

Koroze a uvolňování iontů z kovových dentálních náhrad

Řeháček A.¹, Janega M.¹, Dostálová T.², Vavříčková L.³

¹Stomatologická klinika I. LF UK a VFN, Praha,
přednosta prof. MUDr. J. Mazánek, DrSc.

²Dětská stomatologická klinika 2. LF UK a FN Motol, Praha,
přednostka prof. MUDr. T. Dostálová, DrSc., MBA

³Stomatologická klinika LF UK a FN, Hradec Králové,
přednostka doc. MUDr. V. Hubková, CSc.

Souhrn

Problematika kovových dentálních materiálů v ústní dutině je i přes nejmodernější technologie nahrazující kovy stále aktuální. Poznatky o možných alergenních, mutagenních, toxických či kancerogenních účincích jednotlivých prvků nám usnadňují práci s pacientem a zjednodušují dosažení celkového kladného výsledku protetické či ortodontické léčby. V souborném referátu se snažíme postihnout alespoň některá fakta týkající se negativních vlastností těchto materiálů a možných vyšetřovacích metod, díky nimž můžeme komplikacím s nežádoucími účinky kovů předejít.

Klíčová slova: kovy – alergie – slitiny – koroze

Řeháček A., Janega M., Dostálová T., Vavříčková L.: Corrosion and Ion Release from Metal Prosthetic Appliances

Summary: The topic of dental casting alloys in the oral cavity is despite the most modern non-metal technologies still relevant. The knowledge of possible allergenic, mutagenic and cancerogenic impacts of these elements helps us working with patients and makes easier reaching of positive result of the prosthetic or orthodontic treatment. We try to mention at least some of the facts of negative attributes of these materials and possible methods of examination we use to prevent the complications.

Key words: metals – allergies – alloys – corrosion

Prakt. zub. Léč., roč. 55, 2007, č. 5, s. 83–86.

I přes současný velký rozvoj nekovových stomatologických materiálů mají dentální slitiny své nezastupitelné místo v protetické stomatologii. Jejich široké užití v konvenční a implantologické protetice, stejně jako v ortodoncii, je zřejmé. Používají se ke zhotovování jak definitivních, tak i dočasných zubních náhrad či fixních a snímatelných ortodontických aparátů atd.

Problematika kovových materiálů v ústní dutině je stále velmi diskutována. Výzkumy ukazují, že kovy, přes veškeré pozitivní vlastnosti, mohou snadno reagovat s prostředím ústní dutiny a působit hlavně cytotoxicky, alergenně, ve velmi malé míře mohou mít i mutagenní nebo až kancerogenní účinky. K těmto všem účinkům přispívá v největší míře koroze a uvolňování kovových

iontů. Oba procesy spolu úzce souvisejí a jejich míra je dána dle studií in vitro a in vivo vlastnostmi použitých kovů a kovových slitin.

Pokroky ve výzkumu biokompatibilních materiálů za uplynulých dvacet let a rychlý nárůst ceny zlata v osmdesátých letech minulého století vedly k nutnosti rozdělení slitin používaných v zubním lékařství na slitiny založené na Au, Pt, Ag, Ni, Co a Ti [1, 2]. Vysoce ušlechtilé (high-noble) slitiny (Au, Pt a Pl) jsou stabilní ve své elementární formě, kdežto slitiny na bázi obecných kovů (base alloys) jako jsou slitiny Ti, Co-Cr, jsou stabilní v prostředí ústní dutiny díky efektu pasivace vrstvičkou oxidů na svém povrchu, která funguje jako přirozená ochrana před korozi [3]. Dosud však nebyla pozorována žádná větší

zásadní korelace mezi ušlechtilostí kovů a jejich korozivitou.

