

**Veränderung der Metallionenkonzentrationen im Speichel
bei metallhaltigen prothetischen Restaurationen**

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Hohen Medizinischen Fakultät
der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität
Bonn

Ülker Demir-Gaydoff geb. Demir

aus Köln

2017

Angefertigt mit der Genehmigung
der Medizinischen Fakultät der Universität Bonn

1. Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. Christoph Bourauel
2. Gutachter: Prof. Dr.med.dent. Matthias Frentzen

Tag der Mündlichen Prüfung: 30.11.2016

Aus der Klinik und Poliklinik für Zahnärztliche Prothetik, Propädeutik und Werkstoffwissenschaften der Universität Bonn

Direktor: Prof. Dr. med. dent. Helmut Stark

-Stiftungsprofessur für Oralmedizinische Technologie-

Prof. Dr. rer. nat. Christoph Bourauel

El Berr, meinem Vater Ismail Demir und
meiner Schwester Yasemin Demir

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung und Literaturübersicht	7
1.1	Einleitung.....	7
1.2	Literaturübersicht.....	8
1.2.1	Der Speichel.....	8
1.2.2	Festsitzender Zahnersatz: Kronen und Brücken.....	9
1.2.3	Herausnehmbarer Zahnersatz.....	11
1.2.4	Dentallegierungen	14
1.2.5	Amalgame	15
1.2.6	Korrosion von Dentallegierungen	19
1.2.7	Die Wirkung zahnärztlicher Werkstoffe auf den menschlichen Organismus	21
1.2.8	Biokompatibilität	25
1.3	Klinisches Fazit.....	26
2.	Fragestellung und Ziele	27
3.	Material und Methoden	28
3.1	Patientenauswahl	28
3.2	Speichelentnahme und Bearbeitung des Speichels	31
3.2.1	Speichelbearbeitung und Lagerung.....	32
3.3	Atomabsorptionsspektrometer (AAS)	33
3.3.1	Durchführung der Messungen	35
3.4	Statistische Auswertung	38
4.	Ergebnisse.....	39
4.1	Betrachtung der Diagramme.....	39

4.1.1	Molybdän	40
4.1.2	Kobalt	42
4.1.3	Titan.....	44
4.1.4	Silber	46
4.2	Gruppenvergleiche und statistische Analysen	47
4.2.1	Molybdän	47
4.2.2	Kobalt	49
4.2.3	Titan.....	50
4.2.4	Silber	51
5.	Diskussion	53
5.1	Diskussion der Untersuchung.....	53
5.2	Diskussion der Methodik und der Materialauswahl.....	55
5.3	Betrachtung der Ergebnisse	56
5.4	Diskussion der eigenen Ergebnisse im Vergleich zur Literatur.....	57
5.5	Klinische Schlussfolgerung.....	58
6.	Zusammenfassung	61
7.	Abbildungsverzeichnis.....	63
8.	Literaturverzeichnis	62
9.	Danksagung	74

1. Einleitung und Literaturübersicht

1.1 Einleitung

Seit Menschengedenken wird versucht, zerstörte Zahnhartsubstanz zu ersetzen. Bereits die Maya probierten dies, indem sie Jadesteine als Einlagefüllungen benutzten. Dies bezeugen alte Schädelknochen im Nationalmuseum für Anthropologie in Mexiko City (Ring, 1997). Im archäologischen Museum der amerikanischen Universität in Beirut ist u. a. eine Unterkieferprothese aus phönizischer Zeit, welche partiell aus Elfenbein geschnitzt ist, partiell aus echten Zähnen besteht und mittels Golddraht zu einer Zahnreihe zusammengebunden ist, ausgestellt (siehe Abb. 1, Ring, 1997).



Abbildung 1: Unterkieferbrücke, bestehend aus vier natürlichen menschlichen Zähnen und zwei aus Elfenbein geschnitzten Zähnen, die mit Golddraht fixiert wurde, archäologisches Museum der amerikanischen Universität in Beirut (Ring, 1997).

In der Zahnmedizin wurden und werden verschiedene Materialien zum Ersatz von Zähnen genutzt. Das Interesse an Nichtedelmetalllegierungen in der Zahnheilkunde ist seit Mitte der 1960er-Jahre aus wirtschaftlichen Gründen gestiegen. Im Zuge der Finanzkrise der letzten Jahre stieg der Goldpreis zeitweise stark an und Nichtedelmetalllegierungen gelangten häufiger zum Einsatz. Legierungen sind aus der Zahnmedizin nicht wegzudenken. Ende des 19. Jahrhunderts wurde das Gießverfahren eingeführt und auf diese Weise war eine Individualisierung von Zahnersatz möglich. 1912 wurde erstmals

rostfreier Stahl vom Typ 18/8 (V2A, Chrom-Nickel-Stahl-Legierungen) eingesetzt. Die erste Modellgussprothese wurde 1929 aus einer Chrom-Kobalt-Legierung hergestellt (Strübig, 1989).

Mit dem Terminus Legierung wird die Mischung aus zwei oder mehreren Metallen benannt. Metalle sind jedoch aufgrund ihrer Eigenschaften nicht beständig, insbesondere nicht in der Mundhöhle. Die Mundbeständigkeit von Metallen ist abhängig vom Verhalten metallischer Werkstoffe und bedingt durch das Entstehen eines galvanischen Elements, Korrosion und Passivierung. Metallische Gegenstände laden sich im Mund gegen Speichel elektrisch auf (Marxkors und Meiners, 1993). Bei Korrosion dentaler Legierungen ist nicht nur eine mögliche Qualitätsminderung der prothetischen Rekonstruktion möglich, sondern auch biologische Reaktionen (Klötzer, 1988). Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde die Metallionenkonzentration im Speichel prothetisch konservierend versorgter zahnmedizinischer Patienten untersucht. Der praktische Teil der vorliegenden Arbeit erfolgte in Zusammenarbeit mit der Kollegin Parastu Toutian. Es wurden bei 179 Patienten Speichelproben entnommen – ebendiese wurden auf Kobalt-, Molybdän-, Silber- und Titanionenkonzentration untersucht.

1.2 Literaturübersicht

1.2.1 Der Speichel

Der aus 99 % Wasser bestehende Speichel enthält anorganische und organische Substanzen. Die Speichelsekretion erfolgt im Tagesablauf in einem zirkadianen Rhythmus und variiert je nach emotionalem und psychischen Zustand sowie Umweltfaktoren, sodass er je nach Stimulation und Tageszeit Unterschiede in seiner Zusammensetzung aufweist und nicht als Konstante anzusehen ist. Vielfach bedienen sich Medizin und Forschung, wie z. B. Genetik, Immunologie, Mikrobiologie, Ernährungswissenschaften und die Onkologie, des Speichels als Diagnosemedium (Dolus B, Lehr M, 2008). Der Speichel ist verantwortlich für viele unverzichtbare Dinge der Gesundheit: Er befeuchtet die Nahrung, erleichtert das Schlucken und bildet die erste Barriere im Mund gegenüber Krankheitserregern. Der Speichel neutralisiert Säuren nach dem Essen oder Trinken und bewirkt eine Remineralisierung des Zahnschmelzes. Er enthält alle Mineralsalze, die den

Zahnschmelz härten und zugleich Säureattacken widerstehen können. Je nach Beschaffenheit des Speichels unterscheidet man zwei verschiedene Arten. Es gibt den muzinösen Speichel und den serösen Speichel. Muzinöser Speichel ist schleimig bis zähflüssig. Dieser wird vermehrt hergestellt, wenn der Einfluss des sympathischen Anteils des vegetativen Nervensystems überwiegt. Steht der parasymphatische Anteil im Vordergrund, so ist der Speichel eher dünnflüssig bis wässrig und besser für die Verdauung geeignet. Die Art der Sekretion variiert je nach Drüse, da letztlich jedoch alle in die Mundhöhle münden, befindet sich hier ein Gemisch aus den beiden Speichelarten. Zudem kommen im Speichel viele kleinmolekulare Bestandteile vor, u. a. eine Vielzahl an Elektrolyten, Ammoniak, Harnsäure und Harnstoff (Hellwig et al., 2007).

1.2.2 Festsitzender Zahnersatz: Kronen und Brücken

Zähne, die an Widerstandsform verloren haben, werden nach präparativen Maßnahmen überkront und die Kronen werden meist festzementiert. Ein Zahn kann nur dann konservierend versorgt werden, wenn er der Schwere der Füllung standhalten kann. Es muss also stützende Zahnhartsubstanz vorhanden sein, um die Füllung aufzunehmen, da dem Zahn und / oder der Füllung sonst eine Fraktur droht. Es können weder plastische Füllungsmaterialien noch laborgefertigte Einlagen in Zähne eingebracht werden, wenn diese keine Widerstandsform besitzen, zumal die konservierende Maßnahme keinen Halt an dem jeweiligen Zahn finden wird. Meist werden stark zerstörte Zähne mit Kronen versorgt. Brücken werden an natürlichen Zähnen, den sog. Brückenpfeilern, fixiert. Brücken sind in der Regel festsitzend und ersetzen verloren gegangene oder nicht angelegte Zähne. Sie können ein bis mehrspannig sein. Einspannige Brücken bestehen aus einem Brückenglied (siehe Abb. 2), zweisepannige aus zwei etc. Nachfolgend ist eine schematische Darstellung für Kronen-präparierte Zähne zu sehen (siehe Abb. 3, Strub et al., 2003). Abb. 4 illustriert eine Teleskopprothese für den Unterkiefer.

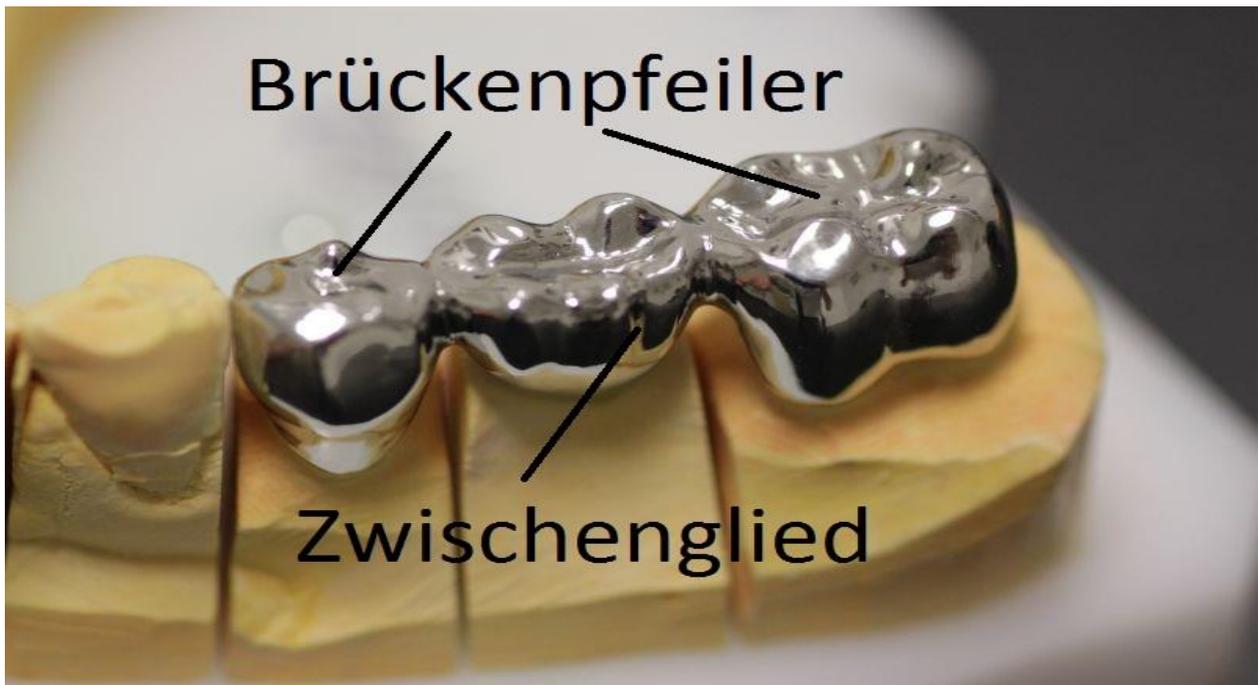


Abbildung 2: Einspannige Brücke bestehend aus Nichtedelmetalllegierung, rechts und links Pfeilerzahn und in der Mitte Brückenanker. Das mittige Brücken-zwischenglied ersetzt den fehlenden Zahn (O.V. o. J. Dentallabor Bratsch, 2015).



Abbildung 3: Das Funktionsprinzip einer einspannigen Brücke mit zwei Brückenzwischengliedern zur Überbrückung der in der Zahnreihe befindlichen Lücken. Rechts und links befinden sich innerhalb der Zahnreihe Pfeilerzähne (Seidl, 2014).



Abbildung 4: Zeigt eine Teleskopprothese für den Unterkiefer. Zu sehen sind lediglich die Sekundärkronen, bestehend aus einer Edelmetalllegierung mit keramischer Vollverblendung. Diese Prothese ersetzt fehlende Zähne im Unterkiefer. Abgestützt wird sie an Pfeilerzähnen, die mit Primärkronen überkront sind. Die Sekundärkronen werden teleskopartig auf die Primärkronen aufgesetzt, sodass fehlende Zähne ersetzt werden (Schulz, 2006).

Kronen und Brücken werden aus Metall, Keramik oder Verbundwerkstoffen hergestellt (Strub et al., 2003). Die Metallgusstechnik existiert seit Beginn des 20. Jahrhunderts – fast zeitgleich erfolgten erste Versuche, Metallkronen mit keramischen Verblendungen zu versehen. Aktuell sind metallkeramische Verblendungen der Standard in der Zahnmedizin für zahnfarbenen Zahnersatz geworden. Die Verweildauer dieser Art festsitzenden Zahnersatzes ist auf ihre Langzeitprognose am besten dokumentiert. Sie wird von Kerschbaum und Leempoel (1998) mit einer mittleren Tragezeit von 15 bis 25 Jahren angegeben (Voß und Meiners, 1989).

1.2.3 Herausnehmbarer Zahnersatz

Die konventionelle Versorgung bei einer Teilbezahnung oder totaler Zahnlosigkeit kann durch einen herausnehmbaren Zahnersatz in Form von einer Totalprothese oder einer partiellen Prothese erfolgen. Die einfache Kunststoff-Teilprothese mit gebogenen bzw. vorgefertigten Halte- und Stützelementen wird meist als vorübergehender Sofortersatz

(Immediatersatz) oder als Übergangsprothese (Interimsersatz) eingegliedert.

Die Modellgussprothese (siehe Abb. 5) aus einer mundbeständigen Nichtedelmetalllegierung ist typischerweise durch Klammern an den Restzähnen verankert und an diesen abgestützt.



Abbildung 5: Modellgussprothese bestehend aus Nichtedelmetalllegierung mit Klammern an den Restzähnen verankert und an diesen abgestützt (Jochum, 2015).

Die Ausdehnung des Prothesengerüsts und deren Halteelemente in Form von gegossenen Klammern sind abhängig vom Ausmaß des Restgebisses und den Pfeilerzähnen. Die Klammerrauflagen der Halteelemente werden entweder auf natürliche, konservierend versorgte Zähne gestützt oder je nach Widerstandsform der Pfeilerzähne auf überkronte teil- oder vollverblendete Kronen gegossen. Ein Metallabrieb ist somit bei Metallkronen und entsprechenden Halteelementen zu erwarten, im Gegensatz zu den verblendeten, konservierend versorgten Zähnen oder noch intakten Zähnen. In manchen Fällen liegt die Klammerrauflage in einer in den Zahn präparierten Mulde. Solche Mulden können auf einer intakten Zahnoberfläche oder auf einer mit Amalgam gefüllten Zahnoberfläche sein, sodass es hier zu einem Metallabrieb kommen kann, was sich im Speichel des Probanden als Metallionen kennzeichnet. Insofern ist es von Relevanz zu erörtern, ob der Kontakt

einer Klammerauflage zu einem mit Amalgam versorgten Zahn eine entsprechende Ionenkonzentration des Speichels erwarten lässt.



Abbildung 6: Die Teleskopprothese ist eine partielle Prothese, welche den teleskopförmig präparierten Stumpf als sogenannte Primärkronen überdeckt. In der Prothese befinden sich die Sekundärkronen, welche dann auf die Primärkronen aufgesetzt werden (Steuber et al., 2011)

Die teleskopgetragene Modellgussprothese ist eine partielle Prothese (siehe Abb. 6). Von der Zahntechnik wird eine Metallkrone hergestellt, die den teleskopförmig präparierten Stumpf als sogenannte Primärkrone überdeckt und auf den Stumpf zementiert wird. Auf diese Krone wird vom Labor das Gegenstück erstellt, welches nachfolgend auf die Primärkrone aufgebracht wird. Das Gegenstück befindet sich innerhalb der Zahnreihe in der herausnehmbaren Prothese und wird als Sekundärkrone bezeichnet. Die mit den Primärkronen versorgten Pfeiler werden also durch Sekundärkronen, die in die Prothese integriert sind, überdeckt, sodass die Basis und die Zahnreihe Halt finden.

Der funktionelle Halt der Primär- und Sekundärkrone erfolgt durch Haftreibung. Es handelt sich um Oberflächen, welche zueinander parallel sind und sich berühren (Böttger, 2001). Diese Haftkräfte werden in der Zahnheilkunde als Friktionskräfte bezeichnet. Die Friktion basiert auf Reibung paralleler Flächen. Es existiert somit ein Metall auf Metallkontakt

zwischen Primär- und Sekundärkronen. Teleskopprothesen sind im Gegensatz zu klammergetragenen Modellgussprothesen aus parodontaler Sicht in Bezug auf die Tragedauer, Ästhetik und den Komfort für den Träger besser. Bezüglich der Lebensdauer ist bislang kein Nachweis dafür existent, dass präzisionsverankerter Zahnersatz der Lebenserwartung klammerverankerten Zahnersatzes überlegen ist. Hinsichtlich der Ästhetik und eines höheren Patientenkomforts bietet präzisionsverankerter Zahnersatz jedoch Vorteile (Strub et al., 2003).

1.2.4 Dentallegierungen

Heutzutage werden in allen Bereichen der Zahnmedizin Legierungen verwendet. In der Prothetik dienen Legierungen zur Herstellung von Kronen-, Brücken und Metallbasen für Prothesen sowie Lote und endodontische Stifte mit und ohne Stiftaufbau. In der konservierenden Zahnheilkunde finden Legierungen als plastische oder vergießbare Füllungsmaterialien, endodontische Stifte und Stifte für Aufbauten Anwendung. In der Kieferorthopädie werden Legierungen als Bänder, Drähte oder Schrauben eingesetzt. Die Chirurgie bedient sich der Legierungen in Form von Implantaten und Osteosynthesematerialien (Weber, 1985. Das Vermischen / Vereinigen von verschiedenen Metallen mit anderen Metallen oder Nichtmetallen bedingt das Entstehen einer Legierung. Durch das Legieren differenter Metalle wird versucht, eine möglichst optimale Eigenschaft des Werkstoffs herzustellen, die von reinen Metallen allein nicht erfüllt werden können (Strietzel, 2005). Der Grad der Vermischung oder homogenen Mischbarkeit kann unterschiedlich sein (Holdt, 1999). Neben einigen negativen Nebenerscheinungen der Metalle, wie hohe Wärmeleitfähigkeit, elektrische Leitfähigkeit, Duktilität und metallischer Glanz (Dolgner, 2006,) offenbaren sie allerdings wichtige mechanische Eigenschaften, sodass sie bis heute als eines der Hauptmaterialien für den Zahnersatz dienen.

Die mechanische Qualität von Legierungen, wie hohe elastische Festigkeit, geringe Sprödigkeit, hohe Elastizitätsmodulen und Duktilität sprechen für den vielfachen Einsatz in der Zahnmedizin (Kappert, 1992). Legierungen haben also bestimmte Zusammensetzungen. „Die Konzentrationsangaben erfolgen in Massenprozenten (m%), deren Maßzahlen identisch sind mit den nicht mehr üblichen Gewichtsprozenten (w%). Sie werden häufig nach ihrem Hauptbestandteil benannt. Die drei meist vertretenen Metalle

werden zusammen mit deren auf ganze Zahlen gerundeten Konzentrationen in m% benannt“ (Marxkors und Meiners, 1993). Die klassischen Nichtedelmetalllegierungen (Chrom, Kobalt, Molybdän) bilden in der vorliegenden Arbeit den Hauptanteil der Metallionenkonzentration des Speichels untersuchter Patienten. Nichtedelmetalllegierungen sind im Gegensatz zu den Edelmetalllegierungen härter und besitzen ein höheres Elastizitätsmodul. Zahlreiche Ausscheidungen im Gefüge von Kobalt-Chrom-Legierungen und die dadurch bedingte Gitterumwandlung des Kobalts (60 - 65 m%) während der Abkühlung bewirken die große Härte von Kobalt-Chrom-Legierungen (Co-Cr-Legierungen). Chrom (Cr) und Molybdän (Mo) verleihen den Legierungen eine hohe Korrosionsbeständigkeit. Querschnittsschwächende Lunker und Porositäten im Inneren von modellgegossenen Metallbasen sind in röntgenografischen Untersuchungen nachweisbar. Meist sind diese Defekte durch ein Nichteinhalten der Gießtemperatur bedingt. Nichtedelmetalllegierungen weisen eine große Empfindlichkeit gegen Verarbeitungsfehler auf und bedürfen somit eines exakten Verarbeitens nach Herstellervorschrift (Marxkors und Meiners, 1993).

1.2.5 Amalgame

Bei den Amalgamen in der Zahnheilkunde handelt es sich um Legierungen aus Quecksilber, Silber, Zinn und Kupfer. Vor der Verarbeitung liegt das Metall als Legierungs-Pulver (Ag-Cu-Sn) vor. Diese Form wird auch Alloy oder Feilung genannt. Zudem enthält das Metall Quecksilber in reiner Form. Die Vermischung von Metallpulvern mit Quecksilber lässt Amalgame entstehen, dabei werden durch Diffusionsprozesse intermetallische Verbindungen erzeugt (Ludwig, 2005). Die Komponenten werden genau im Verhältnis 1:1 gemischt (Trituration). Das Amalgam ist eine kurze Zeit als plastische Masse gut kondensierbar, da es in dieser Zeit eine weiche Konsistenz aufweist. Unmittelbar nach der plastischen Phase bindet es volumen- und formgetreu ab (siehe Abb. 7).



Abbildung 7: Mehrflächige Amalgamfüllungen, an einem Molaren und Prämolaren, hochglanzpoliert (Wullers, 2012).

