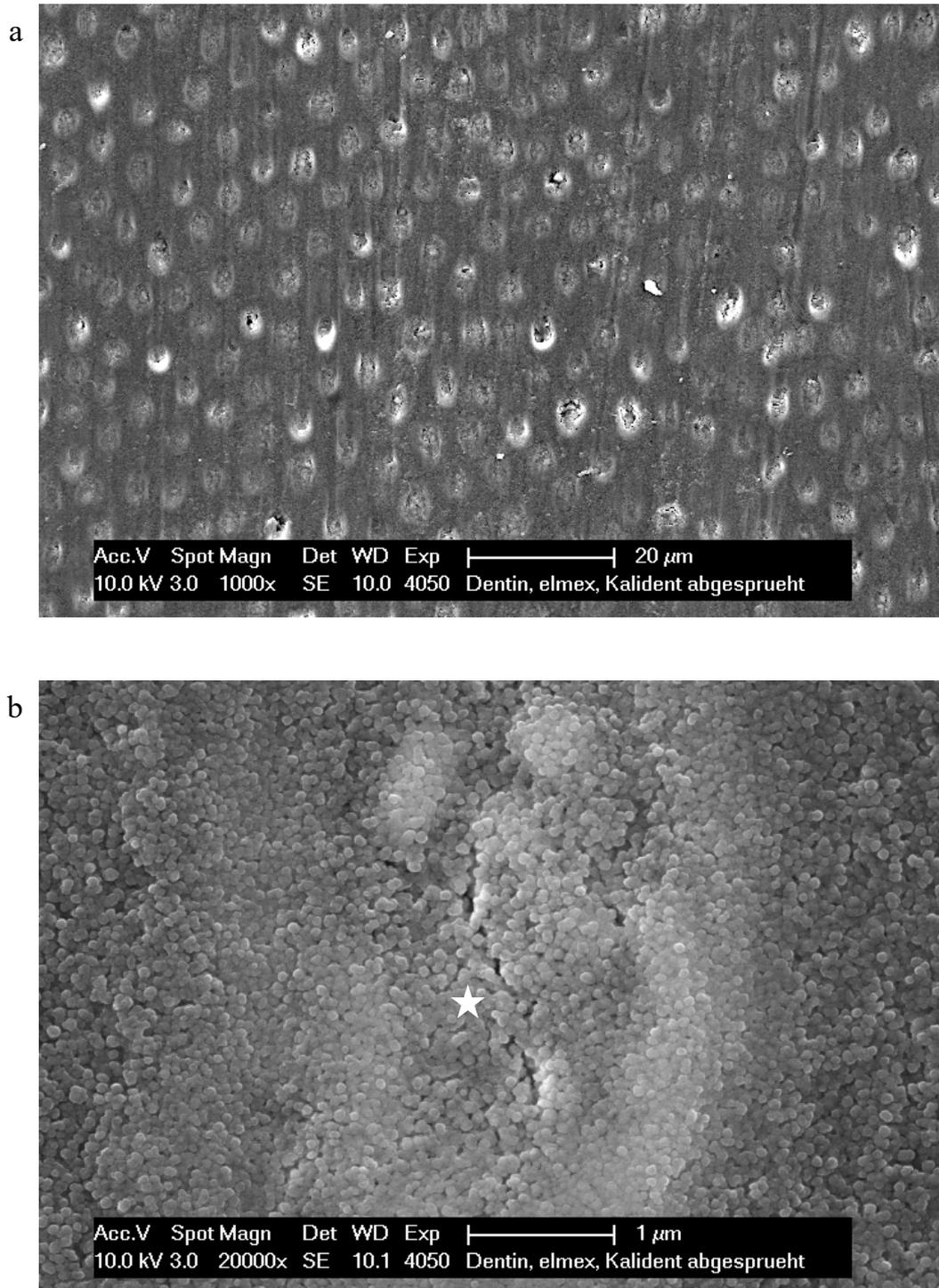


Abb. 80 Dentin: Stabilität der Deckschicht nach sequenzieller Applikation von elmex® Fluid gefolgt von Hydroxylapatit

Dentinoberfläche nach 5-minütiger primärer Inkubation in elmex® Fluid, 60-minütiger Wässerung, 5-minütiger sekundärer Inkubation in Hydroxylapatit und anschließendem 20-sekündigem Absprühen mit der Multifunktions-spritze

a) REM-Bild bei 1.000-facher Vergrößerung. Komplette Maskierung der Dentinoberfläche. Die Hydroxylapatit-Partikel sind vollständig abgesprüht.

b) REM-Bild bei 20.000-facher Vergrößerung. Einzelne globuläre Präzipitate erkennbar. Der weiße Stern markiert einen vollständig mit Präzipitaten verschlossenen Dentintubulus.

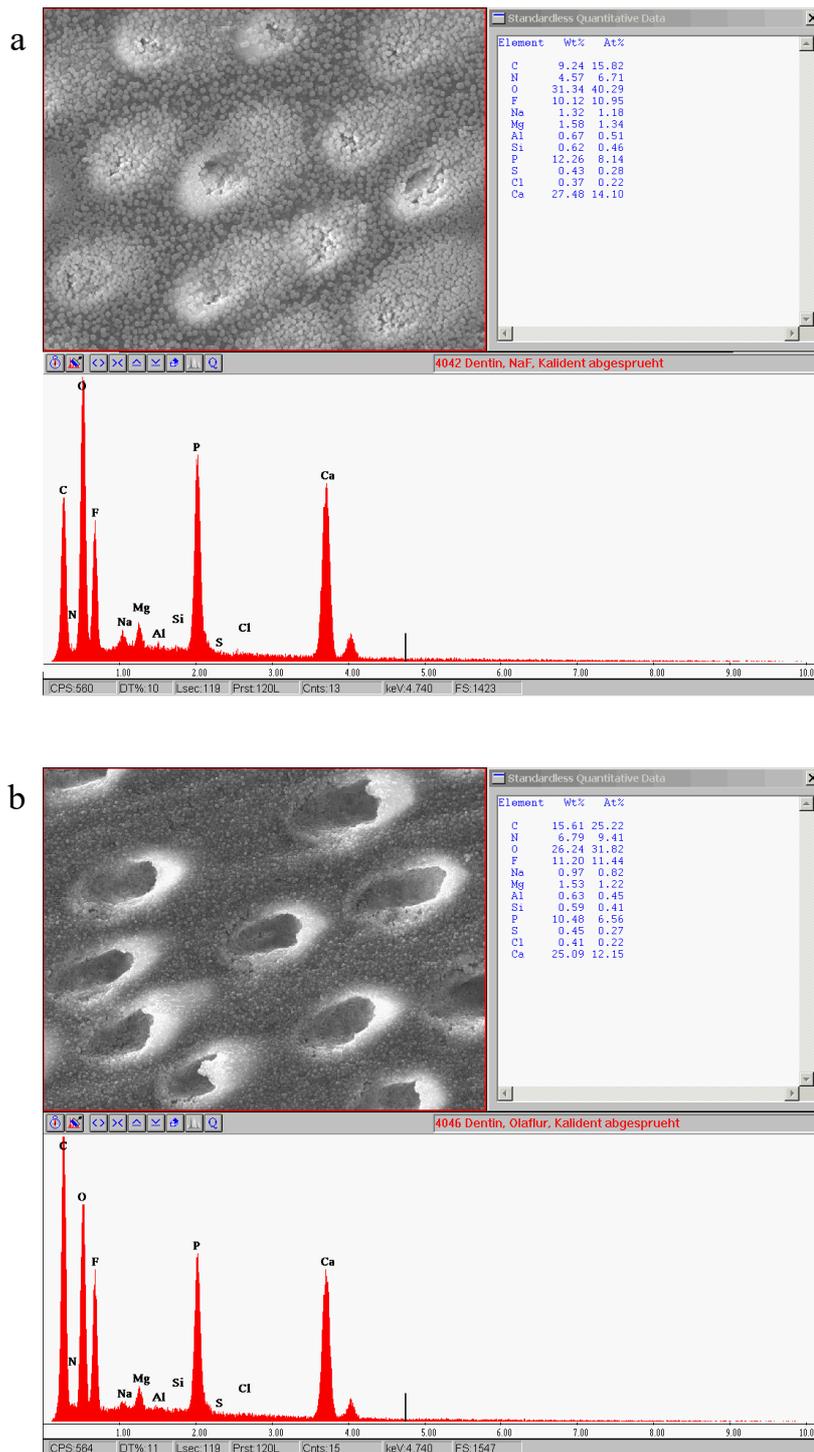


Abb. 81 Dentin: Stabilität der Deckschicht nach sequenzieller Applikation von Fluorid gefolgt von Hydroxylapatit

Dentinoberfläche nach 5-minütiger primärer Inkubation in Fluorid, 60-minütiger Wässerung, 5-minütiger sekundärer Inkubation in Hydroxylapatit und anschließendem 20-sekündigem Absprühen mit der Multifunktions-spritze

a) EDX-Analyse Natriumfluorid

b) EDX-Analyse Olafur

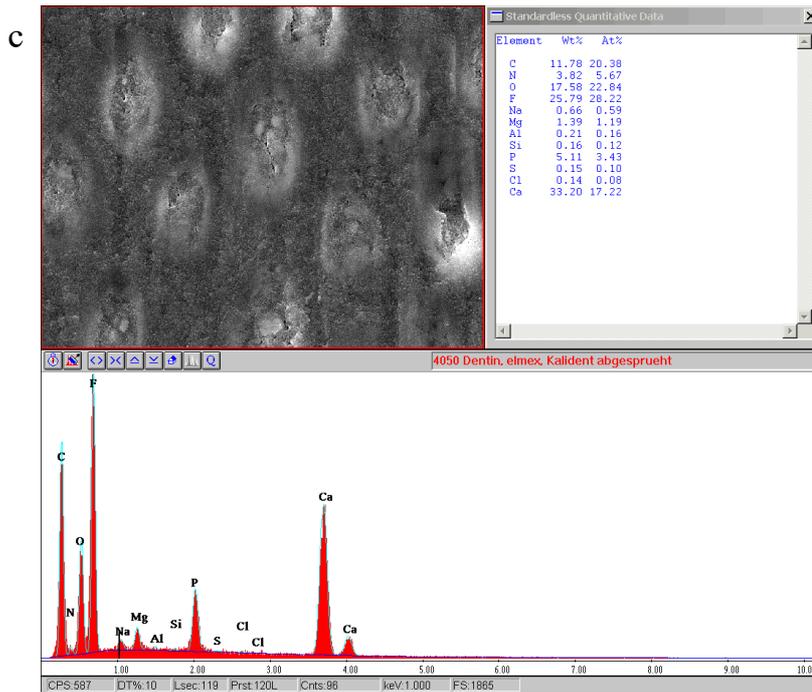


Abb. 82 Dentin: Stabilität der Deckschicht nach sequenzieller Applikation von Fluorid gefolgt von Hydroxylapatit

Dentinoberfläche nach 5-minütiger primärer Inkubation in Fluorid, 60-minütiger Wässerung, 5-minütiger sekundärer Inkubation in Hydroxylapatit und anschließendem 20-sekündigem Absprühen mit der Multifunktions-spritze

c) EDX-Analyse elmex® Fluid

4.10 Sequenzielle Applikation von Hydroxylapatit gefolgt von verschiedenen Fluoridpräparaten

Das nachträgliche Inkubieren der primär fluoridierten Proben in Hydroxylapatit hatte gegenüber der alleinigen Fluoridierung aus dem ersten Versuchsabschnitt (Kapitel 4.2 und 4.3) keinen steigernden Einfluss auf den Fluoridgehalt. Außerdem hat die primäre Fluoridierung die Anlagerung von Hydroxylapatit nicht beeinträchtigt. Nach dem Absprühen der Proben waren die Hydroxylapatit-Partikel allerdings vollständig weggespült und eine homogen fluoridierte Oberfläche blieb zurück. Daher wird im folgenden Abschnitt das sequenzielle Behandeln der Prüfkörper in umgekehrter Reihenfolge geprüft. Zuerst erfolgte die Inkubation in Hydroxylapatit und nach 60-minütiger Lagerung in sterilem Wasser wurden die Proben 5 min sekundär mit Natriumfluorid, Olafur und elmex® Fluid 5 min fluoridiert. Die Abb. 73-80 zeigen repräsentative Prüfkörper bei 1.000- und 20.000-facher Vergrößerung und die EDX-Spektren.

4.10.1 Schmelz

In der 1.000-fachen Vergrößerung unterscheiden sich die Aufnahmen etwas von der vorherigen Versuchsreihe, bei der zuerst die Fluoridierung erfolgt ist. Auf der REM-Aufnahme der Natriumfluorid-Probe imponieren weniger Hydroxylapatit-Partikel auf einer fluoridierten Oberfläche, die lockerer verteilt sind (Abb. 73a). Bei 20.000-facher Vergrößerung sind im Vergleich zu den REM-Aufnahmen des vorangegangenen Versuches deutlich einzelne Globuli auf beziehungsweise in den korallenförmigen Apatit-Gebilden visualisierbar (Abb. 73b).

Auf Abb. 74a (Olafur) wird deutlich mehr freie Schmelzoberfläche ohne Auflagerungen präsentiert als im vorherigen Versuch. Bei 1.000-facher Vergrößerung scheint die Schmelzoberfläche unbedeckt. Erst bei 20.000-facher Vergrößerung werden die kugelförmigen Präzipitate sichtbar (Abb. 74b). Auch hier sind die helleren, kristallinen Hydroxylapatit-Partikel von Kalziumfluoridglobuli maskiert. Die Fluoridierung mit elmex® Fluid führt zu einer vergleichbaren Oberflächenmorphologie. Auf der Übersichtsaufnahme bei 1.000-facher Vergrößerung sind einzelne kleinere und größere aufgelagerte Partikel und eine fluoridierte Oberfläche zu erkennen (Abb. 75a). Bei 20.000-facher Vergrößerung sind deutlich einzelne Globuli zu sehen, die die Hydroxylapatit-Partikel maskieren und benachbart dazu sind viele kleinere kugelförmige Präzipitate auf der Schmelzoberfläche (Abb. 75b).

Der prozentuale Fluoridanteil der Natriumfluorid-Proben (Abb. 76a) ist mit 5,34% ungefähr doppelt so hoch wie der äquivalente Wert bei der sequenziellen Behandlung in umgekehrter Reihenfolge. Für Olaflur (Abb. 76b) wurde ein annähernd identischer Wert von 18,95% ermittelt. Bei elmex[®] Fluid (Abb. 76c) wurde ein Wert von 16,40% gemessen, welcher etwas niedriger ist als der Wert des Versuchs in umgekehrter Reihenfolge.

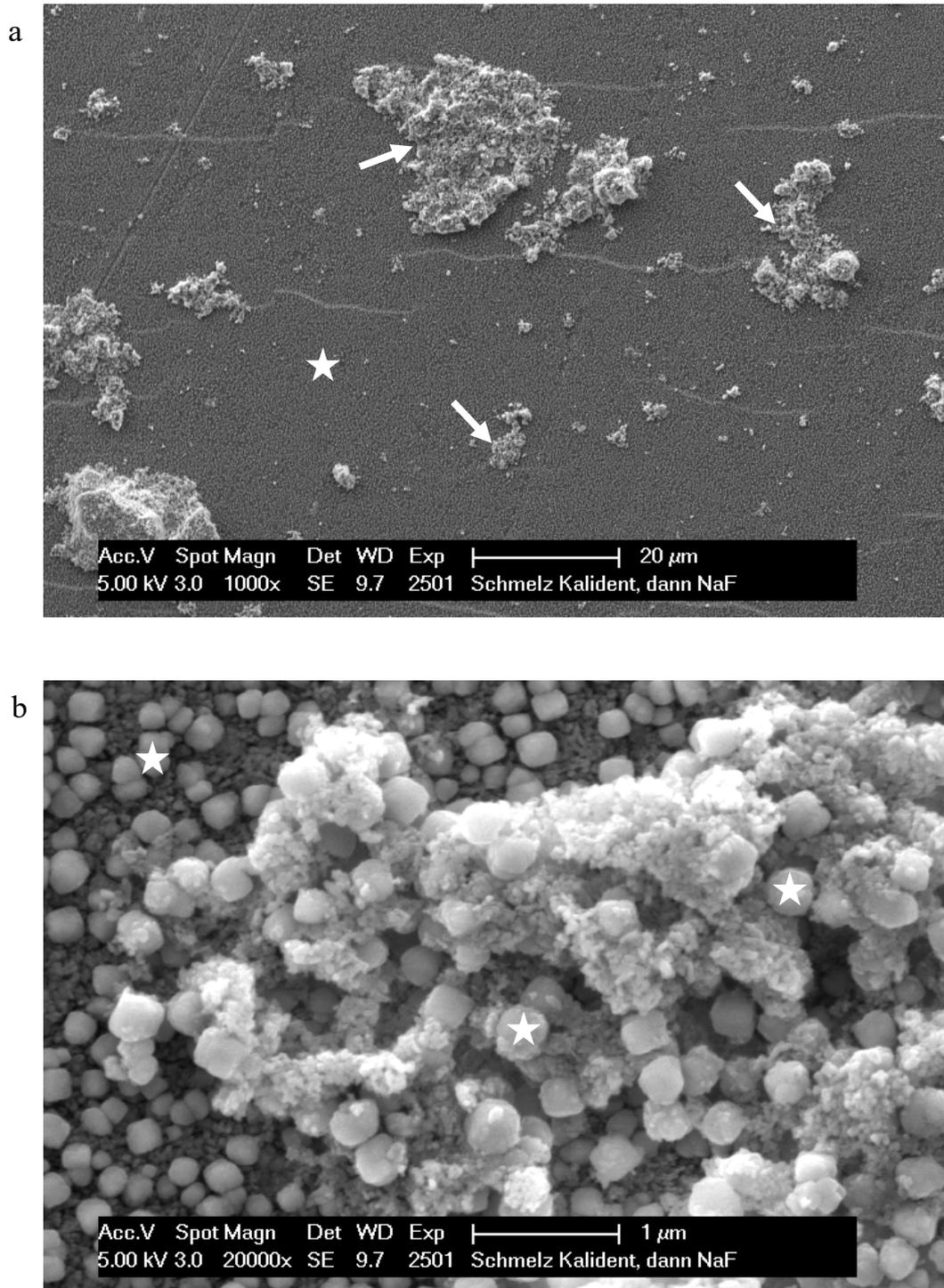


Abb. 83: Schmelz nach sequenzieller Applikation von Hydroxylapatit gefolgt von Natriumfluorid

Schmelzoberfläche nach 5-minütiger primärer Inkubation in Hydroxylapatit, 60-minütiger Wässerung und 5-minütiger sekundärer Inkubation in Natriumfluorid

a) REM-Bild bei 1.000-facher Vergrößerung. Inhomogene Bedeckung der Schmelzoberfläche mit Hydroxylapatit-Partikeln unterschiedlicher Form und Größe. Die weißen Pfeile markieren akkumulierte Hydroxylapatit-Partikel. Der weiße Stern markiert die fluoridierte Schmelzoberfläche.

b) REM-Bild bei 20.000-facher Vergrößerung. Die weißen Sterne markieren Kalziumfluoridglobuli, die teilweise die Hydroxylapatit-Partikel maskieren.

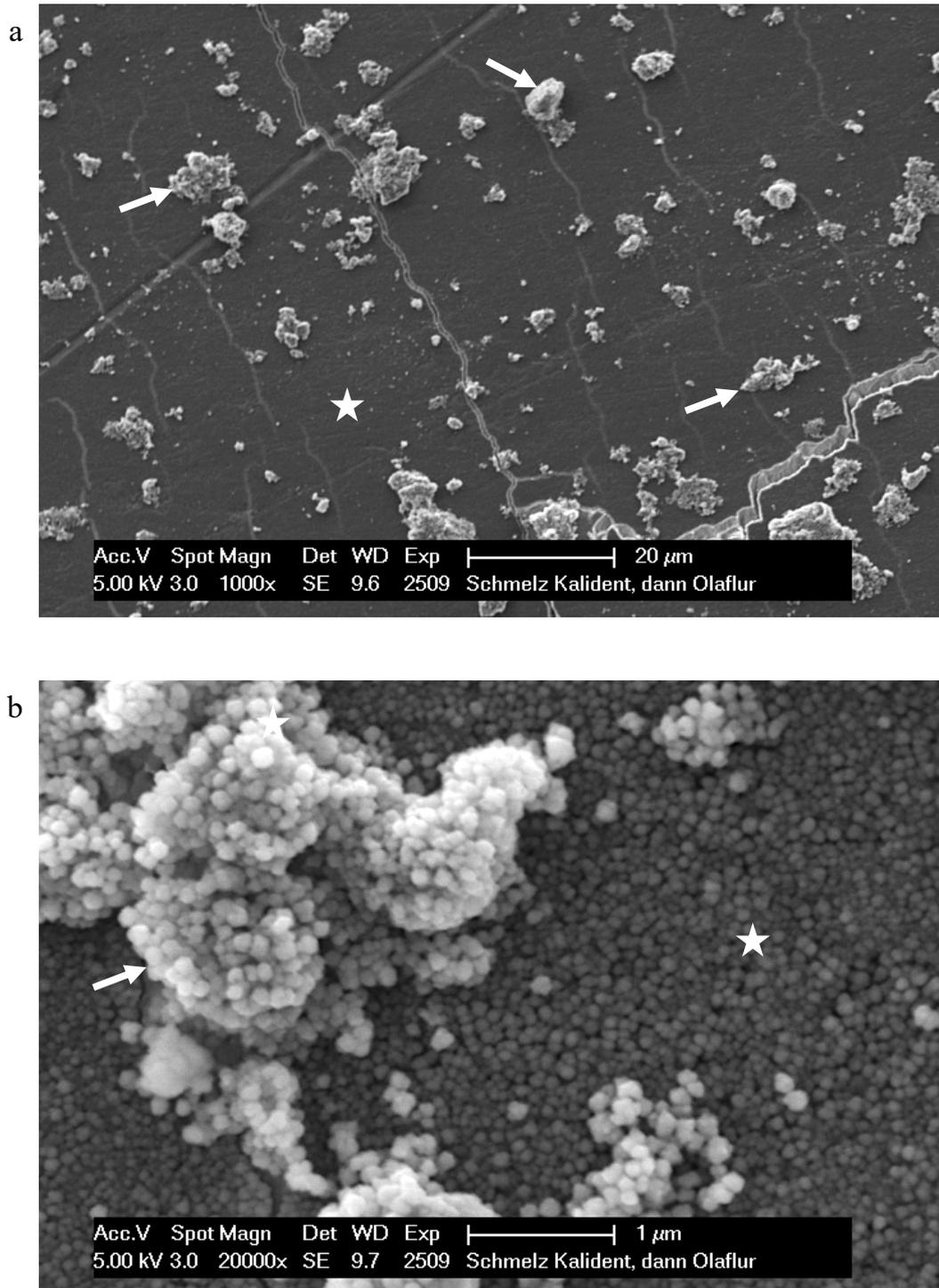


Abb. 84: Schmelz nach sequenzieller Applikation von Hydroxylapatit gefolgt von Olaflur

Schmelzoberfläche nach 5-minütiger primärer Inkubation in Hydroxylapatit, 60-minütiger Wässerung und 5-minütiger sekundärer Inkubation in Olaflur

a) REM-Bild bei 1.000-facher Vergrößerung. Inhomogene Bedeckung der Schmelzoberfläche mit Hydroxylapatit-Partikeln unterschiedlicher Form und Größe. Die weißen Pfeile markieren akkumulierte Hydroxylapatit-Partikel. Der weiße Stern markiert die fluoridierte Schmelzoberfläche.

b) REM-Bild bei 20.000-facher Vergrößerung. Der weiße Pfeil markiert einen von Kalziumfluoridglobuli maskierten Hydroxylapatit-Partikel. Der weiße Stern markiert die fluoridierte Schmelzoberfläche.