Koroze a uvolňování iontů jsou složité elektrochemické děje, jež jsou ovlivňovány mnoha faktory. V ústní dutině jsou podmínky takové, že žádná ze známých dentálních slitin si nemůže zachovat absolutní rezistenci proti všem formám koroze [36]. Pacienti s kovovými zubními náhradami mají značně vyšší obsah nejen Hg, ale také Sn, Ag, Cu a Au ve slinách než pacienti bez nich [37]. Důležitým faktorem koroze je povrch zubní náhrady a její elektrochemické vlastnosti, struktura slitiny (homogenní x heterogenní), pH v ústech a přítomnost proteinů [10]. Dále mohou intraorální korozi ovlivňovat enzymy, jež jsou produkovány ústními mikroorganismy nebo jsou obsaženy v jídle, organické kyseliny a nakonec jsou to zcela individuální faktory, jež jsou u každého pacienta rozdílné, jako např. spotřeba kyselého jídla, stravovací návyky, složení slin a interakce mezi různými náhradami a specifickými faktory jednotlivých pacientů [11]. Koroze může být navíc značně akcelerována vlivem fagocytů (např. lidských neutrofilů) [12]. Nelze opomenout i mechanické opotřebování, jakožto činitele, jenž může ovlivnit rychlost tohoto procesu, především díky lokálnímu narušení vrstvy oxidů vzniklé pasivací [13]. Také intenzita galvanických proudů v ústech hraje nemalou roli v etiologii těchto procesů. Ta je dána rozdílem elektrických potenciálů mezi příčinnými kovy [38, 39]. Tento efekt je závislý na utváření již zmíněné pasivační vrstvy na kovo-elektrolytovém rozhraní [40]. Přítomnost různých metalických slitin v cavum oris může mít vliv právě na indukci efektu elektrochemické koroze, v němž hrají slitiny roli elektrod a tekutiny dutiny ústní (sliny) roli elektrolytu [41, 42, 43].

Jak již bylo zmíněno, kovové náhrady uvolňují v prostředí ústní dutiny ionty a hrají tak roli v etiologii orálních a systémových patologických stavů. Kovové ionty mohou být ukládány jak do měkkých, tak do tvrdých tkání ústní dutiny [44]. Výzkumy ukázaly, že míra nežádoucích reakcí organismu závisí na typu kovu a jeho koncentraci ve slitině [6, 7]. Ionty uvolněné korozi mohou nejen penetrovat tvrdé zubní tkáň [8, 9] či způsobovat esteticky nepříjemné metalické skvrny na gingivě, které do jisté míry znehodnocují jinak přesně provedenou protetickou práci, v ústech mohou ale též způsobit i různé druhy zánětu, např. gingivitis či periodontitis [4, 5].

Produkty koroze vzniklé v ústní dutině se tedy ukládají do tkání, slin a jídla. Do určité míry také vstupují do tělních tekutin a jsou velmi rychle transportovány tělem, hledající specifické cílové orgány, kde dochází k jejich akumulaci [35].

Korozivité dentálních slitin bylo věnováno mnoho studií in vitro a in vivo. Je zřejmé, že

výsledky in vitro často nekorelují s výsledky in vivo. Rozdíly jsou zapříčiněny faktory uvedenými výše. To bylo potvrzeno klinickými pozorováními snímatelných titanových náhrad. Titanové náhrady nošené pacienty po šest měsíců zkorodovaly více než náhrady, které do úst aplikovány nebyly [14].

Ionty uvolněné korozi mohou mít i cytotoxické účinky. Ionty těžkých kovů jako je Ni^{2+} a Co^{2+} často pronikají do oběhového systému a jsou distribuovány proteiny jako je albumin [15]. Tyto ionty pak indukují aktivaci genů v endotelu, jejichž produkty jsou podobné prozánětovým mediátorům IL-6 a IL-8 [16]. Bylo zjištěno, že Ni a Zn jsou schopny aktivovat T- a B-lymfocyty, zatímco Cd a Cu působí jako jejich inhibitory [17]. Ionty kovů mohou tímto mechanismem vyvolat zánětlivou reakci a upravit imunitní odpověď aktivací či inhibicí T- a B-lymfocytů.