Einige Stunden später kann die Amalgamfüllung der Kaubelastung standhalten. Ist das Amalgam ausgehärtet, wird es Mischkristall aus intermetallischen Phasen genannt. Das Quecksilber ist darin in einer chemischen Verbindung gebunden (Aldinger et al, 1970).

Klinisch relevante Aspekte des Amalgams sind Festigkeit, Dimensionsänderung, Kriechen, Anlaufen und Korrosion. Als Kriechen des Amalgams wird die Tendenz zur Quellung an den Füllungsändern bezeichnet, wodurch Amalgamfüllungen den Anschein erwecken, aus der Kavität herauszuwachsen. Zudem sind Amalgame heterogene Legierungen, welche unter Mundbedingungen korrodieren (siehe Abb. 8, Marxkors und Meiners, 1993).



Abbildung 8: Mehrflächige Amalgamfüllungen mit korrodierten Füllungsrandern. Amalgame unterliegen mit der Zeit einer Formveränderung, die durch wiederholte Kaukräfte bedingt ist (Schellenbaum, 2015).

Die plastische Veränderung unter konstanter Belastung während der Verfestigungsphase, der sogenannte Flow, dient als indirektes Maß für die Härtungsgeschwindigkeit. Die Amalgamfestigkeit ist von klinischer Bedeutung. Ist eine Amalgamrestauration, ohne entsprechende Festigkeit erlangt zu haben, mastikatorischen oder anderen Kräften in der Mundhöhle ausgesetzt, besteht die Gefahr einer Fraktur.

Zahnoberflächen sind einer enormen Belastung ausgesetzt, wechselnden Einflüssen von Wärme und Kälte im Mund, heißen Speisen, kalten Getränken sowie mechanischen Beanspruchungen. Unedle Metalle verändern sich, sie korrodieren und es bilden sich Spalten. Generell sind die meisten Amalgame während der Aushärtung geringfügig einer Dimensionsänderung, wie Expansion und Kontraktion, unterworfen (Robert et al., 2006). Amalgamfüllungen sind ausgesprochen hart und belastbar, mehr als ihre Alternativen, wie Kunststoff oder Zement. Amalgam ist zudem billig, was für die Alternative Zahngold kaum zutrifft. Jedoch unterliegen Amalgame mit der Zeit einer Formveränderung, welche durch wiederholte Kaukräfte bedingt ist. Dies führt letztlich zum Misserfolg durch Verlust der marginalen Integrität der Restauration (Robert et al., 2006).

Die Verwendung von Amalgam ist heutzutage signifikant zurückgegangen. Historisch gesehen gehören Amalgamfüllungen zu den häufigsten zahnärztlichen Restaurationen. Es ist allgemein bekannt, dass winzige Quecksilbermengen aus Amalgamrestaurationen freigesetzt werden, jedoch ist die gegenwärtige Sachlage wie folgt: Amalgamfüllungen sind sichere Restaurationen (Robert et al., 2006; Hellwig et al., 2007). In einem Kommissionsbericht des Robert Koch Instituts zum Thema Amalgam aus dem Jahre 2007 heißt es, dass bislang keine sicheren Belege für chronische Erkrankung im Zusammenhang mit Amalgamfüllungen feststellbar sind. Die moderne Zusammensetzung von γ -2-freien Legierungen weist einen höheren Kupfergehalt und dadurch bessere klinische Eigenschaften auf. Diese modernen γ -2-freien Amalgame sind korrosionsbeständiger und zeigen höhere Festigkeitswerte als herkömmliche (Marxkors und Meiners, 1993; Riethe, 1992). Durch die Erhöhung des Kupfergehalts gelang es, die Bildung der Sn₈Hg-Phase zu unterdrücken.

Der Kupfergehalt moderner γ -2-freien Amalgame liegt zwischen 12 % und 30 % und der Silbergehalt zwischen 40 % und 70 %. Herkömmliche Amalgame, wie sie vor den γ -2-freien Legierungen angewandt wurden, enthielten mindestens 65 % Silber und maximal 6 % Kupfer und unterlagen, in Bezug auf ihre Qualität und ihre Eigenschaften, den modernen γ -2-freien Amalgamen. Herkömmliche Amalgame wiesen den Nachteil auf, dass sie die sog. γ -2-Phase bildeten. Diese Phase entsteht durch eine Abbindereaktion des Quecksilbers mit dem Metallpulver. Diese Art von Amalgam ist nicht stabil und löst sich bei Kontakt mit dem Speichel (Korrosion), dabei werden Zinn und Quecksilber frei. Die Folgen sind undichte Füllungsrän­der durch Aufbiegung des Amalgams. Aufgrund der Tatsache, dass herkömmliche Amalgame in ihren Eigenschaften hinter den der kupferreichen Amalgamen zurückstehen, wurde seitens des Bundesgesundheitsamts 1992 empfohlen, diese nicht mehr als Füllungswerkstoffe in der Zahnmedizin zu nutzen (Marxkors und Meiners, 1993). Auch die Komponente Silber ist werkstoffkundlich von Bedeutung, da mit steigendem Silbergehalt die Quecksilberaufnahme­fähigkeit ansteigt. Auch ist die Endhärtungszeit mit niedrigem Silbergehalt verlängert (Hellwig et al. 2007).

1.2.6 Korrosion von Dentallegierungen

Die elektrochemische Reaktion eines Metalls mit seiner Umgebung, die zu Ionenbildung führt, wird als Korrosion bezeichnet. Eine elektrolytische Korrosion ist lediglich infolge anodischer Polarisierung möglich. Diese können aggressive Elektrolyte (z. B. O_2 -Gehalt, Säure in der Nahrung) oder edlere Legierungen bewirken (Marxkors und Meiners, 1993). Die Korrosionsarten, welche in der Mundhöhle stattfinden, sind das galvanische Element und das Lokalelement (Wirz und Steinemann, 1987).

Beim galvanischen Element findet eine Korrosion von Legierungen und unterschiedlichen edlen Metallen statt, wobei sich bei elektrolytischer Verbindung der Materialien die Ruhepotenziale der Metalle ausgleichen. Das unedle Metall geht gemäß der Gleichung $Me \rightarrow Me^+ + e$ in Lösung. Anodische und kathodische Prozesse an einem Metall werden als Lokalelement bezeichnet. Diese Art der Korrosion entsteht durch die Zerstörung der sog. Passivschicht auf der Metalloberfläche. Konzentrationsunterschiede bei inhomogenen oder heterogenen erstarrten Legierungen können ebenso zu lokalen Korrosionserscheinungen führen (Fischer et al., 1998). Werden dem Metall durch aggressive Elektrolyte Elektronen entzogen, löst sich das Metall in der Folge auf. Dies erfolgt durch das Abdiffundieren der gebildeten und an der Phasengrenze zum Speichel solvatisierten Ionen (Strietzel, 2005).

Die elektrolytische Wirkung des Speichels spielt in Bezug auf die Mundbeständigkeit dentaler Legierungen eine große Rolle. Es liegt in der elektrochemischen Natur eines Metalls, eine Wechselwirkung mit einem Elektrolyten zu bilden, sodass es zu elektrischen Erscheinungen am Metall kommt. An Metallbasen, Kronen und Füllungen finden anodische und kathodische Reaktionen statt, z. B. Sauerstoffkorrosion. O_2 kann lediglich von der freien Oberfläche des Elektrolyten nachdiffundieren, wenn zunehmend Sauerstoff verbraucht wird. Nach zunehmendem Verbrauch des Sauerstoffs ergibt sich ein Konzentrationsgefälle mit höheren O_2 -Konzentrationen in der Nähe der Elektrolytoberfläche. Häufig treten im Mund sogenannte Belüftungselemente auf. Die Reaktionsorte können gleich verteilt bis hin zu den kleinsten Bezirken an der gesamten Oberfläche sein. Im Spalt zwischen Metallgerüst und Kunststoffbasis oder Amalgamfüllung und Kavitätenwand zeigt sich ein geringer Sauerstoffnachschub, an der Füllungsoberfläche hingegen findet sich reichlich Sauerstoff.

Während die kathodische Reaktion an der Oberfläche abläuft, findet im Spalt eine Auflösung statt, die sog. Spaltkorrosion. Folglich ist eine makroskopische Strombahn entstanden, sodass die freigesetzten Elektronen im metallischen Werkstoff zum kathodisch reagierenden Bereich im Speichel (Elektrolyt) wandern. OH-Ionen und Metallionen treffen aufeinander. An dem Punkt, an dem sie aufeinandertreffen, entsteht das Korrosionsprodukt, sofern das Löslichkeitsprodukt überschritten wird.

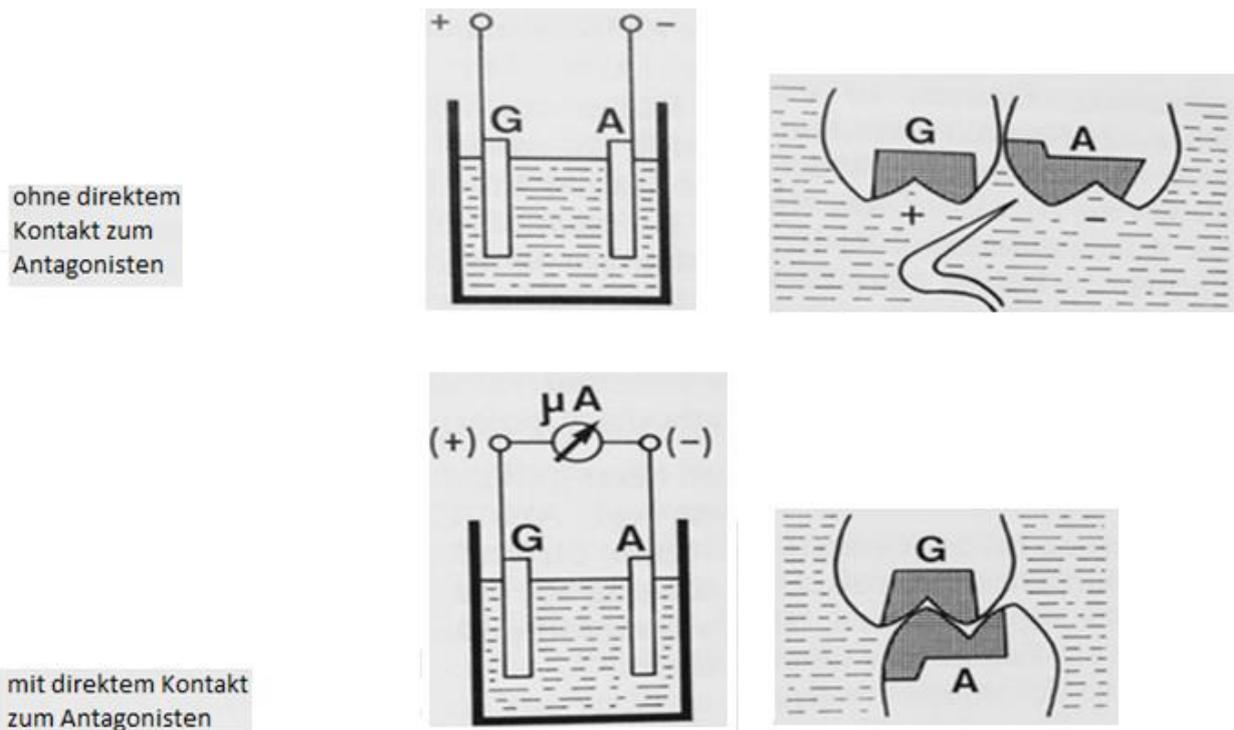


Abbildung 9: Darstellung eines galvanischen Elements: Zwei metallische Füllungen im Mund und entsprechendes physikalisches Modell (G=Goldlegierung, A=Amalgam, Strom=[μA], Marxkors und Meiners, 1993).

Abb. 9 präsentiert das galvanische Element im physikalischen Modell zweier Kronen mit und ohne direkten Kontakt. Die Verfügbarkeit des Sauerstoffs ist mitbestimmend für die Geschwindigkeit der Metallauflösung. Die Mundbeständigkeit von Nichtedelmetalllegierungen wird durch ihre Passivierbarkeit gewährleistet, welche insbesondere durch den Chromgehalt der Legierungen bedingt ist (Marxkors und Meiners, 1993). Chrom besitzt eine hohe Affinität zum Sauerstoff und ist dadurch in der Lage, schnell eine dichte Oxidschicht zu bilden, sodass die Metalloberfläche ein höheres, edleres Potenzial hat.

Bei einer Passivierung, wie sie bei Nichtedelmetalllegierungen vorkommt und die diese

vor Korrosion schützt, handelt es sich um eine spontane Reaktion mit Sauerstoff. Innerhalb von Bruchteilen von Sekunden wird eine stabile Oxidschicht auf dem Metall ausgebildet. Dies gilt auch für Amalgam. Allerdings wird bei Amalgam dieses sog. Deckschichtphänomen nicht als Passivschicht bezeichnet. Ein Korrosionsprodukt bildet also in manchen Fällen eine unlösliche, feste Deckschicht, häufig ein Oxid- auf der Metalloberfläche. Diese Deckschicht trennt Metall und Elektrolyt voneinander und somit wird eine weitere Korrosion verhindert (Marxkors und Meiners, 1993). Werden diese Schichten durch Mastikation oder Habits zerstört, fällt das Potenzial steil ab, steigt aber wieder schnell an.

1.2.7 Die Wirkung zahnärztlicher Werkstoffe auf den menschlichen Organismus

Werkstoffe können schädigend auf den Trägerorganismus einwirken. Es existiert kein Werkstoff, welcher vollständig inert ist. Für die Bioverträglichkeit eines Werkstoffs ist eine Korrosionsfestigkeit Bedingung. Es ist anzunehmen, dass durch Abrasion, als Folge mechanischer Belastung des Metalls, entstandene, korrosiv gelöste Ionen in höheren Konzentrationen in Speichel und Dentinliquor übergehen. Relevant sind bezüglich einer toxischen Wirkung Atome, Moleküle und Ionen aus Nichtedelmetalllegierungen: Aluminium, Beryllium, Chrom, Eisen, Gallium, Kobalt, Nickel, Titan, Wolfram; bei Amalgamen: Kupfer, Quecksilber, Silber, Zink, Zinn; bei Kunststoffen: Aktivatorcomponenten, Farbstoffe, Monomere, Stabilisatoren; bei Keramiken: Kalium, Natrium. Das Verschlucken von abradierten Partikeln hat keine nachteilige Wirkung auf den Organismus, da die Elemente von der Darmmucosa nicht resorbiert werden können und den Körper somit ohne Schaden passieren.

Befinden sich Metalle etwa als Folge einer Korrosion in einem ionisierten Zustand, erfolgt eine Resorption im Verdauungstrakt. Auch ist eine Resorption über die Lunge möglich, wenn das Element als Dampf eingeatmet wird (Marxkors und Meiners, 1993). Befindet sich nur ein Werkstoff allein in der Mundhöhle, kommt es zu keinem anodischen Lösungsdruck, sodass sehr geringe Mengen Metallionen freigesetzt werden. Die freigesetzten Metallionen liegen deutlich unter einer allergologischen Sensibilisierungsschwelle. Das Anfertigen von Zahnersatz aus verschiedenen Legierungen ist im Gegensatz zum Ein-Werkstoff-Verhältnis förderlich für das Entstehen eines oralen Galvanismus. „Durch das

Vorliegen verschiedenartiger Metalle, z. B. Amalgam und Nichtedelmetalllegierung, in der Mundhöhle können elektrochemische Reaktionen auftreten. Sind zwei Metalle in intermittierendem Kontakt zueinander, so wie es bei zwei antagonistischer Metallkronen der Fall ist, können die auftretenden Ströme zunächst groß sein, nehmen aber mit der sich bildenden Passivierungsschicht ab. Bei Metallrekonstruktionen in ständigem Kontakt zueinander kommt es zu einem elektrischen Kurzschluss, da beide Metalle dasselbe Potential aufweisen. Anfänglich kommt es in diesem Fall zu recht hohen Stromflüssen, die aber durch die Passivierungsvorgänge abnehmen. Jedoch besteht die Möglichkeit, dass über längere Zeit weiterhin niedrige Ströme fließen und somit ist eine pulpaschädigende Wirkung nicht auszuschließen“ (Strub et al., 2003).

Reparaturarbeiten an bestehendem Zahnersatz, wie Lötungen oder Laserschweißungen, steigern das korrosive Risiko durch die Inhomogenität im Metall (Strub et al., 2003). Reparaturen an Prothesen sind im Praxisalltag allgegenwärtig. Die mechanische Bearbeitung der Legierungsoberfläche führt dazu, dass Ionen an die Umgebung abgegeben werden können (Wataha und Lockwood, 2002). Lötverbindungen an Nichtedelmetalllegierungen sollten weitgehend vermieden werden, da aufgrund galvanischer Effekte mit erhöhten Metallionenabgaben bis hin zu deutlich verringerter Festigkeit in der Verbindung gerechnet werden muss (Eichner und Kappert, 2005).

Seit etwa 80 Jahren diskutiert die Fachwelt über das maligne Entartungspotenzial durch galvanische Reaktionen auf die Mundschleimhaut. Nachgewiesen ist jedoch, dass permanent einwirkende elektrische Felder von 8 V/m oder mehr eine Bildung von Leukoplakiezellen signifikant erhöhen und Felder über 16 V/m eine Entartungserscheinung hervorrufen (Korraah et al., 2012). Durch die Wirkung elektrischer Felder, bedingt durch galvanische Reaktionen, kommt es auch zu einer Veränderung der Homöostase der Mundhöhle, was zu bakteriellen Entzündungen der Mundschleimhaut führen kann. Halitose korreliert oftmals mit der elektrolytischen Zersetzung mit Schwefel oder ammoniumhaltigen Aminosäuren im Speichel. Ein metallischer Geruch der Ausatemluft oder sogar ein Metallgeschmack, der von Patienten empfunden wird, ist selten auf inter-nistische Erkrankungen zurück zu führen, vielmehr ist es durch den oralen Galvanismus hervorgerufen (Niedermeyer, 2013). Simonis et al. fanden 1989 heraus, dass bei überkronen Zähnen ein höherer Entzündungsgrad des marginalen Parodonts als bei

gesunden Zähnen nachweisbar war. Dies lässt darauf schließen, dass u. a. die für die Versorgung verwendeten Materialien einen chronischen Reiz auf das Gewebe ausüben (Simonis et al., 1989).

Andere Autoren konnten eine Wachstumshemmung von *S. mutans* durch Kupfer und Kobalt beobachten (Bundy et al., 1984). Diese wachstumshemmenden Eigenschaften von Metallen sind auf freigesetzte Metallionen zurückzuführen. Zunächst findet eine reversible Adsorption der positiv geladenen Metallionen an der negativ geladenen Bakterienzelle statt. Dies bewirkt die Schädigung der Mikroorganismen. Anschließend werden Mikroorganismen durch eine Aktivierung intrazellulärer glykolytischer Enzyme irreversibel geschädigt, wobei Schwefelgruppen durch Metallionen oxidiert werden (Saxer, 1980). Im Zusammenhang mit galvanischen Prozessen ist das *Burning-Mouth-Syndrom* nicht zu vergessen, welches als Reaktion auftreten kann.

Die Gefährdung der Patienten durch Amalgamfüllungen ist bis heute, ungeachtet der Diskussionen zu diesem Thema, nicht bewiesen. Es existiert bis jetzt kein wissenschaftlicher Nachweis darüber, dass Amalgam für den ursächlichen Zusammenhang der Beschwerden und Symptome, welche oftmals beschrieben werden, stehen könnte (Marxkors und Meiners, 1993). Der WHO-Grenzwert für Amalgam liegt bei 43 µg/l Urin. Quecksilber zirkuliert nicht frei im Blut und deshalb ist ein rechnerischer Wert der Grenzbelastung weder für Blut, noch für Urin über die Aufnahmemenge darstellbar. „Quecksilber kann im Speichel in verschiedenen Bindungsformen vorliegen, die ein ganz unterschiedliches und vom "Nahrungs-Quecksilber" deutlich abweichendes Resorptionsverhalten zeigen. Insbesondere kann es zu massiven "Ausreißen" durch metallischen Abrieb kommen, der praktisch nicht resorbierbar ist. Mit zirka zehn Prozent gut resorbierbar sind nur die anorganischen Korrosionsprodukte (Ionen) von Quecksilber. Mit kurzzeitig hohen Konzentrationen von elementarem Quecksilber im Speichel ist nach dem Legen von Amalgamfüllungen oder auch nach dem Polieren sowie vorübergehend nach dem Kauen beziehungsweise im Falle von Zähneknirschen (Bruxismus) zu rechnen, ohne dass wegen der geringen Resorption über den Magen-Darm-Trakt heraus auf eine deutlich erhöhte Belastung des Gesamtorganismus oder sogar auf eine unzureichende Qualität der Amalgamfüllungen geschlossen werden könnte“ (Schiele et al., 1996).

Wie für alle Legierungen gehen auch für Amalgam keine Ionen in Lösung, wenn die Passivierungsschicht ausreichend gebildet ist. Vielmehr ist das Entstehen einer Potentialdifferenz und somit eines oralen Galvanismus bei einem nicht adäquaten Vorgehen gegeben.

Bei Prothesen aus Kunststoffen spielt der Methacrylsäure-Methylester hinsichtlich Allergien eine wichtige Rolle. Das Monomer ist sowohl in flüssiger Form als auch als Dampf reizend für Haut und Schleimhäute. Ungeachtet der Tatsache, dass fertige Prothesen auch nach korrekter Polymerisation noch Restmonomer aufweisen, hat man im Speichel nur geringfügige Monomerkonzentrationen über lange Dauer nachgewiesen (Marxkors und Meiners, 1993). Auch Aktivatoranteile und Stabilisatoren ließen sich ebenso wenig in nennenswerten chemotoxischen Mengen nachweisen. In den meisten Fällen geht eine Prothesenstomatitis vielfach auf Plaque zurück. In den Kunststofffüllungsmaterialien befindliche Diacrylate und auch H^+ -Ionen von Zementen haben einen toxischen Einfluss auf die Pulpa. Bei den Keramiken spielt die Freisetzung von K^+ - und Na^+ -Ionen, meist als Silikat, eine Rolle. Diese haben jedoch keine biologische Relevanz (Marxkors und Meiners, 1993).