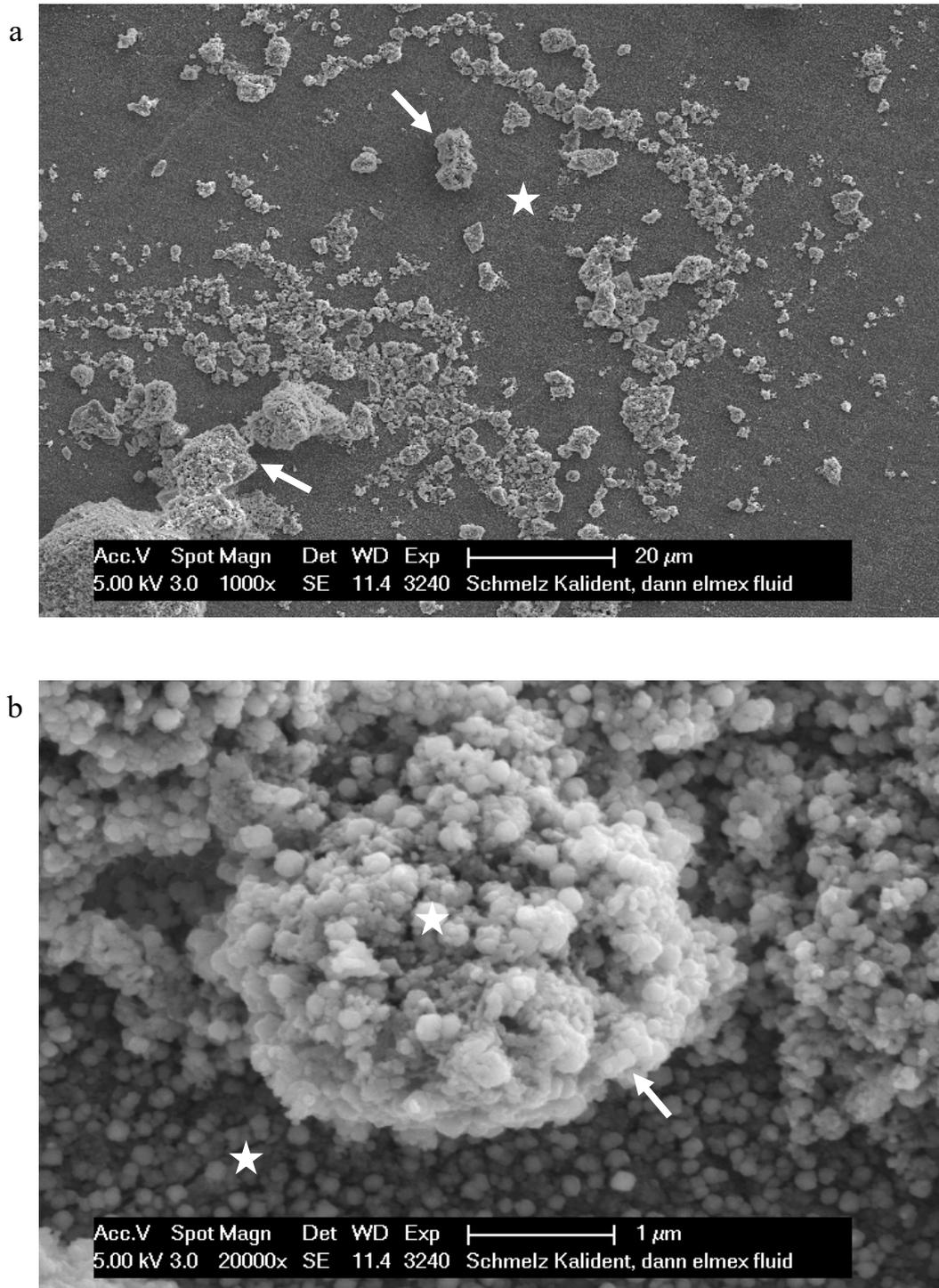


Abb. 85: Schmelz nach sequenzieller Applikation von Hydroxylapatit gefolgt von elmex® Fluid

Schmelzoberfläche nach 5-minütiger primärer Inkubation in Hydroxylapatit, 60-minütiger Wässerung und 5-minütiger sekundärer Inkubation in elmex® Fluid

a) REM-Bild bei 1.000-facher Vergrößerung. Inhomogene Bedeckung der Schmelzoberfläche mit Hydroxylapatit-Partikeln unterschiedlicher Form und Größe. Die weißen Pfeile markieren akkumulierte Hydroxylapatit-Partikel. Der weiße Stern markiert die fluoridierte Schmelzoberfläche.

b) REM-Bild bei 20.000-facher Vergrößerung. Der weiße Pfeil markiert einen kristallinen Hydroxylapatit-Partikel. Die weißen Sterne markieren Kalziumfluoridglobuli auf der Schmelzoberfläche beziehungsweise die Hydroxylapatit-Partikel maskierend.

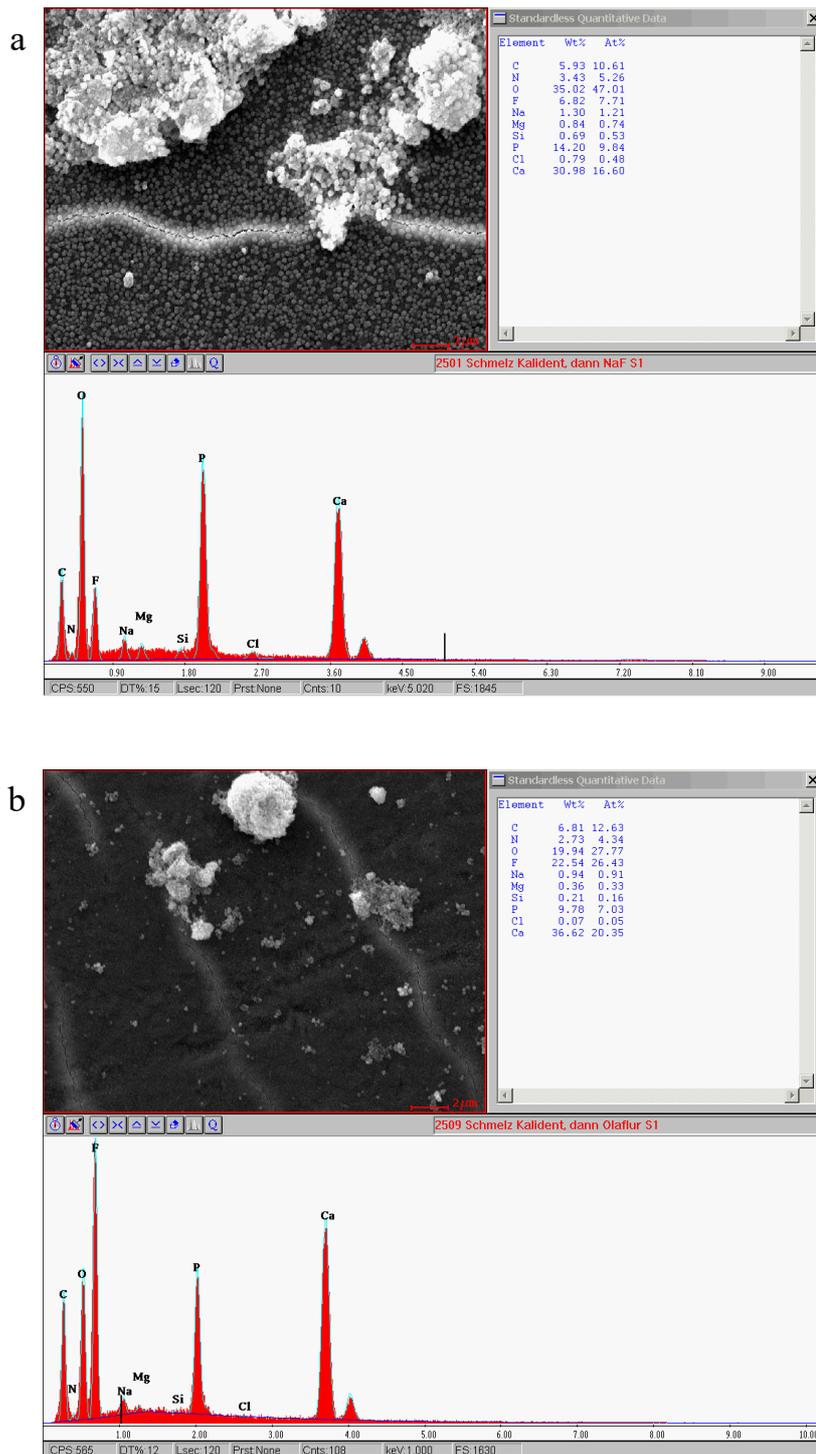


Abb. 86: Schmelz nach sequenzieller Applikation von Hydroxylapatit gefolgt von Fluorid

Schmelzoberfläche nach 5-minütiger primärer Inkubation in Hydroxylapatit, 60-minütiger Wässerung und 5-minütiger sekundärer Inkubation in Fluorid

a) EDX-Analyse Natriumfluorid

b) EDX-Analyse Olafur

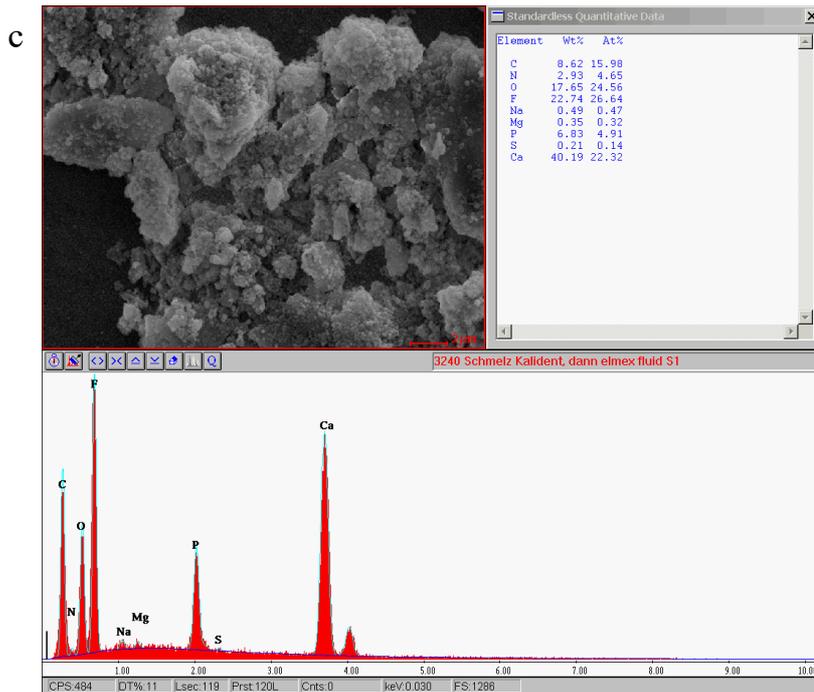


Abb. 87: Schmelz nach sequenzieller Applikation von Hydroxylapatit gefolgt von Fluorid

Schmelzoberfläche nach 5-minütiger primärer Inkubation in Hydroxylapatit, 60-minütiger Wässerung und 5-minütiger sekundärer Inkubation in Fluorid

c) EDX-Analyse elmex® Fluid

4.10.2 Dentin

Bei den Dentin-Prüfkörpern fällt bei 1.000-facher Vergrößerung die Verdichtung der Globuli zirkulär um die Dentintubuli ins Auge. Besonders deutlich ist dies bei der Natriumfluorid-Probe zu sehen (Abb. 77a). Die Tubuli sind heller als die umliegenden Bereiche der fluoridierten Dentinoberfläche, die mit einzelnen kristallinen Partikeln bedeckt sind. Abb. 77b zeigt einen angeschnittenen Dentintubulus bei 20.000-facher Vergrößerung, der mit Globuli ausgekleidet ist. Zirkulär um das Lumen herum sehen die Globuli kleiner und dichter aus. Auf der Übersichtsaufnahme der Olaflur-Probe (Abb. 78a) ist auffällig, dass kaum offene Tubuli erkennbar sind. Allerdings sind die Tubuli nicht so deutlich von der übrigen fluoridierten Dentinoberfläche abzugrenzen, auf der sich kleinere und größere partikuläre Ablagerungen verteilen. Bei 20.000-facher Vergrößerung sind neben kleineren, dicht gepackten Globuli auch größere, heller erscheinende in die kristalline Struktur des Hydroxylapatit eingelagerte Globuli zu erkennen (Abb. 78b). Auf der Oberfläche der mit Hydroxylapatit und elmex[®] Fluid behandelten Dentin-Prüfkörper sind mehr kristalline Ablagerungen zu finden und dadurch auch weniger Dentinkanalchen sichtbar (Abb. 79a). Abb. 79b zeigt bei größerer Vergrößerung die mit globulären Präzipitaten bedeckte Oberfläche und partikuläre kristalline Ablagerungen, auf denen auch einzelne Globuli zu sehen sind.

Die bei der EDX-Analyse gemessenen Fluoridwerte sind alle höher als diejenigen, die durch nachträgliches Inkubieren in Hydroxylapatit erreicht worden sind. Dennoch sind die Mittelwerte niedriger als die vergleichbaren Gewichtsprozentage durch alleinige Fluoridierung mit Ausnahme von Olaflur. Gemessen wurden im Mittel 8,07% für Natriumfluorid (Abb.80a), 22,04% für Olaflur (Abb.80b) und 21,20% für elmex[®] Fluid (Abb. 80c).

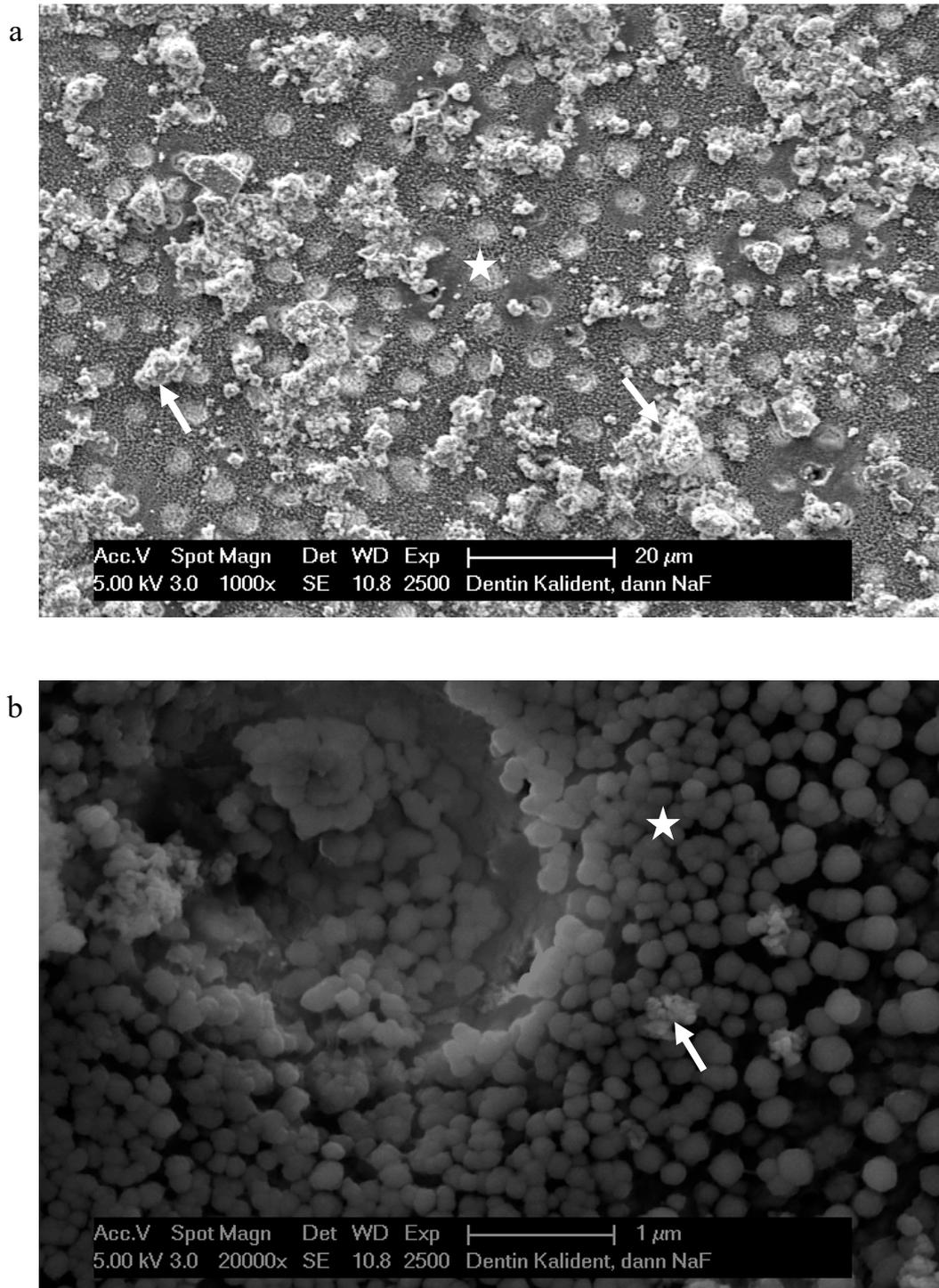


Abb. 88: Dentin nach sequenzieller Applikation von Hydroxylapatit gefolgt von Natriumfluorid

Dentinoberfläche nach 5-minütiger primärer Inkubation in Hydroxylapatit, 60-minütiger Wässerung und 5-minütiger sekundärer Inkubation in Natriumfluorid

a) REM-Bild bei 1.000-facher Vergrößerung. Inhomogene Bedeckung der Dentinoberfläche mit Hydroxylapatit-Partikeln unterschiedlicher Form und Größe. Die weißen Pfeile markieren akkumulierte Hydroxylapatit-Partikel. Der weiße Stern markiert einen Dentintubulus, der heller als die umliegenden Bereiche der fluoridierten Dentinoberfläche erscheint.

b) REM-Bild bei 20.000-facher Vergrößerung. Der weiße Pfeil markiert einen Hydroxylapatit-Partikel. Der weiße Stern markiert dicht aneinander liegende Kalziumfluoridglobuli am Rand eines angeschnittenen Dentintubulus.

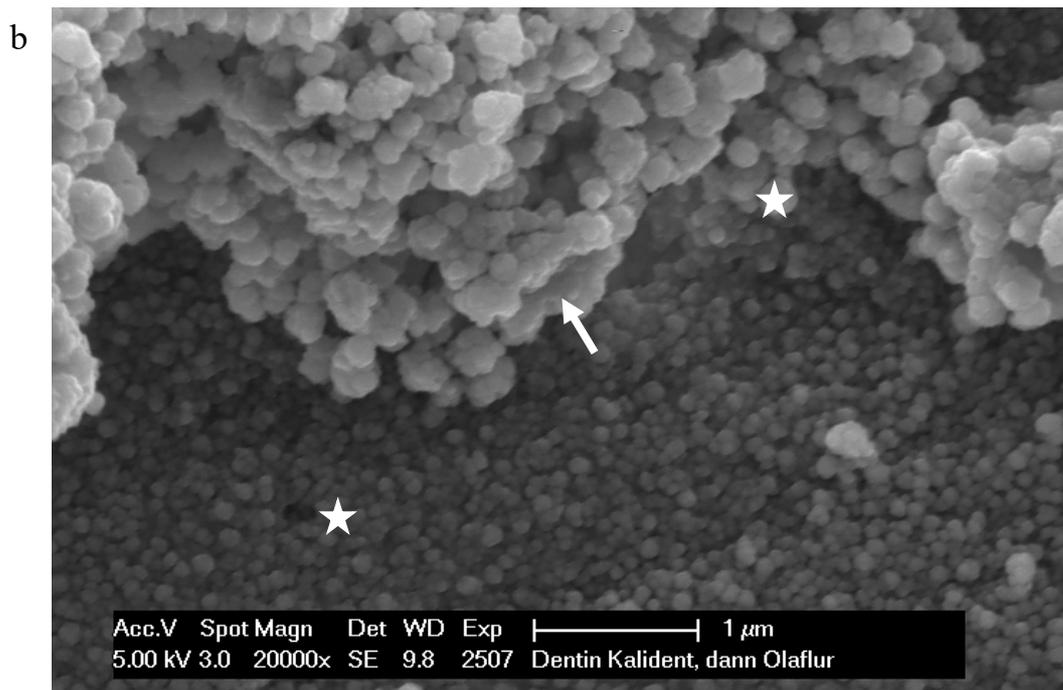
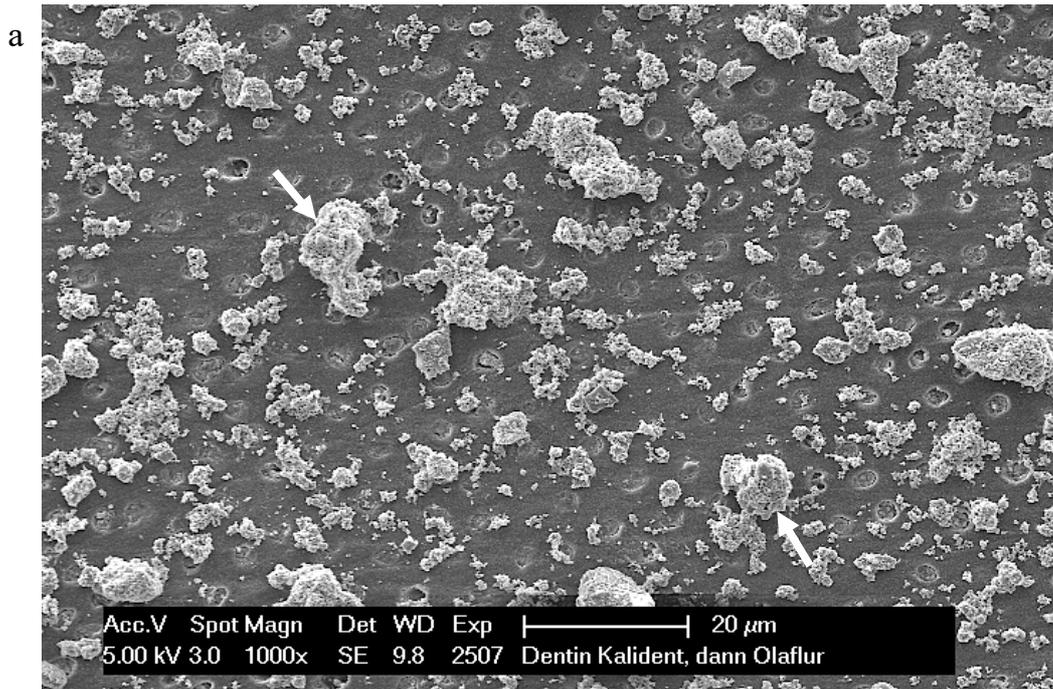


Abb. 89: Dentin nach sequenzieller Applikation von Hydroxylapatit gefolgt von Olaflur

Dentinoberfläche nach 5-minütiger primärer Inkubation in Hydroxylapatit, 60-minütiger Wässerung und 5-minütiger sekundärer Inkubation in Olaflur

- a) REM-Bild bei 1.000-facher Vergrößerung. Inhomogene Bedeckung der Dentinoberfläche mit Hydroxylapatit-Partikeln unterschiedlicher Form und Größe. Die weißen Pfeile markieren akkumulierte Hydroxylapatit-Partikel.
b) REM-Bild bei 20.000-facher Vergrößerung. Der weiße Pfeil markiert einen von Kalziumfluoridglobuli maskierten Hydroxylapatit-Partikel. Die weißen Sterne markieren Kalziumfluoridglobuli unterschiedlicher Größe.

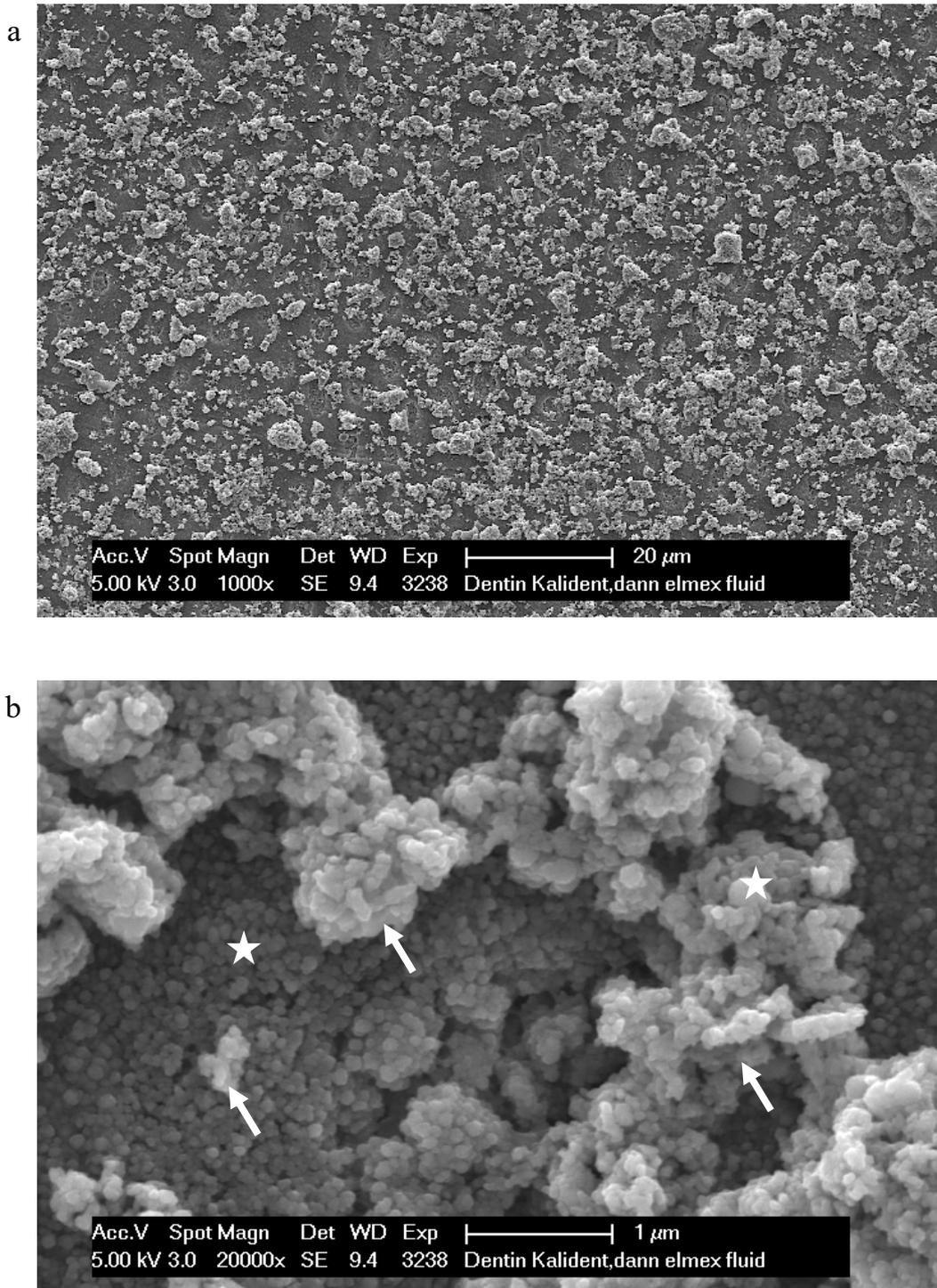


Abb. 90: Dentin nach sequenzieller Applikation von Hydroxylapatit gefolgt von elmex® Fluid

Dentinoberfläche nach 5-minütiger primärer Inkubation in Hydroxylapatit, 60-minütiger Wässerung und 5-minütiger sekundärer Inkubation in elmex® Fluid

a) REM-Bild bei 1.000-facher Vergrößerung. Inhomogene Bedeckung der Dentinoberfläche mit mehr Hydroxylapatit-Partikeln unterschiedlicher Form und Größe als bei den Vergleichsproben mit NaF und Olafur.

b) REM-Bild bei 20.000-facher Vergrößerung. Die weißen Pfeile markieren kristalline Hydroxylapatit-Partikel. Die weißen Sterne markieren Kalziumfluoridglobuli auf der Dentinoberfläche beziehungsweise die Hydroxylapatit-Partikel maskierend.