Za prvek s nejvyššími cytotoxickými účinky je považována Cu, zatímco Au, Pd a Ti vykazují toxický efekt nejnižší [18 - 21]. Biokompatibilitu vysokomědnatých dentálních slitin zlepšuje vysoká koncentrace Pd více než vysoká koncentrace Au nebo Ag. [22]. Např. Ag ovlivňuje funkci mikrořágů [45] a působí cytotoxicky na epiteliální buňky [46]. Stříbrné ionty v koncentraci 5-10 mM/l aktivují polymorfonukleární leukocyty k produkci superoxidových iontů [47].

Zajímavým prvkem z hlediska cytotoxicity je berillium. Pokud je Be uvolňováno ve zvýšeném množství, značně redukuje růst buněk [21, 22, 24, 25].

Mezi další negativní účinky kovových iontů v ústní dutině patří alergické reakce. Ionty mohou vyvolat jak systémové tak lokální alergické reakce [26]. Lokální alergické reakce na kovy uvolněné z dentálních slitin mohou být často mylně diagnostikovány jako reakce zánětlivé [27]. Studie 60 osob prokázaly, že nejvyšší alergenní potenciál vykazuje Ni, hned za ním K, Co, Ag, Cu, Pd, Pt a Au [28]. Stejně tak byl možnou příčinou alergických reakcí v ústní dutině shledán Ti [29]. Proto je třeba vyvarovat se aplikace dentálních náhrad obsahujících nikl do úst pacienta, u něhož byla v minulosti alergie na tento prvek prokázána. Je zajímavé, že osoby alergické na nikl jsou z velké části zároveň alergické na paládium [30, 31]. Po aplikaci slitin obsahujících Pd se objevilo několik případů stomatitis a alergických reakcí v ústní dutině [36]. S alergenními účinky se setkáváme také u Be, jehož ionty způsobují zarudnutí, podráždění a lehká krvácení gingivy [32]. Mezi klinické symptomy u hypersenzitivních pacientů obecně patří intraorální či jiné kožní a slizniční léze, ekzémové léze nebo jejich kombinace. Zdá se, že tyto reakce nemohou být předvídatelné [36]. Možnosti detekce nesnášenlivosti kovů jsou zatím omezené.

Kožní epikutánní testy jsou dosud jedinou uznávanou metodou, mají však řadu nevýhod. Testován může být pouze omezený sortiment kovů (Cr, Co, Ni, Hg a nově Pt a Au). Negativní kožní reakce nemusí mít vypovídající hodnotu, neboť kůže nemusí nutně ve všech případech být orgánem, který je na určitý kov v testované sadě citlivý a naopak reakce může být u některých jedinců falešně pozitivní, protože testované materiály mohou mít vysoký dráždivý potenciál. Přesto je to dosud jediná metoda, která má validitu pro zdravotní pojišťovny při řešení úhrady protetikých prací ve stomatologii [48]. Jsou však známy i jiné detekční metody jako je test MELISA a elektroakupunktura podle Volla, které na své uznání teprve čekají.

MELISA (Memory Lymphocyte Immunostimulation Assay) - modifikovaný test blastické transformace. Test je založen na hodnocení proliferace paměťových buněk po inkubaci se solemi sledovaných kovů. Pozitivní reakce je dána poměrem výsledků proliferace ve vzorcích s kovy a ve vzorcích s nestimulovanou kulturou přesahujícím 3,0. V naší republice je tento test používán zatím jen v rámci výzkumných projektů [51 - 54].

Elektroakupunktura podle Volla (EAV) - jedná se o biorezonanční diagnostickou a léčebnou metodu vycházející z poznatku projekce stavu orgánu a jeho funkce do elektrické funkce korelujícího měrného bodu, jež se nachází převážně na akrech končetin na drahách klasické akupunktury popsaných dr. Vollem [54].

Důležitým poznatkem je, že nežádoucí reakce na kovové materiály může být ovlivněna genetickou predispozicí. Byla zjištěna asociace s HLA antigeny B37, B47 a DR4 [33, 34]. Nežádoucí reakce na kovové materiály může také zhoršovat zdravotní stav pacientů s některými typy autoimunitních onemocnění [49]. U rizikových pacientů je proto doporučována nekovová sanace chrupu a u pacientů s diagnostikovanou nesnášenlivostí jednoho či více kovů, pak odstranění těchto prvků z dutiny ústní [50].