Die Entfaltung einer systemischen Toxizität eines Werkstoffs ist dann gegeben, wenn er durch den Gastrointestinaltrakt, Lunge oder Haut beziehungsweise Schleimhaut oder parenteral aufgenommen wird. Parenteral applizierte Stoffe gehen viel schneller in systemische Verteilung als oral, inhalativ oder dermal eingebrachte, da sie keine Membranbarriere überwinden müssen. Gegenüber der systemischen Toxizität ist die lokale Toxizität zu unterscheiden. Diese Form der Toxizität ist abhängig vom Ort des Kontakts, d. h., ob entsprechende Werkstoffe extrakorporal, wie z. B. Füllungen, prothetische Materialien oder intrakorporal, wie endodontische Materialien oder Metallplatten, wie sie bei Frakturen eingebracht sind. Durch In-vitro-Untersuchungen identifizierten 1968 Kawahara et al., dass eine Abhängigkeit zwischen der Zytotoxizität der Metalle und den entsprechenden Gruppen des Periodensystems besteht. Jedoch ist zu bedenken, dass solche In-vitro-Untersuchungen keine Basis für eine klinische Situation bilden können. Metalle, die keine stabile Oxidschicht aufbauen, zeigen starke, Metalle wie Aluminium, Nickel, Palladium und Platin eine geringe zytotoxische Wirkung. Mangan und Kobalt weisen eine zunehmende Toxizität auf, Titan und Tantal dagegen eine geringe.

Kontaktallergien, welche durch Metalle verursacht werden, gehören zum Typ IV der subakuten Reaktion. Bei den unedlen Metalllegierungen wirken Chrom und Nickel als Allergene. Dagegen sind von den Legierungen auf der Basis von Kobalt und Chrom, welche in der Regel Zusätze von Mangan, Molybdän, Wolfram, Tantal und Silizium inkludieren, kaum Sensibilisierungen bekannt (Strub et al., 2003).

1.2.8 Biokompatibilität

Es ist von Relevanz, differente zahnärztliche Werkstoffe auf ihre Biokompatibilität hin zu untersuchen, da sich durch Korrosionsvorgänge und die dadurch bedingte Ionenabgabe, Ionen im restaurationsnahen Gewebe anreichern können und mit diesen in Wechselwirkung treten (Kratzenstein und Weber, 1985). Der Begriff der Biokompatibilität umfasst die Aspekte Gewebeverträglichkeit, Biostabilität und Biofunktion (Autian, 1977). Metallionen, welche innerhalb der Mundhöhle freigesetzt werden, können lokal begrenzte oder allgemeine Reaktionen auslösen. In Tierversuchen und klinischen Studien fand man heraus, dass eine chronische Metallionenbelastung bis hin zu autoimmunologischen Prozessen führen kann (Biffar et al, 2011). Die Oberflächenbearbeitung von Metallen ist in Bezug auf ihr Korrosionsverhalten von ausschlaggebender Bedeutung. Durch das Schleifen, Ätzen und Polieren wird die Oberfläche veredelt. Durch eine adäquate Oberflächenbearbeitung werden unedle und reaktionsfähige Partikel und Substanzen von und aus der Oberfläche entfernt. Oberflächen, welche nicht entsprechend bearbeitet werden und nicht gründlich gereinigt werden, setzen die Biokompatibilität eines Werkstoffes drastisch herab (Strietzel, 2005). Biokompatibilität und Korrosionsverhalten sind somit untrennbar miteinander verbunden und treten in Korrelation miteinander auf.

Nach der ISO-Norm 10993-5, 1992 (Ratner, 2013) lautet die Definition zahnärztlicher Wirkstoffe: „Substanz oder Verbindung von Substanzen, die eigens für die Verwendung berechtigter Personen (Zahnärzte und zahnmedizinische Fachangestellte) in zahnärztlicher Praxis hergestellt werden“. Medizinprodukte sind nach ISO 7405, 1997 (Schmalz et al., 2009) Produkte oder Stoffe, die „der Erkennung, Verhütung, Behandlung oder Linderung von Krankheiten dienen“. Effekte, die nicht der Definition der Biokompatibilität entsprechen, sind in Normen erfasst. In der ISO-Norm 10993 (Schmalz et al., 2009) ist die „Biologische Beurteilung von Medizinprodukten“ festgelegt. Alle medizinischen

Produkte, Biomaterialien und Werkstoffe mit direktem und indirektem Kontakt zum menschlichen Körper dürfen den menschlichen Organismus nicht belasten und müssen frei von nicht tolerierbaren Nebenwirkungen sein. Die biologische Beurteilung der Biokompatibilität eines Medizinprodukts schließt für den Patienten beim Kontakt nicht Tolerables aus (TÜV Rheinland AG, 2015).

1.3 Klinisches Fazit

Beim Umgang mit den verschiedenen Materialien ist darauf zu achten, dass Herstellervorgaben eingehalten werden und eine ordnungsgemäße Bearbeitung von Oberflächen in Bezug auf die Qualität und Langlebigkeit von Werkstoffen in der Mundhöhle elementar ist. Jedes Material unterliegt einem Alterungsprozess und seine Biokompatibilität hängt von der Oberflächenbeschaffenheit ab. Wie sich die divergierenden zahnärztlichen Werkstoffe in Bezug auf eine Metallionenkonzentration im Speichel von Patienten auswirken, ist bislang noch nicht geklärt. Werden unterschiedliche Metalle im Mund zusammengebracht, so tritt eine elektrochemische Korrosion auf, wie sie beim galvanischen Element vorkommt. Eine unedlere Modellgußprothese aus einer Co-Cr-Mo-Legierung zersetzt sich gegenüber einer Gold-Silber-Kupfer-Legierung. Die Folgen einer Korrosion in der Mundhöhle können Geschmacksveränderungen; Zahnschmerzen; Pulpadegenerationen; nervale Störungen; Reizung und Rötung der Schleimhaut und Zunge; verstärkter Speichelfluss bis hin zu allergischen Reaktionen bewirken. Tatsache ist, dass verschiedene Metalle das Entstehen einer Potenzialdifferenz bewirken und dass dies in der Folge zu einer Korrosion führt. An allen metallischen Werkstücken besteht Korrosionsgefahr. Eine Vermeidung der elektrochemischen Korrosion ist dann gegeben, wenn Legierungen benutzt werden, welche elektrochemisch gleich sind (Hohmann und Hielscher, 1995). Häufig ist jedoch eine Mixtur aus verschiedenen Materialien in den Mundhöhlen der Patienten aufzufinden.

2. Fragestellung und Ziele

Das Ziel der Untersuchung bestand darin festzustellen, wie sich die Metallionenkonzentration im In-vivo-Speichel bei unterschiedlichem Zahnersatz von Patienten mit verschiedenen Werkstoffen verhält. Zudem soll die Untersuchung prüfen, ob ein Zusammenhang zwischen den im Speichel auffindbaren Metallionen und dem Zahnersatz existiert und wie unterschiedlich sich festsitzender, herausnehmbarer Zahnersatz und Füllungen der Amalgamart in Bezug auf die Metallionen im Speichel auswirken.

Demzufolge waren folgende Punkte zu klären:

1. Wie hoch ist die Metallionenkonzentration im Speichel (Kobalt und Molybdän) von Kronen und Brückenträgern?
2. Wie hoch ist die Metallionenkonzentration im Speichel (Kobalt und Molybdän) von Patienten mit herausnehmbarem Zahnersatz?
3. Zeigen sich signifikante Unterschiede zu einer Referenzgruppe, die nicht mit metallischem Zahnersatz versorgt ist oder prothetisch bzw. konservierend Unversorgten?
4. Sind im Speichel dieser Referenzgruppe Metallionen (Titan, Molybdän, Kobalt und Silber) nachzuweisen?

3. Material und Methoden

3.1 Patientenauswahl

Es wurden vier Gruppen zahnmedizinisch versorgter Probanden auf die Metallionenkonzentration ihres Speichels hin untersucht. Bei der ersten Gruppe handelte es sich um 114 Patienten mit feststehendem Zahnersatz, die mit Kronen und Brücken versorgt waren, welche partiell vollverblendet und partiell ohne Keramikverblendungen versehen waren. Eine zweite Gruppe bestand aus 45 Patienten, die Träger eines herausnehmbaren Zahnersatzes in Form von Modellgussprothesen mit und ohne Kronen waren und Träger von Teleskopprothesen. Demgegenüber stand die Kontrollgruppe mit 51 Probanden ohne metallischen Zahnersatz, mit Füllungen der Kunststoffart oder mit intaktem Gebiss ohne jegliche konservierende oder prothetische Versorgung. Alle Patienten waren mit Ausnahme der Kontrollgruppe mit Nichtedelmetalllegierungen versorgt.

In der Gruppe der 114 Patienten mit Kronen und Brücken hatte je ein Patient 26 Kronen, 22 Kronen, 16 und 14 Kronen, vier Patienten wiesen zwölf Kronen auf, drei Patienten elf Kronen, sieben Patienten zehn, elf Patienten neun, zehn Patienten acht Kronen, elf Patienten sieben, drei hatten sechs Kronen, fünf Patienten hatten fünf Kronen, neun vier, zwölf drei und 15 Patienten hatten zwei sowie 20 eine Krone im Mund. Die Gruppe der 45 Patienten mit herausnehmbarem Zahnersatz bestand aus 35 Patienten mit Modellgussprothesen, 32 davon waren auf feststehenden Kronen abgestützt und drei waren auf den jeweiligen lückenbegrenzenden Zähnen direkt abgestützt. Zehn Patienten waren mit einer Teleskopprothese versorgt, darunter hatte ein Patient eine Primärkrone, zwei Patienten drei Primärkronen und drei Patienten hatten jeweils zwei und vier Patienten vier Primärkronen. Die zu den Primärkronen gehörigen, in den Prothesen befindlichen Sekundärkronen waren, bis auf den Patienten mit nur einer Primärkrone, in ihrer Anzahl identisch mit den Primärkronen. Der Patient mit einer Primärkrone besaß dennoch zwei Sekundärkronen in der Prothese, da er sich in der Einheilungszeit bei Zustand nach Exaktion seines zweiten Zahns mit Primärkrone befand und die Sekundärkrone des verlorengegangenen Zahnes lediglich mit Kunststoff verschlossen worden war.

Es wurde nur Speichel von Probanden untersucht, die jenseits des 18. Lebensjahrs waren. Das Geschlecht hatte bei der Auswahl keine Bedeutung. Eine allgemeine Anamnese

wurde jeweils im Rahmen der üblichen Behandlung erhoben. Im Übrigen ist festzuhalten, dass für die vorliegende Studie in keiner Weise von der geplanten Behandlung abgewichen wurde.

Um eine hinreichend große Probandenzahl erreichen zu können, wurde die vorliegende Arbeit in Zusammenarbeit mit Frau Parastu Toutian in der Praxis Dr. med. dent. Arne Brensell Elephant 5 Dental Intelligence, Josef-Schwarz-Anlage 5 in Köln und mit der Praxis Dr. med. dent. Thomas Weiß, Friedrichstraße 4-6 in Köln (Praxis der Autorin der vorliegenden Arbeit) durchgeführt. Es wurden von insgesamt 173 Patienten mit deren Einverständnis vor den Routineuntersuchungen Speichelproben entnommen. Die Probenahme in den beiden Praxen erstreckte sich über insgesamt eineinhalb Jahre. In beiden Praxen konnten über diesen Zeitraum annähernd die gleiche Anzahl an Patienten für eine Probennahme gewonnen werden. Dabei ergaben sich die folgenden Aufteilungen: In der Praxis Dr. Weiss (Frau Ülker Demir-Gaydoff) waren 5 Implantatpatienten, 28 Patienten ohne Zahnersatz oder mit Kunststofffüllungen, 39 Patienten mit Amalgamfüllungen sowie 70 Patienten mit verschiedenen prothetischen Versorgungen (Kronen, Brücken, herausnehmbarer Zahnersatz) zur Teilnahme an der Untersuchung bereit. In der Praxis Dr. Arne Brensell (Frau Parastu Toutian) konnten 44 Implantatpatienten, 23 Patienten ohne Zahnersatz oder mit Kunststofffüllungen, 20 Patienten mit Amalgamfüllungen und 50 Patienten mit verschiedenen prothetischen Versorgungen für eine Probennahme gewonnen werden. Eine Summation aller Patientengruppen ergibt offensichtlich eine deutlich höhere Zahl als 173. Dies ist dadurch zu erklären, dass ein zahnmedizinischer Patient typischerweise mehrere unterschiedliche Versorgungen im Mund hat. So kommt es sicher vor, dass ein Patient mit Einzelkronen noch mit einer herausnehmbaren Teilprothese im Gegenkiefer oder in einem anderen Quadranten versorgt wurde. Durch diesen Werkstoffmix entstehen natürlich überlappende Gruppen (s. weiter unten), was jedoch im klinischen Alltag nicht zu vermeiden ist. Insgesamt wurden in der Praxis Weiss Speichelproben von 84 Patienten, in der Praxis Brensell Speichelproben von 89 Patienten gesammelt.

Bei den meisten Patienten handelte es sich um Zahnersatz, der bereits zwei oder mehrere Jahre inkorporiert war. Die Speichelproben wurden unmittelbar anonymisiert, sodass sie den Patienten nicht mehr zuzuordnen waren. Es wurde lediglich die Art der zahnmedizinischen Versorgung zusammen mit der Patientenummer registriert. Es wurden keinerlei

personenbezogene Daten erfasst. Zudem wurden die Proben durch die Art der Probenaufbereitung (siehe Kapitel 3.3) so weit zerstört, dass keinerlei organisches Material, insbesondere DNA, mehr nachgewiesen werden konnte. Verbliebene Probenreste wurden vernichtet. Alle Patienten waren Patienten der beiden Doktorandinnen Frau Toutian bzw. Frau Demir-Gaydoff, die Proben wurden ausschließlich durch diese entnommen und weiterverarbeitet. Insofern hat diese Studie einen retrospektiven Charakter.

Durch die Auswahl der Patienten aus dem regulären Pool der beiden Praxen war nicht zu vermeiden, dass mehrere Patienten unterschiedlichen Zahnersatz im Mund hatten, so dass bei den jeweiligen Patienten mehrere und unterschiedliche Messungen auf Metallionen erfolgten. Hatte ein Patient z. B. eine implantatgetragene Teleskopprothese im Oberkiefer und im Unterkiefer Amalgamfüllungen, so wurde dessen Speichelprobe auf Kobalt und Molybdän für die Teleskopprothese hin untersucht. Ebenso wurde der Speichel bei demselben Patienten auf Titanionen hin untersucht, um das Verhalten der Implantate in der Mundhöhle auf Metallionen zu überprüfen. Zudem erfolgte hier eine Messung auf Silberionen, um Aufschluss über die Amalgamfüllungen zu erhalten. Das gesamte Patientenkollektiv wurde in fünf Gruppen aufgeteilt.

Diese Patientengruppen setzen sich wie folgt zusammen:

- Patienten mit Kronen und Brücken,
- Patienten mit herausnehmbarem Zahnersatz,
- Patienten mit Amalgamfüllungen,
- Patienten mit Implantaten und
- solche, die keinen metallischen Zahnersatz hatten.

Für die weitere Analyse erfolgte die Aufteilung der Gruppen wie folgt: In der vorliegenden Arbeit wurden die Patienten untersucht, die Kronen und Brücken sowie herausnehmbaren Zahnersatz aufwiesen. Als Referenzgruppe wurde die Patientengruppe ohne metallischen Zahnersatz herangezogen. Frau Toutian untersuchte sodann Implantatpatienten, Patienten mit Füllungen aus Amalgam und als Kontrollgruppe wiederum die gleichen Patienten ohne metallischen Zahnersatz. Für alle Patienten wurde der Speichel auf Metallionen von Titan (Indikator für Implantate), Molybdän (Nichtedelmetalllegierungen, NEM), Kobalt (NEM) und Silber (Amalgam) untersucht.

3.2 Speichelentnahme und Bearbeitung des Speichels

Die Patienten wurden gebeten, ihre Zähne eine Stunde vor der Speichelentnahme zu putzen und danach keinerlei Speisen mehr zu sich zu nehmen. Patienten mit herausnehmbarem Zahnersatz behielten diesen während des Speichelsammelns im Mund. Der Speichelfluss wurde vor der Entnahme nicht mittels Stimulanzen gefördert. In einer aufrecht sitzenden Position begannen die Patienten, den Speichel in der Mundhöhle zu sammeln und etappenweise in die dafür vorgesehenen Teströhrchen (siehe Abb. 10 und Tabelle 1) zu geben. Der dafür notwendige Zeitaufwand variierte zwischen fünf und zehn Minuten. Nach Entnahme wurden die Teströhrchen mit der zum Patienten gehörigen Nummer versehen und bei -20 °C im Gefrierschrank aufbewahrt. Die anschließende quantitative Analyse auf die oben genannten Elemente wurde mit einem Atomabsorptionsspektrometer (AAS, siehe Abb. 11) durchgeführt.

Tabelle 1: Für die Speichelentnahme und -aufbereitung verwendete Materialien.

Material	Firma
50 ml Teströhrchen aus Kunststoff	Greiner Bio One Cellstar PP-Test Tubes 50 ml, Fresenius Kabi Deutschland GmbH
3 ml Schnappdeckelgläser	Firma VWR-international-GmbH-Roland, Langenfeld
Königswasser	Merck, Darmstadt
pyrogenfreies Wasser	Ampuwa, Fresenius Kabi Deutschland GmbH, Bad Homburg
Spritzenfilter	FP 30 1.2CA Schleicher & Schuell, Dassel
Rotlichtlampe	Philips Infrared 150 W Philips, Eindhoven, NL



Abbildung 10: Im oberen Teil der Abbildung sind die für die AAS-Analyse verwendeten Schnappdeckelgläser zu sehen, im unteren Teil die mit Patienten-nummer und Versorgungsart versehene Speichelbehälter, gefüllt mit Speichelproben.

3.2.1 Speichelbearbeitung und Lagerung

Nach Erwärmung der Speichelproben auf Raumtemperatur wurden von jeder Probe 2 ml Speichel entnommen. Um eine Überprüfung der Reproduzierbarkeit der Analyse und der Verarbeitungsmethode zu ermöglichen, wurde jede Speichelprobe auf zwei verschiedene Gefäße (Schnappdeckelgläser, 3 ml) verteilt, sodass alle Gefäße 1 ml Speichel enthielten. Diese mit 1 ml Speichel gefüllten Gefäße wurden unter dem Abzug mittels einer Rotlichtlampe 24 Stunden lang getrocknet.

Nach Trocknung wurde in jedes dieser Gefäße eine Mischung von konzentrierter Salzsäure (65 %, Merck) und Salpetersäure (32 %, Merck), das sog. Königswasser, im Verhältnis 1:3 (1 HNO₃ : 3 HCl) eingebracht. Nach 24-stündiger Trocknung der Säure wurden

die Proben mit 1 ml pyrogenfreiem Wasser (Ampuwa) verdünnt und gefiltert. Die verwendeten Spritzenfilter waren ausschließlich für Partikel mit einem Durchmesser von weniger als 1,2 μm . Daraufhin folgten die Messungen im Atomabsorptionsspektrometer.



Abbildung 11: Atomabsorptionsspektrometer zur quantitativen Analyse von Elementen (Metalle, Halbmetalle) in wässrigen Lösungen.

3.3 Atomabsorptionsspektrometer (AAS)

Nach DIN 51401-1 ist die „Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) ein spektralanalytisches Verfahren zum qualitativen Nachweis und zur quantitativen Bestimmung von Elementen mit Hilfe der Absorption optischer Strahlungen durch freie Atome im Gaszustand“ (Berry, 2015). Das Atomabsorptionsspektrometer (AAS) macht sich das Prinzip der Resonanzabsorption zunutze, d. h., das Atomabsorptionsspektrometer nutzt die Absorption von Licht zur Messung von Konzentrationen von Atomen in der Gasphase. Es bietet eine schnelle Methode zur quantitativen Analyse vieler Elemente (Metalle, Halbmetalle) in wässrigen Lösungen (Berry, 2015). Mittels Atomabsorptionsspektrometer lassen sich molekulare und atomare Stoffe anhand ihres Spektrums bestimmen.

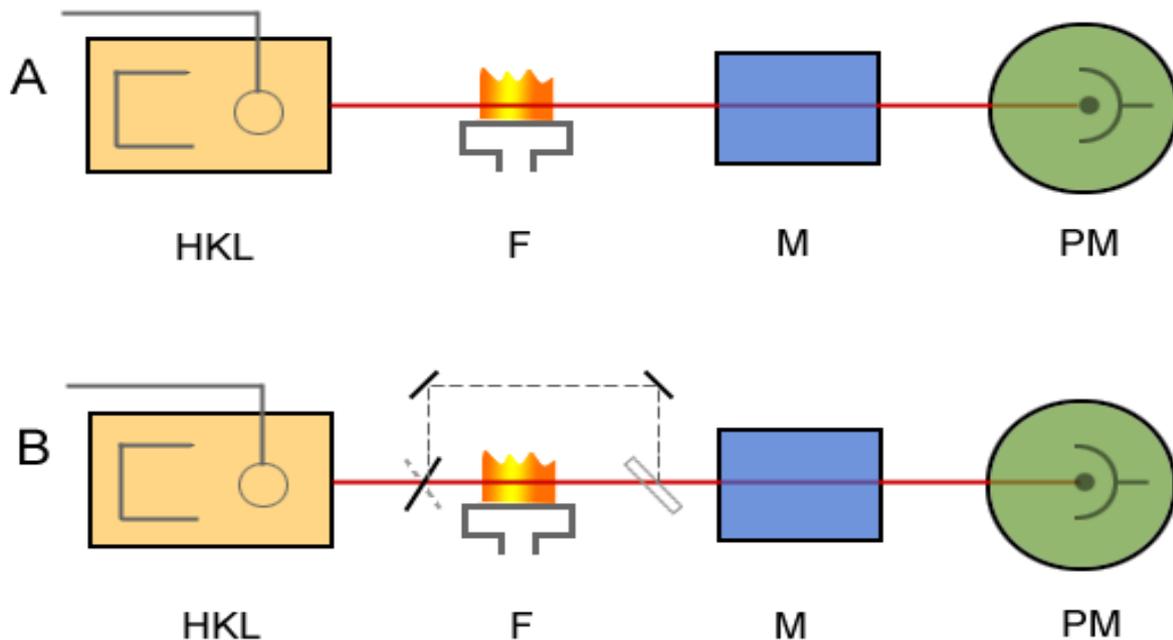


Abbildung 12: Schematische Veranschaulichung des Aufbaus eines Atomabsorptionsspektrometers (AAS) und des Messprinzips. A veranschaulicht ein Einstrahlspektrometer, wobei die Hohlkathodenlampe (HKL) verwendet wird. Die Hohlkathodenlampe dient als Strahlungsquelle.