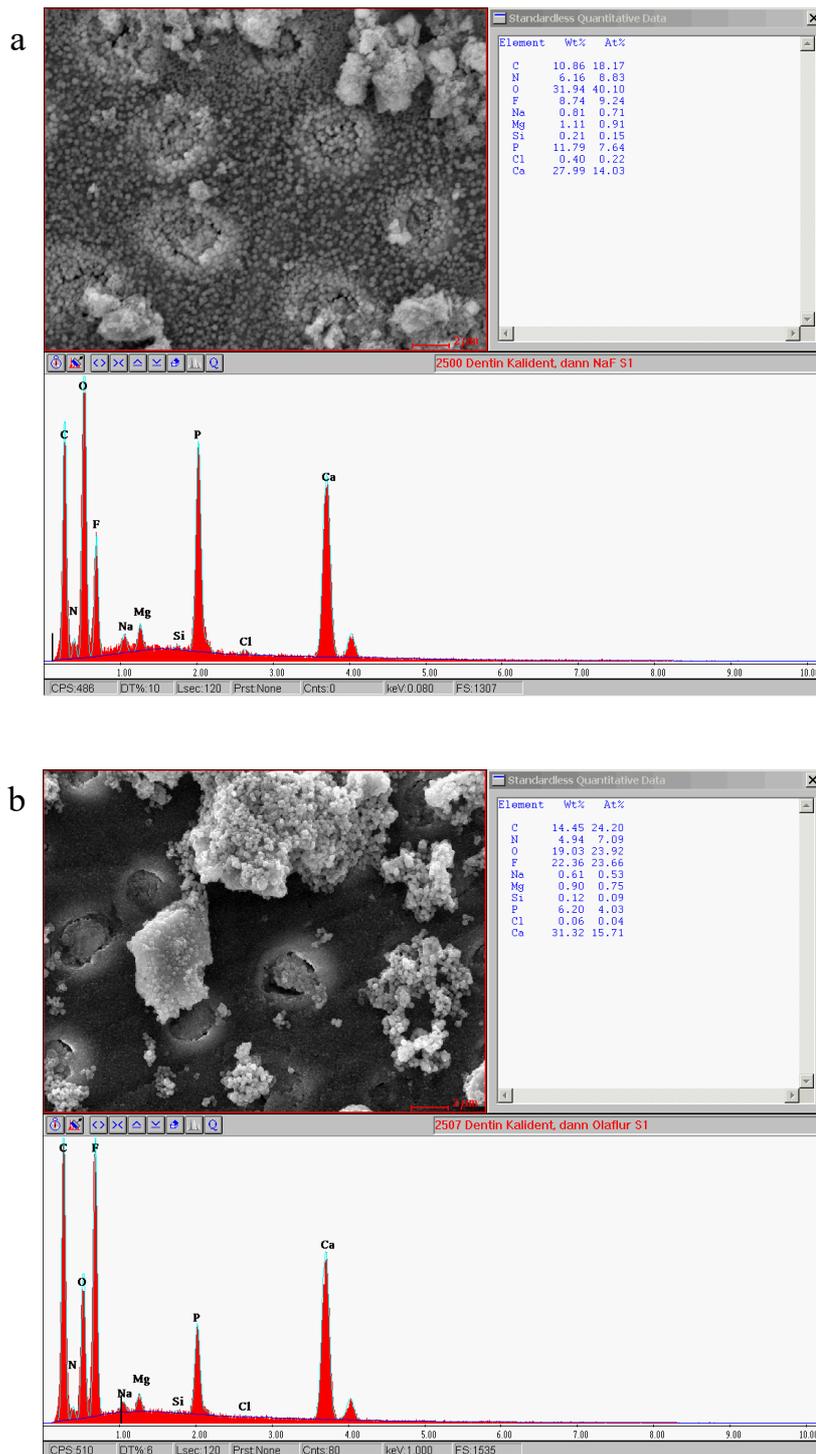


Abb. 91: Dentin nach sequenzieller Applikation von Hydroxylapatit gefolgt von Fluorid

Dentinoberfläche nach 5-minütiger primärer Inkubation in Hydroxylapatit, 60-minütiger Wässerung und 5-minütiger sekundärer Inkubation in Fluorid

a) EDX-Analyse Natriumfluorid

b) EDX-Analyse Olafur

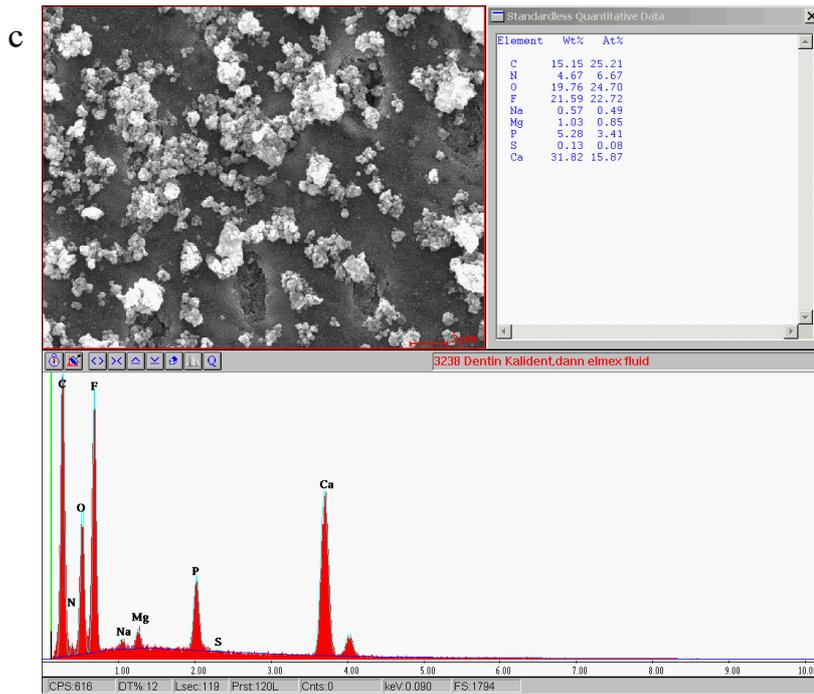


Abb. 92: Dentin nach sequenzieller Applikation von Hydroxylapatit gefolgt von Fluorid

Dentinoberfläche nach 5-minütiger primärer Inkubation in Hydroxylapatit, 60-minütiger Wässerung und 5-minütiger sekundärer Inkubation in Fluorid

c) EDX-Analyse elmex[®] Fluid

4.11 Stabilität und Persistenz nach sequenzieller Applikation von Hydroxylapatit gefolgt von verschiedenen Fluoridpräparaten

Im letzten Teil der Versuchsreihe wurde nun die Stabilität der durch sequenzielles Inkubieren in der Hydroxylapatit-Suspension und anschließend in der entsprechenden Fluoridlösung gebildeten Oberflächenbedeckung evaluiert. Analog zu den bereits beschriebenen Versuchsschnitten, wurde der Vorgang des zweizeitigen Behandeln der Proben mit neuen Prüfkörpern wiederholt und diese dann im Anschluss mit der Multifunktionsspritze 20 s lang abgesprüht bevor die rasterelektronenmikroskopische Auswertung erfolgte. Die Abb. 81-88 zeigen repräsentative Prüfkörper bei 1.000- und 20.000-facher Vergrößerung und die EDX-Spektren.

4.11.1 Schmelz

Die REM-Aufnahme, der im Anschluss an die Inkubation in Hydroxylapatit mit Natriumfluorid behandelten Probe, zeigt 1.000-fach vergrößert einige hellere Areale mit einzelnen kleinen Hydroxylapatit-Partikeln auf einer homogen fluoridierten Schmelzoberfläche (Abb.81a). Bei stärkerer Vergrößerung ist ersichtlich, dass die Oberfläche mit weniger, locker verteilten Globuli bedeckt ist und nur noch Reste partikulärer Strukturen zu sehen sind (Abb. 81b). Auf den REM-Bildern der Olaflur- und elmex[®] Fluid- Proben sind keine Hydroxylapatit-Cluster mehr visualisierbar, jedoch eine dichte, gleichmäßige Oberflächenbedeckung mit kugelförmigen Präzipitaten (Abb. 82a und 83a). Die einzelnen Globuli sind allerdings erst bei 20.000-facher Vergrößerung zu erkennen (Abb. 82b und 83b). Hydroxylapatit beeinträchtigt hier die Fluoridierung nicht.

Bei Natriumfluorid und Olaflur wurden durch EDX Fluoridanteile von 2,48% (Abb. 84a) und 7,38% (Abb. 84b) gemessen, welche deutlich niedriger sind als die entsprechenden Vergleichswerte ohne Absprühen. Bei elmex[®] Fluid wurde nach dem Absprühen ein höherer Fluoridgehalt von 31,40% (Abb. 84c) ermittelt.

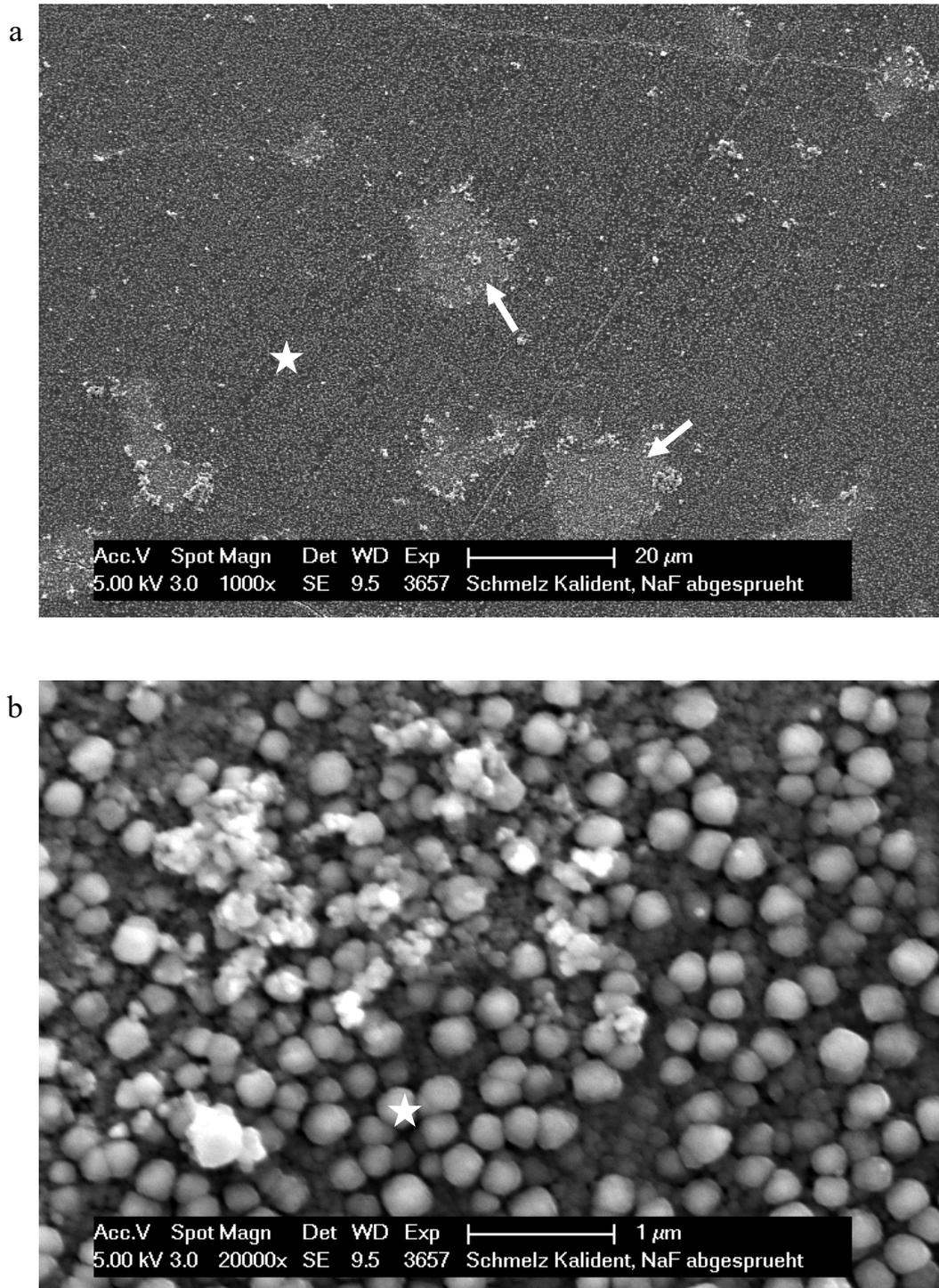


Abb. 93: Schmelz: Stabilität der Deckschicht nach sequenzieller Applikation von Hydroxylapatit gefolgt von Natriumfluorid

Schmelzoberfläche nach 5-minütiger primärer Inkubation in Hydroxylapatit, 60-minütiger Wässerung, 5-minütiger sekundärer Inkubation in Natriumfluorid und anschließendem 20-sekündigem Absprühen mit der Multifunktionspritze

- a) REM-Bild bei 1.000-facher Vergrößerung. Inhomogene Bedeckung der Schmelzoberfläche. Die weißen Pfeile markieren hellere Areale mit einzelnen kleinen Hydroxylapatit-Partikeln. Der weiße Stern markiert die mit Kalziumfluoridglobuli bedeckte Schmelzoberfläche. Hydroxylapatit beeinträchtigt hier die Fluoridierung nicht.
- b) REM-Bild bei 20.000-facher Vergrößerung. Reste partikulärer Strukturen. Der weiße Stern markiert die Kalziumfluoridglobuli.

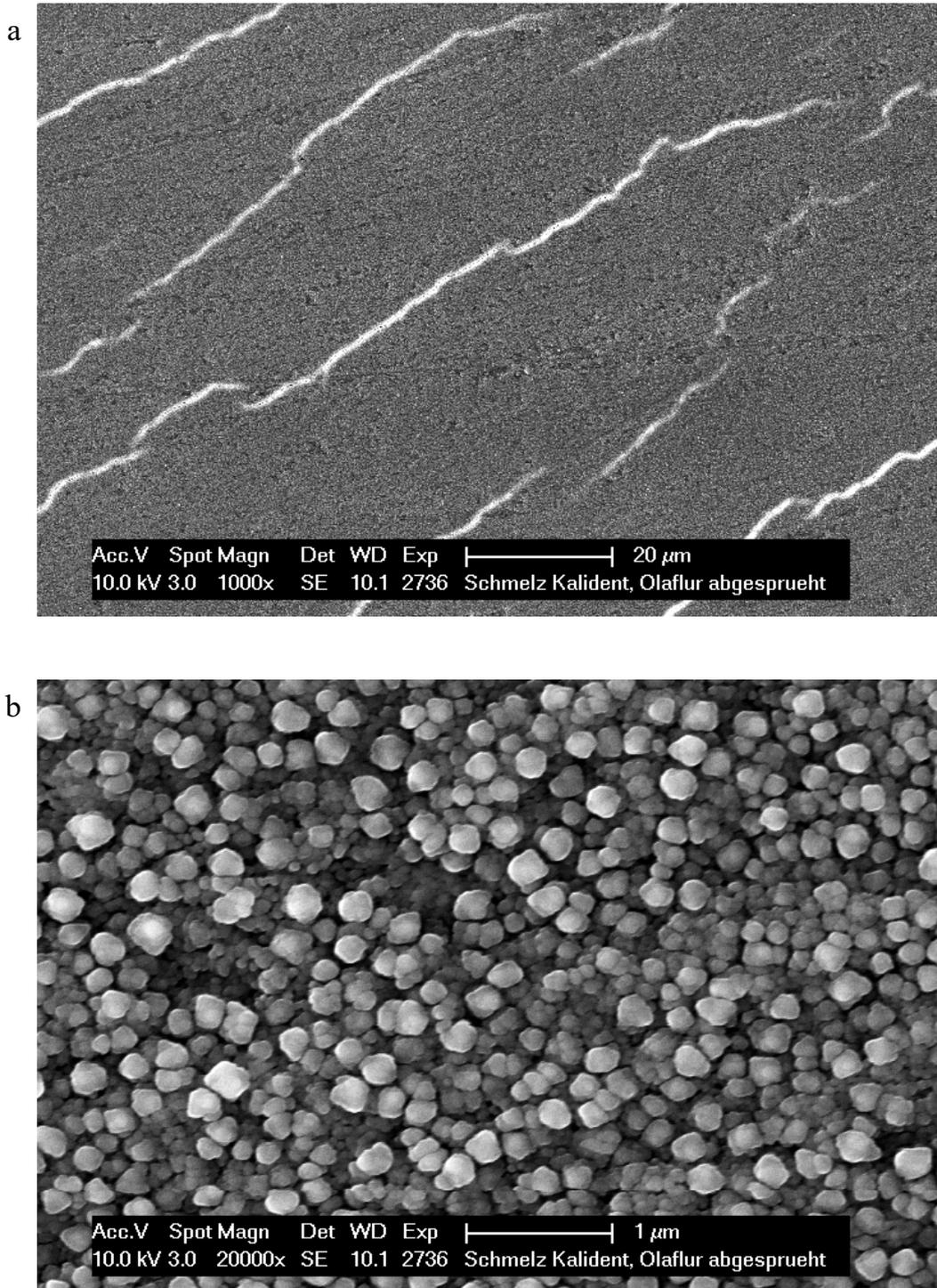


Abb. 94: Schmelz: Stabilität der Deckschicht nach sequenzieller Applikation von Hydroxylapatit gefolgt von Olaflur

Schmelzoberfläche nach 5-minütiger primärer Inkubation in Hydroxylapatit, 60-minütiger Wässerung, 5-minütiger sekundärer Inkubation in Olaflur und anschließendem 20-sekündigem Absprühen mit der Multifunktions-spritze

a) REM-Bild bei 1.000-facher Vergrößerung. Komplette Maskierung der Schmelzoberfläche mit kugelförmigen Präzipitaten. Hydroxylapatit-Partikel sind vollständig abgesprüht. Hydroxylapatit beeinträchtigt die Fluoridierung nicht.

b) REM-Bild bei 20.000-facher Vergrößerung. Einzelne, dicht aneinander gelagerte Globuli.

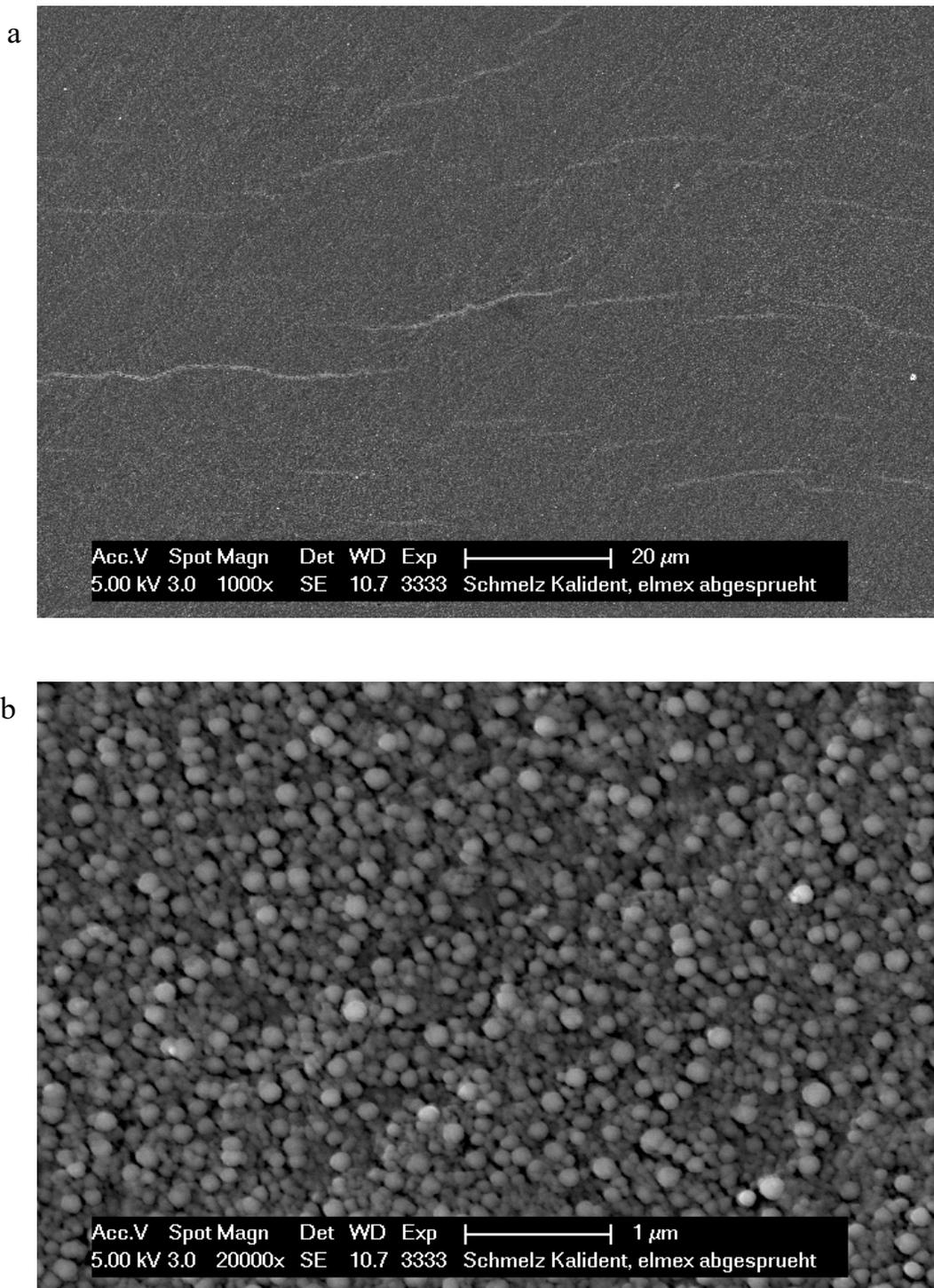


Abb. 95: Schmelz: Stabilität der Deckschicht nach sequenzieller Applikation von Hydroxylapatit gefolgt von elmex® Fluid

Schmelzoberfläche nach 5-minütiger primärer Inkubation in Hydroxylapatit, 60-minütiger Wässerung, 5-minütiger sekundärer Inkubation in elmex® Fluid und anschließendem 20-sekündigem Absprühen mit der Multifunktions-spritze

a) REM-Bild bei 1.000-facher Vergrößerung. Komplette Maskierung der Schmelzoberfläche mit kugelförmigen Präzipitaten. Hydroxylapatit-Partikel sind vollständig abgesprüht. Hydroxylapatit beeinträchtigt die Fluoridierung nicht.

b) REM-Bild bei 20.000-facher Vergrößerung. Einzelne, dicht aneinander gelagerte Globuli.