LITERATURA

- Satana, J. C.:** Biocompatibility of dental casting alloys: a review. *J. Prosth. Dent.*, 83, 2000, s. 223-234.
- Leinfelder, K. F.:** An evaluation of casting alloys used for restorative procedures. *JADA*, 128, 1997, s. 37-45.
- Wirz, J.:** Schädigung des Parodontes durch zahnärztliche Werkstoffe. *Zahnärztl. Welt.*, 102, 1993, s. 146-162.
- Schmalz, G.:** Biological interactions of dental cast alloys with oral tissues. *Trans. Acad. Dent. Mater.*, 13, 1999, s. 97-114.
- Schmalz, G., Arenholt-Bindslev, D., Hiller, K. A., Schweikl, H.:** Epithelium - fibroblast co-culture for assessing mucosal irritancy of metals used in dentistry. *Eur. J. Oral. Sci.*, 105, 1997, s. 86-91.
- Yamamoto, A., Honma, R., Sumita, M.:** Cytotoxicity evaluation of 43 metal salts using murine fibroblasts and osteoblastic cells. *J. Biomed. Mater. Res.*, 39, 1998, s. 331-340.
- Söremark, R., Wing, K., Olsson, K., Goldin, J.:** Penetration of metallic ions from restorations into teeth. *J. Prosthet. Dent.*, 20, 1968, s. 531-540.
- Kratzenstein, B., Bauer, K. H., Weber, H.:** In vivo corrosion studies of gold-containing alloys. *Dtsch. Zahnärztl. Z.*, 41, 1986, s. 1272-1276.
- Kratzenstein, B., Bauer, K. H., Weber, H.:** In-vivo corrosion phenomena of cast restorations and their interactions with the oral cavity. *Dtsch. Zahnärztl. Z.*, 43, 1988, s. 343-348.
- Brune, D.:** Metal release from dental biomaterials. *Biomaterials*, 7, 1986, s. 163-175.
- Bumgardner, J. D., Johansson, B. I.:** Effects of titanium-dental restorative alloy galvanic couples on cultured cells. *J. Biomed. Mater. Res.*, 43, 1998, s. 184-191.
- Yang, J., Shanbhag, A. S., Lilien, J., Blafli, J.:** Human neutrophil response to short-term exposure to F-75 cobalt-based alloy. *J. Biomed. Mater. Res.*, 26, 1992, s. 1217-1230.
- Khan, M. A., Williams, R. L., Williams, D. F.:** Conjoint corrosion and wear in titanium alloys. *Biomaterials*, 20, 1998, s. 765-772.
- Canay, A., Hersek, N., Çulha, A., Bilgiç, S.:** Evaluation of titanium in oral conditions and its electrochemical corrosion behaviour. *J. Oral. Rehabil.*, 25, 1998, s. 759-764.
- Traisnel, M., Le Maguer, D., Hildebrand, H. F., Iost, A.:** Corrosion of surgical implants. *Clin. Mater.*, 5, 1990, s. 309-318.
- Wagner, M., Klein, C. L., van Kooten, T. G., Kirkpatrick, C. J.:** Mechanisms of cell activation by heavy metal ions. *J. Biomed. Mater. Res.*, 42, 1998, s. 443-452.
- Smith, K. L., Lawrence, D. A.:** Immunomodulation of in vitro antigen presentation by cations. *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, 96, 1988, s. 476-484.
- Bumgardner, J. D., Lucas, L. C., Tilden, A. B.:** Toxicity of copper-based dental alloys in cell culture. *J. Biomed. Mater. Res.*, 23, 1989, s. 1103-1114.
- Berstein, A., Bernauer, I., Marx, R., Geurtsen, W.:** Human cell culture studies with dental metallic materials. *Biomaterials*, 13, 1992, s. 98-100.
- Grimsdottir, M. R., Hensten-Pettersen, A.:** Cytotoxic and antibacterial effects of orthodontic appliances. *Scand. J. Dent. Res.*, 101, 1993, s. 229 - 231.
- Wataha, J. C., Malcolm, C. T., Hanks, C. T.:** Correlation between cytotoxicity and the elements released by dental casting alloys. *Int. J. Prosthodont.*, 8, 1995, s. 9-14.
- Craig, R. G., Hanks, C. T.:** Cytotoxicity of experimental casting alloys evaluated by cell culture tests. *J. Dent. Res.*, 69, 1990, s. 1539-1542.
- Bumgardner, J. D., Lucas, L. C.:** Cellular response to metallic ions released from nickel-chromium dental alloys. *J. Dent. Res.*, 74, 1995, s. 1521-1527.
- Wataha, J. C., Lockwood, P. E., Nelson, S. K., Bouillaguet, S.:** Long-term cytotoxicity of dental casting alloys. *Int. J. Prosthodont.*, 12, 1999, s. 242-248.
- Schmalz, G., Arenholt-Bindslev, D., Pfüller, S., Schweikl, H.:** Cytotoxicity of metal cations used in dental cast alloys. *ATLA*, 25, 1997, s. 323-330.
- Strauss, F. G., Eggleston, D. W.:** IgA nephropathy associated with dental nickel alloy sensitization. *Am. J. Nephrol.*, 5, 1985, s. 395-397.
- Ozimi, A. K.:** Allergic contact gingivostomatitis due to gold. *Arch. Dermatol. Res.*, 272, 1982, s. 387-391.
- Kansu, G., Aydin, A. K.:** Evaluation of the biocompatibility of various dental alloys: Part 2-Allergical poten-