Die Grundlage der Atomabsorptionsspektrometrie ist die Resonanzabsorption in Gasen. Das Prinzip ist in Abb. 12 verdeutlicht. Ein polychromatischer Lichtstrahl wird durch ein atomares Gas geschickt und die Strahlung einer bestimmten Wellenlänge wird absorbiert, wobei ein von einem angeregten Atom emittiertes Lichtquant von einem nicht angeregten Atom des gleichen Elements absorbiert wird. Es wird eine Hohlkathodenlampe (HKL) verwendet, deren Kathode aus dem zu bestimmenden Element besteht. Die Anode einer derartigen Lampe besteht zumeist aus Wolfram. Die Kathode wird von einem offenen Zylinder aus dem betreffenden Element gebildet. Beide Elektroden befinden sich gemeinsam in einer Glasröhre, die zudem ein Edelgas unter sehr geringem Druck enthält. Über ein UV-durchlässiges Quarzfenster tritt die Strahlung aus, da viele Elemente Spektrallinien im Ultravioletten emittieren. Die Strahlung der Hohlkathodenlampe wird zur Unterdrückung mechanischer oder elektrischer Störungen moduliert. Die Probe wird in der Flamme (F) atomisiert und die Atome absorbieren einen großen Teil der von der Lampe kommenden Strahlung entsprechend ihrer Konzentration. Hinter der Flamme befindet sich ein Monochromator (M), mit dessen Hilfe eine Spektrallinie des Elements

ausgewählt wird. Im Photomultiplier (PM) wird die Strahlung registriert und gemessen (Berry, 2015).

Mittels des Monochromators (Prisma oder Gitter mit anschließendem Spalt) werden sämtliche anderen Lichtintensitäten (z. B. Leuchten der Flamme) herausgefiltert, sodass ein Detektor die Intensität bei der entsprechenden Wellenlänge registrieren und daraus die Konzentration berechnen kann. Die verwendeten Wellenlängen liegen im sichtbaren und ultravioletten Bereich. Das Lambert-Beersche Gesetz bildet die Grundlage für diese Analyse (Wachter und Hausen, 1989). Nach Strietzel 2005 verknüpft das Lambert-Beersche Gesetz die Extinktion (A , Absorbans) mit der Schichtdicke (d) und der Konzentration (c). „ ϵ “ ist der Absorptionskoeffizient, „ I “ die gemessene Intensität, während „ I_0 “ die Lichtintensität beim Eintritt in das Medium darstellt:

$$A = \log \left(\frac{I_0}{I} \right) = \epsilon * d * c.$$

In dieser Untersuchung wurde ein induktiv gekoppeltes Atomabsorptionsspektrometer Perkin Elmer SIMAA 6000 (PerkinElmer Inc, Waltham, MA, USA) eingesetzt. Das SIMAA-System besteht aus einer Hauptkonsole und einem Personal Computer (siehe Abb. 11). Über den Computer werden der Messvorgang gesteuert und die Ergebnisse abgespeichert. Diese stehen anschließend zur weiteren Auswertung zur Verfügung.

3.3.1 Durchführung der Messungen

Nach Inbetriebnahme des Atomabsorptionsspektrometers und Durchspülung desselben mit Argon (Qualität 999) bis sich das erwünschte Vakuum eingestellt hat (circa 3-4 Stunden) wurden erste Messungen durchgeführt. Diese dienen der Kalibrierung des Spektrometers. Dazu wurde Standardwasser (Standardwasser 1; ICP-Standard-Solution; Al, Ag, As, B, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Sb, Se, Sr, Ti, V, Zn je 0,5 mg/l; Al, Mn je 2 mg/l; B, Ba, Fe, Sr, Zn je 5 mg/l; K 20 mg/l; Ca, Mg, Na je 200 mg/l; Matrix: Salpetersäure 1 %, beides Merck, Darmstadt) und für die Leermessungen Ampuwa verwendet. Es wurden für die vorliegende Arbeit zunächst bevorzugt Molybdän und Kobalt gemessen, da nach diesen Elementen im feststehenden

und herausnehmbaren Zahnersatz gesucht werden sollte. Zudem wurden ebenfalls Titan und Silber gemessen, da durch den unterschiedlichen Werkstoffmix zu erwarten war, dass diese Elemente auch in den Kronen- und Prothesengruppen nachzuweisen sind.

Es erfolgte nach Messung von jeweils zehn Speichelproben erneut eine Leermessung mit Ampuwa und eine Kalibriermessung mit dem Standardwasser. Jede Probe wurde automatisch dreimal mit dem Atomabsorptionsspektrometer gemessen. Der an das Gerät angeschlossene Personal Computer steuerte den Messvorgang und speicherte die jeweiligen Werte als Dateien auf Festplatte. In Abbildung 13 sind die Kalibrierkurven der vier untersuchten Elemente dargestellt. Sie wurden ermittelt, indem das oben genannte Standardwasser der Firma Merck auf Konzentrationen der untersuchten Elemente von jeweils 5, 25, 50 und 100 µg/l verdünnt wurde. Die Kalibriermessungen wurden mit diesen Konzentrationen durchgeführt und es erfolgte ein Fit zur Ermittlung einer individuellen Kalibrierkurve (s. Abbildung 13). Die bekannten Konzentrationen in dem verdünnten Standardwasser erlaubten damit eine Umrechnung der gemessenen Metallionenintensitäten auf Absolutwerte. Dadurch, dass nach jeweils 10 Proben die erneute Messung einer Kalibrierkurve erfolgte, konnten Schwankungen im Gerät, durch z.B. Detektordrift, automatisch korrigiert werden. Die Kurve für Kobalt zeigt einen linearen Verlauf über alle 4 Messpunkte, während Titan und Molybdän bereits Nichtlinearität durch deutliche Sättigung des Detektors bei 100 µg/l zeigen. Dieser Sättigungseffekt war bei Silber so stark, dass Silberionenkonzentrationen über 50 µg/l mit den gewählten Einstellungen nicht sinnvoll zu messen waren. Um die kleinen Konzentrationen bei den anderen Elementen aber sicher messen zu können, wurden die vorgewählten Einstellungen beibehalten.

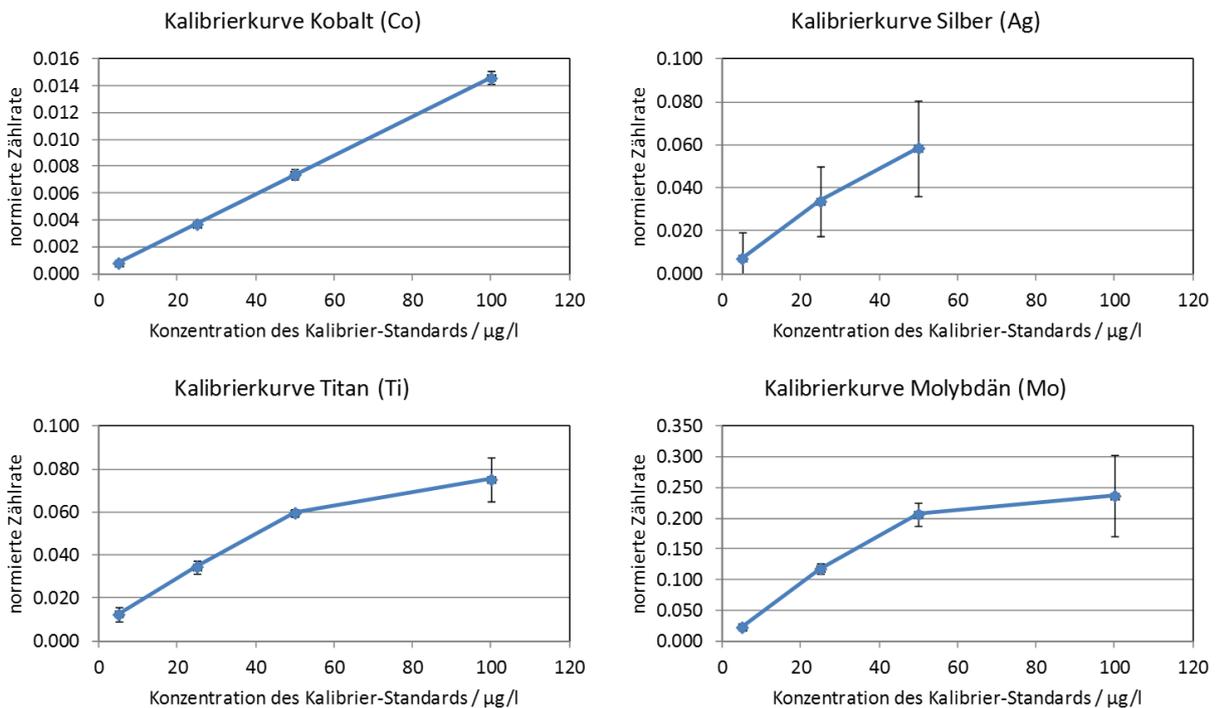


Abbildung 13: Kalibrierkurven der vier untersuchten Elemente als normierte Messwerte im Spektrometer, aufgetragen gegen die Konzentrationen eines Standardwassers. Bis auf Silber zeigen alle Messpunkte bei 5 $\mu\text{g/l}$ einen sehr kleinen Fehler, der einen sicheren Nachweis der Elemente bis hinunter unter 1 $\mu\text{g/l}$ erwarten lässt. Während Kobalt einen linearen Verlauf über alle 4 Messpunkte zeigt, ist bei Titan und Molybdän bereits Nichtlinearität durch deutliche Sättigung des Detektors bei 100 $\mu\text{g/l}$ zu erkennen. Dieser Sättigungseffekt war bei Silber so stark, dass Silberionenkonzentrationen über 50 $\mu\text{g/l}$ mit den gewählten Einstellungen nicht sinnvoll zu messen waren.

Vom Steuerprogramm wurde von drei Werten der Mittelwert (\bar{x}_i) und die Standardabweichung (σ_i) berechnet. Gemäß Kalibrierung und Verdünnung wurden die Ergebnisse auf die Ursprungskonzentrationen umgerechnet. Jede Speichelprobe wurde mithilfe der zuvor beschriebenen zwei aufbereiteten Proben zweimal analysiert, um die Genauigkeit der verwendeten Methode zu überprüfen. Von den erhaltenen zwei Mittelwerten wurden in einer MS-Excel-Tabelle der gewichtete Mittelwert (\bar{x}) gemäß der folgenden Formel

$$\bar{x} = \frac{(\sum \bar{x}_i / \sigma_i)}{(\sum 1 / \sigma_i^2)}$$

und der Fehler (σ) des gewichteten Mittelwerts gemäß der Formel

$$\sigma = \sqrt{1 / (\sum 1 / \sigma_i^2)}$$

berechnet. Als Gewicht wurde die Standardabweichung (σ_i) der Mittelwerte des AA verwendet. Im Anschluss wurden Diagramme für jeden Patienten und jedes Element erstellt.

3.4 Statistische Auswertung

Die nach Kapitel 3.3.1 aufbereiteten Daten standen nun für die weitere Auswertung, Darstellung und statistische Analyse zur Verfügung. Die Weiterverarbeitung der Messdaten erfolgte mit dem Programm Microsoft MS-Excel 2010 und IBM SPSS Statistics 22. Die Einzelergebnisse wurden als Metallionenabgabe (gewichteter Mittelwert je Patient) in MS-Excel der Größe nach sortiert und mittels Boxplots in Diagrammen zusammengefasst. Aus den Einzelergebnissen wurden die Metallionenabgaben der untersuchten Elemente (Mo, Co, Ti, Ag) für die drei Gruppen berechnet. Anschließend wurde überprüft, ob die Unterschiede zwischen den Ergebnissen der Gruppen statistische Signifikanz aufwiesen. Hierfür wurde der Welch-Test eingesetzt. Ein p-Wert $< 0,05$ wurde als Kriterium für statistische Signifikanz gewählt.

4. Ergebnisse

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse vorgestellt und erörtert. Zunächst werden die Einzelergebnisse zu den Elementen für jede Patientengruppe dargestellt, im zweiten Unterkapitel folgt der Vergleich zwischen den Gruppen und die Darstellung der statistischen Ergebnisse.

Im ersten Teil werden die Ergebnisse für die einzelnen Patienten als Balkendiagramme dargestellt. Aus diesen Einzelergebnissen ergeben sich Boxplots, welche die Verteilung der Ionenkonzentrationen für die betrachtete Patientengruppe übersichtlich darstellen. In einem Boxplot wird die Verteilung der Werte illustriert. Er stellt extreme Werte und Ausreißer sowie den größten und den kleinsten nicht extremen Wert sowie die Quartile dar. Extrem große Werte bzw. Ausreißer nach oben sind dadurch gekennzeichnet, dass ihr Abstand zum 75 %-Perzentil größer ist als das 1,5-fache des Abstands zwischen dem 75 %- und dem 25 %-Perzentil. Extrem kleine Werte bzw. Ausreißer werden entsprechend an ihrem Abstand zum 25 %-Perzentil gemessen (Kiesel-Himmel, 2014). Diese Boxplots können im zweiten Teil der Ergebnisse für den Vergleich der Gruppen herangezogen werden.

4.1 Betrachtung der Diagramme

Im Folgenden werden alle ermittelten Werte im Boxplot dargestellt. Diese Art der Kastengrafik zeigt als Diagramm eine Übersicht aller ermittelten Werte und in welchem Bereich diese sich befinden. Im Boxplot werden somit in einer grafischen Darstellung die Verteilung statistischer Daten aufgezeigt. Der aus einem Rechteck bestehende Boxplot hat eine untere und obere Antenne, die jeweils Minimum und Maximum markieren. Die Box entspricht dem Bereich, in dem die mittleren 50 % der Daten liegen. Sie wird durch das obere und untere Quartil begrenzt, der obere und untere Abschlussstrich der Box. Ein mittlerer Strich teilt die Box in zwei Hälften und wird als Median bezeichnet. Die gesamte Länge der Box wird nach unten von dem unteren Quartil und nach oben von dem oberen Quartil begrenzt und die Länge der Box entspricht dem Interquartilsabstand. Werte, die außerhalb der Grenze von $1,5 \times$ Interquartilsabstand liegen, werden außerhalb der Box in das Diagramm eingetragen und sind direkt als Ausreißer zu bezeichnen.

In den folgenden Diagrammen, für die einzelnen Elemente, sind negative Konzentrationswerte zu erkennen. Dies liegt daran, dass stets eine Leermessung in regelmäßigen Abständen mit einer Neutrallösung durchgeführt wurde (Ampuwa). Diese dient der Bestimmung von Leerwerten, die dann zur Offsetkorrektur von den gemessenen Konzentrationen abgezogen werden. Bei sehr geringen Konzentrationen an der Nachweisgrenze kann es passieren, dass bei größeren Schwankungen negative Konzentrationen resultieren. Hieraus entstehen dann Fehler, die unter die x-Achse hinausgehen.

4.1.1 Molybdän

In den folgenden Diagrammen (siehe Abb. 14 bis 16) ist die grafische Übersicht zu den Metallionenkonzentrationen im Speichel aller Patienten für festsitzenden und herausnehmbaren Zahnersatz sowie für die Referenzpatienten in Bezug auf das Element Molybdän dargestellt. In den Abbildungen zeigten die meisten Proben Werte im Bereich unterhalb von $0,8 \mu\text{g/l}$ für Molybdän. Alle Daten pro Element und Gruppe werden durch die rote Box im Diagramm dargestellt. Die blauen Balken entsprechen den Einzelwerten pro Patient. Die teilweise eingezeichnete Mittellinie in den jeweiligen Boxplots unterteilt die Box in zwei Bereiche, die jeweils 50 % der Daten separieren.

Für die Gruppe 1 (Referenzgruppe, siehe Abb. 14) wurde eine Molybdänkonzentration zwischen $0,02 \mu\text{g/l}$ und $1,0 \mu\text{g/l}$ festgestellt. Für diese und alle weiteren Diagramme zu den Metallionenkonzentrationen der Referenzgruppe gilt, dass die Diagramme selbstverständlich denen der Referenzgruppe aus der Arbeit von Frau Toutian entsprechen (Toutian, 2017). Die Molybdänkonzentration in der Gruppe 2 (Patienten mit Kronen und Brücken, siehe Abb. 14) lag ebenfalls zwischen $0,01 \mu\text{g/l}$ und $1,0 \mu\text{g/l}$. In der Gruppe 3 (Patienten mit herausnehmbarem Zahnersatz, Abb. 15) rangierten die Werte der Molybdänionenkonzentration zwischen $0,02 \mu\text{g/l}$ und $1,0 \mu\text{g/l}$.

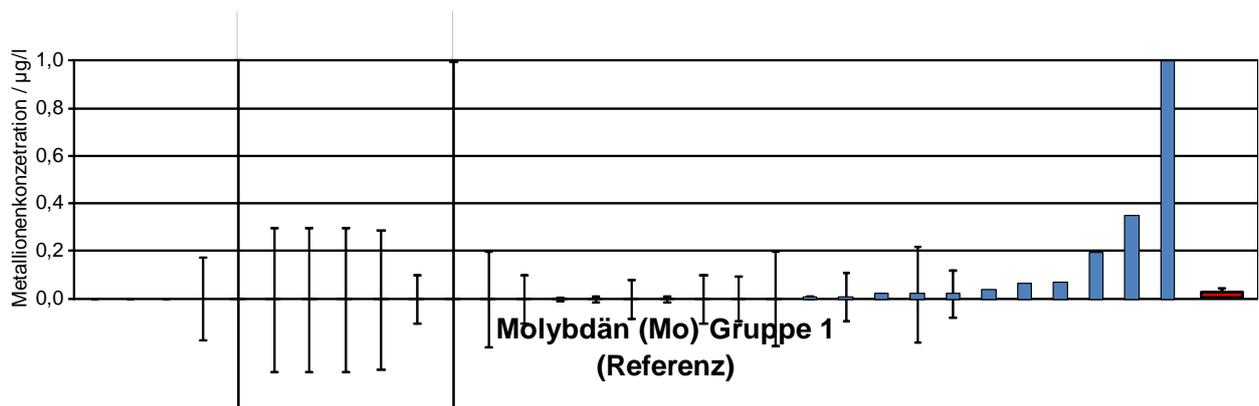


Abbildung 14: Molybdänionenkonzentration der Gruppe 1 (Referenzgruppe). Dargestellt sind jeweils die Messergebnisse der Einzelproben als Mittelwert und Standardabweichung aus je 3 Wiederholungsmessungen (blaue Säulendiagramme, links), sowie die sich daraus ergebende Verteilung (roter Boxplot, rechts). Da die Standardabweichung als symmetrischer Fehlerbalken auf den Säulendiagrammen eingezeichnet ist, kann es sein, dass die Fehlerbalken auch negative Werte umfassen. Die Werte für Molybdänionenkonzentration liegen zwischen $0,02 \mu\text{g/l}$ und $1 \mu\text{g/l}$. Es ist ein Ausreißer mit einem Wert von über $1 \mu\text{g/l}$ zu erkennen. In dem Boxplot, der die Verteilung der Ergebnisse darstellt, liegt das obere Quartil bei $0,02 \mu\text{g/l}$, d.h. 75% der Proben liegen unterhalb von dieser Konzentration (s. auch Toutian, 2017).

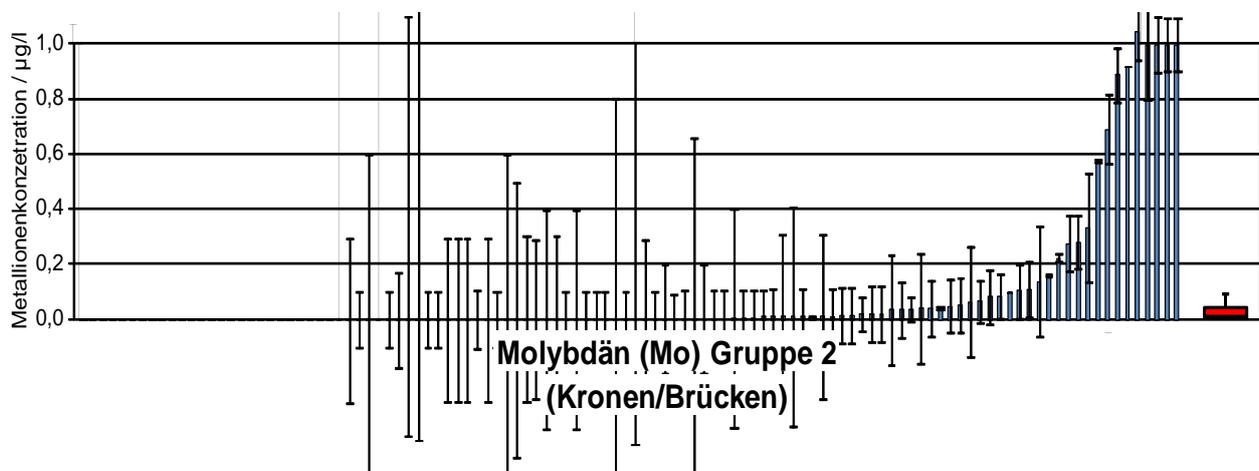


Abbildung 15: Molybdänionenkonzentration der Gruppe 2 (Patienten mit Kronen und Brücken). Dargestellt sind jeweils die Messergebnisse der Einzelproben als Mittelwert und Standardabweichung aus je 3 Wiederholungsmessungen (blaue Säulendiagramme, links), sowie die sich daraus ergebende Verteilung (roter Boxplot, rechts). Da die Standardabweichung als symmetrischer Fehlerbalken auf den Säulendiagrammen eingezeichnet ist, kann es sein, dass die Fehlerbalken auch negative Werte umfassen. Die Konzentration des Elements Molybdän liegt hier zwischen $0,02 \mu\text{g/l}$ und $1 \mu\text{g/l}$. In dem Boxplot, der die Verteilung der Ergebnisse darstellt, liegt das obere Quartil bei $0,03 \mu\text{g/l}$, d.h. 75% der Proben liegen unterhalb von dieser Konzentration. Fünf Ausreißer liegen über $1 \mu\text{g/l}$.