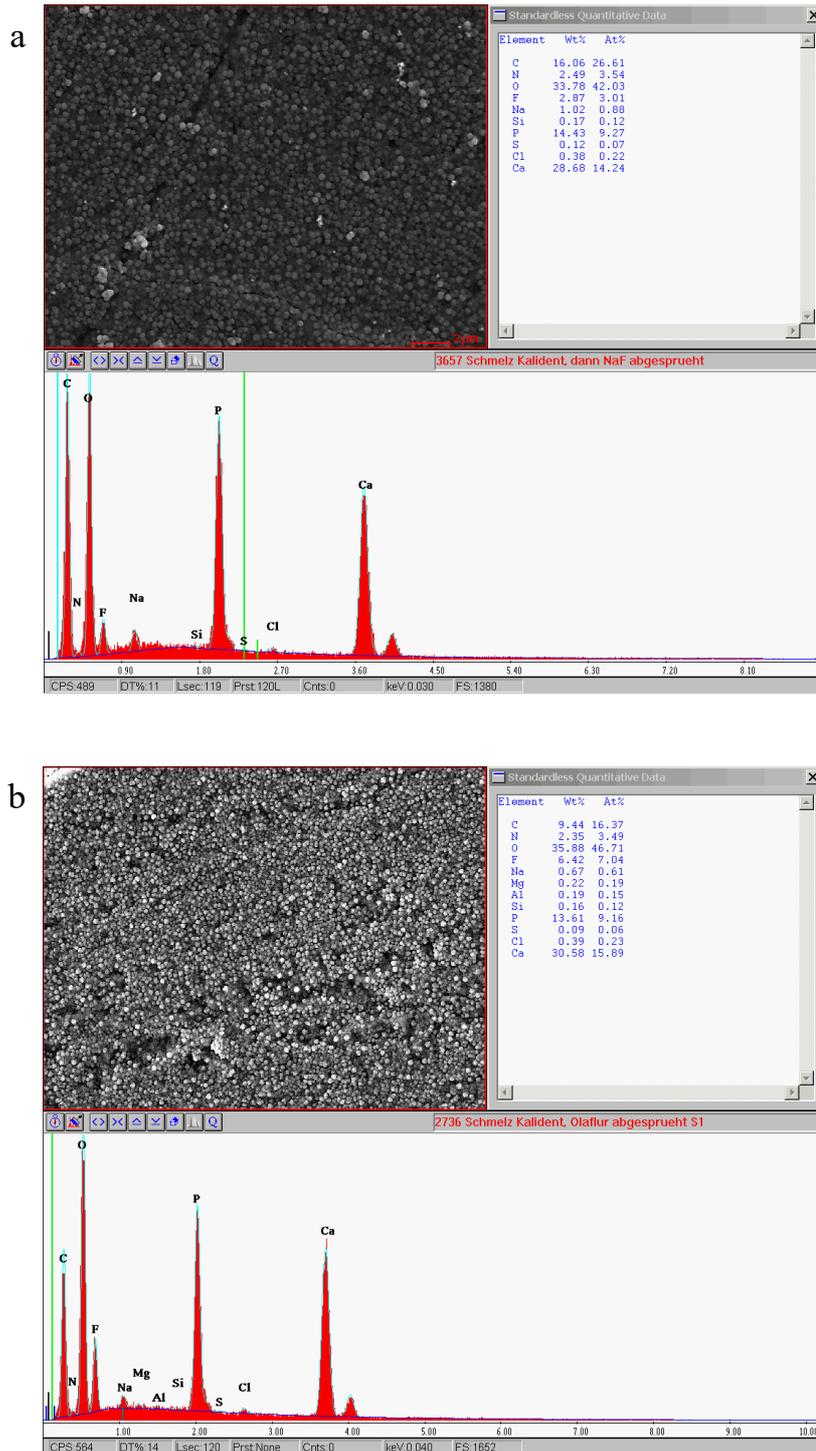


Abb. 96: Schmelz: Stabilität der Deckschicht nach sequenzieller Applikation von Hydroxylapatit gefolgt von Fluorid

Schmelzoberfläche nach 5-minütiger primärer Inkubation in Hydroxylapatit, 60-minütiger Wässerung, 5-minütiger sekundärer Inkubation in Fluorid und anschließendem 20-sekündigem Absprühen mit der Multifunktions-spritze

- a) EDX-Analyse Natriumfluorid
- b) EDX-Analyse Olafur

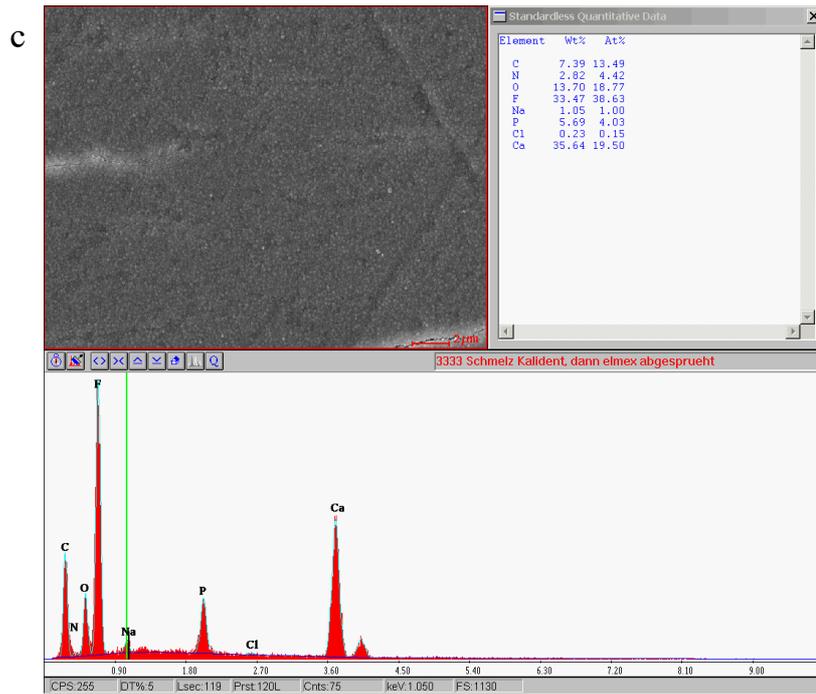


Abb. 97: Schmelz: Stabilität der Deckschicht nach sequenzieller Applikation von Hydroxylapatit gefolgt von Fluorid

Schmelzoberfläche nach 5-minütiger primärer Inkubation in Hydroxylapatit, 60-minütiger Wässerung, 5-minütiger sekundärer Inkubation in Fluorid und anschließendem 20-sekündigem Absprühen mit der Multifunktions-spritze

c) EDX-Analyse elmex® Fluid

4.11.2 Dentin

Nach dem Sprüh-Vorgang sind keine Hydroxylapatit-Partikel mehr und weniger geschlossene Dentintubuli als vor dem Absprühen auf den Übersichtsaufnahmen aller drei Prüfprodukte zu sehen (Abb. 85a, 86a und 87a). Abb. 85b zeigt einen quergeschnittenen Tubulus, der nicht mit Globuli ausgekleidet scheint. Zirkulär um das Lumen herum ist die mit kugelförmigen Präzipitaten bedeckte Oberfläche zu sehen. Auf der REM-Aufnahme der Olaflur-Probe bei 20.000-facher Vergrößerung ist ein mit dicht aneinander liegenden Globuli verschlossener Dentintubulus dargestellt (Abb. 86b). Auch der auf Abb. 87b gezeigte Tubulus der elmex® Fluid-Probe ist im Lumen partikulär gefüllt. Es scheint als wäre ein mit Globuli bedeckter kristalliner Hydroxylapatit-Partikel in den Tubulus eingedrungen.

Die Fluoridwerte liegen mit 4,89% für Natriumfluorid (Abb.88a) und 15,03% (Abb. 88b) niedriger als die Werte der nicht-abgesprühten Proben. Der prozentuale Fluoridgehalt für elmex® Fluid ist mit 21,60% nahezu identisch dem Wert des nicht-abgesprühten Dentin-Prüfkörpers (Abb. 88c).

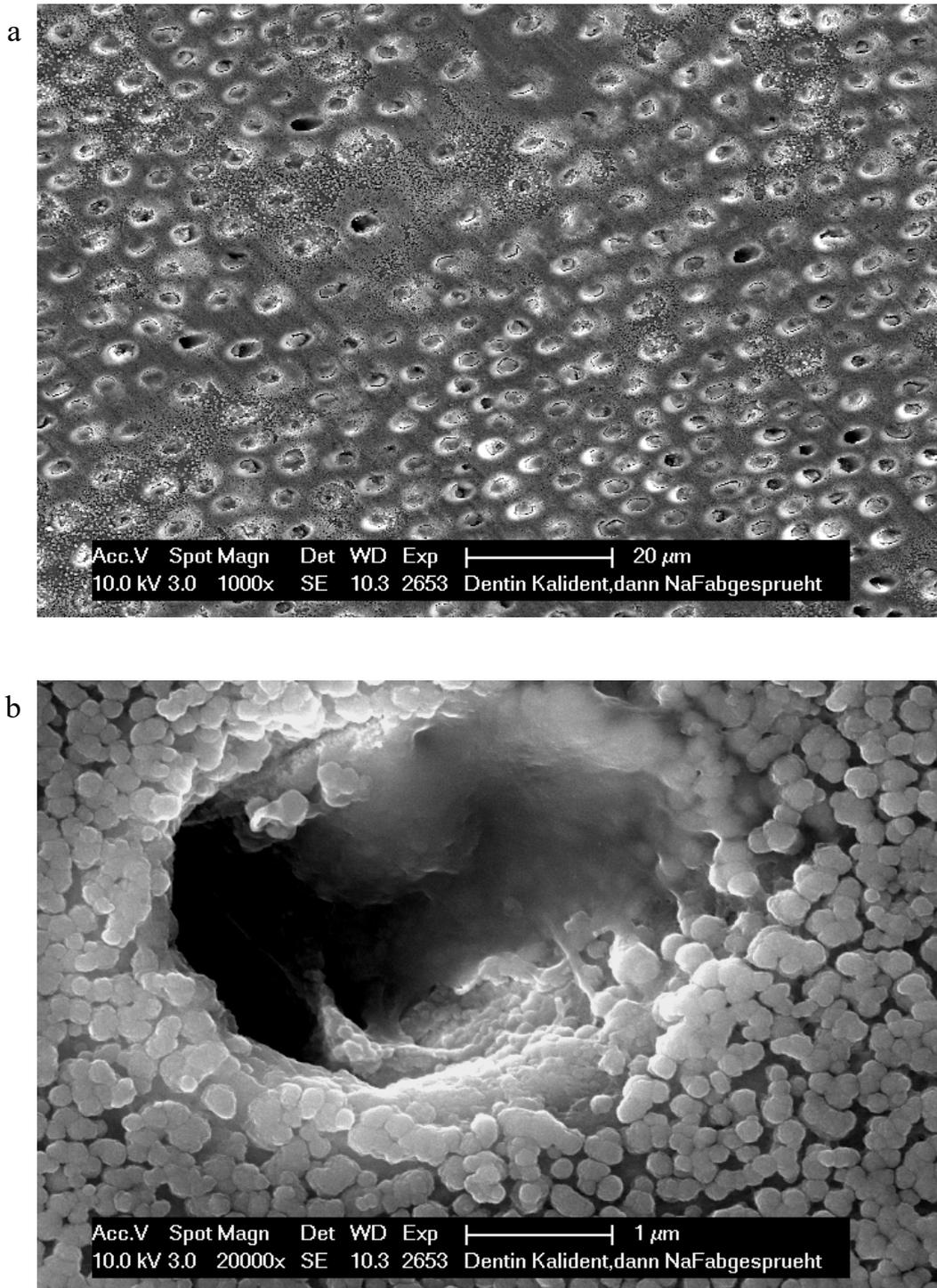


Abb. 98: Dentin: Stabilität der Deckschicht nach sequenzieller Applikation von Hydroxylapatit gefolgt von Natriumfluorid

Dentinoberfläche nach 5-minütiger primärer Inkubation in Hydroxylapatit, 60-minütiger Wässerung, 5-minütiger sekundärer Inkubation in Natriumfluorid und anschließendem 20-sekündigem Absprühen mit der Multifunktions-spritze

a) REM-Bild bei 1.000-facher Vergrößerung. Komplette Maskierung der Dentinoberfläche. Es sind keine Hydroxylapatit-Partikel mehr und weniger geschlossene Dentintubuli als vor dem Absprühen zu sehen. Hydroxylapatit beeinträchtigt die Fluoridierung nicht.

b) REM-Bild bei 20.000-facher Vergrößerung. Einzelne globuläre Präzipitate erkennbar.

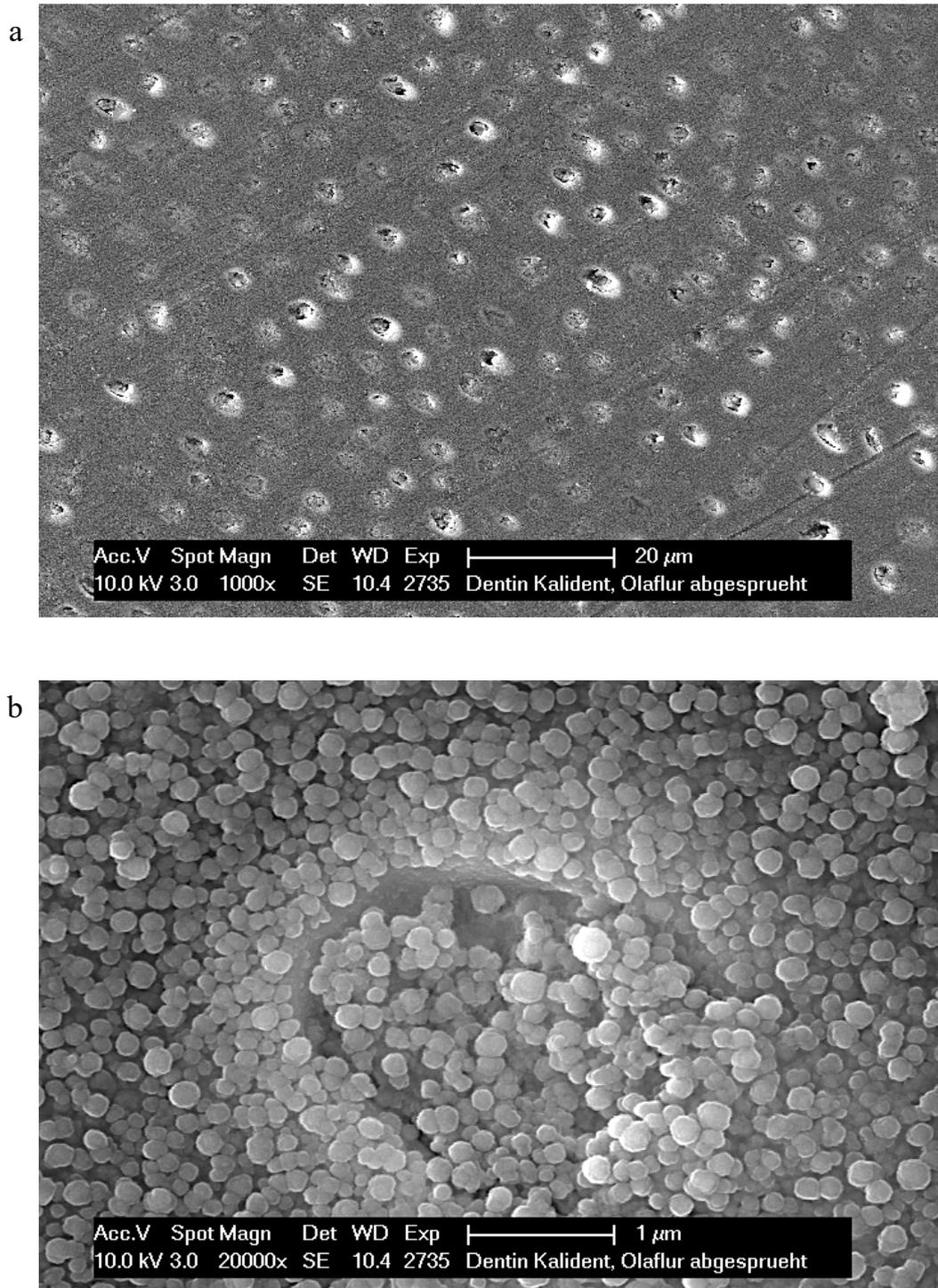


Abb. 99: Dentin: Stabilität der Deckschicht nach sequenzieller Applikation von Hydroxylapatit gefolgt von Olaflur

Dentinoberfläche nach 5-minütiger primärer Inkubation in Hydroxylapatit, 60-minütiger Wässerung, 5-minütiger sekundärer Inkubation in Olaflur und anschließendem 20-sekündigem Absprühen mit der Multifunktionsspritze

a) REM-Bild bei 1.000-facher Vergrößerung. Komplette Maskierung der Dentinoberfläche. Es sind keine Hydroxylapatit-Partikel mehr und weniger geschlossene Dentintubuli als vor dem Absprühen zu sehen. Hydroxylapatit beeinträchtigt die Fluoridierung nicht.

b) REM-Bild bei 20.000-facher Vergrößerung. Einzelne globuläre Präzipitate auch im Lumen des angeschnittenen Dentintubulus erkennbar.

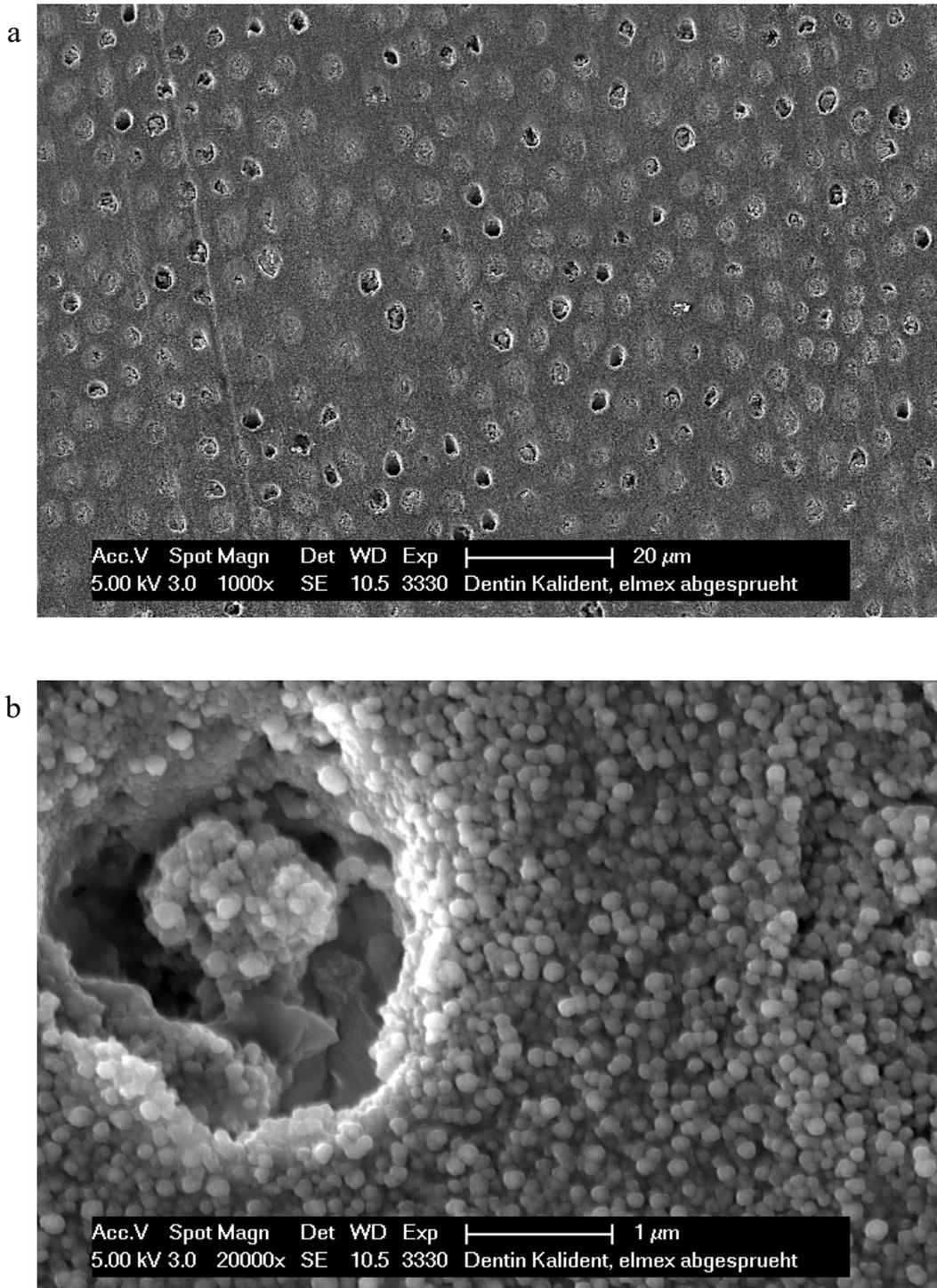


Abb. 100: Dentin: Stabilität der Deckschicht nach sequenzieller Applikation von Hydroxylapatit gefolgt von elmex® Fluid

Dentinoberfläche nach 5-minütiger primärer Inkubation in Hydroxylapatit, 60-minütiger Wässerung, 5-minütiger sekundärer Inkubation in elmex® Fluid und anschließendem 20-sekündigem Absprühen mit der Multifunktions-spritze

a) REM-Bild bei 1.000-facher Vergrößerung. Komplette Maskierung der Dentinoberfläche. Es sind keine Hydroxylapatit-Partikel mehr und weniger geschlossene Dentintubuli als vor dem Absprühen zu sehen. Hydroxylapatit beeinträchtigt die Fluoridierung nicht.

b) REM-Bild bei 20.000-facher Vergrößerung. Einzelne globuläre Präzipitate auch im Lumen des angeschnittenen Dentintubulus erkennbar.