- tials. Eur. J. Prosthodont. Rest. Dent., 4, 1996, s. 155-161.
29. **Mau, J., Richter, G., Schneider, S., Schwickerath, H.:** Klinisch-epidemiologisch Studie zum "allergenem Potential" von Dentallegierungen. [Clinical-epidemiological study about the "allergenic potency" of dental alloys]. In: Verträglichkeit von Dentallegierungen unter besonderer Berücksichtigung "alternativer Verfahren" zur Diagnostik [Compatibility of dental alloys with special reference to "alternative" methods in diagnosis] (in German with English summary). Schwickerath, H., editor. Cologne, Germany Deutscher Ärzteverlag., 1998.
 30. **Schaffran, R. M., Storrs, F. J., Schalock, P.:** Prevalence of gold sensitivity in asymptomatic individuals with gold restorations. Am. J. Contact. Dermatit., 10, 1999, s. 201-206.
 31. **Gawkrödger, D. J., Lewis, F. M., Shah, M.:** Contact sensitivity to nickel and other metals in jewelry reactors. J. Am. Acad. Dermatol., 43, 2000, s. 31-36.
 32. **Lee, S., Newman, M. D.:** Pulmonary division and occupational/ environmental medicine section national jewish medical and research center denver. JADA, 128, 1997, s. 550.
 33. **Procházková, J., Bártová, J., Vašková, E., Kupková, L., Šterzl, I.:** HLA antigeny u pacientů s přecitlivělostí na kovy. Alergie, 1, 1999, s. 63-66.
 34. **Procházková, J., Bártová, J., Vašková, E., Kupková, L., Šterzl, I., Stejskal, V. D. M.:** HLA-association in patients with intolerance to Merkury and other metals in dental materials. Disease Markers, 2001, in press.
 35. **Magnusson, B., Bergman, M., Bergman, B., Söremark, R.:** Nickel allergy and nickel-containing dental alloys. Scand. J. Dent. Res., 90, 1982, s. 163-167.
 36. **Hensten-Pettersen, A.:** Casting alloys: Side-effects. Adv. Dent. Res., 6, 1992, s. 38-43.
 37. **Procházková, J., Podzimek, Š., Tomka, M., Kučerová, H., Mihaljevič, M., Hána, K., Mikšovský, M., Šterzl, I., Vinšová, J.:** Metal alloys in the oral cavity as a cause of oral discomfort in sensitive patients. Neurol. Endocrinol. Lett., 27, 2006, s. 17-22.
 38. **Bergman, M., Ginstrup, O., Nilsson, B.:** Potentials of and currents between dental metaloid restorations. Scand. J. Dent. Res., 90, 1982, s. 404-408.
 39. **Gjerdet, N. R.:** Galvanic cells including cobalt-chromium alloys. Acta Odontol. Scand., 38, 1980, s. 273-278.
 40. **Syrjanen, S., Piironen, P., Yli-Urpo, A.:** Solivary content of patients with subjective symptoms resembling galvanic pain. Oral Surg. Oral Med. Oral Pathol., 58, 1984, s. 387-393.