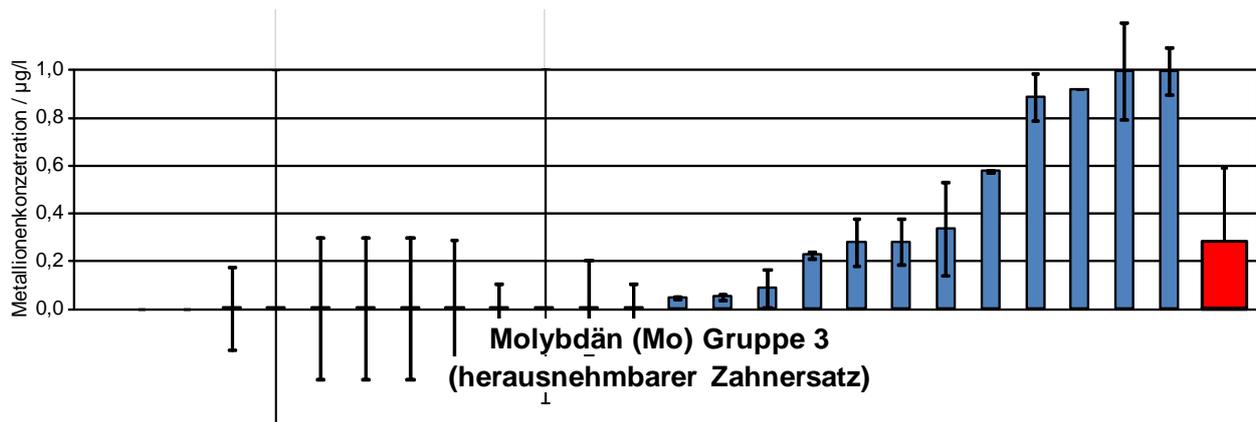


Abbildung 16: Molybdänkonzentration der Gruppe 3 (Patienten mit herausnehmbarem Zahnersatz). Dargestellt sind jeweils die Messergebnisse der Einzelproben als Mittelwert und Standardabweichung aus je 3 Wiederholungs-messungen (blaue Säulendiagramme, links), sowie die sich daraus ergebene Verteilung (roter Boxplot, rechts). Da die Standardabweichung als symmetrischer Fehlerbalken auf den Säulendiagrammen eingezeichnet ist, kann es sein, dass die Fehlerbalken auch negative Werte umfassen. Die Konzentrationen für Molybdän liegen zwischen 0,03 µg/l und 1,0 µg/l. In dem Boxplot, der die Verteilung der Ergebnisse darstellt, liegt das obere Quartil bei 0,29 µg/l, d.h. 70% der Proben liegen unterhalb von dieser Konzentration. Ein Ausreißer liegt über 1 µg/l.

4.1.2 Kobalt

Nachfolgend werden die Ergebnisse des Elements Kobalt veranschaulicht (siehe Abb. 17-19). Das Diagramm (siehe Abb. 17) zeigt alle Patientenwerte der Gruppe 1 (Referenzgruppe) für die Kobaltionenkonzentration. Die Werte lagen zwischen 4 µg/l und 100 µg/l. Die Medianlinie der Box ist bei circa 15 µg/l. Das obere Quartil lässt einen Wert von 20 µg/l und das untere Quartil 12 µg/l erkennen. Abb. 18 zeigt die Kobaltionenkonzentration für die Gruppe 2 (Patienten mit Kronen und Brücken). Die Werte befanden sich zwischen 0 µg/l und 41 µg/l. Das obere Quartil der Box hat einen Wert von 18 µg/l. Die Medianlinie der Box liegt bei 5 µg/l.

Die Werte für die Kobaltionenkonzentration für die Gruppe 3 (Patienten mit herausnehmbarem Zahnersatz, siehe Abb. 19) lagen zwischen 0 µg/l und circa 41 µg/l. Die Medianlinie des Boxplots lag bei 8 µg/l, das obere Quartil bei 19 µg/l.

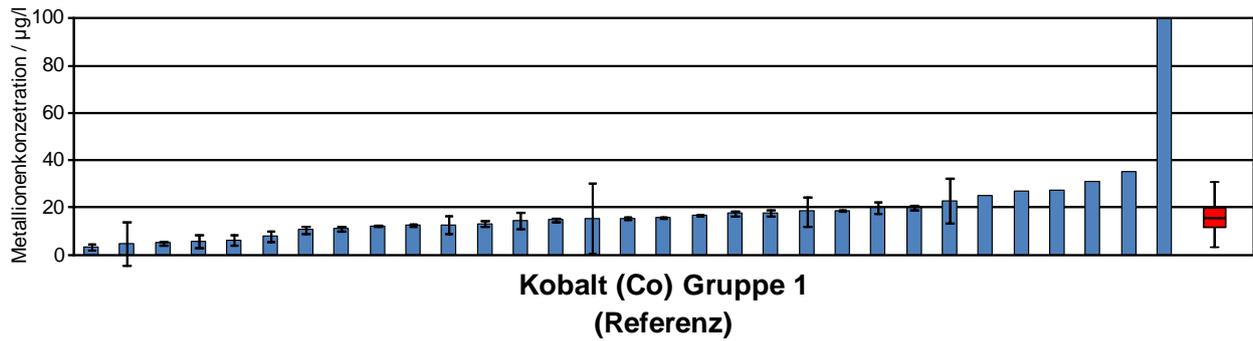


Abbildung 17: Kobaltionenkonzentration der Gruppe 1 (Referenzgruppe). Dargestellt sind jeweils die Messergebnisse der Einzelproben als Mittelwert und Standardabweichung aus je 3 Wiederholungsmessungen (blaue Säulendiagramme, links), sowie die sich daraus ergebende Verteilung (roter Boxplot, rechts). Da die Standardabweichung als symmetrischer Fehlerbalken auf den Säulendiagrammen eingezeichnet ist, kann es sein, dass die Fehlerbalken auch negative Werte umfassen. Die Konzentration des Elements Kobalt liegt hier zwischen 4 µg/l bis 100 µg/l. Ein Ausreißer liegt weit über 100 µg/l. Die Medianlinie der Box liegt bei circa 15 µg/l. In dem Boxplot, der die Verteilung der Ergebnisse darstellt, liegt das obere Quartil bei 20 µg/l und das untere Quartil bei 12 µg/l, d.h. 50% der Proben liegen unterhalb von dieser Konzentration (s. auch Toutian, 2017).

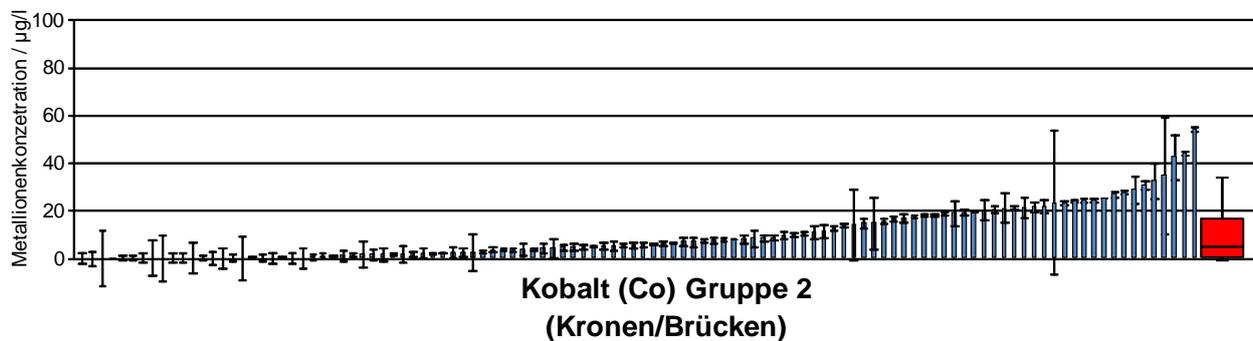


Abbildung 18: Kobaltionenkonzentration für die Gruppe 2 (Patienten mit Kronen und Brücken). Dargestellt sind jeweils die Messergebnisse der Einzelproben als Mittelwert und Standardabweichung aus je 3 Wiederholungsmessungen (blaue Säulendiagramme, links), sowie die sich daraus ergebende Verteilung (roter Boxplot, rechts). Da die Standardabweichung als symmetrischer Fehlerbalken auf den Säulendiagrammen eingezeichnet ist, kann es sein, dass die Fehlerbalken auch negative Werte umfassen. Die Konzentration des Elements Kobalt liegt hier zwischen 0 µg/l 41 µg/l. In dem Box-plot, der die Verteilung der Ergebnisse darstellt, liegt das obere Quartil bei 18 µg/l, d.h. 75% der Proben liegen unterhalb von dieser Konzentration. Die Medianlinie der Box liegt bei 5 µg/l.

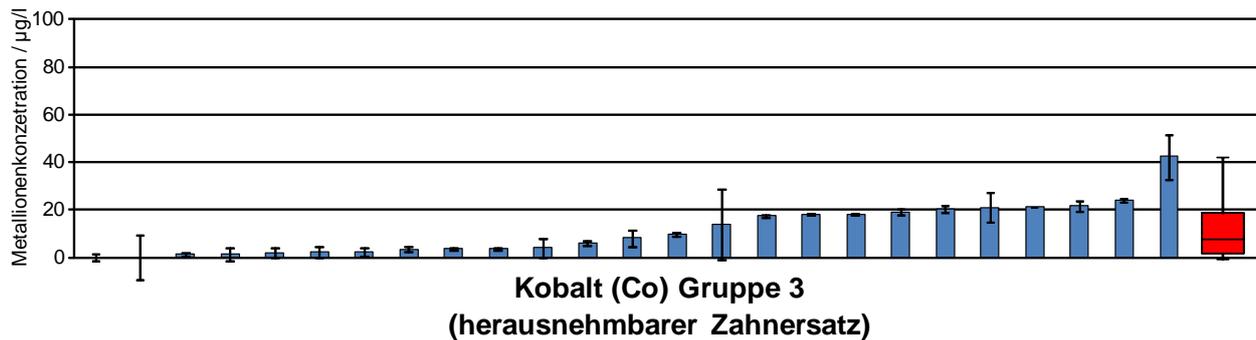


Abbildung 19: Kobaltionenkonzentration für Gruppe 3 (Patienten mit herausnehmbarem Zahnersatz). Dargestellt sind jeweils die Messergebnisse der Einzelproben als Mittelwert und Standardabweichung aus je 3 Wiederholungs-messungen (blaue Säulendiagramme, links), sowie die sich daraus ergebene Verteilung (roter Boxplot, rechts). Da die Standardabweichung als symmetrischer Fehlerbalken auf den Säulendiagrammen eingezeichnet ist, kann es sein, dass die Fehlerbalken auch negative Werte umfassen. Die Werte für Kobaltionen-konzentration liegen zwischen 0 µg/l und circa 41 µg/l. Die Medianlinie des Boxplots liegt bei 8 µg/l. In dem Boxplot, der die Verteilung der Ergebnisse darstellt, liegt das obere Quartil bei 19 µg/l, d.h. 80% der Proben liegen unterhalb von dieser Konzentration.

4.1.3 Titan

Die folgenden Diagramme (siehe Abb. 20-22) zeigen die Titanionenkonzentration. In Abb.20 ist die Titanionenkonzentration der Gruppe 1 (Referenzgruppe) dargestellt.

Die Konzentration für Titanionen bemaß sich hier zwischen 2 µg/l und 100 µg/l. Vier Ausreißer waren existent, die über 100 µg/l lagen. Das obere Quartil der Box ist bei 23 µg/l. Die Medianlinie liegt bei 7 µg/l. In Abb. 21 ist die Titanionenkonzentration der Gruppe 2 (Patienten mit Kronen und Brücken) dargestellt. Hier lagen die Werte für die Titanionenkonzentration zwischen 1 µg/l und 100 µg/l, das obere Quartil bei 21 µg/l und das untere bei 4 µg/l. Die Medianlinie zeichnet sich bei 7 µg/l ab.

Die Abb. 22 präsentiert die Titanionenkonzentration für Patienten mit herausnehmbarem Zahnersatz. Die Titanionenkonzentration lag zwischen 1 µg/l und 100 µg/l. Das obere Quartil des Boxplots ist bei 19 µg/l und das untere bei 1 µg/l. Die Medianlinie liegt bei 5 µg/l.

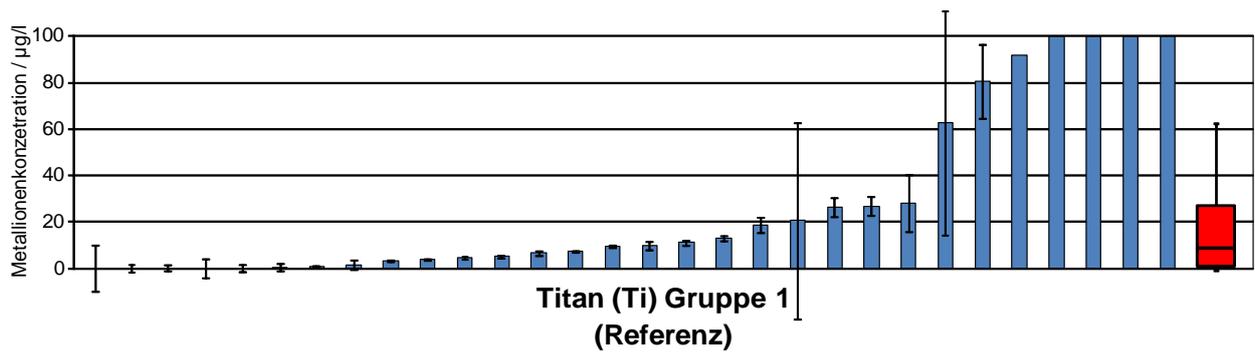


Abbildung 20: Titanionenkonzentration der Gruppe 1 (Referenzgruppe). Dargestellt sind jeweils die Messergebnisse der Einzelproben als Mittelwert und Standardabweichung aus je 3 Wiederholungsmessungen (blaue Säulendiagramme, links), sowie die sich daraus ergebene Verteilung (roter Boxplot, rechts). Da die Standardabweichung als symmetrischer Fehlerbalken auf den Säulendiagrammen eingezeichnet ist, kann es sein, dass die Fehlerbalken auch negative Werte umfassen. Die Werte für Titanionenkonzentration liegen zwischen 2 µg/l und 100 µg/l. Vier Ausreißer liegen über 100 µg/l. In dem Boxplot, der die Verteilung der Ergebnisse darstellt, liegt das obere Quartil bei 28 µg/l, d.h. 72% der Proben liegen unterhalb von dieser Konzentration. Die Medianlinie liegt bei 7 µg/l (s. auch Toutian, 2017).

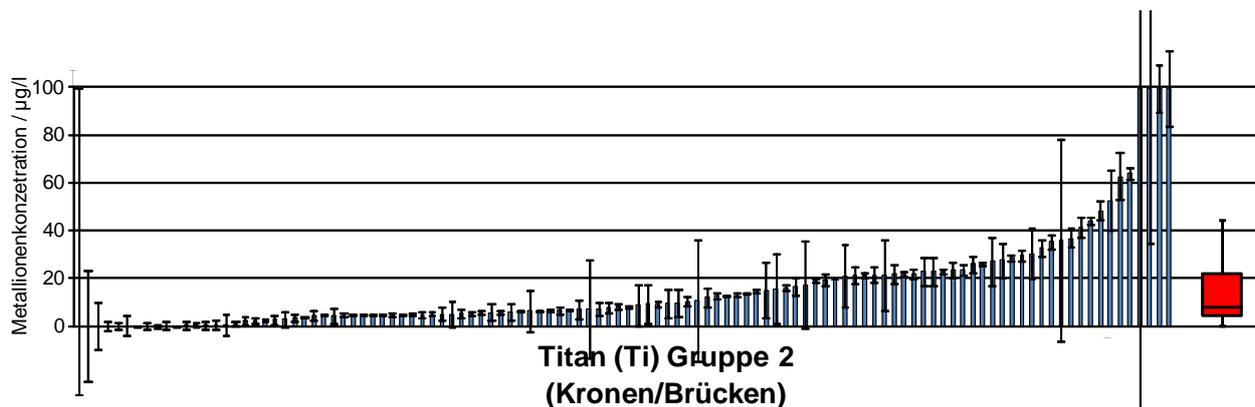


Abbildung 21: Titanionenkonzentration der Gruppe 2 (Patienten mit Kronen und Brücken). Dargestellt sind jeweils die Messergebnisse der Einzelproben als Mittelwert und Standardabweichung aus je 3 Wiederholungsmessungen (blaue Säulendiagramme, links), sowie die sich daraus ergebene Verteilung (roter Boxplot, rechts). Da die Standardabweichung als symmetrischer Fehlerbalken auf den Säulendiagrammen eingezeichnet ist, kann es sein, dass die Fehlerbalken auch negative Werte umfassen. Die Werte für Titanionenkonzentration liegen zwischen 1 µg/l und 100 µg/l. In dem Boxplot, der die Verteilung der Ergebnisse darstellt, liegt das obere Quartil bei 22 µg/l und das untere bei 4 µg/l, d.h. 80% der Proben liegen unterhalb von dieser Konzentration. Die Medianlinie zeichnet sich bei 7 µg/l ab.

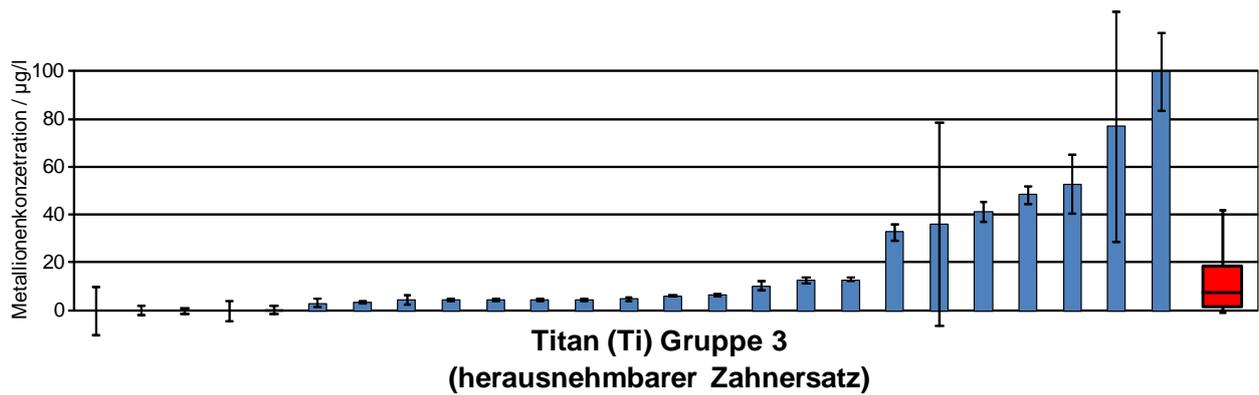


Abbildung 22: Titanionenkonzentration für Gruppe 3 (Patienten mit herausnehmbarem Zahnersatz). Dargestellt sind jeweils die Messergebnisse der Einzelproben als Mittelwert und Standardabweichung aus je 3 Wiederholungs-messungen (blaue Säulendiagramme, links), sowie die sich daraus ergebene Verteilung (roter Boxplot, rechts). Da die Standardabweichung als symmetrischer Fehlerbalken auf den Säulendiagrammen eingezeichnet ist, kann es sein, dass die Fehlerbalken auch negative Werte umfassen. Die Werte für Titanionen-konzentration liegen zwischen 1 µg/l und 100 µg/l. In dem Boxplot, der die Verteilung der Ergebnisse darstellt, liegt das obere Quartil bei 19 µg/l und das untere bei 1 µg/l, d.h. 80% der Proben liegen unterhalb von dieser Konzentration. Die Medianlinie liegt bei 5 µg/l.

4.1.4 Silber

Die folgenden Diagramme (siehe Abb. 23 bis Abb. 26) zeigen die Silberionenkonzentration. Die Werte für die Silberionenkonzentration bei Gruppe 1 (Referenzgruppe, siehe Abb. 23) lagen zwischen 25 µg/l und 500 µg/l. Ein Ausreißer über 500 µg/l ist zu erkennen. Das obere Quartil des Boxplots ist bei 40 µg/l. Die Medianlinie liegt bei 30 µg/l. In Gruppe 2 (Patienten mit Kronen und Brücken, siehe Abb. 24) und Gruppe 3 (Patienten mit herausnehmbarem Zahnersatz, siehe Abb. 24) lagen die Werte unterhalb der Nachweisgrenze.

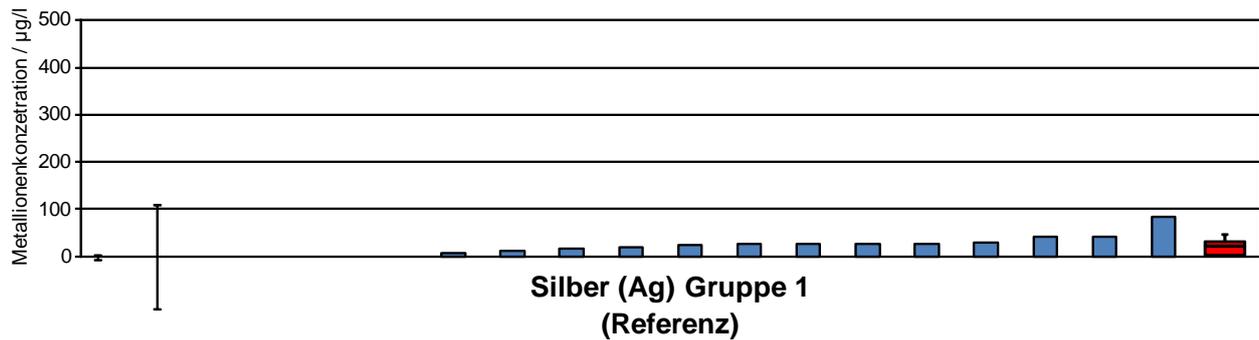


Abbildung 23: Silberionenkonzentration der Gruppe 1 (Referenzgruppe). Dargestellt sind jeweils die Messergebnisse der Einzelproben als Mittelwert und Standardabweichung aus je 3 Wiederholungsmessungen (blaue Säulendiagramme, links), sowie die sich daraus ergebene Verteilung (roter Boxplot, rechts). Da die Standardabweichung als symmetrischer Fehlerbalken auf den Säulendiagrammen eingezeichnet ist, kann es sein, dass die Fehlerbalken auch negative Werte umfassen. Die Werte für Silberionenkonzentration liegen zwischen 25 µg/l und über 500 µg/l. Es ist ein Ausreißer mit einem Wert von über 500 µg/l ist zu erkennen. In dem Boxplot, der die Verteilung der Ergebnisse darstellt, liegt das obere Quartil bei 40 µg/l, d.h. 60% der Proben liegen unterhalb von dieser Konzentration (s. auch Toutian, 2017).

4.2 Gruppenvergleiche und statistische Analysen

Aus den Abbildungen 14 bis 25 wurden die Ergebnisse für die einzelnen Gruppen extrahiert und für den Gruppenvergleich in separate Boxplots eingetragen. In die folgenden Boxplots der Abbildungen 26 bis 27 wurden auch die Ergebnisse der statistischen Analysen eingezeichnet.

4.2.1 Molybdän

Im folgenden Diagramm (siehe Abb. 26) ist die Molybdänionenkonzentration dargestellt. In der Abb. 25 wird die Molybdänionenkonzentration für die Gruppen eins bis drei veranschaulicht. Die Konzentrationen für das Element Molybdän lagen zwischen 0,02 µg/l und 0,29 µg/l. Alle drei Boxen sind unter 0,29 µg/l. Die Ergebnisse lagen an der Nachweisgrenze.