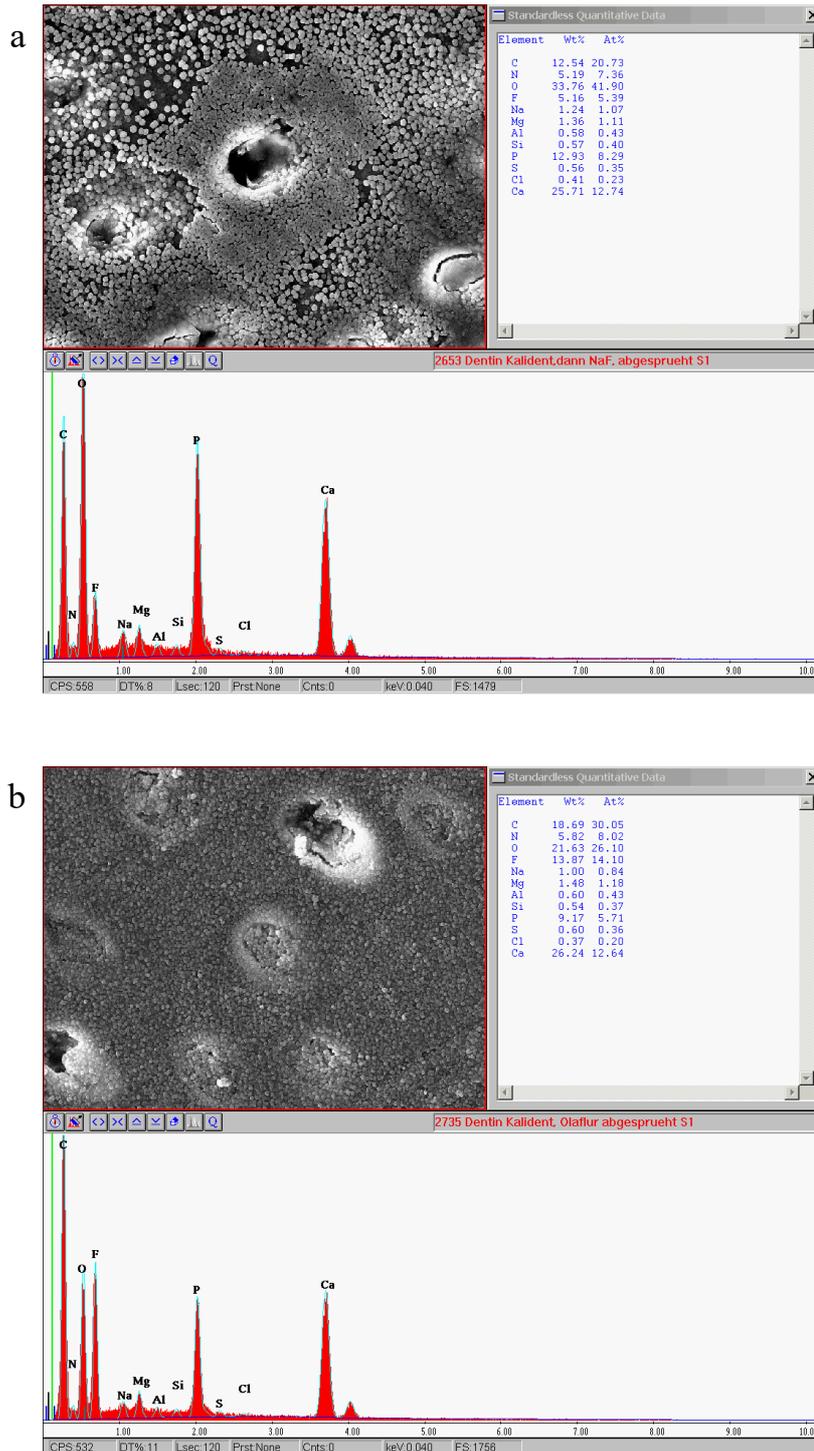


Abb. 101: Dentin: Stabilität der Deckschicht nach sequenzieller Applikation von Hydroxylapatit gefolgt von Fluorid

Dentinoberfläche nach 5-minütiger primärer Inkubation in Hydroxylapatit, 60-minütiger Wässerung, 5-minütiger sekundärer Inkubation in Fluorid und anschließendem 20-sekündigem Absprühen mit der Multifunktionsspritze

a) EDX-Analyse Natriumfluorid

b) EDX-Analyse Olafur

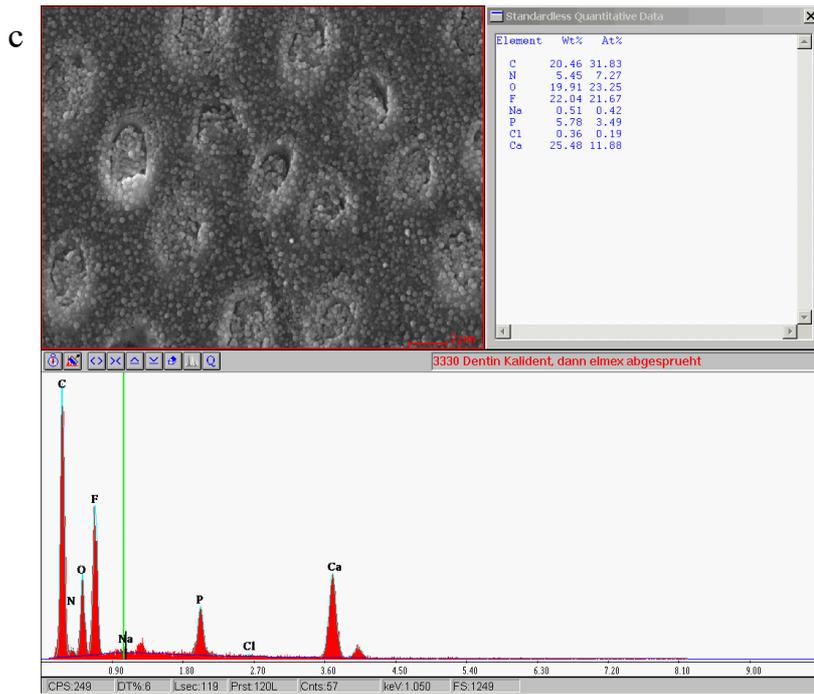


Abb. 102: Dentin: Stabilität der Deckschicht nach sequenzieller Applikation von Hydroxylapatit gefolgt von Fluorid

Dentinoberfläche nach 5-minütiger primärer Inkubation in Hydroxylapatit, 60-minütiger Wässerung, 5-minütiger sekundärer Inkubation in Fluorid und anschließendem 20-sekündigem Absprühen mit der Multifunktionsspritze
 c) EDX-Analyse elmex® Fluid

4.12 Zusammenfassung der Ergebnisse (EDX)

In diesem Kapitel sind die Ergebnisse der EDX-Analysen graphisch als Säulendiagramme dargestellt zusammengefasst (Abb. 89-97). Aus den Diagrammen gehen die bei der EDX-Analyse ermittelten Massenprozentanteile (Wt%) an Fluorid hervor. Die Werte 1-4 entsprechen jeweils der Anzahl der Prüfkörper, mit denen der Versuch durchgeführt wurde.

Abb. 89 zeigt den Fluoridgehalt der Schmelz- und Dentin-Prüfkörper nach 5-minütiger Inkubation in sterilem Wasser (Kontrolle) beziehungsweise Hydroxylapatit. Außerdem ist der Fluoridgehalt nach 5-minütiger Inkubation in Hydroxylapatit und anschließendem 20-sekündigem Absprühen mit der Multifunktionsspritze als Säulendiagramm dargestellt. Die Mittelwerte liegen zwischen 0,31% und 0,60%. Diese Werte entsprechen dem natürlichen Fluoridgehalt der bovinen Prüfkörper ohne topisch appliziertes Fluorid.

Das Säulendiagramm (Abb. 90) zeigt den Fluoridgehalt der Schmelz- und Dentin-Prüfkörper nach 5-minütiger Inkubation in Natriumfluorid, Olaflur oder elmex® Fluid mit einer Fluoridkonzentration von jeweils 10.000 ppm. Der Fluoridgehalt der Deckschicht nach Inkubation in Natriumfluorid ist niedriger als nach Applikation der Aminfluoride Olaflur und elmex® Fluid. Die mit elmex® Fluid behandelten Schmelzprüfkörper haben mit 32,18% den höchsten Fluoridgehalt.

Auf Abb. 91 ist der Fluoridgehalt der Schmelz- und Dentin-Prüfkörper nach 5-minütiger Fluoridierung und anschließendem 20-sekündigem Absprühen mit der Multifunktionsspritze als Säulendiagramm dargestellt. Der Fluoridgehalt nach Inkubation in Natriumfluorid ist niedriger als nach Inkubation in Olaflur oder elmex® Fluid. Die mit elmex® Fluid behandelten Schmelzprüfkörper haben mit 33,57% den höchsten Fluoridgehalt. Insgesamt unterscheiden sich die Fluoridmengen nur unwesentlich von den nicht-abgesprühten Prüfkörpern (Abb. 90). Nur bei den mit Natriumfluorid behandelten Dentin-Proben hat sich der Fluoridgehalt nach dem Absprühen etwa halbiert.

Abb. 92 zeigt den Fluoridgehalt der Schmelz- und Dentin-Prüfkörper nach 5-minütiger Inkubation im Gemisch aus Natriumfluorid + Hydroxylapatit, Olaflur + Hydroxylapatit oder elmex® Fluid + Hydroxylapatit als Säulendiagramm dargestellt. Bei den Schmelz-Proben ist der Fluoridgehalt mit 11,06%, 10,07% und 13,24% annähernd für alle drei Prüfprodukte gleich. Bei Dentin ist der Fluoridgehalt nach Inkubation im Gemisch aus Natriumfluorid + Hydroxylapatit am niedrigsten und nach Inkubation im Gemisch aus Olaflur + Hydroxylapatit am höchsten.

Das Säulendiagramm (Abb. 93) zeigt den Fluoridgehalt der Schmelz- und Dentin-Prüfkörper nach Applikation der Gemische und anschließendem 20-sekündigem Absprühen mit der Multifunktionspritze. Die Fluoridmengen auf Schmelz betragen zwischen 0,55% und 0,77% und unterscheiden sich somit kaum von den Werten der Kontrolle (Abb. 89). Bei den Dentin-Prüfkörpern liegt der Fluoridgehalt mit 1,51% bis 1,70% nur unwesentlich höher als bei der Kontrolle (Abb. 89). Es lassen sich keine Unterschiede zwischen den drei Prüfprodukten feststellen.

Den Fluoridgehalt der Schmelz- und Dentin-Prüfkörper nach 5-minütiger primärer Inkubation in Natriumfluorid, Olaflur oder elmex® Fluid, 60-minütiger Wässerung und 5-minütiger sekundärer Inkubation in Hydroxylapatit als Säulendiagramm dargestellt zeigt Abb. 94. Die Fluoridmengen sind nach primärer Inkubation in Natriumfluorid sowohl auf Schmelz und als auch auf Dentin deutlich geringer als nach Inkubation in Olaflur oder elmex® Fluid. Die höchste Fluoridmenge wurde nach primärer Inkubation in elmex® Fluid auf Schmelz mit 21,26% ermittelt.

Abb. 95 zeigt die Säulendiagramme der Fluoridwerte der Schmelz- und Dentin-Prüfkörper nach 5-minütiger primärer Inkubation in Natriumfluorid, Olaflur oder elmex® Fluid, 60-minütiger Wässerung, 5-minütiger sekundärer Inkubation in Hydroxylapatit und anschließendem 20-sekündigem Absprühen mit der Multifunktionspritze. Verglichen mit den nicht-abgesprühten Prüfkörpern (Abb.94) ist der Fluoridgehalt nach dem Absprühen bei allen drei Prüfprodukten sowohl auf Schmelz als auch auf Dentin höher. Bei Olaflur ist der Fluoridgehalt nach dem Absprühen auf Schmelz annähernd gleich geblieben.

Auf Abb. 96 ist der Fluoridgehalt der Schmelz- und Dentin-Prüfkörper nach 5-minütiger primärer Inkubation in Hydroxylapatit, 60-minütiger Wässerung und 5-minütiger sekundärer Inkubation in Natriumfluorid, Olaflur oder elmex® Fluid als Säulendiagramm dargestellt. Die Fluoridmengen sind nach primärer Inkubation in Natriumfluorid sowohl auf Schmelz und als auch auf Dentin geringer als nach Inkubation in Olaflur oder elmex® Fluid. Die höchste Fluoridmenge wurde nach primärer Inkubation in Olaflur auf Dentin mit 22,04% ermittelt.

Abb. 97 zeigt den Fluoridgehalt der Schmelz- und Dentin-Prüfkörper nach 5-minütiger primärer Inkubation in Hydroxylapatit, sekundärer Fluoridierung und anschließendem 20-sekündigem Absprühen mit der Multifunktionspritze als Säulendiagramm dargestellt. Verglichen mit den nicht-abgesprühten Prüfkörpern (Abb. 96) ist der Fluoridgehalt nach dem Absprühen bei Natriumfluorid und Olaflur sowohl auf Schmelz als auch auf Dentin geringer. Bei elmex® Fluid ist der Fluoridgehalt nach dem Absprühen annähernd gleich geblieben.

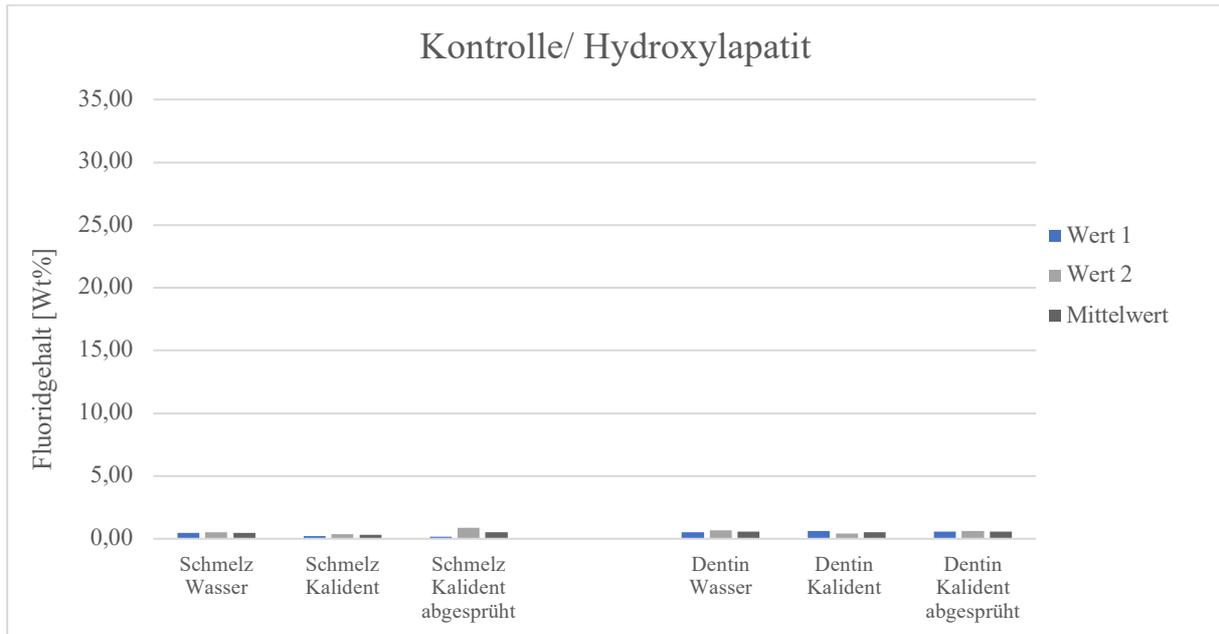


Abb. 103 Quantitative Analyse des Fluoridgehaltes mittels EDX, Wasser und Hydroxylapatit

Fluoridgehalt der Schmelz- und Dentin-Prüfkörper nach 5-minütiger Inkubation in H₂O bzw. Hydroxylapatit und nach Inkubation in Hydroxylapatit und anschließendem 20-sekündigem Absprühen mit der Multifunktionsspritze als Säulendiagramm dargestellt. Diese Werte zeigen den natürlichen Fluoridgehalt der bovinen Prüfkörper ohne topisch appliziertes Fluorid.

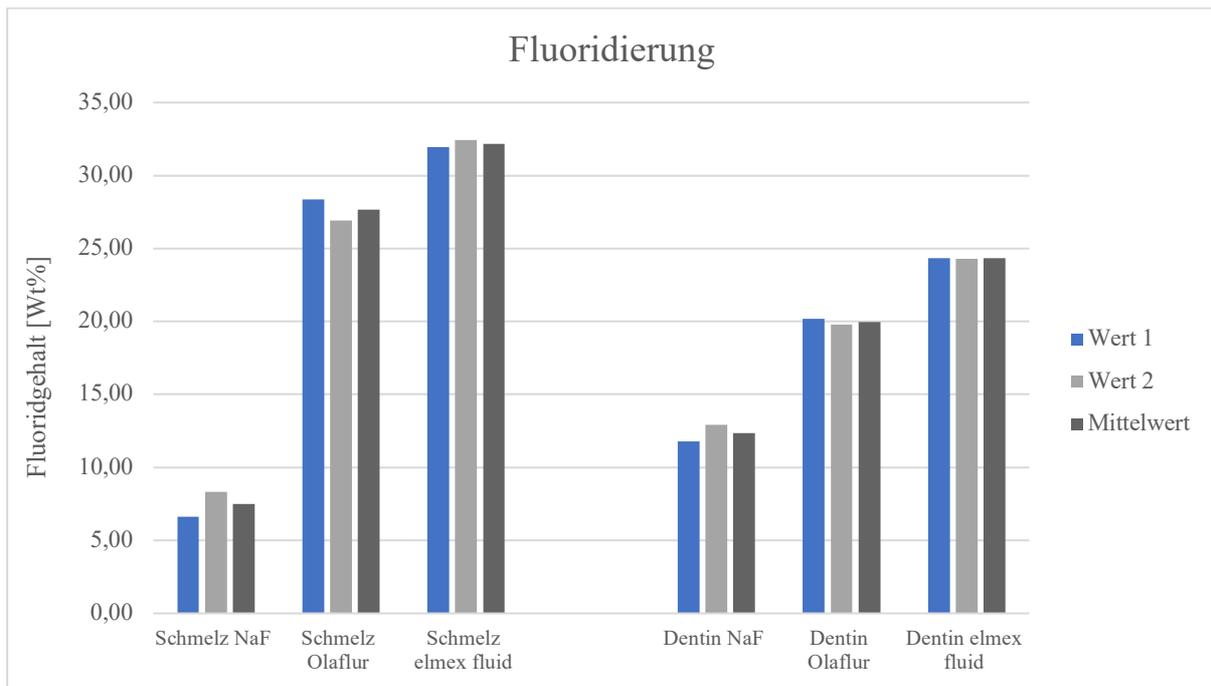


Abb. 104 Quantitative Analyse des Fluoridgehaltes mittels EDX, Fluoridierung

Fluoridgehalt der Schmelz- und Dentin-Prüfkörper nach 5-minütiger Inkubation in Natriumfluorid, Olaflur oder elmex® Fluid als Säulendiagramm dargestellt. Der Fluoridgehalt nach Inkubation in Natriumfluorid ist niedriger als nach Inkubation in Olaflur oder elmex® Fluid. Die mit elmex® Fluid behandelten Schmelzprüfkörper haben den höchsten Fluoridgehalt.

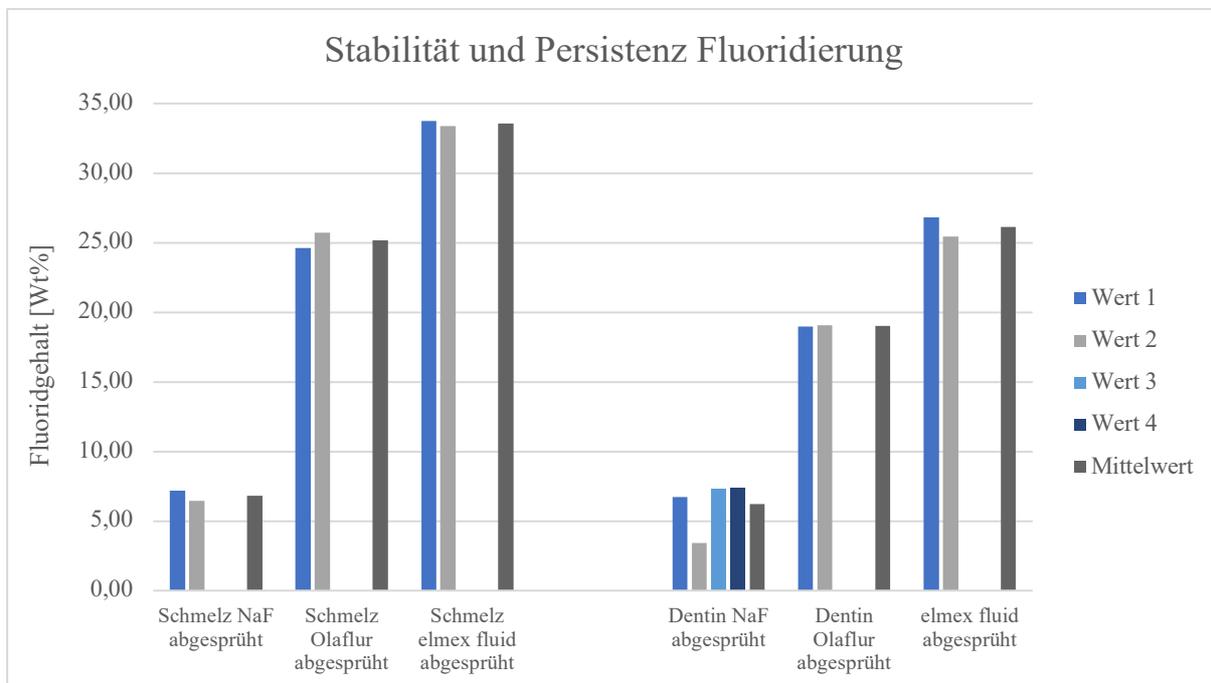


Abb. 105 Quantitative Analyse des Fluoridgehaltes mittels EDX, Stabilität und Persistenz der Fluoridierung

Fluoridgehalt der Schmelz- und Dentin-Prüfkörper nach 5-minütiger Inkubation in Natriumfluorid, Olaflur oder elmex® Fluid und anschließendem 20-sekündigem Absprühen mit der Multifunktionsspritze als Säulendiagramm dargestellt. Der Fluoridgehalt nach Inkubation in Natriumfluorid ist niedriger als nach Inkubation in Olaflur oder elmex® Fluid. Insgesamt unterscheiden sich die Fluoridmengen kaum von den nicht-abgesprühten Prüfkörpern.

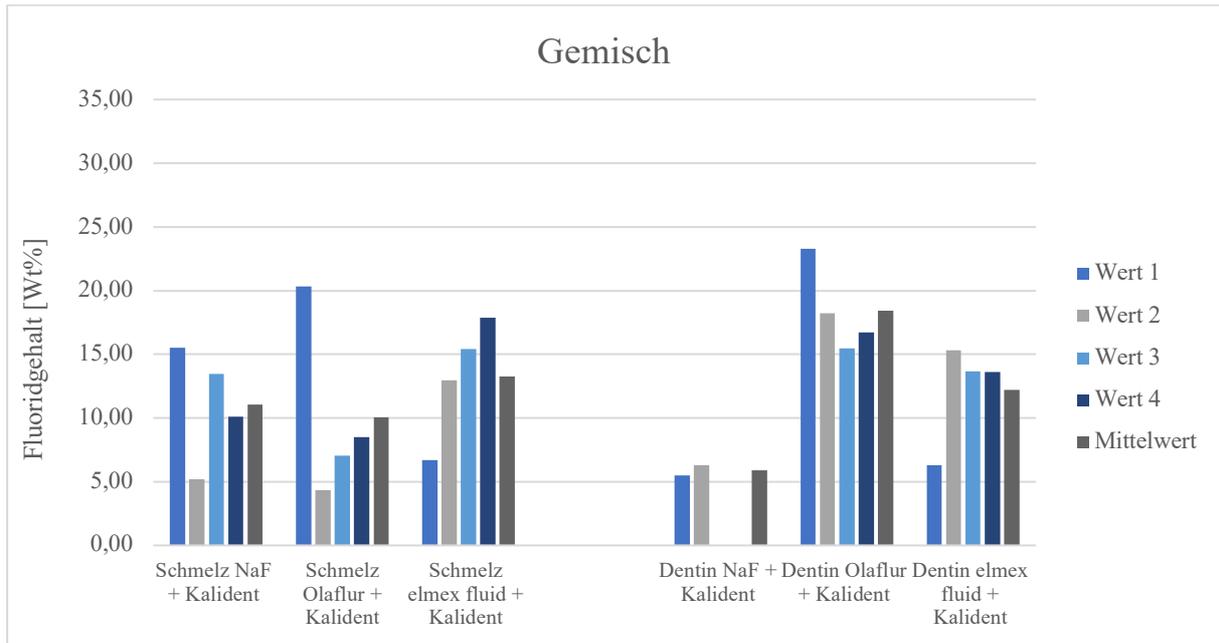


Abb. 106 Quantitative Analyse des Fluoridgehaltes mittels EDX, Applikation von Hydroxylapatit und den Fluoridpräparaten als Gemisch

Fluoridgehalt der Schmelz- und Dentin-Prüfkörper nach 5-minütiger Inkubation in Natriumfluorid + Hydroxylapatit, Olafur + Hydroxylapatit oder elmex® Fluid + Hydroxylapatit als Säulendiagramm dargestellt. Bei den Schmelz-Proben ist der Fluoridgehalt annähernd für alle drei Prüfprodukte gleich. Bei Dentin ist der Fluoridgehalt nach Inkubation im Gemisch aus Natriumfluorid + Hydroxylapatit am niedrigsten und nach Inkubation im Gemisch aus Olafur + Hydroxylapatit am höchsten.

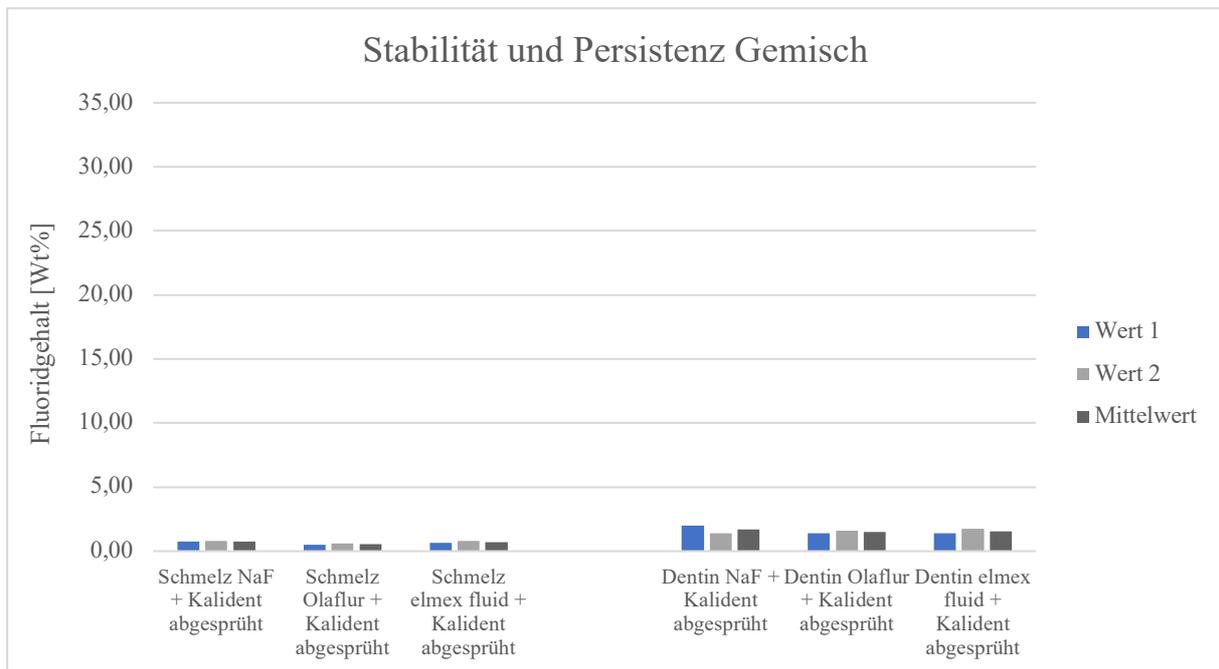


Abb. 107 Quantitative Analyse des Fluoridgehaltes mittels EDX, Stabilität und Persistenz des Gemisches aus Hydroxylapatit und Fluorid

Fluoridgehalt der Schmelz- und Dentin-Prüfkörper nach 5-minütiger Inkubation in Natriumfluorid + Hydroxylapatit, Olafur + Hydroxylapatit oder elmex® Fluid + Hydroxylapatit und anschließendem 20-sekündigem Absprühen mit der Multifunktionsspritze als Säulendiagramm dargestellt. Die Fluoridmengen auf Schmelz unterscheiden sich kaum von den Werten der Kontrolle (Abb. 89). Bei den Dentin-Prüfkörpern liegt der Fluoridgehalt nur unwesentlich höher als bei der Kontrolle. Es lassen sich keine Unterschiede zwischen den drei Prüfprodukten feststellen.