 41. **Arvidson, K., Johansson, E. G.:** Galvanic currents between dental alloys in vitro. Scand. J. Dent. Res., 93, 1985, s. 467-473.
 42. **Holland, R. I.:** Galvanic currents between gold and amalgam. Scand. J. Dent. Res., 88, 1980, s. 262-272.
 43. **Yontchev, E., Sandstrom, B., Carlsson, G. E.:** Dietary pattern, energy and nutrient intake in patients with orofacial discomfort complaints. J. Oral Rehabil., 16, 1989, s. 345-351.
 44. **Joska, L., Venclíková, Z., Bystrianský, J., Novák, P.:** Corrosion processes leading to the development of metallic pigmentation of the gingiva. Čes. Stomat., 102, 2002, s. 197-203.
 45. **Ellermann-Eriksen, S., Rugby, J., Mongensen, S. C.:** Autointerference in silver accumulation in macrophages without affecting phagocytic, migratory or interferon-producing capacity. Virchows Arch. B. Cell. Pathol., 53, 1987, s. 243-250.
 46. **Leirskar, J.:** On the mechanism of cytotoxicity of silver and copper amalgams in a cell culture system. Scand. J. Dent. Res., 84, 1974, s. 74-81.
 47. **Jansson, G., Harms-Ringdahl, M.:** Stimulating effects of mercuric and silver ions on the superoxide anion production in human polymorphonuclear leukocytes. Free Radic. Res. Commun., 18, 1993, s. 87-98.
 48. **Panzner, P.:** Kožní testy. V: Základy klinické imunologie. Fučíková, T., Bartůňková, J., Litzman, J., Panzner, P. (eds.), Praha: RDIPRESS a Agentura KRIGL, 1994, s. 112-113.
 49. **Šterzl, I., Procházková, J., Hrdá, P., Bártová, J., Matucha, P., Stejskal, V. D. M.:** Merkury and nickel allergy: risk factors in fatigue and autoimmunity. Neuroendocrinology Letters, 20, 1999, s. 221-228.
 50. **Hudeček, R.:** Dental treatment of patients with metal hypersensitivity. Int. Seminar in the Alps, 1996, Ennstal, Rakousko.
 51. **Procházková, J., Bártová, J., Šterzl, I.:** Možnosti detekce nesnášenlivosti kovů v dentálních materiálech. Čes. Stomat., 5, 1999, s. 200-207.
 52. **Venclíková, Z.:** Vliv korozních produktů stomatologických slitin na lidský organismus. Progresdent, 3, 2001, s. 37-38.
 53. **Bártová, J., Procházková, J., Krátká, Z.:** Možnosti průkazu nežádoucí imunitní reakce na dentální materiály testem proliferace lymfocytů periferní krve. Prakt. zub. Lék., 4, 2002, s. 111-115.
 54. **Procházková, J., Kučerová, H., Bártová, J., Venclíková, Z.:** Nežádoucí účinky kovů v dentálních materiálech, Progresdent, 3, 2001, s. 34-36.

MUDr. Adam Řeháček
Stomatologická klinika 1. LF UK a VFN
Kateřinská 32
128 00 Praha 2