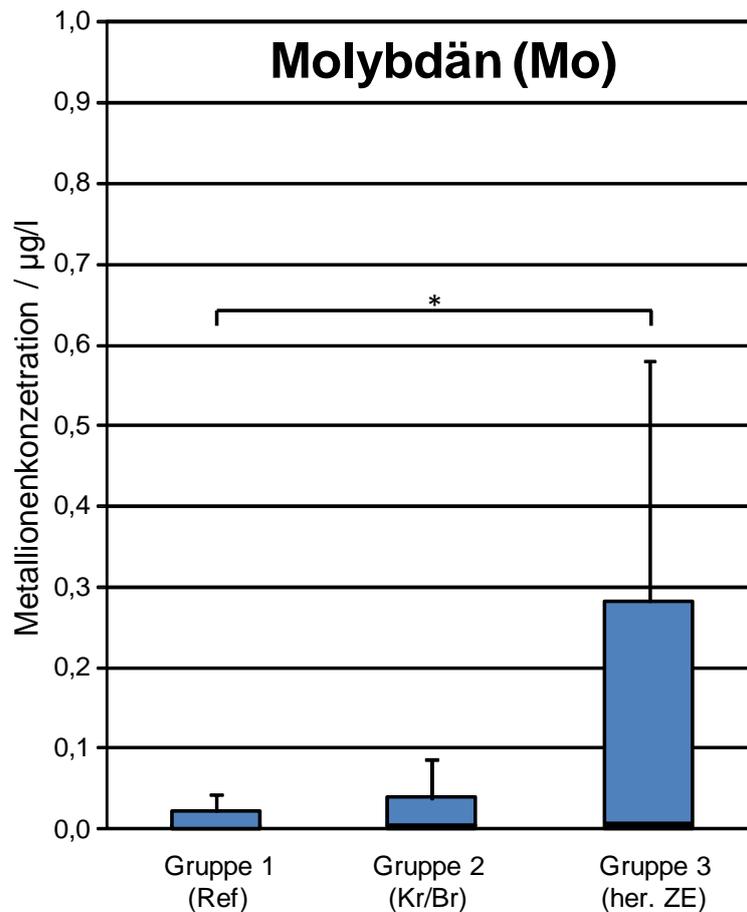


Abbildung 24: Molybdänionenkonzentration der Gruppe 1 (Referenzgruppe). Die Referenzgruppe 1 hatte eine Molybdänionenkonzentration von 0,02 µg/l. Bei Gruppe 2 (Patienten mit Kronen und Brücken) lag die Konzentration bei 0,03 µg/l. In der Gruppe 3 (Patienten mit herausnehmbarem Zahnersatz) zeichnete sich ein Wert von 0,29 µg/l ab.

Gruppe 1 (Referenzgruppe) und Gruppe 2 (Patienten mit Kronen und Brücken) unterschieden sich mit einem Wert von 0,01 µg/l nicht nennenswert voneinander (siehe Abb. 13, 14 und 25). Hingegen ist ein signifikanter Unterschied zwischen der Gruppe 1 (Referenzgruppe) und der Gruppe 3 (Patienten mit herausnehmbarem Zahnersatz) zu erkennen. Ebenso ist ein signifikanter Konzentrationsunterschied für das Element Molybdän zwischen Gruppe 2 (Patienten mit Kronen und Brücken) und der Gruppe 3 (Patienten mit herausnehmbarem Zahnersatz) zu erkennen.

4.2.2 Kobalt

Im folgenden Diagramm (siehe Abb. 26) wird die Kobaltionenkonzentration visualisiert.

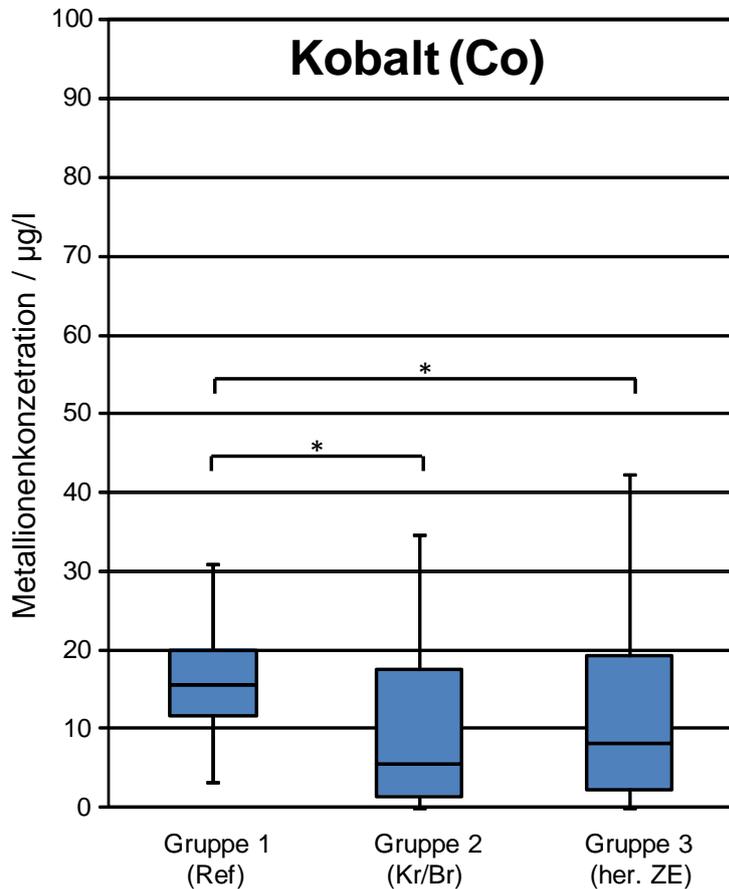


Abbildung 25: Kobaltionenkonzentration der Gruppe 1 (Referenzgruppe). In der Gruppe 1 ist die Medianlinie der Box bei circa 15 µg/l. Das obere Quartil lässt einen Wert von 20 µg/l und das untere Quartil von 12 µg/l erkennen. Das obere Quartil des Boxplots der Gruppe 2 (Patienten mit Kronen und Brücken) hat einen Wert von 18 µg/l, das untere von 2 µg/l. Die Medianlinie der Box liegt bei 5 µg/l. Die Medianlinie des Boxplots der Gruppe 3 (Patienten mit herausnehmbarem Zahnersatz) liegt bei 8 µg/l und deren oberes Quartil liegt bei 19 µg/l.

In Abb. 25 wird die Kobaltionenkonzentration für die Gruppen 1 bis 3 veranschaulicht. In dieser Darstellung zeichnete sich ein signifikanter Konzentrationsunterschied für das Element Kobalt zwischen der Gruppe 1 (Referenzgruppe) und der Gruppe 2 (Patienten mit Kronen und Brücken) ab. Ebenso zeichnete sich ein signifikanter Unterschied zwischen Gruppe 1 (Referenzgruppe) und Gruppe 3 (Patienten mit herausnehmbarem Zahnersatz) ab. Der Vergleich der Gruppe 2 (Patienten mit Kronen und Brücken) mit Gruppe 3

(Patienten mit herausnehmbarem Zahnersatz) lässt einen geringfügigen Konzentrationsunterschied zwischen den beiden Gruppen erkennen. Die Konzentrationen für das Element Kobalt lagen zwischen 19 $\mu\text{g/l}$ und 20 $\mu\text{g/l}$, die Box für die Gruppe 1 bei 20 $\mu\text{g/l}$. Die Boxen zwei und drei liegen unter 20 $\mu\text{g/l}$. Die Ergebnisse waren an der Nachweisgrenze.

4.2.3 Titan

In der folgenden Abbildung (siehe Abb. 26) wird die Titanionenkonzentration für die Gruppen 1 bis 3 dargestellt.

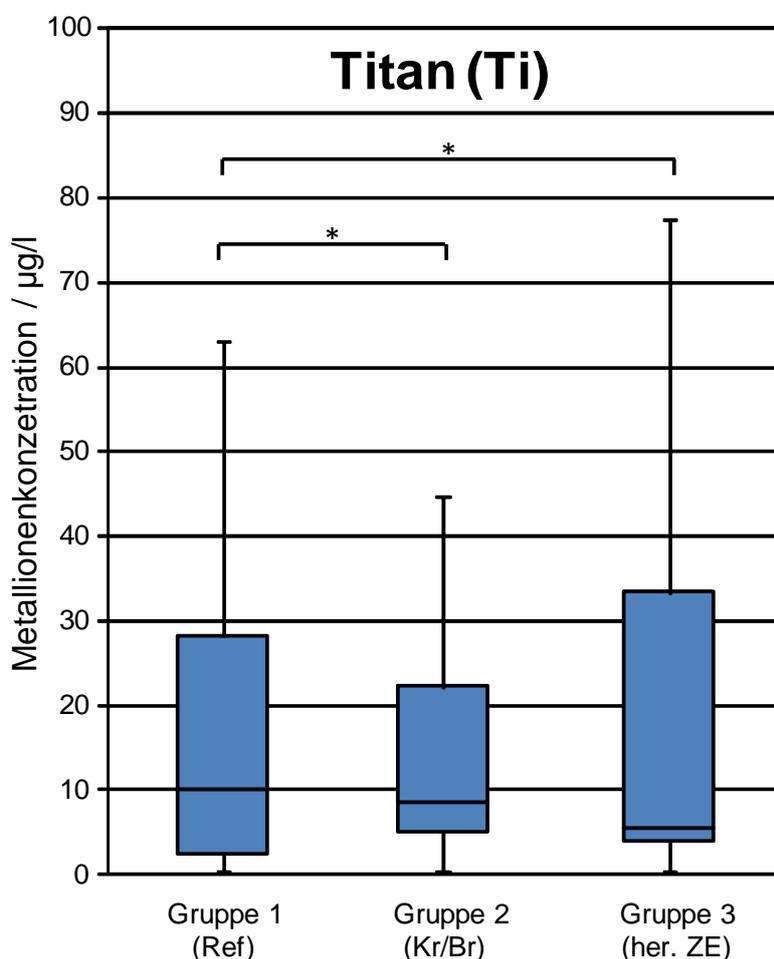


Abbildung 26: Die Titanionenkonzentration Gruppe 1 (Referenzgruppe) betrug 28 $\mu\text{g/l}$. Bei Gruppe 2 (Patienten mit Kronen und Brücken) war die Konzentration bei 22 $\mu\text{g/l}$. In der Gruppe 3 (Patienten mit herausnehmbarem Zahnersatz) zeichnete sich ein Wert von 33 $\mu\text{g/l}$ ab. Ein statistisch signifikanter Unterschied aller drei Gruppen untereinander ist zu erkennen.

Die Titanionenkonzentration der Gruppen 1-3 im Vergleich zeigten einen statistisch signifikanten Unterschied. Die Konzentrationen für das Element Kobalt lagen zwischen 28 µg/l und 33 µg/l. Die Box für die Gruppe 1 (Referenzgruppe) lag bei 20 µg/l. Die Boxen zwei und drei rangierten unter 34 µg/l. Die Ergebnisse lagen an der Nachweisgrenze.

4.2.4 Silber

Im Folgenden wird in Abb. 28 die Silberionenkonzentration dargestellt.

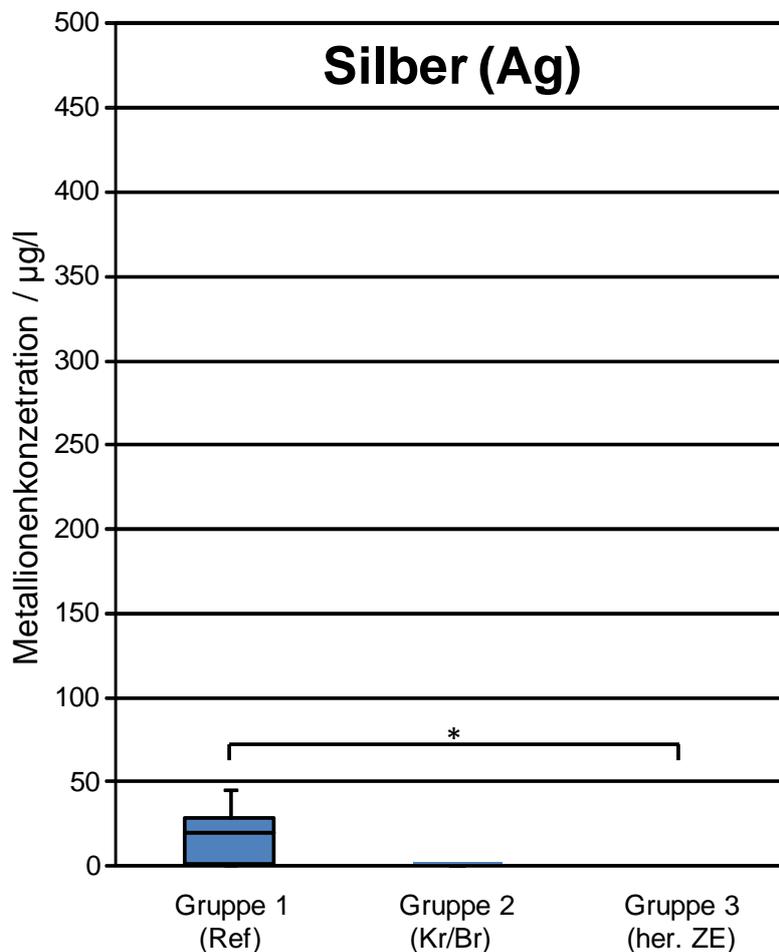


Abbildung 27: Silberionenkonzentration Gruppe 1 (Referenzgruppe) und Gruppe 2. (Patienten mit Kronen und Brücken). Die Silberionenkonzentration liegt für Gruppe 1 bei 40 µg/l. Die Werte für die Gruppen 2 und 3 waren unterhalb der Nachweisgrenze.

Bei Betrachtung der Abbildung 27 des Diagramms für die Silberionenkonzentration

erkennt man eine Metallionenkonzentration bis 40 µg/l in der Referenzgruppe. Eine Silberionenkonzentration ist lediglich in der Gruppe 1 (Referenzgruppe) zu erkennen. In der Gruppe 2 (Patienten mit Kronen und Brücken) und der Gruppe 3 (Patienten mit herausnehmbarem Zahnersatz) lag die Silberionenkonzentration unterhalb der Nachweisgrenze.

5. Diskussion

5.1 Diskussion der Untersuchung

Legierungen in der Mundhöhle sind mit einer besonderen Belastung konfrontiert, denn sie sind einem sich ändernden pH-Wert, mechanischen Belastungen, wie den Kaukräften, und Abrasion ausgesetzt. Metalle sollen nicht nur in Bezug auf eine mögliche Qualitätsminderung der prothetischen Restauration, sondern auch in Bezug auf mögliche biologische Reaktionen Korrosionsfestigkeit aufweisen (Klötzer, 1988). Zahlreiche Autoren befassten sich mit dem Thema der Ionenabgabe von Metallen in differenten Bereichen des menschlichen Organismus (Jones et al., 2001; Takeda et al., 1989).

Metalle bilden ein elektrisches Potenzial im Elektrolyt. Die Ioneneinflüsse, beziehungsweise die Ionenkonzentrationen im Speichel können allergische bis hin zu pathologischen Prozessen im menschlichen Körper auslösen. So ist die Forschung im Zusammenhang mit der Freisetzung von Substanzen verschiedener Werkstoffe in der Zahnmedizin und in der Orthopädie von Relevanz (Lewis und Sundermann, 1996). Metall und oder metallkeramische Restaurationen auf Nichtedelmetall-Basis sind aufgrund ihrer relativ geringen Kosten und funktionellen Stabilität eine gute Alternative zu den teuren Edelmetall-Legierungen (Siebert, 1985) und heute in der Zahnmedizin allgegenwärtig. Zudem ist die Möglichkeit, Metallgerüste mit Keramik oder Kunststoffen zahnfarben zu verblenden, von ästhetischem Vorteil und erweitert die Indikationsstellung von metallischen Restaurationen (Robert et al., 2006).

Die mechanische Qualität von Legierungen und allen anderen im Text genannten Faktoren begründen den häufigen Einsatz von Nichtedelmetalllegierungen in der Zahnmedizin. Stellt man diese positiven Eigenschaften der Nichtedelmetalllegierungen der biologischen Verträglichkeit gegenüber, ist zu konstatieren, dass es kein Material gibt, welches vollkommen inert ist. Werkstoffe können in Wechselwirkung mit dem lebenden Körper treten, sodass dabei mögliche kanzerogene, toxische, mutagene und Allergien-auslösende Effekte auftreten können. In der Zahnheilkunde dürfen verwendete Materialien keine Nebenwirkungen hervorrufen, die den Behandlungserfolg beeinträchtigen oder andere schwerwiegenden Schädigungen hervorrufen können (Klötzer, 1988). Es liegt in der

Verantwortung eines jeden Behandlers, die Aufrechterhaltung der Gesundheit zu gewährleisten. Es ist also zu prüfen, ob der verwendete Zahnersatz aus NEM-Legierungen und plastische Füllungen aus Amalgam ein Gesundheitsrisiko für den Patienten darstellen. Die in der Mundhöhle stattfindende Korrosion ist komplex und kann schwer in vitro nachgewiesen werden, da sie durch Eiweißstoffe, Zellen, Enzyme u. a. beeinflusst wird. Überdies sind neben O₂ saure Metabolite, die von Plaquebakterien sezerniert werden, in Bezug auf eine Korrosion in der Mundhöhle relevant (Klötzer, 1988). Unter Mitwirkung des Speichels, der als Elektrolytlösung fungiert, ist neben den aufgezählten Aspekten in Bezug auf die Korrosion eines Materials in der Mundhöhle der Einsatz einer Vielzahl von Legierungen nebeneinander nicht zu vergessen: „Untersuchungen mit Befragungen zahntechnischer Labore zeigten, dass bei der Anfertigung von Zahnersatz ein „Metallmix“ von zwei bis vier Legierungen pro Zahnersatz die Regel ist“ (Niedermeyer, 2013).

Eine Simulation der in der Mundhöhle vorherrschenden Bedingungen ist kaum möglich, sodass eine Speichelentnahme und deren extrakorporale Untersuchung, wie in dieser Studie durchgeführt, relativ zustandsgetreu die Situation darstellt. Eine prospektive Studie könnte die Materialien und deren Metallionenkonzentration, welche sich in einer Mundhöhle befinden, differenzierter darstellen. In der vorliegenden Arbeit waren die Patienten mit verschiedenen Materialien versorgt, sodass sich eine Materialüberschneidung nicht vermeiden ließ. Dieser Zustand ist häufig gegeben, d. h., zahnmedizinisch versorgte Patienten haben meist unterschiedliche Materialien in der Mundhöhle. Die vorliegende Untersuchung ist, wie mehrere zuvor durchgeführte Untersuchungen dieser Art, ein unabdingbarer Weg, um die biologische Verträglichkeit von Werkstoffen, hier Dentallegierungen, einschätzen zu können.

Vergleicht man die Metallionenkonzentration für Molybdän im Speichel der Patienten in den Gruppen 1 (Referenzgruppe), 2 (Kronen und Brücken) und 3 (herausnehmbarer Zahnersatz) untereinander, ist festzuhalten, dass ein unwesentlicher Konzentrationsunterschied zwischen der Gruppe 1 und der Gruppe 2 zu erkennen ist. Gruppe 2 weist lediglich eine um 0,01 µg/l höhere Molybdänionenkonzentration als Gruppe 1 auf. Die Molybdänionenkonzentrationen von Gruppe 1 und Gruppe 3 lässt einen Konzentrationsunterschied von nur 0,27 µg/l erkennen. Die Gruppe 3 unterscheidet sich von der Gruppe

2 in ihrer Molybdänionenkonzentration um 0,26 µg/l. Die höchste Molybdänionenkonzentration ist mit 0,29 µg/l in der Gruppe 3 bei Patienten mit herausnehmbarem Zahnersatz zu erkennen. Es ist jedoch keine wesentlich erhöhte Molybdänionenkonzentration in der Gruppe 3 im Vergleich zu Gruppe 1 und 2 festzustellen.

Bei Betrachtung der Kobaltionenkonzentration der Gruppen 1, 2 und 3 kann man erkennen, dass ein um Kobaltionenkonzentrationsunterschied 2 µg/l in Gruppe 1 zu Gruppe 2 zu verzeichnen ist. Die Referenzgruppe hat also eine 2 µg/l erhöhte Kobaltionenkonzentration als die Gruppe 2. Die Kobaltionenkonzentration in der Gruppe 3 ist mit 1 µg/l geringer als die Kobaltionenkonzentration in der Gruppe 1. Auffällig ist, dass sich bei Gruppe 1 als Referenzgruppe, die keinerlei metallischen Zahnersatz inkorporiert hat, eine unwesentlich höhere Kobaltionenkonzentration nachweisen lässt.

Die Titanionenkonzentration ist in der Gruppe 3 mit 33 µg/l als höchstem Wert im Vergleich zu Gruppe 1 mit 28 µg/l und zu Gruppe 2 mit 22 µg/l zu erkennen. Auch hier ist festzuhalten, dass ein geringfügiger Konzentrationsunterschied für das Element Titan zwischen den drei Gruppen zu erkennen ist. Bemerkenswert ist jedoch, dass die Referenzgruppe 1 einen annähernd ähnlichen Wert wie die Gruppe 3 aufweist, mit einem Konzentrationsunterschied von 5 µg/l und die Gruppe 1 mit 6 µg/l eine höhere Titanionenkonzentration aufweist als die Gruppe 2.

Bei Betrachtung der Silberionenkonzentration erkennt man eine Metallionenkonzentration bis 40 µg/l in der Referenzgruppe. Eine Silberionenkonzentration ist lediglich in der Gruppe 1 (Referenzgruppe) zu erkennen. In der Gruppe 2 (Patienten mit Kronen und Brücken) und der Gruppe 3 (Patienten mit herausnehmbarem Zahnersatz) lag die Silberionenkonzentration unterhalb der Nachweisgrenze.

Folglich ist festzuhalten, dass metallischer Zahnersatz offenkundig keine nachweisliche Belastung für den Träger von Zahnersatz darstellt.

5.2 Diskussion der Methodik und der Materialauswahl

In der vorliegenden Untersuchung wurden ausschließlich Probanden zur Speichelentnahme gebeten, die Träger von Zahnersatz aus Nichtedelmetalllegierungen waren. Es

wurde darauf geachtet, dass die Patienten möglichst nur einen Werkstoff in Form von Legierungen in der Mundhöhle aufwiesen. Wie sich gezeigt hat, war dies praktisch nicht möglich, was in der weiteren Diskussion erörtert wird. Das Ziel der vorliegenden Arbeit bestand darin nachzuweisen, ob Dentallegierungen durch Ionenabgabe in den Speichel keine belastende Konzentration für den Organismus darstellen können, sofern die Kriterien eingehalten werden.