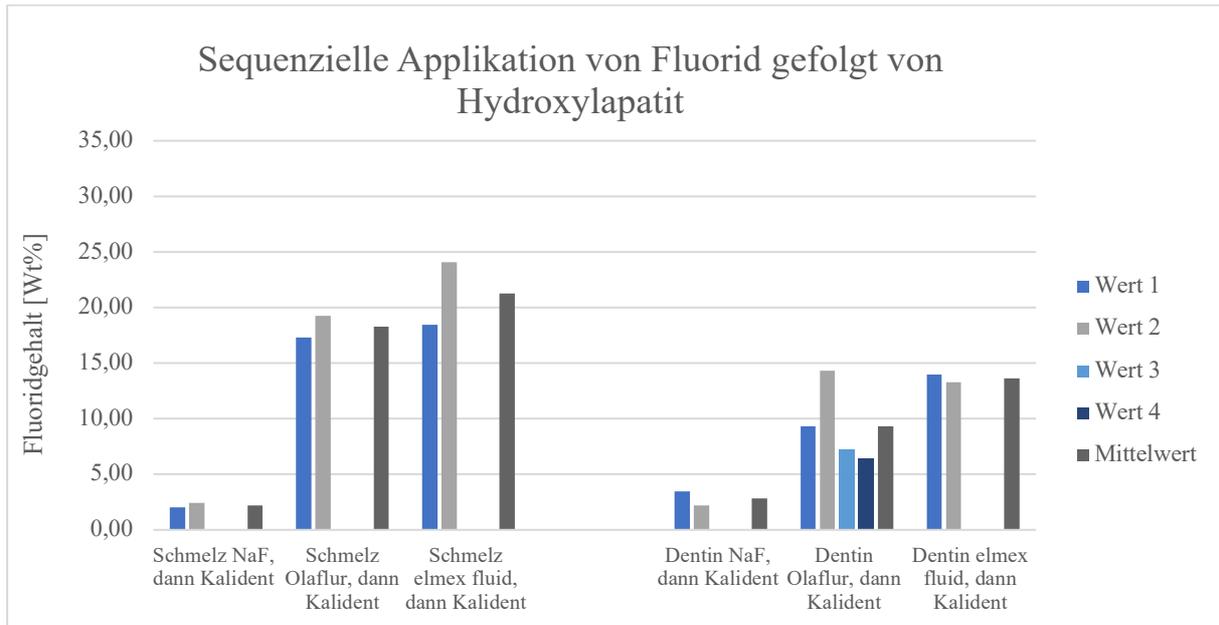


Abb. 108 Quantitative Analyse des Fluoridgehaltes mittels EDX, Sequenzielle Applikation von Fluorid gefolgt von Hydroxylapatit

Fluoridgehalt der Schmelz- und Dentin-Prüfkörper nach 5-minütiger primärer Inkubation in Natriumfluorid, Olaflur oder elmex® Fluid, 60-minütiger Wässerung und 5-minütiger sekundärer Inkubation in Hydroxylapatit als Säulendiagramm dargestellt. Die Fluoridmengen sind nach primärer Inkubation in Natriumfluorid sowohl auf Schmelz als auch auf Dentin deutlich geringer als nach Inkubation in Olaflur oder elmex® Fluid. Die höchste Fluoridmenge wurde nach primärer Inkubation in elmex® Fluid auf Schmelz ermittelt.

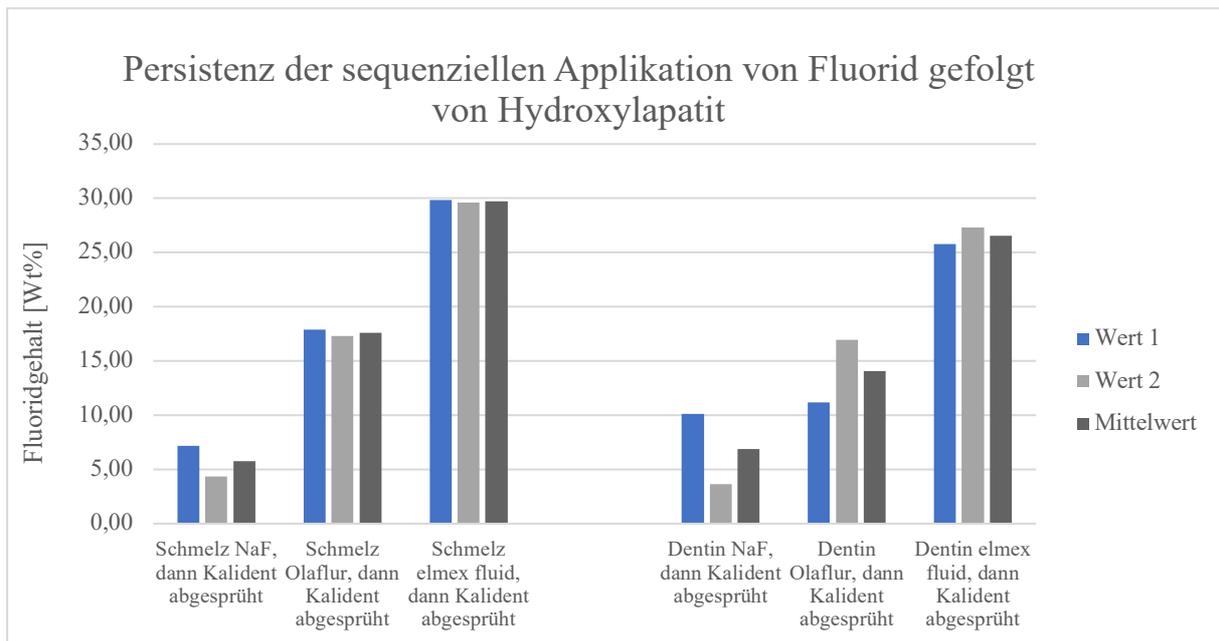


Abb. 109 Quantitative Analyse des Fluoridgehaltes mittels EDX, Stabilität und Persistenz nach sequenzieller Applikation von Fluorid gefolgt von Hydroxylapatit

Fluoridgehalt der Schmelz- und Dentin-Prüfkörper nach 5-minütiger primärer Inkubation in Natriumfluorid, Olaflur oder elmex® Fluid, 60-minütiger Wässerung und 5-minütiger sekundärer Inkubation in Hydroxylapatit und anschließendem 20-sekündigem Absprühen mit der Multifunktionsspritze als Säulendiagramm dargestellt. Verglichen mit den nicht-abgesprühten Prüfkörpern (Abb.94) ist der Fluoridgehalt nach dem Absprühen bei allen drei Prüfprodukten sowohl auf Schmelz als auch auf Dentin höher. Bei Olaflur ist der Fluoridgehalt nach dem Absprühen auf Schmelz annähernd gleich geblieben.

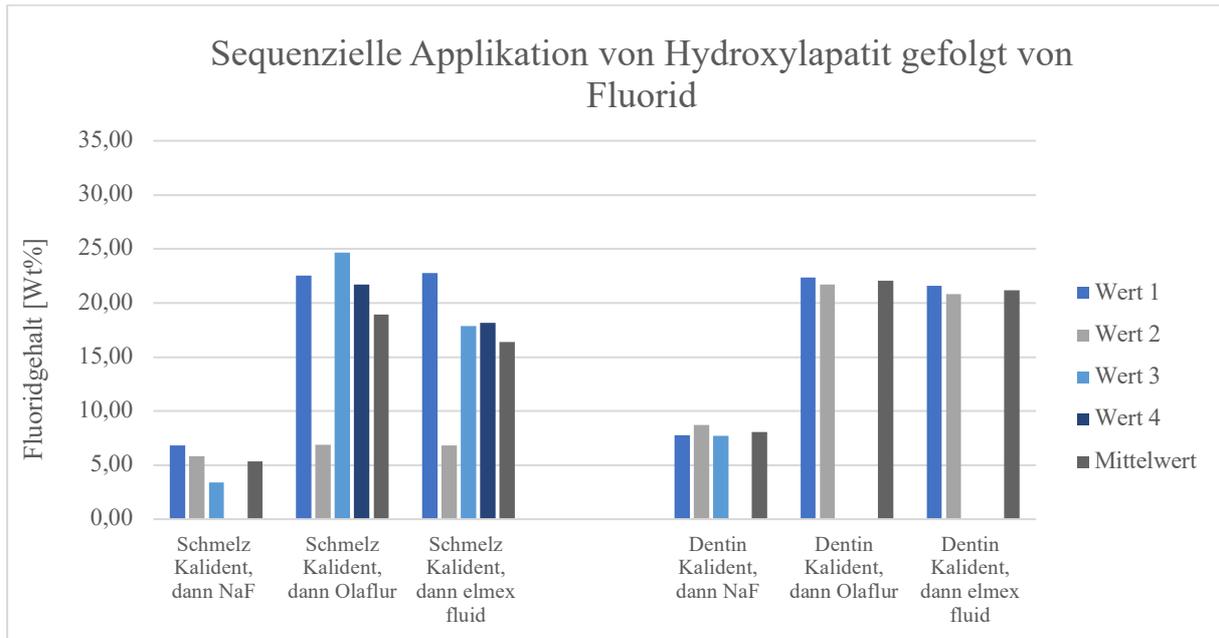


Abb. 110 Quantitative Analyse des Fluoridgehaltes mittels EDX, Sequenzielle Applikation von Hydroxylapatit gefolgt von Fluorid

Fluoridgehalt der Schmelz- und Dentin-Prüfkörper nach 5-minütiger primärer Inkubation in Hydroxylapatit, 60-minütiger Wässerung und 5-minütiger sekundärer Inkubation in Natriumfluorid, Olaflur oder elmex® Fluid als Säulendiagramm dargestellt. Die Fluoridmengen sind nach primärer Inkubation in Natriumfluorid sowohl auf Schmelz als auch auf Dentin geringer als nach Inkubation in Olaflur oder elmex® Fluid. Die höchste Fluoridmenge wurde nach primärer Inkubation in Olaflur auf Dentin ermittelt.

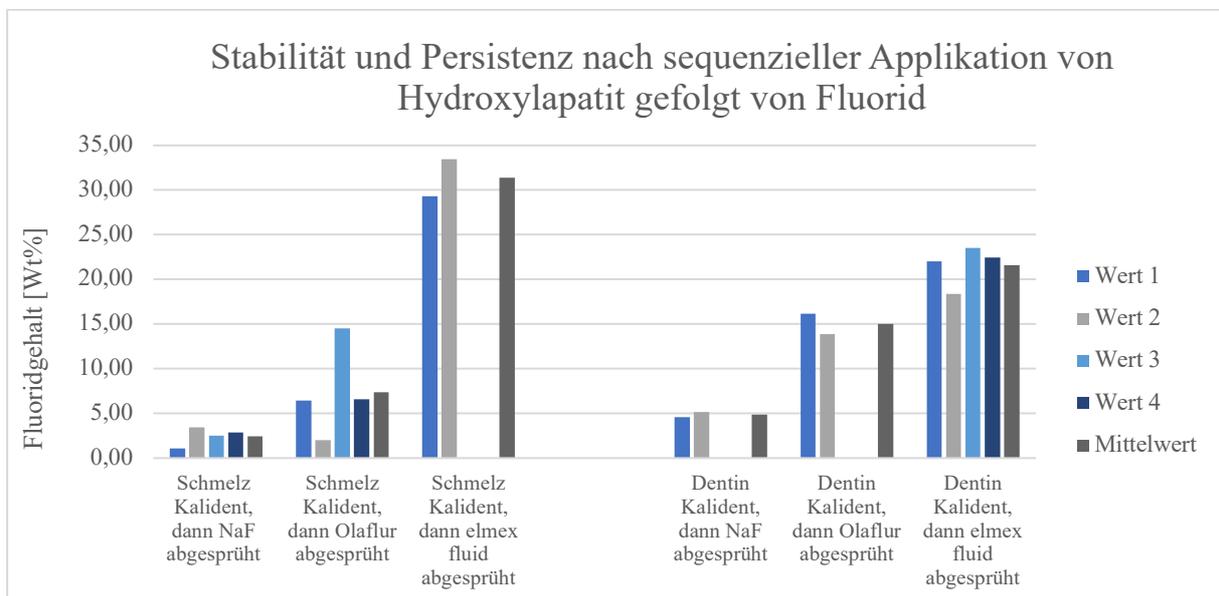


Abb. 111 Quantitative Analyse des Fluoridgehaltes mittels EDX, Stabilität und Persistenz nach sequenzieller Applikation von Hydroxylapatit gefolgt von Fluorid

Fluoridgehalt der Schmelz- und Dentin-Prüfkörper nach 5-minütiger primärer Inkubation in Hydroxylapatit, 60-minütiger Wässerung und 5-minütiger sekundärer Inkubation in Natriumfluorid, Olaflur oder elmex® Fluid und anschließendem 20-sekündigem Absprühen mit der Multifunktionsspritze als Säulendiagramm dargestellt. Verglichen mit den nicht-abgesprühten Prüfkörpern (Abb. 96) ist der Fluoridgehalt nach dem Absprühen bei Natriumfluorid und Olaflur sowohl auf Schmelz als auch auf Dentin geringer. Bei elmex® Fluid ist der Fluoridgehalt nach dem Absprühen annähernd gleich geblieben.

5 Diskussion

5.1 Diskussion von Material und Methode

5.1.1 Art, Herstellung und Bearbeitung der Prüfkörper

Proben, die aus menschlichen Zähnen gewonnen werden, werden für In-vitro- und In-situ-Studien in der dentalen Forschung präferiert, da so klinisch relevantere Ergebnisse erzielt werden können als bei der Verwendung tierischer Zähne. Jedoch ist der Einsatz menschlicher Zähne limitiert und bietet auch einige Nachteile. Oftmals ist es schwierig, sie in ausreichender Menge und in adäquater Qualität zu bekommen, weil die meisten Zähne aufgrund ausgedehnter kariöser Läsionen oder anderer Defekte extrahiert werden [82]. Die Struktur und Zusammensetzung menschlicher Zähne ist altersabhängig und individuell sehr verschieden, was zu unterschiedlichen Resultaten einer Studie führen kann. Außerdem ist die humane Schmelzoberfläche relativ klein und gekrümmt, was es erschwert, Proben mit planer Oberfläche von gleichmäßiger Dicke herzustellen [121]. Daher sind für die Forschung Alternativen notwendig. Unter den nicht-humanen Präparaten sind bovine Proben [68] wegen ihrer guten Verfügbarkeit, der einheitlichen Zusammensetzung und der Vergleichbarkeit mit humanen Zähnen [32,34,41], vor allem in Bezug auf den Kalziumgehalt [82], am weitesten verbreitet. Der prozentuale Gewichtsanteil an Kalzium von Rinderzähnen ist annähernd identisch dem humaner Zähne und zeigt eine sukzessive Abnahme vom Schmelz zur Schmelz-Dentin-Grenze [17]. Des Weiteren bestehen die Matrix-Proteine aus Aminosäuren, die denen des menschlichen Schmelzes sehr ähnlich sind [36]. In einigen Aspekten gibt es Unterschiede zwischen bovinem und humanem Schmelz. So ist die Anordnung der Schmelzprismen eine andere, die bovinen Schmelzkristallite sind 1,7 mal dicker als humane [3] und bovine Zähne haben einen größeren interprismatischen Raum [26]. Bovines Wurzelentin hat deutlich mehr Dentintubuli und eine geringere Mikrohärtigkeit als das menschliche Gegenstück [104]. Ein weiterer, für die vorliegende Studie besonders wichtiger, Unterschied besteht im Fluoridgehalt. Bovine Zähne haben einen niedrigeren natürlichen Fluoridgehalt als menschliche Zähne [68]. Der niedrige Fluoridgehalt der bovinen Zähne ist für die durchgeführten Versuche günstig, da so der durch EDX ermittelte Fluoridgehalt überwiegend auf das topisch applizierte Fluorid zurückzuführen ist. Der natürliche Fluoridgehalt der bovinen Prüfkörper betrug bei unseren Versuchen im Mittel maximal 0,60%.

Morphologie, chemische Zusammensetzung und physikalische Eigenschaften humaner und boviner Zähne sind demnach nicht vollkommen identisch und müssen bei der Interpretation der Ergebnisse von Studien, die mit bovinen Proben durchgeführt werden, berücksichtigt werden.

Unter Berücksichtigung der eingeschränkten Übertragbarkeit auf den Menschen scheinen die Versuchsreihen der vorliegenden Arbeit jedoch als einfaches, reproduzierbares In-vitro-Modell zur Anwendung von Fluoriden und Hydroxylapatit auf Schmelz- und Dentinoberflächen geeignet zu sein.

5.1.2 REM und EDX

Das Rasterelektronenmikroskop (REM) ist zur Untersuchung von mikro- und nanomorphologischen Oberflächenstrukturen gut geeignet [94]. Es kann in Kombination mit analytischen Methoden wie der Energiedispersiven Röntgenspektroskopie (EDX) genutzt werden. So ist gleichzeitig eine Betrachtung morphologischer Merkmale bei hoher Vergrößerung und Tiefenschärfe und eine qualitative und semiquantitative Analyse der in der Probe enthaltenen Elemente möglich. Eine quantitative Auswertung der Oberflächenstruktur, zum Beispiel, wie viel Prozent der Oberfläche von der Fluoridschicht bedeckt ist, wurde bei dieser Arbeit nicht vorgenommen.

Es konnte bereits gezeigt werden, dass REM mit oder ohne EDX eine geeignete Methode zur Charakterisierung einzelner KOH-löslicher Präzipitate auf humanem Zahnschmelz ist [93]. Allerdings findet diese Methode noch keine häufige Anwendung, um die Zahnschmelzoberfläche nach topischer Applikation von Fluoriden zu untersuchen. Scholz *et al.* [106] führten eine In-vitro-Studie durch, bei der Kalziumfluorid-Präzipitationen auf humanem Zahnschmelz nach Behandlung mit verschiedenen fluoridhaltigen Gelen unter Verwendung von EDX evaluiert wurden. Ergebnis dieser Studie ist, dass EDX eine zuverlässige und relativ schnell durchführbare Methode darstellt, um semiquantitativ Kalziumfluorid-Präzipitate auf der Zahnoberfläche zu erfassen. Der Vorteil der semiquantitativen Analyse mittels EDX besteht darin, dass neben der Information über die Fluoridkonzentration zusätzlich ein REM-Bild erstellt wird, welches Aufschluss über die Morphologie und die Verteilung der Präzipitate gibt. Eine andere etablierte Analyseverfahren ist die Bestimmung von Fluorid mit einer ionenselektiven Elektrode. Mit dieser kann eine quantitative Bestimmung der Fluoridkonzentration durchgeführt werden, jedoch ist eine direkte Messung auf einer Oberfläche nicht möglich [11]. Mit EDX hingegen ist eine direkte Erfassung von Elementen und Verbindungen auf einer Oberfläche möglich. Gleichzeitig können die erfassten Elemente direkt spezifischen Lokalisationen auf der Oberfläche der Proben zugeordnet werden [106].

Auch andere Studien, die sich mit dem Thema Fluoridierung oder der Wirkung von Hydroxylapatit beschäftigen, nutzten die rasterelektronenmikroskopische Untersuchung in Kombination mit EDX als Analysemethode [9,14,24,56,62,63,93,106,117,119], woraus sich gute Vergleichsmöglichkeiten der Ergebnisse ergeben.

5.2 Diskussion der Ergebnisse

5.2.1 Vergleich der Fluoridierung mit verschiedenen Fluoridpräparaten

Insgesamt lässt sich resümieren, dass die Applikation von Natriumfluorid, Olaflur und elmex[®] Fluid mit einer Fluoridkonzentration von jeweils 10.000 ppm bei einer Einwirkzeit von 5 min sowohl auf Schmelz- als auch auf Dentinoberflächen zur Bildung einer homogenen, die gesamte Oberfläche bedeckenden Kalziumfluoridglobulischicht geführt hat. Auffällig ist, dass der Fluoridgehalt bei gleicher Ausgangskonzentration nach Verwendung der Aminfluoridpräparate Olaflur und elmex[®] Fluid auf Schmelz deutlich höher ist als nach der Applikation von Natriumfluorid. Sowohl unter In-vitro- als auch unter In-situ-Bedingungen konnten in anderen Studien ähnliche Ergebnisse erzielt werden [91,108,116].

Auch bei den Dentin-Proben erzeugt Natriumfluorid Deckschichten mit dem niedrigsten Fluoridgehalt. Dieser ist allerdings fast doppelt so hoch wie der entsprechende Wert der auf Schmelz gebildeten Deckschichten. Dieses Ergebnis deckt sich nur bedingt mit Ergebnissen aus anderen Studien. In der vorliegenden Arbeit konnte lediglich nach Applikation von Natriumfluorid ein gegenüber Schmelz höherer Fluoridgehalt der Dentin-Proben ermittelt werden. Nach Applikation von Olaflur und elmex[®] Fluid hingegen waren die Fluoridwerte der Schmelz-Proben höher. In einer In-situ-Studie von van Strijp *et al.* konnte dagegen gezeigt werden, dass nach Anwendung einer aminfluoridhaltigen Zahnpasta auf Dentin mehr Kalziumfluorid gebildet wurde als auf Schmelz [116]. Die Zahnpasta wurde dreimal täglich über einen Zeitraum von drei Wochen verwendet.

Eine Kalziumfluorid-Deckschicht ist schwer säurelöslich und schützt den darunter liegenden Schmelz vor Säureangriffen. Sie ist im oralen Milieu beständig und stabil [97]. Das konnte auch *in vitro* in der vorliegenden Arbeit durch die Absprüh-Versuche gezeigt werden. Es besteht kein wesentlicher Unterschied der Fluoridwerte vor und nach dem Absprühen mit der Multifunktionsspritze. Nach Applikation von elmex[®] Fluid ist bei den Dentin-Proben der Wert nach dem Absprühen sogar etwas höher als der Vergleichswert der nicht-abgesprühnten Proben. Das kann

daran liegen, dass der Versuch mit neuen Prüfkörpern wiederholt wurde und somit nicht dieselben Proben, die vorher analysiert worden waren, auch abgesprüht wurden. Lediglich bei den mit Natriumfluorid behandelten Dentin-Proben ist der Wert nach dem Sprühvorgang nur noch etwa halb so hoch.

Entsteht die Kalziumfluoridglobulischicht unter Anwendung von Aminfluoriden, bilden sich kleinere Globuli als bei Verwendung von Natriumfluorid. Diese Globuli haften sehr gut an der Zahnoberfläche [5] und bilden dort ein stabiles Fluoridreservoir [7]. Die nach Behandlung mit Olaflur und elmex[®] Fluid entstandenen Globuli waren bei den hier durchgeführten Versuchen mit einem Durchmesser von etwa 0,1 µm ebenfalls kleiner als die nach Behandlung mit Natriumfluorid entstandenen Globuli, deren Durchmesser etwa 0,2 µm betrug. Begünstigt wird die Bildung von Globuli mit feiner Korngröße durch die Oberflächenaktivität der Aminfluoride und ihrem schwach sauren pH-Wert [4,22,44]. Ein wichtiger Faktor für die Etablierung der Kalziumfluoridglobulischicht ist die Verfügbarkeit von Kalziumionen. Diese können aus dem Speichel, der Plaque oder dem Zahnschmelz selbst stammen [93]. Die Verfügbarkeit der Ionen aus dem Schmelz ist abhängig vom pH-Wert, da nur bei einem niedrigen pH-Wert Kalziumionen aus dem Schmelz gelöst werden [66]. Somit ist auch die Bildung der Kalziumfluorid-Schicht davon abhängig, ob ein saures, neutrales oder basisches Milieu vorliegt [23]. In der vorliegenden Arbeit hat elmex[®] Fluid den niedrigsten pH-Wert der verschiedenen Fluoridpräparate. Dies könnte die Erklärung dafür sein, dass mit elmex[®] Fluid die höchsten prozentualen Fluoridwerte erreicht werden konnten.

Als weitere Einflussfaktoren auf die Bildung der Kalziumfluoridglobulischicht gelten die Fluoridkonzentration sowie der Einfluss des Speichels [67,99,103]. Diese beiden Faktoren wurden in der vorliegenden Arbeit nicht berücksichtigt. Die Fluoridkonzentration aller Fluoridpräparate wurde mit 10.000 ppm konstant gehalten und natürlicher oder künstlicher Speichel fand keine Anwendung. Scholz *et al.* [106] untersuchten die Fluorid-Präzipitation auf humanem Schmelz mit und ohne Pellikel. Sie stellten fest, dass die Pellikel den Fluoridgehalt nach Applikation eines natriumfluoridhaltigen Gels mit saurem pH-Wert und einer Fluoridkonzentration von 12.500 ppm signifikant senkte. Mögliche Erklärungen der Autoren sind zum einen, dass die Pellikel als Barriere wirken könnte oder zum anderen, dass durch die Pellikel der pH-Wert an der Schmelz-Grenzfläche erhöht wird. Fluoridwerte, die *in vitro* ohne Pellikel gemessen werden, könnten daher irreführend zu hoch sein, was bei der Interpretation der Ergebnisse beachtet werden muss.

5.2.2 Applikation von HAP

Zahlreiche Studien haben gezeigt, dass Hydroxylapatit-Partikel gut an der Schmelzoberfläche haften [16,34,59,62,63,70,86,102]. Dieser Kontakt zur Zahnoberfläche ist die Bedingung dafür, dass Hydroxylapatit-Partikel zur Wirkung kommen können. Es konnte gezeigt werden, dass reine Hydroxylapatit-Partikel unter In-situ-Bedingungen an der Pellikel bedeckten Schmelzoberfläche haften, ohne dass weitere Zusätze wie Polymere notwendig sind [34,63,87]. Bei den Studien, die *in situ* durchgeführt wurden, entwickelte sich zwangsläufig eine Pellikel auf den Prüfkörpern, da sie dem Speichel ausgesetzt waren. Bei In-vitro-Studien hingegen wurde die Schmelzoberfläche mit einer künstlichen organischen Pellikel-Schicht bedeckt oder die Hydroxylapatit-Partikel wurden mit zusätzlichen organischen Stoffen beziehungsweise künstlichem Speichel gemischt. Daher ist es schwierig zu beurteilen, ob die Hydroxylapatit-Partikel am Schmelz aufgrund von intrinsischen Mineraleigenschaften haften oder weil Proteine oder andere organische Moleküle als Verbindungselemente dienen [34]. Aus diesem Grund verwendeten Fabritius-Vilpoux *et al.* gereinigte Schmelz-Prüfkörper und eine wässrige Hydroxylapatit-Suspension mit neutralem pH-Wert und führten ihr Experiment *in vitro* durch, um die Adhäsion der Partikel basierend auf reinen Mineral-Mineral-Wechselwirkungen zu untersuchen. Die Autoren konnten eine Dosis-Wirkungs-Beziehung bei steigender Hydroxylapatit-Konzentration von 1-10% feststellen und dass lediglich Partikel mit einem Durchmesser von ungefähr 1-3 µm an der Schmelzoberfläche haften, wohingegen größere Partikel nicht hafteten [34,59].

Die Versuche der vorliegenden Arbeit wurden ebenfalls unter In-vitro-Bedingungen mit gereinigten Schmelz- und Dentin-Prüfkörpern und wässriger Hydroxylapatit-Suspension durchgeführt. Die eigenen Ergebnisse zeigen, dass es nach Applikation der Hydroxylapatit-Suspension zu einer inhomogenen Bedeckung der Zahnoberfläche gekommen ist, was sich mit den Ergebnissen von Fabritius-Vilpoux *et al.* deckt. Die Hydroxylapatit-Partikel konnten bei unserem Versuchsaufbau durch einfaches Absprühen mit der Multifunktionsspritze unter vollem Druck und voller Wasserzufuhr vollständig entfernt werden. Daraus lässt sich schließen, dass elektrostatische Anziehung, Van-der-Waals-Kräfte und Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Hydroxylapatit-Partikeln und Schmelz nicht ausreichen, um eine stabile und beständige Oberflächenbedeckung zu ermöglichen und es liegt daher die Vermutung nahe, dass die Pellikel einen größeren Einfluss auf die Adhäsion hat als die oben genannten chemischen Bindungskräfte [34]. Da Nobre *et al.* konnektive Strukturen zwischen Hydroxylapatit-Partikeln und der Pellikel beobachten konnten, wäre es interessant, in einer Folgestudie den Versuchsaufbau der vorliegenden Arbeit unter oralen Bedingungen zu wiederholen [87].

5.2.3 Einfluss von Hydroxylapatit und verschiedenen Fluoridpräparaten als Gemisch

In der Literatur sind einige Studien zu finden, die sich mit kombinierten Präparaten, die sowohl Fluorid als auch Hydroxylapatit enthalten, beschäftigen. Allerdings wird in diesen Studien hauptsächlich die anti-erosive oder die remineralisierende Wirkung unterschiedlicher Zahnpasten oder eines Slurrys getestet [6,38,39,57,85,109]. Mögliche Interaktionen von Fluoriden und Hydroxylapatit sind dabei jedoch keine Untersuchungsparameter. Aykut-Yetkiner *et al.*, Ganss *et al.* und Hornby *et al.* untersuchten die anti-erosive Wirkung verschiedener Präparate sowohl an Schmelz als auch an Dentin *in vitro*. Dabei waren die Präparate mit Fluorid und Hydroxylapatit den Vergleichspräparaten mit Natriumfluorid oder Aminfluorid ohne Hydroxylapatit nicht überlegen [6,38,39,57]. Souza *et al.* konnten in einer In-situ-Studie zur Schmelz- und Dentin-Remineralisation zeigen, dass das verwendete Präparat mit 10% Nano-Hydroxylapatit und 0,2% Natriumfluorid das einzige Testprodukt der Studie war, dass die Dentin-Demineralisation reduzieren und die Schmelz-Remineralisation verbessern konnte [109].

Hill *et al.* untersuchten die Fähigkeit einer nano-hydroxylapatithaltigen Zahnpasta in Kombination mit einer fluoridhaltigen Mundspülung nach Demineralisation mit Essigsäure, Hydroxylapatit des Zahnschmelzes in fluoridierten Apatit umzuwandeln. Die Autoren kamen zu dem Schluss, dass es vorteilhaft ist, beide Substanzen, sowohl Nano-Hydroxylapatit als auch Fluorid, zu verwenden, um Demineralisationsvorgängen vorzubeugen und die Bildung von säureresistenterem fluoridiertem Apatit zu fördern [55].

Die In-situ-Studie von Demito *et al.* zeigt die Wirksamkeit von Fluorid und Hydroxylapatit als Gemisch auf die Reduzierung von Schmelz-Demineralisationen in der Umgebung von kieferorthopädischen Brackets [19]. Der Grad der Demineralisation wurde anhand einer Mikrohärtmessung sowie der Messung der Läsionstiefe bestimmt. Die Testgruppe, die Fluorid und Hydroxylapatit aufgetragen hat, zeigte eine signifikante Reduktion der Läsionstiefe. Die Schlussfolgerung der Autoren lautet, dass das getestete Produkt mit Natriumfluorid und Hydroxylapatit einen präventiven Effekt auf die Schmelz-Demineralisation hat und eine alternative Behandlung für Patienten mit erhöhtem Kariesrisiko darstellt.

Ebadifar *et al.* untersuchten *in vitro* den Effekt einer Zahnpasta mit Fluorid und Hydroxylapatit im Vergleich zu einer reinen Fluorid-Zahnpasta auf die Mikrohärt künstlich erzeugter kariöser Läsionen [25]. Der Anstieg der Mikrohärt nach Säureexposition war nach Anwendung einer Zahnpasta mit 7% Hydroxylapatit und 1.000 ppm Natriumfluorid höher als nach Anwendung

einer Zahnpasta mit ausschließlich 1.000 ppm Natriumfluorid. Daraus schließen die Autoren, dass das Gemisch aus Hydroxylapatit und Fluorid einen höher remineralisierenden Effekt hat als die reine Fluorid-Zahnpasta und vermuten eine synergistische Wirkung der beiden Substanzen.

Soares *et al.* hingegen kamen zu einem gegensätzlichen Ergebnis. Sie untersuchten den anti-erosiven Effekt eines APF-Gels (acidulated phosphate fluoride) mit Hydroxylapatit auf die Schmelzoberfläche. Die Behandlung mit APF-Gel resultierte in einem Mineralgewinn nach dem Erosionsvorgang. Die Behandlung mit hydroxylapatithaltigem APF-Gel hingegen führte zu einem signifikanten Verlust an Phosphat. Demzufolge hat Nano-Hydroxylapatit einen negativen Einfluss auf die Schmelzprotektion, wenn es direkt mit Fluorid kombiniert wird. Eine mögliche Erklärung der Autoren ist, dass es durch das Zufügen von Nano-Hydroxylapatit zu einem sauren Fluorid-Gel zur partiellen Auflösung des Hydroxylapatits kommt. In Folge bindet das freigesetzte Kalzium das Fluorid im Gel. So werden letztendlich beide Substanzen inaktiviert.

Die in den eigenen Versuchsreihen gefundenen Agglomerate sind bislang in der Literatur nicht beschrieben. Sie weisen aber auf eine mögliche Reaktion der Fluoridpräparate mit dem Hydroxylapatit hin. Da weder die genaue chemische Zusammensetzung noch die biochemischen Vorgänge in dieser Studie untersucht wurden, lässt sich keine Aussage darüber treffen, ob die Interaktion bereits beim Herstellen der Fluorid-Hydroxylapatit-Mischungen stattfindet oder erst bei Kontakt zur Zahnoberfläche.

Die bei der EDX-Analyse gemessenen Fluoridwerte unterscheiden sich für die drei Fluoridpräparate nur gering und auch zwischen Schmelz und Dentin lassen sich keine bedeutenden Unterschiede feststellen. Auffällig bei dieser Versuchsreihe war, dass die auf den Bruchpräparataufnahmen sichtbaren aufgelagerten Schichten bei Verwendung der Gemische eine enorme Dicke aufweisen, aber nach dem Absprühen der Proben keine Präzipitate mehr nachweisbar waren. Daraus lässt sich schließen, dass die Oberflächenbedeckung aus simultan aufgebrachtem Fluorid und Hydroxylapatit dem Absprühen nicht standhalten kann. Die leichte Absprühbarkeit ist ein Hinweis auf eine Reaktion der beiden Komponenten miteinander und ein Hinweis darauf, dass keine Interaktion mit Schmelz oder Dentin stattgefunden hat. Somit liegt die Vermutung nahe, dass es bei reinen Fluoriddeckschichten zu einem festen Verbund von Fluorid mit der Zahnhartsubstanz kommt und dieser durch Zugabe von Hydroxylapatit verloren geht.

Diese Befunde entsprechen damit weitgehend den oben genannten Ergebnissen von Soares *et al.*, auch wenn der Versuchsaufbau nicht der gleiche war. Anhand der eigenen Ergebnisse ist

eine Inaktivierung von Fluorid und Hydroxylapatit im Gemisch wahrscheinlicher als der von Ebadifar *et al.* vermutete Synergieeffekt.

5.2.4 Einfluss der sequenziellen Applikation verschiedener Fluoridpräparate und Hydroxylapatit

Insgesamt konnte bei der sequenziellen Applikation von Fluorid und Nano-Hydroxylapatit festgestellt werden, dass Hydroxylapatit die Bildung der Kalziumfluoridglobulischicht nur unwesentlich beeinflusst. Bei primärer Fluoridierung und anschließendem Inkubieren der Proben in der Hydroxylapatit-Suspension beeinträchtigte die Fluoridierung die Anlagerung von Hydroxylapatit nicht. Morphologisch stellt sich eine homogen fluoridierte Oberfläche mit aufgelagerten Hydroxylapatit-Partikeln dar (Abb. 98 links). Dennoch sind die mittels EDX bestimmten prozentualen Gewichtsanteile an Fluorid sowohl bei den Schmelz-Proben als auch bei den Dentin-Proben niedriger als die der rein fluoridierten Prüfkörper. Grund dafür könnte sein, dass hier die Kalziumfluoridglobuli von Hydroxylapatit-Partikeln verdeckt sind und daher bei der EDX-Analyse nicht detektiert werden können. Nach dem Absprühen der Proben mit der Multifunktionsspritze sind die Hydroxylapatit-Partikel vollständig weggespült (Abb. 98 rechts), was darauf hindeutet, dass sie der Kalziumfluoridglobulischicht nur locker aufgelegt haben und es zu keinem festen Haftverbund gekommen ist. Die mittels EDX gemessenen Fluoridwerte sind höher als vor dem Absprühen, da ohne aufliegende Hydroxylapatit-Partikel die komplette Kalziumfluoridglobulischicht detektiert werden kann. Verglichen mit den rein fluoridierten, abgesprühten Proben sind die Fluoridwerte sowohl auf Schmelz als auch auf Dentin annähernd identisch. Bezüglich der Fluoridierung hat das nachträgliche Inkubieren der Proben in Hydroxylapatit keinen Effekt.

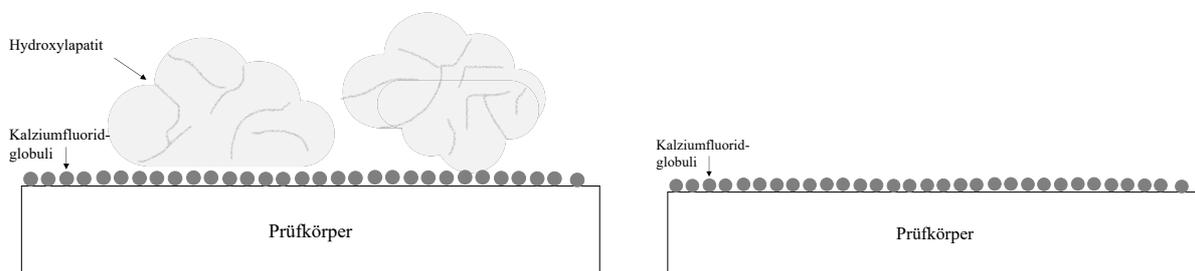


Abb. 112: Schemazeichnung nach primärer Fluoridierung und sekundärer Applikation von Hydroxylapatit

Die primäre Fluoridierung beeinträchtigt die Adsorption von Hydroxylapatit nicht.

Links: Vor dem Absprühen bedecken die Hydroxylapatit-Partikel stellenweise die Kalziumfluoridglobuli.

Rechts: Nach dem Absprühen sind die Hydroxylapatit-Partikel vollständig weggespült und es resultiert eine homogen fluoridierte Oberfläche.

Bei der sequenziellen Applikation in umgekehrter Reihenfolge zeigt sich ebenfalls, dass Hydroxylapatit die Fluoridierung nicht beeinträchtigt. Die Oberflächenmorphologie der sekundär fluoridierten Prüfkörper ist in Abb. 99 links schematisch dargestellt. Die primär aufgetragenen Hydroxylapatit-Partikel sind von Kalziumfluoridglobuli maskiert. Verglichen mit den Fluoridmengen der rein fluoridierten Proben, unterscheiden sich die Fluoridwerte der sekundär fluoridierten Prüfkörper nur unwesentlich. Die Kalziumfluoridglobuli verteilen sich über die Hydroxylapatit-Partikel und werden so bei der EDX-Analyse miterfasst. Da die Hydroxylapatit-Cluster in Form und Größe stark variieren, beeinflussen sie die mittels EDX messbaren Fluoridmengen bei jedem Prüfkörper unterschiedlich und es kommen so sowohl höhere als auch niedrigere Werte zustande.

Bei Betrachtung der sekundär fluoridierten Proben nach dem Absprühen mit der Multifunktionspritze ist deutlich zu sehen, dass die Hydroxylapatit-Partikel vollständig abgespült wurden. Schematisch ist dieser Versuch in Abb. 99 rechts dargestellt. Die Hydroxylapatit-Partikel liegen der Zahnoberfläche nur locker auf und sind keine stabile Verbindung mit Schmelz oder Dentin eingegangen und können daher durch einfaches Absprühen entfernt werden. Dieses Phänomen konnte bereits im ersten Versuchsabschnitt mit den reinen Hydroxylapatit-Proben ohne Fluorid gezeigt werden. Beim Vergleich der Fluoridwerte vor und nach dem Absprühen der sekundär fluoridierten Prüfkörper stellt man fest, dass die Werte sowohl auf Schmelz als auch auf Dentin nach dem Absprühen niedriger sind. Eine mögliche Erklärung dafür ist, dass die Kalziumfluoridglobuli, die die Hydroxylapatit-Cluster maskiert haben, beim Absprühen mitsamt der Hydroxylapatit-Partikel weggespült werden und somit eine stellenweise weniger fluoridierte Oberfläche zurückbleibt. Bei elmex® Fluid wurde nach dem Absprühen allerdings ein höherer Fluoridgehalt ermittelt, was daran liegen könnte, dass der abgesprühte Prüfkörper nicht derselbe war wie der nicht-abgesprühte Prüfkörper.

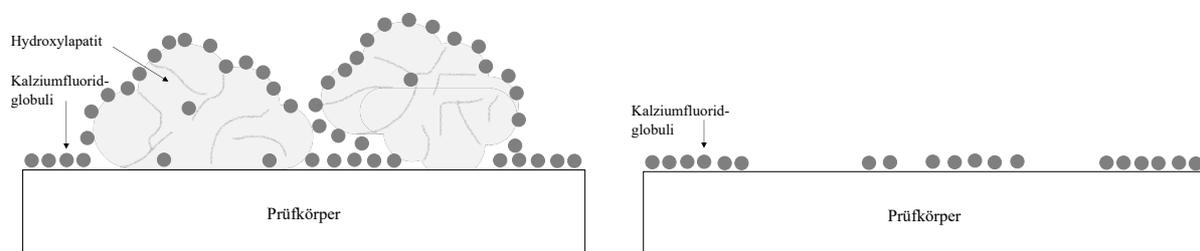


Abb. 113: Schemazeichnung nach primärer Applikation von Hydroxylapatit und sekundärer Fluoridierung

Hydroxylapatit beeinträchtigt die Fluoridierung nur unwesentlich.

Links: Vor dem Absprühen sind die Hydroxylapatit-Partikel von Kalziumfluoridglobuli maskiert.

Rechts: Nach dem Absprühen sind die Hydroxylapatit-Partikel weggespült und es resultiert eine (stellenweise inhomogen) fluoridierte Oberfläche.

Vergleichbare Studien, die die sequenzielle Applikation von Fluoridpräparaten und Hydroxylapatit untersuchen, konnten bei der Literaturrecherche nicht gefunden werden.

5.2.5 Ausblick

Der wesentliche kariesprotektive Effekt bei der Anwendung topisch applizierter Fluoride besteht in der Bildung einer stabilen Kalziumfluorid-Deckschicht auf der Zahnoberfläche [28,98,114,115]. In den eigenen Versuchsreihen konnte gezeigt werden, dass diese Deckschicht aus dicht gepackten, die Schmelz- oder Dentinoberflächen homogen bedeckenden Globuli besteht. Gegenüber dem Absprühen mit der Multifunktionsspritze erwies sich diese Deckschicht bei allen verwendeten Fluoridpräparaten als stabil.

Durch das simultane oder sequenzielle Hinzufügen der biomimetischen Substanz Hydroxylapatit [45,47,48,101,102] kam es zu einer deutlich sichtbaren Veränderung der Struktur der Deckschicht. Es entstanden Agglomerate unterschiedlicher Größe, die sich erstens morphologisch deutlich von den Fluoridglobuli unterschieden, zweitens die Oberfläche nicht homogen bedeckten und drittens mit der Multifunktionsspritze abgesprüht werden konnten.

In dem von uns gewählten Versuchsansatz konnte weder bei simultaner noch bei sequenzieller Applikation ein positiver Synergismus von Fluoriden und Hydroxylapatit nachgewiesen werden. Bezüglich Homogenität und Stabilität waren die reinen Fluoridverbindungen dem Gemisch aus Fluorid und Hydroxylapatit überlegen.

In anderen Studien wurde der Einfluss von Speichel auf die gebildete Menge an Kalziumfluorid [99], der Einfluss der Fluoridkonzentration [67] sowie der Effekt des Biofilmes untersucht [122]. Diese Parameter wurden bei den vorliegenden Versuchsreihen nicht berücksichtigt. Ohne das Vorhandensein von Speichelinfluss, Puffer- und Verdünnungseffekten und das Vorhandensein eines initialen oralen Biofilmes kann die komplexe Situation des oralen Milieus nicht umfassend abgebildet werden. Um Empfehlungen für eine klinische Anwendung geben zu können, müssten deshalb In-situ-Untersuchungen unter Berücksichtigung der genannten Parameter erfolgen.

Auch die genauen Mechanismen der Interaktionen zwischen Fluorid und Hydroxylapatit sind nicht Gegenstand der vorliegenden Untersuchung gewesen. So könnte sich eine Folgestudie mit der genauen Zusammensetzung der durch simultanes Auftragen entstandenen Präzipitate beschäftigen und die biochemischen Vorgänge detaillierter beleuchten.

5.3 Schlussfolgerungen

1. In der vorliegenden Arbeit konnte das reproduzierbare Etablieren von homogenen Kalziumfluorid-Deckschichten mit Natriumfluorid als Vertreter der anorganischen Fluoridverbindungen, Olaflur als Vertreter der Aminfluoride und elmex® Fluid als kommerziell verfügbares Fluoridpräparat auf Schmelz und Dentin gezeigt werden. Die Anwesenheit von Nano-Hydroxylapatit veränderte die Struktur, Morphologie, Homogenität und Stabilität der Deckschichten sowohl auf Schmelz als auch auf Dentin.

2. Durch die simultane Applikation der Fluorid-Hydroxylapatit-Gemische konnte vor allem bewiesen werden, dass es Wechselwirkungen zwischen Nano-Hydroxylapatit und Fluorid gibt. Die entstandenen Oberflächenbedeckungen haben eine besondere Morphologie, die sich deutlich von einer Kalziumfluoridglobulischicht unterscheidet. Bei der sequenziellen Applikation von Fluorid und Hydroxylapatit beeinträchtigte Nano-Hydroxylapatit die Bildung der Kalziumfluoridglobulischicht nur unwesentlich.

3. Die reinen Fluorid-Deckschichten erwiesen sich gegenüber dem Absprühen mit der Multifunktionsspritze bei allen verwendeten Fluoridpräparaten als stabil. Die Oberflächenbedeckung nach reiner Applikation von Nano-Hydroxylapatit hingegen ließ sich mit der Multifunktionsspritze vollständig absprühen. Die kombinierte Applikation von Fluorid und Hydroxylapatit hat einen negativen Effekt auf die Stabilität und Persistenz der Oberflächenbedeckung. Die Auflagerungen sind durch einfaches Absprühen mit der Multifunktionsspritze vollständig zu entfernen, was für eine potentielle klinische Applikation sehr nachteilig ist, da die kariesprotektive Wirkung von der Homogenität und Stabilität der aufgetragenen Deckschicht abhängt. Die durch sequenzielles Auftragen von Fluoridpräparat und Hydroxylapatit entstandenen Oberflächenbedeckungen sind gegenüber dem Absprühen stabiler. Es konnte jedoch keine vermehrte Fluoridierung verglichen mit der Fluoridierung ohne zusätzliche Applikation von Hydroxylapatit festgestellt werden.

Fazit dieser Arbeit ist, dass sowohl die simultane als auch die sequenzielle Applikation von Nano-Hydroxylapatit Einfluss auf die Fluoridierung von Schmelz- und Dentinoberflächen hat. Bei den durchgeführten Versuchsreihen hatte die zusätzliche Behandlung mit Nano-Hydroxylapatit gegenüber der alleinigen Applikation von Fluoridpräparaten *in vitro* allerdings keinen positiven Effekt.