5.3 Betrachtung der Ergebnisse

Die Betrachtung der Diagramme für die Molybdänionenkonzentration in der Gruppe 1 (Referenzgruppe) zeigt einen Höchstwert von über 1 µg/l. In der Gruppe 2 (Patienten mit Kronen und Brücken) sind lediglich Höchstwerte im Bereich von 1 µg/l nachzuweisen. Ebenso verhält sich die Molybdänionenkonzentration mit 1 µg/l in der Gruppe 3 (Patienten mit herausnehmbarem Zahnersatz). Somit ist festzustellen, dass Patienten bezüglich der Molybdänionenkonzentration ihres Speichels mit Zahnersatz keinen Unterschied zu Patienten ohne metallische konservierende und prothetische Versorgung zeigten.

Bei der Betrachtung der Diagramme für die Kobaltionenkonzentration kann ein relativ homogener Verlauf der Kobaltionenkonzentration konstatiert werden. Der Höchstwert in der Gruppe 1 (Referenzgruppe) liegt knapp über 100 µg/l. Die Kobaltionenkonzentration bei den Patienten mit Kronen und Brücken hat ihre Höchstwerte bei knapp über 41 µg/l. Der Höchstwert der Kobaltionenkonzentration bei Patienten mit herausnehmbarem Zahnersatz beläuft sich auf knapp über 41 µg/l. Hier ist auffällig, dass der Höchstwert an Kobaltionen in der Gruppe 1 (Referenzgruppe) nachweislich ist. Beide Gruppen mit zahnmedizinischer Versorgung weisen den gleichen niedrigeren Wert für die Kobaltionenkonzentration auf.

Bei Betrachtung der Diagramme für Titanionenkonzentration ist festzustellen, dass alle drei Gruppen (1-3) den gleichen Höchstwert haben. Es gibt auch hier keinen Nachweis dafür, dass sich metallischer Zahnersatz nachteilig auswirkt, zumal sich in der Gruppe 1 (Referenzgruppe) dieselbe Titanionenkonzentration abzeichnet. In den meisten Fällen haben Patienten eine Mischung aus unterschiedlichen Materialien im Mund. Es ist kaum möglich, Patienten ausschließlich mit Titan oder NEM oder Amalgam zu finden.

Die Betrachtung der Diagramme für Silber zeigt, dass der Höchstwert für die Silberionen bei über 500 µg/l liegt. Die Silberionenkonzentration bei Gruppe 2 (Patienten mit Kronen und Brücken) und Gruppe 3 (Patienten mit herausnehmbarem Zahnersatz) ist nicht nachweisbar. In einer Amalgamfüllung ist das unedelste Metall Zinn. Es ist daher das erste Metall, welches einer Oxidation unterworfen ist. Bei der Oxidation entsteht Zinnoxid. Eventuelle freie Spalte zwischen Zahnfüllungen und Zahnhartsubstanz werden durch das Zinnoxid verschlossen. Das Zinnoxid bildet einen Schutzschild über das Amalgam und ist beständig gegen verdünnte Säuren. Im Normalfall findet nach zwei bis drei Wochen keine Oxidation mehr statt. Somit nimmt auch die Freisetzung von metallischem Quecksilber ab (Albert et al, 2001). Das könnte ein Grund dafür sein, dass in den Gruppen zwei, Patienten mit feststitzendem Zahnersatz und drei, Patienten mit herausnehmbarem Zahnersatz, die Silberionenkonzentration unterhalb der Nachweisgrenze ist.

5.4 Diskussion der eigenen Ergebnisse im Vergleich zur Literatur

Werden die ermittelten Ergebnisse betrachtet, so ist zu erkennen, dass für die jeweiligen Elemente und Zahnersatz in der Regel Metallionen im Speichel nachzuweisen sind, jedoch in nicht bemerkenswerten Mengen. Metallionen in der Mundhöhle sind in unserem Alltag unvermeidlich. Essbesteck und Kochgeschirr sind das beste Beispiel dafür. Zwei unterschiedliche Legierungen können sich in der Mundhöhle unterschiedlich aufladen, sodass ein sogenanntes galvanisches Element, d. h. eine Spannung oder Batterie, entstehen kann. Die entstandenen Minus- und Pluspole können z. B. durch das Kauen miteinander verbunden werden, die Folge ist ein elektrischer Stromfluss.

Laut der Deutschen Gesellschaft für Zahn-, Mund- und Kieferheilkunde (Bertram et al., 2015) kann der elektrische Strom für einen Bruchteil einer Sekunde bis zu 100 µA erreichen, welcher allerdings innerhalb einiger Sekunden auf 1 µA (1 Millionstel Ampere) sinkt. Sei der Stromfluss auch klein und absolut ungefährlich, ein unangenehmes Gefühl, wie Kribbeln oder Metallgeschmack, kann dabei jedoch entstehen, das jeder kennt, der Metall in der Mundhöhle hat, wenn er auf Stanniolpapier (Alufolie) beißt und diese mit einem Metall in Berührung kommt. Bei Dentallegierungen ist dieser Effekt nur dann gegeben, wenn der entsprechende Zahnersatz aufgrund von Verarbeitungsfehlern eine unzureichende Korrosionsfestigkeit aufweist. Dentallegierungen besitzen im Gegensatz zu

Modeschmuck oder Münzen eine hohe Korrosionsfestigkeit (Bertram et al., 2015). „Diese beruht bei den Edelmetall-Dentallegierungen auf der Beständigkeit der edlen, d.h. sehr korrosionsfesten Hauptkomponenten, und bei den Nichtedelmetall-Dentallegierungen (Eisen, Kobalt, Nickellegierungen, die deswegen alle Chrom enthalten) auf der Ausbildung (und sofortigen Neubildung nach mechanischer Verletzung) einer Deckschicht (Passivschicht) aus Chromoxid. Bei Titan und Titanlegierungen bildet sich eine solche Passivschicht aus Titanoxid. Die modernen (kupferreichen, Gamma-2-freien) Amalgame mit ihren (im Vergleich zu den älteren, nicht mehr zu verwendenden Typen) wesentlich verbesserten Eigenschaften zeigen im Laufe der Liegezeit eine Zunahme ihrer Korrosionsfestigkeit“ (Bertram et al., 2015).

Mit der Nahrung werden zusätzliche metallische Elemente aufgenommen, die sich bei Patienten mit Dentallegierung als systemtoxischer Effekte niederschlagen könnten. Jedoch selbst unter ungünstigen Bedingungen ist die „Dosis“ metallischer Elemente so gering, dass systemtoxische Effekte nicht bewiesen werden konnten. Vorgelegte Ergebnisse der letzten Jahre sind der Beweis für das Ausbleiben systemtoxischer Effekte. Eingehende Untersuchungen von Mundgeweben, Speichel, Blut und Urin auf Metallionen aus Dentallegierungen und das daraus ermittelte toxikologische „Risiko“ sind somit nicht begründet (Bertram et al., 2015).

Zudem gelten allgemein Nichtedelmetalllegierungen, soweit sie ausreichend Chrom und Molybdängehalte aufweisen, als biokompatibel, zumal es bis jetzt keine Anhaltspunkte dafür gibt, dass von Dentallegierungen Bestandteile in Lösung gehen und durch Aufnahme in den Speichel toxische oder kanzerogene Wirkung haben. Eine Reaktion auf Metalle hängt von der physikalischen und chemischen Form und dem Grad der Exposition ab. Voraussetzung für eine Unverträglichkeit sind, wie bereits mehrfach in der Literatur beschrieben, Korrosionsvorgänge. Werden durch Korrosionsvorgänge Metallbestandteile freigesetzt, können sie als Metall-Protein oder Metall-Zell-Komplexverbindungen biologische Schäden hervorrufen (Eichner und Kappert, 2005).

5.5 Klinische Schlussfolgerung

Es bleibt zu resümieren, dass die unterschiedlichen Ionenkonzentrationen individuell zu

betrachten sind. Tatsache ist jedoch, dass zahnärztliche Werkstoffe eine Wechselwirkung mit dem Mundmilieu aufweisen. Eine weitere Tatsache ist auch, dass inkorporierte Metalle in Kontakt zum Gewebe stehen. Metallionen können durch Faktoren, wie Korrosion und Abrasion, in das Mundmilieu gelangen und sind nachweisbar. Die individuelle Reaktion auf ein Metall hängt von seinen physikalischen und chemischen Eigenschaften und dem Grad der Exposition ab. Es muss zwischen der Einwirkung von Stäuben und Dämpfen und dem Kontakt mit Haut oder Schleimhaut unterschieden werden. Korrosionsvorgänge und die dadurch freigesetzten Metallbestandteile können als Metall-Protein- oder Metall-Zell-Komplexverbindungen biologische Schäden hervorrufen. Korrosionsuntersuchungen sind demgemäß eine unabdingbare Voraussetzung für das Abschätzen der biologischen Verträglichkeit eines Metalls (Eichner und Kappert, 2005).

Eichner und Kappert stellten 2005 fest, dass Allergien vor allem bei vorsensibilisierten Patienten auftreten. Selbst bei auf Nickel sensibilisierten Patienten ist die Toleranz auf Ni-Cr-Legierungen häufig gegeben, was mit dem Spüleffekt des Speichels und der geringeren Empfindlichkeit der Mundschleimhaut konnektiert ist (Kratzenstein und Weber, 1985). Viele Metalle sind für die Zell- und Körperfunktion elementar und die unterschiedlichen Dosen sind abhängig vom Alter, Geschlecht und Funktionszustand des Körpers. Metalle werden als Mineralstoffe (z. B. Na, K, Ca, Mg) oder als Spurenelemente (z. B. Fe, Co, Mn, Zn) aufgenommen und somit dem Körper zugeführt. Der Tagesbedarf eines Menschen an Eisen liegt bei 0,5-5, mg, an Co unter 1 mg, an Mo etwa 0,4 mg. Ob ein Fremdstoff giftig wirkt, hängt von der aufgenommenen Menge ab. „Alle Dinge sind Gift, und nichts ist ohne Gift; allein die dosis machts, daß ein Ding kein Gift sei“ (Paracelsus, 1989).

Die toxische Wirkung eines Metalls hängt von seiner Löslichkeit ab. Die Löslichkeit eines Metalls ist dann gering, wenn Metalle in ein Legierungsgefüge eingebunden sind. Einige Scheideanstalten ließen ihre Legierungen von unabhängigen Wissenschaftlern auf ihre Korrosionsresistenz und Biokompatibilität überprüfen. So wurde das Verhalten von Legierungen unter genormten Bedingungen im künstlichen Speichel untersucht.

Der Gewichtsverlust der Probe dividiert durch die Probenoberfläche ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$) wird als Korrosionsrate bezeichnet. Der erlaubte Höchstwert liegt bei $100 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ in sieben Tagen.

Dargestellte Korrosionsbeständigkeitsprüfungen haben gezeigt, dass die Korrosionsrate in der ersten Zeit nach dem Kontakt einer Legierung mit einem Elektrolyt am höchsten ist, um dann stark abzufallen. Bei Nichtedelmetalllegierungen wurde die Korrosionsresistenz in vitro von der Ausbildung der passiven Oberflächenschicht bestimmt. Erschwerend für das Ergebnis jedoch sind in In-vitro-Untersuchungen solcher Art die Mundverhältnisse (schwankende Speichelzusammensetzung und pH-Wert, Fremdstoffe im Speichel, Kauvorgang und Mundhygiene). Eine mutagene Wirkung auf Zellen, die von Dentallegierungen ausgeht, ist nicht festgestellt worden (Rau und Ströbel, 2005). Vergleicht man die in der vorliegenden Arbeit untersuchten Gruppen untereinander, so kann konstatiert werden, dass keine nennenswerte, bedenkliche Metallionenkonzentration festzustellen ist. Die Ergebnisse Gruppe 1 (Referenzgruppe), Patienten ohne metallischen Zahnersatz, weisen ebenso Metallionenkonzentration in ihrem Speichel auf. Somit ist festzuhalten, dass Detaillierungen keinen negativen Effekt für den Organismus darstellen. Die Ergebnisse dieser Arbeit decken sich mit den Ergebnissen der Literatur über Dentallegierungen. Durch Faktoren, wie Korrosion und Abrasion, können Metalle also in das Mundmilieu gelangen und sind somit nachweisbar, jedoch nicht in Organismus belastenden Höhen.

6. Zusammenfassung

Die Allgegenwärtigkeit von Nichtelegierungen in der Zahnmedizin und der seit Menschengedenken erhobene Versuch der Menschen, verlorene Zähne mit Werkstoffen zu ersetzen, und die Unbeständigkeit der Werkstoffe waren themenstiftend. Werkstoffe kommen in der Mundhöhle im wörtlichen Sinn zum Erliegen; sie korrodieren. Die Beständigkeit von Metallen wird durch das Mischen verschiedener Metalle zu einer Legierung gewährleistet, jedoch bedingen Abnutzung und falsche Verarbeitung die Nichtbeständigkeit aller Werkstoffe. In der Zahnmedizin haben sich Nichtelegierungen vor allem in den letzten Jahren etabliert, um den hohen Goldpreis zu umgehen. Auch das weite Spektrum der Nichtelegierungen mit ihren fast perfekten Eigenschaften begründet ihren Einsatz in der Zahnheilkunde.

In der vorliegenden Studie wurden die nachweisbaren Metallionenkonzentrationen im Speichel von Patienten untersucht, die mit metallischem Zahnersatz (Kronen, Brücken und Prothesen) versorgt waren, zudem wurde eine Referenzgruppe ohne metallische Versorgung untersucht. Um die Metallionenkonzentration in ihrem Speichel nachweisen und untersuchen zu können, wurde den Patienten zunächst Speichel ohne Stimulation entnommen. Insgesamt 173 Speichelproben wurden in Zusammenarbeit mit einer Kollegin auf Metallionen untersucht. Bei dem Zahnersatz handelte es sich ausschließlich um Nichtelegierungen. Der zu untersuchende Speichel wurde in Kunststoffröhrchen aufgefangen und bei -20 °C im Gefrierschrank aufbewahrt. Nach Erwärmung der Speichelproben auf Raumtemperatur wurden die Proben mithilfe einer Rotlichtlampe 24 Stunden getrocknet, anschließend in Königswasser gelöst, mit Ampuwa auf Ausgangsvolumen aufgefüllt und gefiltert. Es folgte eine Analyse auf Metallionen mit dem Atomabsorptionsspektrometer.

In Bezug auf die Molybdänwerte in Gruppe 1 (Referenzgruppe), Gruppe 2 (Patienten mit Kronen und Brücken) und in Gruppe 3 (Patienten mit herausnehmbarem Zahnersatz) lagen die Höchstwerte bei 1 µg/l, für Kobalt lagen die Höchstwerte in der Gruppe 1 bei 100 µg/l, in der Gruppe 2 bei 41 µg/l. Die Speichelprobenmessungen bei Gruppe 3 lagen für Molybdän ebenfalls bei 41 µg/l. Für die Silberionenkonzentration in der Gruppe 1 war ein Wert von über 500 µg/l zu verzeichnen. Die Silberionenkonzentration für Kronen- und

Brückenpatienten sowie für Patienten mit herausnehmbarem Zahnersatz waren nicht nachweisbar. Die Metallionenkonzentration für Titan lag in allen drei Gruppen bei über 100 µg/l. Zusammenfassend ist festzuhalten, dass die Molybdänionenkonzentration in der Gruppe 1 (Referenzgruppe), den gleichen Wert zeigte, wie in den Patientengruppen mit metallischer Versorgung (Gruppen 2 und 3). Die Kobaltionenkonzentration war in der Referenzgruppe sogar höher als in den Patientengruppen mit metallischen Versorgungen (Gruppe 2 und 3). Die Titanionenkonzentration in der Referenzgruppe war die gleiche, wie in den Gruppen, die metallischen Zahnersatz aufwiesen (Gruppen 2 und 3).

Die Ergebnisse belegen, dass, wie in dieser Untersuchung festgestellt und vielfach in der Literatur beschrieben, keine Bedenken bezüglich einer Metallionenbelastung im Speichel von Patienten, die Träger von metallischen Werkstoffen sind, formuliert werden können. Es zeigte sich eindeutig, dass in jeder Gruppe Metallionen nachweisbar sind. Jedoch sind diese ebenso bei Patienten ohne metallische Versorgung nachweisbar. Es ist nicht möglich, eine Aussage für ein Metall alleine zu formulieren, da sich zumeist verschiedene Metalle in den Mundhöhlen der Patienten befinden. Zudem kommt für eine derartige Untersuchung erschwerend hinzu, dass die Speichelzusammensetzung immer individuell schwankend ist. Metalle sind nicht stetig und gehen durch verschiedene Faktoren als Ionen in den Speichel über. Durch Faktoren wie Korrosion und Abrasion können Metalle in das Mundmilieu gelangen und sind somit nachweisbar, jedoch nicht in den Organismus belastenden Höhen.

7. Abbildungsverzeichnis

- Abbildung 1: Unterkieferbrücke, bestehend aus vier natürlichen menschlichen Zähnen und zwei aus Elfenbein geschnitzten Zähnen, die mit Golddraht fixiert wurde, archäologisches Museum der amerikanischen Universität in Beirut (Ring, 1997)..... 7
- Abbildung 2: Einspannige Brücke bestehend aus Nichtedelmetalllegierung, rechts und links Pfeilerzahn und in der Mitte Brückenanker. Das mittige Brückenzwischenglied ersetzt den fehlenden Zahn (Dentallabor Bratsch, 2015). 10
- Abbildung 3: Das Funktionsprinzip einer einspannigen Brücke mit zwei Brückenzwischengliedern zur Überbrückung der in der Zahnreihe befindlichen Lücken. Rechts und links befinden sich innerhalb der Zahnreihe Pfeilerzähne (Seidl, 2014). 10
- Abbildung 4: Zeigt eine Teleskopprothese für den Unterkiefer. Zu sehen sind lediglich die Sekundärkronen, bestehend aus einer Edelmetalllegierung mit keramischer Vollverblendung. Diese Prothese ersetzt fehlende Zähne im Unterkiefer. Abgestützt wird sie an Pfeilerzähnen, die mit Primärkronen überkront sind. Die Sekundärkronen werden teleskopartig auf die Primärkronen aufgesetzt, sodass fehlende Zähne ersetzt werden (Schulz, 2006). 11
- Abbildung 5: Modelgussprothese bestehend aus Nichtedelmetalllegierung mit Klammern an den Restzähnen verankert und an diesen abgestützt (Jochum, 2015). 12
- Abbildung 6: Die Teleskopprothese ist eine partielle Prothese, welche den teleskopförmig präparierten Stumpf als sogenannte Primärkronen überdeckt. In der Prothese befinden sich die Sekundärkronen, welche dann auf die Primärkronen aufgesetzt werden (Steuber et al., 2011)..... 13
- Abbildung 7: Mehrflächige Amalgamfüllungen, an einem Molaren und Prämolaren, hochglanzpoliert (Wullers, 2012). 16
- Abbildung 8: Mehrflächige Amalgamfüllungen mit korrodierten Füllungsändern. Amalgame unterliegen mit der Zeit einer Formveränderung, die durch wiederholte Kaukräfte bedingt ist (Schellenbaum, 2015). 17
- Abbildung 9: Darstellung eines galvanischen Elements: Zwei metallische Füllungen im Mund und entsprechendes physikalisches Modell (G=Goldlegierung, A=Amalgam, Strom=[μ A]) (Marxkors und Meiners, 1993)..... 20

- Abbildung 10: Im oberen Teil der Abbildung sind die für die AAS-Analyse verwendeten Schnappdeckelgläser zu sehen, im unteren Teil die mit Patientenummer und Versorgungsart versehenen Speichelbehälter, gefüllt mit Speichelproben. 32
- Abbildung 11: Atomabsorptionsspektrometer zur quantitativen Analyse von Elementen (Metalle, Halbmetalle) in wässrigen Lösungen. 33
- Abbildung 12: Schematische Veranschaulichung des Aufbaus eines Atomabsorptionsspektrometers (AAS) und des Messprinzips. A veranschaulicht ein Einstrahlspektrometer, wobei die Hohlkathodenlampe (HKL) verwendet wird. Die Hohlkathodenlampe dient als Strahlungsquelle. 34
- Abbildung 13: Kalibrierkurven der vier untersuchten Elemente als normierte Messwerte im Spektrometer, aufgetragen gegen die Konzentrationen eines Standardwassers. Bis auf Silber zeigen alle Messpunkte bei 5 µg/l einen sehr kleinen Fehler, der einen sicheren Nachweis der Elemente bis hinunter unter 1 µg/l erwarten lässt. Während Kobalt einen linearen Verlauf über alle 4 Messpunkte zeigt, ist bei Titan und Molybdän bereits Nichtlinearität durch deutliche Sättigung des Detektors bei 100 µg/l zu erkennen. Dieser Sättigungseffekt war bei Silber so stark, dass Silberionenkonzentrationen über 50 µg/l mit den gewählten Einstellungen nicht sinnvoll zu messen. 36
- Abbildung 14: Molybdänionenkonzentration der Gruppe 1 (Referenzgruppe). Dargestellt sind jeweils die Messergebnisse der Einzelproben als Mittelwert und Standardabweichung aus je 3 Wiederholungsmessungen (blaue Säulendiagramme, links), sowie die sich daraus ergebene Verteilung (roter Boxplot, rechts). Da die Standardabweichung als symmetrischer Fehlerbalken auf den Säulendiagrammen eingezeichnet ist, kann es sein, dass die Fehlerbalken auch negative Werte umfassen. Die Werte für Molybdänionenkonzentration liegen zwischen 0,02 µg/l und 1 µg/l. Es ist ein Ausreißer mit einem Wert von über 1 µg/l zu erkennen. In dem Boxplot, der die Verteilung der Ergebnisse darstellt, liegt das obere Quartil bei 0,02 µg/l, d.h. 75% der Proben liegen unterhalb von dieser Konzentration. 40
- Abbildung 15: Molybdänionenkonzentration der Gruppe 2 (Patienten mit Kronen und Brücken). Dargestellt sind jeweils die Messergebnisse der Einzelproben als Mittelwert und Standardabweichung aus je 3 Wiederholungsmessungen (blaue Säulendiagramme, links), sowie die sich daraus ergebene Verteilung (roter Boxplot, rechts). Da die Standardabweichung als symmetrischer Fehlerbalken auf den Säulendiagrammen eingezeichnet ist, kann es sein, dass die Fehlerbalken auch negative Werte umfassen. Die

Konzentration des Elements Molybdän liegt hier zwischen 0,02 µg/l und 1 µg/l. In dem Boxplot, der die Verteilung der Ergebnisse darstellt, liegt das obere Quartil bei 0,03 µg/l, d.h. 75% der Proben liegen unterhalb von dieser Konzentration. Fünf Ausreißer liegen über 1 µg/l. 40

Abbildung 16: Molybdänkonzentration der Gruppe 3 (Patienten mit herausnehmbarem Zahnersatz). Dargestellt sind jeweils die Messergebnisse der Einzelproben als Mittelwert und Standardabweichung aus je 3 Wiederholungsmessungen (blaue Säulendiagramme, links), sowie die sich daraus ergebene Verteilung (roter Boxplot, rechts). Da die Standardabweichung als symmetrischer Fehlerbalken auf den Säulendiagrammen eingezeichnet ist, kann es sein, dass die Fehlerbalken auch negative Werte umfassen. Die Konzentrationen für Molybdän liegen zwischen 0,03 µg/l und 1,0 µg/l. In dem Boxplot, der die Verteilung der Ergebnisse darstellt, liegt das obere Quartil bei 0,29 µg/l, d.h. 70% der Proben liegen unterhalb von dieser Konzentration. Ein Ausreißer liegt über 1 µg/l. 41

Abbildung 17: Kobaltionenkonzentration der Gruppe 1 (Referenzgruppe). Dargestellt sind jeweils die Messergebnisse der Einzelproben als Mittelwert und Standardabweichung aus je 3 Wiederholungsmessungen (blaue Säulendiagramme, links), sowie die sich daraus ergebene Verteilung (roter Boxplot, rechts). Da die Standardabweichung als symmetrischer Fehlerbalken auf den Säulendiagrammen eingezeichnet ist, kann es sein, dass die Fehlerbalken auch negative Werte umfassen. Die Konzentration des Elements Kobalt liegt hier zwischen 4 µg/l bis 100 µg/l. Ein Ausreißer liegt weit über 100 µg/l. Die Medianlinie der Box liegt bei circa 15 µg/l. In dem Boxplot, der die Verteilung der Ergebnisse darstellt, liegt das obere Quartil bei 20 µg/l und das untere Quartil bei 12 µg/l, d.h. 50% der Proben liegen unterhalb von dieser Konzentration. 42

Abbildung 18: Kobaltionenkonzentration für die Gruppe 2 (Patienten mit Kronen und Brücken). Dargestellt sind jeweils die Messergebnisse der Einzelproben als Mittelwert und Standardabweichung aus je 3 Wiederholungsmessungen (blaue Säulendiagramme, links), sowie die sich daraus ergebene Verteilung (roter Boxplot, rechts). Da die Standardabweichung als symmetrischer Fehlerbalken auf den Säulendiagrammen eingezeichnet ist, kann es sein, dass die Fehlerbalken auch negative Werte umfassen. Die Konzentration des Elements Kobalt liegt hier zwischen 0 µg/l 41 µg/l. In dem Box-plot, der die Verteilung der Ergebnisse darstellt, liegt das obere Quartil bei 18 µg/l, d.h. 75% der Proben liegen unterhalb von dieser Konzentration. Die Medianlinie der Box liegt bei 5 µg/l. 42

Abbildung 19: Kobaltionenkonzentration für Gruppe 3 (Patienten mit herausnehmbarem Zahnersatz). Dargestellt sind jeweils die Messergebnisse der Einzelproben als Mittelwert und Standardabweichung aus je 3 Wiederholungsmessungen (blaue Säulendiagramme, links), sowie die sich daraus ergebene Verteilung (roter Boxplot, rechts). Da die Standardabweichung als symmetrischer Fehlerbalken auf den Säulendiagrammen eingezeichnet ist, kann es sein, dass die Fehlerbalken auch negative Werte umfassen. Die Werte für Kobaltionen-konzentration liegen zwischen 0 $\mu\text{g/l}$ und circa 41 $\mu\text{g/l}$. Die Medianlinie des Boxplots liegt bei 8 $\mu\text{g/l}$. In dem Boxplot, der die Verteilung der Ergebnisse darstellt, liegt das obere Quartil bei 19 $\mu\text{g/l}$, d.h. 80% der Proben liegen unterhalb von dieser Konzentration. 43

Abbildung 20: Titanionenkonzentration der Gruppe 1 (Referenzgruppe). Dargestellt sind jeweils die Messergebnisse der Einzelproben als Mittelwert und Standardabweichung aus je 3 Wiederholungsmessungen (blaue Säulendiagramme, links), sowie die sich daraus ergebene Verteilung (roter Boxplot, rechts). Da die Standardabweichung als symmetrischer Fehlerbalken auf den Säulendiagrammen eingezeichnet ist, kann es sein, dass die Fehlerbalken auch negative Werte umfassen. Die Werte für Titanionenkonzentration liegen zwischen 2 $\mu\text{g/l}$ und 100 $\mu\text{g/l}$. Vier Ausreißer liegen über 100 $\mu\text{g/l}$. In dem Boxplot, der die Verteilung der Ergebnisse darstellt, liegt das obere Quartil bei 28 $\mu\text{g/l}$, d.h. 72% der Proben liegen unterhalb von dieser Konzentration. Die Medianlinie liegt bei 7 $\mu\text{g/l}$ 44

Abbildung 21: Titanionenkonzentration der Gruppe 2 (Patienten mit Kronen und Brücken). Dargestellt sind jeweils die Messergebnisse der Einzelproben als Mittelwert und Standardabweichung aus je 3 Wiederholungsmessungen (blaue Säulendiagramme, links), sowie die sich daraus ergebene Verteilung (roter Boxplot, rechts). Da die Standardabweichung als symmetrischer Fehlerbalken auf den Säulendiagrammen eingezeichnet ist, kann es sein, dass die Fehlerbalken auch negative Werte umfassen. Die Werte für Titanionenkonzentration liegen zwischen 1 $\mu\text{g/l}$ und 100 $\mu\text{g/l}$. In dem Boxplot, der die Verteilung der Ergebnisse darstellt, liegt das obere Quartil bei 22 $\mu\text{g/l}$ und das untere bei 4 $\mu\text{g/l}$, d.h. 80% der Proben liegen unterhalb von dieser Konzentration. Die Medianlinie zeichnet sich bei 7 $\mu\text{g/l}$ ab. 44

- Abbildung 22: Titanionenkonzentration für Gruppe 3 (Patienten mit herausnehmbarem Zahnersatz). Dargestellt sind jeweils die Messergebnisse der Einzelproben als Mittelwert und Standardabweichung aus je 3 Wiederholungsmessungen (blaue Säulendiagramme, links), sowie die sich daraus ergebene Verteilung (roter Boxplot, rechts). Da die Standardabweichung als symmetrischer Fehlerbalken auf den Säulendiagrammen eingezeichnet ist, kann es sein, dass die Fehlerbalken auch negative Werte umfassen. Die Werte für Titanionen-konzentration liegen zwischen 1 µg/l und 100 µg/l. In dem Boxplot, der die Verteilung der Ergebnisse darstellt, liegt das obere Quartil bei 19 µg/l und das untere bei 1 µg/l, d.h. 80% der Proben liegen unterhalb von dieser Konzentration. Die Medianlinie liegt bei 5 µg/l. 45
- Abbildung 23: Silberionenkonzentration der Gruppe 1 (Referenzgruppe). Dargestellt sind jeweils die Messergebnisse der Einzelproben als Mittelwert und Standardabweichung aus je 3 Wiederholungsmessungen (blaue Säulendiagramme, links), sowie die sich daraus ergebene Verteilung (roter Boxplot, rechts). Da die Standardabweichung als symmetrischer Fehlerbalken auf den Säulendiagrammen eingezeichnet ist, kann es sein, dass die Fehlerbalken auch negative Werte umfassen. Die Werte für Silberionenkonzentration liegen zwischen 25 µg/l und über 500 µg/l. Es ist ein Ausreißer mit einem Wert von über 500 µg/l ist zu erkennen. In dem Boxplot, der die Verteilung der Ergebnisse darstellt, liegt das obere Quartil bei 40 µg/l, d.h. 60% der Proben liegen unterhalb von dieser Konzentration. 46
- Abbildung 24: Molybdänionenkonzentration der Gruppe 1 (Referenzgruppe). Die Referenzgruppe 1 hatte eine Molybdänionenkonzentration von 0,02 µg/l. Bei Gruppe 2 (Patienten mit Kronen und Brücken) lag die Konzentration bei 0,03 µg/l. In der Gruppe 3 (Patienten mit herausnehmbarem Zahnersatz) zeichnete sich ein Wert von 0,29 µg/l ab. 47
- Abbildung 25: Kobaltionenkonzentration der Gruppe 1 (Referenzgruppe). In der Gruppe 1 ist die Medianlinie der Box bei circa 15 µg/l. Das obere Quartil lässt einen Wert von 20 µg/l und das untere Quartil von 12 µg/l erkennen. Das obere Quartil des Boxplots der Gruppe 2 (Patienten mit Kronen und Brücken) hat einen Wert von 18 µg/l, das untere von 2 µg/l. Die Medianlinie der Box liegt bei 5 µg/l. Die Medianlinie des Boxplots der Gruppe 3 (Patienten mit herausnehmbarem Zahnersatz) liegt bei 8 µg/l und deren oberes Quartil liegt bei 19 µg/l. 48
- Abbildung 26: Die Titanionenkonzentration Gruppe 1 (Referenzgruppe) betrug 28 µg/l. Bei Gruppe 2 (Patienten mit Kronen und Brücken) war die Konzentration bei

22 µg/l. In der Gruppe 3 (Patienten mit herausnehmbarem Zahnersatz) zeichnete sich ein Wert von 33 µg/l ab. Ein statisch signifikanter Unterschied aller drei Gruppen untereinander ist zu erkennen. 49

Abbildung 27: Silberionenkonzentration Gruppe 1 (Referenzgruppe) und Gruppe 2. (Patienten mit Kronen und Brücken). Die Silberionenkonzentration liegt für Gruppe 1 bei 40 µg/l. Die Werte für die Gruppen 2 und 3 waren unterhalb der Nachweisgrenze. 50

8. Literaturverzeichnis

Albert P, Dermann K, Rentsch H, Dt. Ärzte Verlag, Marxkors R, Meiners H, Schunk A, 2001: elektrochemie. <http://www2.chemie.uni-erlangen.de/education/medchem/amalgam/elektrochemie.html> (Zugriffsdatum: 21.03.2016)

Aldinger F, Schuler P, Pitt-Ford TR. Reaktionsmechanismen beim Erhärten von Silber-Zinn-Amalgam. Zahnärztl Mitt 1970; 67: 625-632

Autian J. Toxicological Evaluation of Biomaterials. Primary Acute Toxicity Screening Program. Artificial Organs 1977; 1: 53-60

Berry S, Gauglitz G, Heimberger J, Reichert M. 2015: Einführung in die Atomabsorptionsspektroskopie (AAS). <http://www.chemgapedia.de/vsengine/vlu/vsc/de/ch/16/anac/aasvirtmess.vlu.html> (Zugriffsdatum: 27.02.2015)

Bertram H, Brehler R, Figgner L, Meiners H. 2015: Metalle im Mund. Deutsche Gesellschaft für Zahn-, Mund- und Kieferheilkunde DGZMK. http://www.dgzmk.de/uploads/tx_szdgzmkdocuments/Metalle_im_Mund.pdf, (Zugriffsdatum 14.03.2015)

Biffar R, Ehrenfeld M, Gernet W, Schwenzer N, Hrsg. Zahnärztliche Prothetik, Zahn-Mund-Kiefer-Heilkunde. Stuttgart: Thieme Verlag, 2011: 258

Böttger H. Zur Frage der Friktion teleskopierender Anker. Zahnärztl. Prax 29. In: Pospiech P, Hrsg. Die prophylaktisch orientierte Versorgung mit Teilprothesen. Stuttgart: Thieme, 2001: 347-348

Bundy KJ, Butler MF, Hochmann RF. An investigation of the bacteriostatic properties of pure metals part J Biomed Mat Res 1984; 14 A: 653-663

Dolus B, Lehr M, 2008: Speichel im Blickpunkt von Wissenschaft und Praxis. <http://www.TagderZahngesundheit.de> Pressemitteilung (Zugriffsdatum: 27.04.2015)

Eichner K, Kappert HF. In: Eichner K, Kappert HF, Hrsg. Zahnärztliche Werkstoffe und ihre Verarbeitung - Grundlage und Verarbeitung Bd. 1. Stuttgart – New York: Thieme Verlag, 2005: 144-145

- Fischer J, Dörfler B, Mericske R. Die Gold-Titan Legierung Esteticor Vision. Berlin: Quintessenz, 1998: 34
- Hellwig E, Klimek J, Attin T. In: Hellwig E, Klimek J, Attin T, Hrsg. Einführung in die Zahnerhaltung. München: Elsevier, Urban und Fischer Verlag, 2007: 21-24, 227
- Hohmann A, Hielscher W. In: Hohmann A, Hielscher, Hrsg. Zahntechnik in Frage und Antwort. München: neuer Merkur, 1995: 182-183
- Holdt R. Eigenschaften von Legierungskomponenten. DZZ W Spezial 1999; 1: 22-24
- Jochum C, 2015: Teilprothese – Modellguss. <http://www.zahnarzt-dr-jochum.de/images/max-modellguss.jpg> (Zugriffsdatum: 07.08.2015)
- Jones LC, Frondoza C, Hungerford DS. Effect of PMMA particles and movement on an implantat interface in a canine model. J Bone Joint Surg Br 2001; 83: 448-458
- Kawahara H, Yamagami A, Nakamura M. Biological testing of dental materials by means of tissue culture. Int Dent J 1968; 18, 443
- Kappert HF. Metalllegierungen in der Zahnheilkunde. Zahnärztl Mitt 1992; 7: 46-54, 136-137
- Kerschbaum T, Leempoel P. Kronen und Brücken. In: Voß R, Meiners H, Hrsg. Fortschritte der zahnärztlichen Prothetik und Werkstoffkunde. München: Hanser, 1998: 109-136
- Kiese-Himmel, C. Boxplot, Box-Whisker-Plot. In: Wirtz MA Hrsg., Lexikon der Psychologie. Bern: Hans Huber, 2014: 320
- Klötzer W. T. Metalle und Legierungen-Korrosion, Toxikologie, sensibilisierende Wirkung. ZWR 1988; 2: 300-307, 383-402
- Korraah A, Odenthal M, Kopp M. Oral Electricity. Oral Surg. Oral Med Oral Pathol Oral Radiol 2012; 113: 644-654
- Kratzenstein B, Weber H. In-vivo-Korrosionsuntersuchung an kieferorthopädischen Apparaturen. Dtsch Zahnärztl Z 1985; 40: 1146-1150
- Lewis CG, Sundermann FW. Metal carcinogenesis in total joint arthroplasty. Animal models. Clin Orthop Relat Res 1996; 329: S264-268 (supplement)

- Ludwig K. Lexikon der zahnmedizinischen Werkstoffkunde. In: Ludwig K, Hrsg. Lexikon der zahnmedizinischen Werkstoffkunde. Berlin: Quintessenz, 2005: 23
- Marxkors R, Meiners H. Taschenbuch der zahnärztlichen Werkstoffkunde. München – Wien: Hanser, 1993: 1-278
- Niedermeyer W. Biologie und Zahnersatz. Rhein. Zahnärztebl. 2013; 11: 602-604
- O.V., o.J. <http://www.dentallabor-bratsch.de/pages/leistungsspektrum/krone-brueckestiftaufbau.php> (Zugriffsdatum: 07.08.2015)
- Paracelsus. T. Werke. Darmstadt: Quintessenzverlag, 1989: 510
- Rau G, Ströbel R. Grundwissen für Zahntechniker. In: Rau G, Ströbel R, Hrsg. Die Metalle. 19. Aufl. München: Hanse Merkur, 2005: 1: 143-145
- Riethe P. Amalgamgutachten. In: Institut der deutschen Zahnärzte, Hrsg. Amalgam Pro & Contra. Deutscher Ärzte Verlag 1992; 1-366
- Ring ME. Geschichte der Zahnmedizin. Köln: Könneman Verlagsgesellschaft, 1997: 14, 28-29
- Robert G, Craig G, Powers J, Wataha JC. Zahnärztliche Werkstoffkunde. München: Elsevier Urban und Fischer, 2006: 4,94-95, 102
- Robert Koch Institut. Kommission 2 „Methode und Qualitätssicherung in der Umweltmedizin“ Amalgam: Stellungnahme aus umweltmedizinischer Sicht Mitteilung der Kommission „Methoden und Qualitätssicherung in der Umweltmedizin“. Bundesgesundheitsblatt - Gesundheitsforsch - Gesundheitsschutz 2007; 50: 1304–1307
- Saxer UP, 1980: Kommt die chemische Zahnbürste? Swiss Dent 1. www.zahnmedizin-zuerich.ch/Forschung/Publikation/PublikationProfDr-meddentUlrichPSaxer.aspx (Zugriffsdatum: 01.04.2016)
- Schellenbaum R, 2015: Amalgamfüllungen sind absolut unzeitgemäß. <http://www.zahnpass.ch/dienstleistung/amalgamfuellungen/> (Zugriffsdatum: 07.07.2015)
- Schiele R, Erler M, Reich E. Speichelanalysen eignen sich nicht zur Bewertung der Quecksilberbelastung. Deutsches Ärztebl 1996; 22: A-1448- A-1449

- Schulz C. 2006: Konservierende Zahnmedizin, Parodontologie, Prothetik. <http://www.zahnarzt-doc-schulz.de/konservierende-zahnmedizin-parodontologie-prothetik.html> (Zugriffdatum: 07.08.2015)
- Seidl F. 2014: Was ist eine Zahnbrücke. http://www.zahn-zahnarzt-berlin.de/upload/Zahnbruecke_fuer_4_Zaehne.jpg (Zugriffdatum: 07.08.2015)
- Siebert GK. Zu den Basis-Legierungen(NEM) Dentitan – klinische Erfahrungen und technische Möglichkeiten. Zahnärztl Welt 1985; 12: 940-942
- Simonis A, Freesmeyer WB, Benzing U, Setz J. Plaqueanlagerung an galvano-keramischen Kronen. Dtsch Zahnärztl Z 1989; 44: 793-795
- Steuber, Stutzmann und Partner, 2011: Teleskopkrone/Teleskopprothese. <http://www.zahnarzt-kehl.de/teleskopkrone-teleskopprothese> (Zugriffdatum: 07.08.2015)
- Strietzel R. Die Werkstoffkunde der Metall-Keramik-Systeme. München: Neuer Merkur, 2005: 27, 32, 47
- Strub JR, Türp JC, Witowski S, Hürzeler MB, Kern M. Curriculum Prothetik Bd. 2-3. In: Strub JR, Türp JC, Witowski S, Hürzeler MB, Kern M, Hrsg. Artikulatoren Ästhetik Werkstoffkunde Festsitzende Prothetik. Berlin: Quintessenz, 2003: 23, 676, 977, 1238-1241
- Strübig W. Geschichte der Zahnheilkunde. In: Strübig W, Hrsg. Eine Einführung für Studenten und Zahnärzte. Köln: Deutscher Ärzte Verlag, 1989: 96-114
- Takeda S, Kakiuchi H, Doi H, Shika Z. Cytotoxicity of pure metals. J Japanese Soc Dent Mat Dev 1989; 8: 648-652
- Toutian P. Metallionenkonzentrationen im Speichel bei Versorgungen mit Titanimplantaten. Inaugural-Dissertation, Medizinische Fakultät, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, 2017
- TÜV Rheinland AG, 2015: Biokompatibilität von Medizinprodukten. http://www.tuv.com/de/deutschland/gk/produktpruefung/medizinprodukte/biokompatibilitaet_von_medizinprodukten/biokompatibilitaet-medizinprodukte.html (Zugriffdatum: 17.08.2015)
- Voß R, Meiners H. Fortschritte der zahnärztlichen Prothetik und Werkstoffkunde Bd. 4. München: Hanser, 1989: 109–136

Wachter H, Hausen A. Chemie für Mediziner. 6.Aufl. Berlin: de Gruyter, 1989: 34-35

Wataha JC, Lockwood P. Effect of toothbrushing on the toxicity of casting alloys. J Prosthet Dent 2002; 87:94-98

Weber H. Zum Korrosionsverhalten dentaler Legierungen. Dtsch Zahnärztl Z 1985; 40: 254-260

Wirz J, Steinemann S. Korrosionsvorgänge in der Mundhöhle. Philip J 1987; 2: 81-85

Wullers A, 2012: Amalgam-Füllungen. <http://www.za-wullers.de/behandlungsspektrum/fuellungstherapie/amalgamfuellungen/> (Zugriffsdatum: 07.08.2015)

9. Danksagung

Mein besonderer Dank gilt meinem Prof. Dr. rer. nat. Christoph Bourauel für die freundliche Überlassung dieses Dissertationsthemas. Ich danke Herrn Professor Bourauel für die konstruktive Unterstützung und Organisation, die es mir ermöglichte, den experimentellen Teil während meiner beruflichen Tätigkeit durchzuführen. Zudem danke ich für seine unermüdliche Geduld und sein Verständnis bei zeitlichen Verzögerungen, für das Engagement, das mir ein gutes Vorankommen zur Fertigstellung meiner Dissertation möglich machte. Frau Dr. Susanne Reimann, Herrn Dr. Ludger Keilig und Frau Anna Weber danke ich für ihre immerwährende Unterstützung im Verlauf dieser Dissertation. Ich danke Frau Bayer und Frau Schiermeyer für ihre äußerst freundliche Einführung und Unterstützung während der Laborarbeiten. Ein besonderer Dank gilt auch meinem Mentor Herrn Dr. med. dent. Thomas Weiß, der mich mit seiner einzigartigen Art zur Dissertation ermutigte. Ich danke meinem Mentor und unserem gesamten Team Frau Czerwinski, Herrn Bong, Frau Kavak, Frau Smeets, Frau Dieterling, Frau Glaser, Frau Peters, Frau Kopf, Frau Ruppel, Frau Kilic, Frau Erfling und Frau Schierp für ihre wunderbare Unterstützung. Ein inniger Dank gilt meiner Familie Yasemin Demir, Ayse Demir und Michael Gaydoff für ihre allseitige und geduldige Unterstützung, sowohl während des Studiums als auch während dieser Dissertation. Tiefe Dankbarkeit möchte ich meinen Freunden Arno Lenz, Esra Topal, Ralf Löwer und Ayse Yücebas für all ihre Unterstützung aussprechen. Von Herzen danke ich meiner Kollegin Frau Parastu Toutian. Einen letzten und allumfassenden Dank spreche ich meinem geliebten Vater aus, der mich über seinen Tod hinaus unterstützt, gefördert und meinen Lebensweg entscheidend mitgeprägt hat.