6 Literaturverzeichnis

1. Amaechi BT, van Loveren C (2013) Fluorides and non-fluoride remineralization systems. *Monogr Oral Sci* 23:15–26
2. Aoba T (1997) The Effect of Fluoride On Apatite Structure and Growth. *Crit Rev Oral Biol Med* 8:136–153
3. Arends J, Jongebloed WL (1978) Crystallites dimensions of enamel. *J Biol Buccale* 6:161–171
4. Arends J, Nelson DGA, Dijkman AG, Jongebloed WL (1984) Effect of Various Fluorides on Enamel Structure and Chemistry. *Cariol Today* 245–258
5. Arends J, Christoffersen J (1990) Nature and Role of Loosely Bound Fluoride in Dental Caries. *J Dent Res* 69:601–605
6. Aykut-Yetkiner A, Attin T, Wiegand A (2014) Prevention of dentine erosion by brushing with anti-erosive toothpastes. *J Dent* 42:856–861
7. Barbakow F, Scherle W, Muhlemann HR (1984) SEM observations of the effects of KOH- and water-washing on amine- and sodium fluoride-induced precipitates on ground human enamel. *J Dent Assoc South Afr Tydskr Van Tandheelkd Ver Van Suid-Afr* 39:593–600
8. Borutta A, Reuscher G, Hufnagl S, Möbius S (2006) Caries prevention with fluoride varnishes among preschool children. *Gesundheitswesen Bundesverb Ärzte Öffentlichen Gesundheitsdienstes Ger* 68:731–734
9. Bradna P, Vrbova R, Fialova V, Housova D, Gojiso E (2016) Formation of protective deposits by anti-erosive toothpastes - A microscopic study on enamel with artificial defects. *Scanning* 38:380–388
10. Brambilla E (2001) Fluoride – Is It Capable of Fighting Old and New Dental Diseases? *Caries Res* 35:6–9
11. Buchalla W, Becker K, Neurath H, Buijs MJ, Imfeld T, Lussi A, Stösser L, ten Cate JM, Attin T (2006) Detection limit of fluoride-sensitive electrode reconsidered by multi-center study. *Caries Res* 40:303
12. Christoffersen Jør, Christoffersen MR, Kibalczyk W, Perdok WG (1988) Kinetics of

dissolution and growth of calcium fluoride and effects of phosphate. *Acta Odontol Scand* 46:325–336

13. Comar LP, Souza BM, Gracindo LF, Buzalaf MAR, Magalhães AC (2013) Impact of experimental nano-HAP pastes on bovine enamel and dentin submitted to a pH cycling model. *Braz Dent J* 24:273–278

14. Cruz R, Rølla G, Øgaard B (1991) Formation of fluoride on enamel in vitro after exposure to fluoridated mouthrinses. *Acta Odontol Scand* 49:329–334

15. Cruz R, Rølla G, Øgaard B (1994) Alkali-soluble fluoride deposition on human enamel exposed to monofluorophosphate-containing toothpastes in vitro. *Acta Odontol Scand* 52:72–76

16. Dabanoglu A, Wood C, García-Godoy F, Kunzelmann K-H (2009) Whitening effect and morphological evaluation of hydroxyapatite materials. *Am J Dent* 22:23–29

17. Davidson CL, Boom G, Arends J (1973) Calcium Distribution in Human and Bovine Surface Enamel. *Caries Res* 7:349–359

18. De Jong HP, Van Pelt AWJ, Busscher HJ, Arends J (1984) The Effect of Topical Fluoride Applications on the Surface Free Energy of Human Enamel- An in vitro Study. *J Dent Res* 63:635–641

19. Demito CF, da Costa JV, Fracasso M de LC, Ramos AL (2019) Efficacy of fluoride associated with nano-hydroxyapatite in reducing enamel demineralization adjacent to orthodontic brackets: in situ study. *Dent Press J Orthod* 24:48–55

20. Dohnke-Hohrmann S, Zimmer S (2004) Change in Caries Prevalence after Implementation of a Fluoride Varnish Program. *J Public Health Dent* 64:96–100

21. Dorozhkin SV, Epple M (2002) Die biologische und medizinische Bedeutung von Calciumphosphaten. *Angew Chem* 114:3260–3277

22. Duschner H, Uchtmann H (1985) Reaktionen von Aminhydrofluoriden mit Oberflächenschmelz II: Vergleich der Wechselwirkungen von Aminhydrofluorid und Natriumfluorid bei identischen pH-Werten. *Dtsch Zahnärztl Z* 40:1031–1035

23. Duschner H, Uchtmann H (1988) Effect of Sodium Fluoride, Stannous Fluoride, Amine Hydrofluoride and Sodium Monofluorophosphate on the Formation of Precipitates Adhering to Bovine Enamel. *Caries Res* 22:65–71

24. Duschner H, Götz H, Øgaard B (1997) Fluoride-induced precipitates on enamel surface and subsurface areas visualised by electron microscopy and confocal laser scanning microscopy. *Eur J Oral Sci* 105:466–472
25. Ebadifar A, Nomani M, Fatemi SA (2017) Effect of nano-hydroxyapatite toothpaste on microhardness of artificial carious lesions created on extracted teeth. *J Dent Res Dent Clin Dent Prospects* 11:14–17
26. Edmunds DH, Whittaker DK, Green RM (1988) Suitability of Human, Bovine, Equine, and Ovine Tooth Enamel for Studies of Artificial Bacterial Carious Lesions. *Caries Res* 22:327–336
27. EFSA (2013) Scientific Opinion on Dietary Reference Values for fluoride. *EFSA J* 11:3332
28. Ekstrand J, Oliveby A (1999) Fluoride in the oral environment. *Acta Odontol Scand* 57:330–333
29. Elkassas D, Arafa A (2017) The innovative applications of therapeutic nanostructures in dentistry. *Nanomedicine Nanotechnol Biol Med* 13:1543–1562
30. Enax J, Epple M (2018) Synthetic Hydroxyapatite as a Biomimetic Oral Care Agent. *Oral Health Prev Dent* 16:7–19
31. Epple M (2018) Review of potential health risks associated with nanoscopic calcium phosphate. *Acta Biomater* 77:1–14
32. Esser M, Tinschert J, Marx R (1998) Materialkennwerte der Zahnhartsubstanz des Rindes im Vergleich zur humanen Zahnhartsubstanz. *Dtsch Zahnärztl Z* 53:713–717
33. Esteves-Oliveira M, Santos NM, Meyer-Lueckel H, Wierichs RJ, Rodrigues JA (2017) Caries-preventive effect of anti-erosive and nano-hydroxyapatite-containing toothpastes in vitro. *Clin Oral Investig* 21:291–300
34. Fabritius-Vilpoux K, Enax J, Herbig M, Raabe D, Fabritius H-O (2018) Quantitative affinity parameters of synthetic hydroxyapatite and enamel surfaces in vitro. *Bioinspired Biomim Nanobiomaterials* 8(2):141–153
35. Featherstone JDB (2009) Remineralization, the Natural Caries Repair Process - The Need for New Approaches. *Adv Dent Res* 21:4–7

36. Fincham AG (1980) Changing amino acid profiles of developing dental enamel in individual human teeth and the comparison of the protein matrix of developing human and bovine enamel. *Arch Oral Biol* 25:669–674
37. Fischer C, Lussi A, Hotz P (1995) Kariostatische Wirkungsmechanismen der Fluoride. *Schweiz Monatsschr Zahnmed* 105:311–311
38. Ganss C, Lussi A, Grunau O, Klimek J, Schlueter N (2011) Conventional and Anti-Erosion Fluoride Toothpastes: Effect on Enamel Erosion and Erosion-Abrasion. *Caries Res* 45:581–589
39. Ganss C, Marten J, Hara AT, Schlueter N (2016) Toothpastes and enamel erosion/abrasion – Impact of active ingredients and the particulate fraction. *J Dent* 54:62–67
40. Gehring F (1983) Wirkung von Aminfluorid und Natriumfluorid auf Keime der Plaqueflora. *Dtsch Zahnärztl Z* 38:36–40
41. Gente M, Sondermann U, Lehmann KM (1985) Linear coefficient of thermal expansion for bovine enamel and dentin. *Dtsch Zahnärztliche Z* 40:488–490
42. Gerould CH (1945) Electron Microscope Study of the Mechanism of Fluorine Deposition in Teeth. *J Dent Res* 24:223–233
43. Geurtsen W, Hellwig E, Klimek J (2013) S2k-Leitlinie - Kariesprophylaxe bei bleibenden Zähnen - grundlegende Empfehlungen.
44. Gülzow HJ, Ganschow C, Mannes C (1993) Fluoridaufnahme der Schmelzoberfläche aus Zahnpasten mit unterschiedlichen Fluoridverbindungen. *Dtsch Zahnärztl Z* 48:112–112
45. Hannig C, Hannig M (2010) Natural enamel wear – A physiological source of hydroxylapatite nanoparticles for biofilm management and tooth repair? *Med Hypotheses* 74:670–672
46. Hannig C, Basche S, Burghardt T, Al-Ahmad A, Hannig M (2013) Influence of a mouthwash containing hydroxyapatite microclusters on bacterial adherence in situ. *Clin Oral Investig* 17:805–814
47. Hannig M, Hannig C (2010) Nanomaterials in preventive dentistry. *Nat Nanotechnol* 5:565–569
48. Hannig M, Hannig C (2012) Nanotechnology and Its Role in Caries Therapy. *Adv Dent Res* 24:53–57

49. Harks I, Jockel-Schneider Y, Schlagenhaut U, May TW, Gravemeier M, Prior K, Peter-silka G, Ehmke B (2016) Impact of the Daily Use of a Microcrystal Hydroxyapatite Dentifrice on De Novo Plaque Formation and Clinical/Microbiological Parameters of Periodontal Health. A Randomized Trial. PLoS ONE 11:e0160142
50. Hegazy SA, Salama RI (2016) Antiplaque and remineralizing effects of Biorepair mouthwash: A comparative clinical trial. *Pediatr Dent J* 26:89–94
51. Hellwig E, Lussi A (2001) What Is the Optimum Fluoride Concentration Needed for the Remineralization Process? *Caries Res* 35:57–59
52. Hellwig E, Schiffner U, Schulte A (2013) S2k-Leitlinie - Fluoridierungsmaßnahme zur Kariesprophylaxe.
53. Hellwig E, Schäfer E, Klimek J, Attin T (2018) Einführung in die Zahnerhaltung: Prüfungswissen Kariologie und Parodontologie. 7. überarbeitete edition. Deutscher Ärzteverlag, Köln
54. Hicks MJ, Silverstone LM, Flaitz CM (1984) A scanning electron microscopic and polarized light microscopic study of acid-etching of caries-like lesions in human tooth enamel treated with sodium fluoride in vitro. *Arch Oral Biol* 29:765–772
55. Hill RG, Gillam DG, Chen X (2015) The ability of a nano hydroxyapatite toothpaste and oral rinse containing fluoride to protect enamel during an acid challenge using ¹⁹F solid state NMR spectroscopy. *Mater Lett* 156:69–71
56. Hjortsjö C, Young A, Kiesow A, Cismak A, Berthold L, Petzold M (2015) A Descriptive in vitro Electron Microscopic Study of Acidic Fluoride-Treated Enamel: Potential Anti-Erosion Effects. *Caries Res* 49:618–625
57. Hornby K, Evans M, Long M, Joiner A, Laucello M, Salvaderi A (2009) Enamel benefits of a new hydroxyapatite containing fluoride toothpaste. *Int Dent J* 59:325–331
58. Huang S, Gao S, Cheng L, Yu H (2011) Remineralization potential of nano-hydroxyapatite on initial enamel lesions: an in vitro study. *Caries Res* 45:460–468
59. Jin J, Xu X, Lai G, Kunzelmann K-H (2013) Efficacy of tooth whitening with different calcium phosphate-based formulations. *Eur J Oral Sci* 121:382–388
60. Kanduti D, Sterbenk P, Artnik B (2016) Fluoride: A review of use and effects on health. *Mater Socio-Medica* 28:133–137

61. Kani T, Kani M, Isozaki A, Shintani H, Ohashi T, Tokumoto T (1989) Effect to Apatite-containing Dentifrices on Dental Caries in School Children. *J Dent Health* 39:104–109
62. Kensche A, Pötschke S, Hannig C, Richter G, Hoth-Hannig W, Hannig M (2016) Influence of Calcium Phosphate and Apatite Containing Products on Enamel Erosion. *Sci World J* 2016:1–12
63. Kensche A, Holder C, Basche S, Tahan N, Hannig C, Hannig M (2017) Efficacy of a mouthrinse based on hydroxyapatite to reduce initial bacterial colonisation in situ. *Arch Oral Biol* 80:18–26
64. Klimek J, Ganss C, Schwan P, Schmidt R (1998) Fluoridaufnahme im Zahnschmelz nach Applikation von NaF- und AmF-Zahnpasten. *Oralprophylaxe* 20:192–196
65. Lagerlöf F, Ekstrand J, Rølla G (1988) Effect of fluoride addition on ionized calcium in salivary sediment and in saliva. *Scand J Dent Res* 96:399–404
66. Larsen MJ, Jensen SJ (1994) Experiments on the initiation of calcium fluoride formation with reference to the solubility of dental enamel and brushite. *Arch Oral Biol* 39:23–27
67. Larsen MJ, Richards A (2001) The influence of saliva on the formation of calcium fluoride-like material on human dental enamel. *Caries Res* 35:57–60
68. Laurance-Young P, Bozec L, Gracia L, Rees G, Lippert F, Lynch RJM, Knowles JC (2011) A review of the structure of human and bovine dental hard tissues and their physico-chemical behaviour in relation to erosive challenge and remineralisation. *J Dent* 39:266–272
69. LeGeros RZ (1990) Chemical and Crystallographic Events in the Caries Process. *J Dent Res* 69:567–574
70. Lelli M, Putignano A, Marchetti M, Foltran I, Mangani F, Procaccini M, Roveri N, Orsini G (2014) Remineralization and repair of enamel surface by biomimetic Zn-carbonate hydroxyapatite containing toothpaste: a comparative in vivo study. *Front Physiol* 5:333
71. Levy SM (2003) An Update on Fluorides and Fluorosis. *J Can Dent Assoc* 69:6
72. Li L, Pan H, Tao J, Xu X, Mao C, Gu X, Tang R (2008) Repair of enamel by using hydroxyapatite nanoparticles as the building blocks. *J Mater Chem* 18:4079–4084
73. Lippert F (2013) An introduction to toothpaste - its purpose, history and ingredients. *Monogr Oral Sci* 23:1–14

74. Losee FL, Cutress TW, Brown R (1974) Natural Elements of the Periodic Table in Human Dental Enamel. *Caries Res* 8:123–134
75. Lussi A, Hellwig E, Klimek J (2012) Fluorides - mode of action and recommendations for use. *Schweiz Monatsschr Zahnmed* 122:1030–1042
76. Marinho VC, Higgins JP, Logan S, Sheiham A (2002) Fluoride varnishes for preventing dental caries in children and adolescents. *Cochrane Database Syst Rev* CD002279
77. Marinho VC, Higgins JP, Sheiham A, Logan S (2003) Fluoride toothpastes for preventing dental caries in children and adolescents. *Cochrane Database Syst Rev* CD002278
78. Marinho VC, Worthington HV, Walsh T, Clarkson JE (2013) Fluoride varnishes for preventing dental caries in children and adolescents. *Cochrane Database Syst Rev* CD002279
79. Marinho VC, Worthington HV, Walsh T, Chong LY (2015) Fluoride gels for preventing dental caries in children and adolescents. *Cochrane Database Syst Rev* CD002280
80. Marinho VC, Chong LY, Worthington HV, Walsh T (2016) Fluoride mouthrinses for preventing dental caries in children and adolescents. *Cochrane Database Syst Rev* CD002284
81. Marthaler TM (1968) Caries-inhibition after seven years of unsupervised use of an amine fluoride dentifrice. *Br Dent J* 124:510–515
82. Mellberg JR (1992) Hard-tissue Substrates for Evaluation of Cariogenic and Anti-cariogenic Activity in situ. *J Dent Res* 71:913–919
83. Meyer F, Amaechi BT, Fabritius H-O, Enax J (2018) Overview of Calcium Phosphates used in Biomimetic Oral Care. *Open Dent J* 12:406–423
84. Meyer F, Enax J (2019) Hydroxyapatite in Oral Biofilm Management. *Eur J Dent* 13:287–290
85. Muntean A, Sava S, Delean AG, Mihailescu AM, Dumitrescu LS, Moldovan M, Festila DG (2019) Toothpaste Composition Effect on Enamel Chromatic and Morphological Characteristics: In Vitro Analysis. *Mater Basel Switz* 12:2610
86. Najibfard K, Ramalingam K, Chedjieu I, Amaechi BT (2011) Remineralization of early caries by a nano-hydroxyapatite dentifrice. *J Clin Dent* 22:139–143
87. Nobre CMG, Pütz N, Hannig M (2020) Adhesion of Hydroxyapatite Nanoparticles to Dental Materials under Oral Conditions. *Scanning* 2020:e6065739
88. Øgaard B, Rølla G, Helgeland K (1983) Alkali soluble and alkali insoluble fluoride

retention in demineralized enamel in vivo. *Scand J Dent Res* 91:200–204

89. Øgaard B, Rølla G, Dijkman T, Ruben J, Arends J (1991) Effect of fluoride mouth-rinsing on caries lesion development in shark enamel: an in situ caries model study. *Eur J Oral Sci* 99:372–377
90. Øgaard B (2001) CaF₂ Formation: Cariostatic Properties and Factors of Enhancing the Effect. *Caries Res* 35:40–44
91. Patil VH, Anegundi RT (2014) An in vitro assessment of fluoride uptake by tooth enamel from four different fluoride dentifrices. *Eur Arch Paediatr Dent* 15:347–351
92. Pepla E, Besharat LK, Palaia G, Tenore G, Migliau G (2014) Nano-hydroxyapatite and its applications in preventive, restorative and regenerative dentistry: a review of literature. *Ann Stomatol (Roma)* 5:108–114
93. Petzold M (2001) The Influence of Different Fluoride Compounds and Treatment Conditions on Dental Enamel: A Descriptive in vitro Study of the CaF₂ Precipitation and Microstructure. *Caries Res* 35:45–51
94. Reimer L, Pfefferkorn G (1977) *Raster-Elektronenmikroskopie*. 2. edition. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg
95. Rølla G (1988) On the role of calcium fluoride in the cariostatic mechanism of fluoride. *Acta Odontol Scand* 46:341–345
96. Rølla G, Saxegaard E (1990) Critical Evaluation of the Composition and Use of Topical Fluorides, with Emphasis on the Role of Calcium Fluoride in Caries Inhibition. *J Dent Res* 69:780–785
97. Rølla G, Øgaard B, Cruz R de A (1993) Topical application of fluorides on teeth. *J Clin Periodontol* 20:105–108
98. Rošin-Grget K, Linčir I, Andrijanić A (2002) In vitro Fluoride Uptake by Enamel from Different Amine Fluoride Concentrations. *Caries Res* 36:266–269
99. Rošin-Grget K, Šutej I, Linčir I (2007) The Effect of Saliva on the Formation of KOH-Soluble Fluoride after Topical Application of Amine Fluoride Solutions of Varying Fluoride Concentration and pH. *Caries Res* 41:235–238
100. Rošin-Grget K, Peroš K, Sutej I, Bašić K (2013) The cariostatic mechanisms of fluoride. *Acta Medica Acad* 42:179–188

101. Roveri N, Palazzo B, Iafisco M (2008) The role of biomimetism in developing nanostructured inorganic matrices for drug delivery. *Expert Opin Drug Deliv* 5:861–877
102. Roveri N, Battistella E, Foltran I, Foresti E, Iafisco M, Lelli M, Palazzo B, Rimondini L (2008) Synthetic Biomimetic Carbonate-Hydroxyapatite Nanocrystals for Enamel Remineralization. *Adv Mater Res* 47–50:821–824
103. Saxegaard E, Rølla G (1988) Fluoride acquisition on and in human enamel during topical application in vitro. *Scand J Dent Res* 96:523–535
104. Schilke R, Lisson JA, Bauß O, Geurtsen W (2000) Comparison of the number and diameter of dentinal tubules in human and bovine dentine by scanning electron microscopic investigation. *Arch Oral Biol* 45:355–361
105. Schlagenhauf U, Kunzelmann K-H, Hannig C, May TW, Hösl H, Gratza M, Viergutz G, Nazet M, Schamberger S, Proff P (2019) Impact of a non-fluoridated microcrystalline hydroxyapatite dentifrice on enamel caries progression in highly caries-susceptible orthodontic patients: A randomized, controlled 6-month trial. *J Investig Clin Dent* 10:e12399
106. Scholz KJ, Federlin M, Hiller K-A, Ebensberger H, Ferstl G, Buchalla W (2019) EDX-analysis of fluoride precipitation on human enamel. *Sci Rep* 9:13442
107. Shani S, Friedman M, Steinberg D (2000) The Anticariogenic Effect of Amine Fluorides on *Streptococcus sobrinus* and Glucosyltransferase in Biofilms. *Caries Res* 34:260–267
108. Shetty KP, Satish SV, Gouda V, Badade AR, Gouda B, Patil S (2016) Comparative evaluation and effect of organic and inorganic fluoride dentifrices on enamel microhardness: An in vitro study. *J Int Soc Prev Community Dent* 6:130–133
109. Souza BM, Comar LP, Vertuan M, Fernandes Neto C, Buzalaf MAR, Magalhães AC (2015) Effect of an Experimental Paste with Hydroxyapatite Nanoparticles and Fluoride on Dental Demineralisation and Remineralisation in situ. *Caries Res* 49:499–507
110. Strunz H (2001) Strunz mineralogical tables: Chemical-structural mineral classification system. 9. edition. Schweizerbart, Stuttgart
111. ten Cate JM (1990) In vitro studies on the effects of fluoride on de- and remineralization. *J Dent Res* 69:614–619, 634–636
112. ten Cate JM, Featherstone JDB (1991) Mechanistic Aspects of the Interactions Between Fluoride and Dental Enamel. *Crit Rev Oral Biol Med* 2:283–296

113. ten Cate JM (1994) In Situ Models, Physico-Chemical Aspects. *Adv Dent Res* 8:125–133
114. ten Cate JM (1997) Review on fluoride, with special emphasis on calcium fluoride mechanisms in caries prevention. *Eur J Oral Sci* 105:461–465
115. ten Cate JM (1999) Current concepts on the theories of the mechanism of action of fluoride. *Acta Odontol Scand* 57:325–329
116. van Strijp AJP, Buijs MJ, ten Cate JM (1999) In situ Fluoride Retention in Enamel and Dentine after the Use of an Amine Fluoride Dentifrice and Amine Fluoride/Sodium Fluoride Mouthrinse. *Caries Res* 33:61–65
117. Vijayasankari V, Asokan S, GeethaPriya PR (2019) Evaluation of remineralisation potential of experimental nano hydroxyapatite pastes using scanning electron microscope with energy dispersive X-ray analysis: an in-vitro trial. *Eur Arch Paediatr Dent* 20:529–536
118. Walsh T, Worthington H, Glennly A-M, Marinho V, Jeroncic A (2019) Fluoride toothpastes of different concentrations for preventing dental caries. *Cochrane Database Syst Rev* 3:CD007868
119. Wiegand A, Waldheim E, Sener B, Magalhães AC, Attin T (2009) Comparison of the Effects of TiF_4 and NaF Solutions at pH 1.2 and 3.5 on Enamel Erosion in vitro. *Caries Res* 43:269–277
120. Wiegand A, Attin T (2010) Einsatz von Fluoriden in der Prävention von dentalen Erosionen. *Oralprophylaxe Kinderzahnheilkd* 32:28–32
121. Zero DT (1995) In Situ Caries Models. *Adv Dent Res* 9:214–230
122. Zhang M, He LB, Exterkate RAM, Cheng L, Li JY, ten Cate JM, Crielaard W, Deng DM (2015) Biofilm Layers Affect the Treatment Outcomes of NaF and Nano-hydroxyapatite. *J Dent Res* 94:602–607

Onlinequellen:

123. Dr. Kurt Wolff GmbH & Co. KG (2020): #ichputzeohne - Karex schützt vor Karies. Mit Hydroxylapatit - und ohne Fluorid. URL: <https://www.karex.com/de-de/ichputzeohne/> aufgerufen am 19.04.2020.
124. zm online (2018): Zahnpasta mit Hydroxylapatit - Zahnpastahersteller schürt gezielt die

Angst vor Fluorid. URL: <https://www.zm-online.de/archiv/2018/03/zahnmedizin/zahnpastahersteller-schuert-gezielt-die-angst-vor-fluorid/> aufgerufen am 19.04.2020.

125. Sangi Co. Ltd (2018): Japans top remineralisierende Zahnpasta kommt in die EU. URL: https://www.sangi-eu.com/vcms_lf/Press_Release_in_German.pdf aufgerufen am 19.04.2020.

7 Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Matthias Hannig für die Überlassung des interessanten Promotionsthemas, für die anregenden Diskussionen und die hervorragende Betreuung.

Herrn Norbert Pütz danke ich für die Einweisung und Betreuung am Rasterelektronenmikroskop. Die zahlreichen REM-Bilder haben wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Ich danke dem gesamten Team des Forschungslabors für die Hilfe bei der Versuchsdurchführung.

Die Durchführung der Experimente erfolgte mit Unterstützung der DFG (SFB 1027).

Meinem Vater, Dr. Dr. Herbert Rodemer danke ich ganz besonders herzlich für seine fachliche Unterstützung, die vielen wertvollen Anregungen und die mühevollen Arbeit des Korrekturlesens.

Ich bedanke mich von ganzem Herzen bei meinen Eltern und meinem Freund Jonas für die Motivation sowie die liebevolle und unermüdliche Unterstützung während der gesamten Zeit.

8 Lebenslauf

Aus datenschutzrechtlichen Gründen wird der Lebenslauf in der elektronischen Fassung der Dissertation nicht veröffentlicht.