

Zavod za ortopedsku pomagala Medicinskog fakulteta
 Klinički bolnički centar, Zagreb
 predstojnik Zavoda doc. dr V. Mandić i

Zavod za bolesti zubi Stomatološkog fakulteta, Zagreb
 predstojnik Zavoda prof. dr Z. Njemirovskij

Problem korozije metala u usnoj šupljini

V. CVITANOVIĆ i Z. JUGOVIĆ-GUJIĆ

Primjena metala i njihovih legura za krunice, mostove i punjenje zubi do-
 vodi u stanovitom broju slučajeva do neželjenih pojava. I u našoj praksi imali
 smo češće priliku čuti da se pacijenti nakon amalgamskog punjenja žale na
 metalni okus u ustima, na bridenje i parestezije u jeziku, glazopirezu i stoma-
 topirezu. Pri inspekciji opažamo zamućenje sluznice i katkad leukoplakije, obo-
 jenje plemenitih metala in toto ili u gingivnoj trećini krunice, promjene boje
 na spojevima mostova, difuziju amalgamskog punjenja u zubnu supstanciju,
 kontrakciju i destrukciju amalgama, postepeno stanjivanje krunica i lomove
 mostova.

U literaturi postoje različita mišljenja o genezi i značenju tih pojava, a
 dobro fundiranih istraživačkih radova je relativno malo (Phillips¹). Dio
 promjena metala u ustima najčešće je u vezi s pojavom korozije (Stegem-
 ann^{2,3,4}, Lacroix⁵), pri čemu se javljaju mjerljivi galvanski potencijali i
 struje. Smatra se da je klinički i biološki efekt elektrokemijskih pojava u usti-
 ma neznatan (Phillips¹, Mach⁶). Zbog kompleksnosti problema nedostaju
 uvjerljivi dokazi ispravnosti takvog shvaćanja, tim više što su nam iz kirur-
 ško-ortopedske prakse poznate ozbiljne poteškoće s implantiranim metalima.
 Iako su agresivnost medija i uvjeti primjene metala različiti u zubarstvu i
 traumatologiji, postoji očita sličnost procesa i posljedica (Watson-Jones⁷).

U rehabilitacijskoj praksi dokazana je klinička štetnost korozije metala
 u organizmu. Kako je očito da i dio mehaničkih smetnji (lomovi), pripisanih
 zamoru ili preopterećenosti metala ima svoj vjerojatniji uzrok u pojavi koro-
 zije, odlučili smo ispitati učestalost i veličinu elektrokemijskih pojava na me-
 talima koje upotrebljavamo u zubnoj praksi.

Metal u usnoj šupljini je stalno u kontaktu s otopinom elektrolita. Fizi-
 kalnokemijski gledano on je elektroda. Nalaze li se u ustima dva ili više razli-
 čitih metala istovremeno, oni tvore galvanski članak sa dvije ili više elektro-

da. Ako se dva različita metala u ustima dodiruju, nastaje zatvoreni, a u protivnom slučaju otvoreni članak. Nehomogeni metali (amalgam) tvore često lokalne galvanske članke (Mach⁶).

Zbog svoje niske koncentracije i prirode otopljenih iona, slina tvori vrlo slab elektrolit; ona je promjenljivog sastava, a njene električne osobine se mijenjaju i kod uzimanja hrane i pića, disanja i pušenja (Stegemanⁿ²). Raspon promjena pH sline je relativno visok i seže od slabo kisele (Johanssen-Rogosa⁸) do slabo alkalične (Lacroix⁵, Mach⁶, Andreas⁹) reakcije (Johanssen-Rogosa⁸). Zbog toga što je slina slab elektrolit, kao i zbog polarizacije, struje koje nastaju u glavanskim člancima u ustima vrlo su malene, zbog visokog unutrašnjeg i vanjskog otpora izvora, reda 10⁵ Ohma (Mach⁶).

Korozija protetičkog materijala počinje često već u laboratoriju. Termička obrada metala dovodi do stvaranja oksida čak i kod plemenitih metala. Stabilnost i debljina oksidnog sloja je različita, a volumen formiranog oksida može biti veći ili manji od volumena metala iz kojeg je nastao, a to ometa preciznost rada. Oksidirana mjesta u legurama imaju zbog difuzija metala promijenjen sastav, što dovodi do formiranja lokalnih elemenata (Andreas⁹).

Proces korozije se na metalu u ustima može razvijati na nekoliko načina (Stegeman^{n2 3 4}, Lacroix⁵):

1. Površna abrazija, jednolično sa eksponirane površine metala.
2. Stvaranje kratera na neotpornom mjestu; korozija prodire sve dublje, podgrizajući metal. Taj tip korozije vrlo je čest na mjestima lemljenja srebrenih legura.
3. Međukristalična korozija duž granica kristalnih zrnaca nastaje naročito nakon loše termičke obrade čelika, prilikom koje dolazi do izlučivanja karbida. Sumpor iz sadre može kod srebrenih i paladijevih legura dovesti do stvaranja sulfida na granicama zrnaca, a ta mjesta zahvaća zatim korozija (Wagner¹⁰). Kao osobit oblik međukristalične korozije možemo navesti slučaj kad osim korozivnog faktora djeluje i mehanički napon (vlak, torzija ili napon vijanja), a najčešći je na mostovima na mjestu gdje su zalemljeni članovi mosta.
4. Korozija zbog kontakta dvaju različitih metala s formiranjem kratko spojenog galvanskog članka. Kontakt između metala može biti i indirektan pomoću elektrolita; u tom slučaju proces teče sporije, zbog interpoliranog otpora. Osobitu ulogu kod korozije u usnoj šupljini ima kisik, jer se spaja s vodikom izlučenim na katodi, čime nastaje depolarizacija i proces korozije može napredovati dalje.

Uvjeti za nastajanje galvanske korozije u ustima mogu se lako uočiti (Coutzen i sur.¹¹).

— Tehnološki neispravna laboratorijska obrada metala dovodi do izlučivanja karbida i promjena u sastavu, što je uzrok korozije. Naročito su lemljena mjesta locus minoris resistentiae.

— I mehanička obrada može dovesti do energetskih razlika u kristalnoj rešetki, a ta razlika je uzrok nastajanju potencijala.

— Dodir dvaju različitih metala stvara u ustima kratko spojeni galvanski članak.

— Utjecaj plinova, naročito kisika, u onim slučajevima kad je alenteza nejednoliko u kontaktu s kisikom. To je uzrok korozije kvačica, koje se djelomično nalaze u plastičnoj masi, a djelomično slobodno u usnoj šupljini.

Oksidacija metala daje se općenito prikazati jednadžbom: $Me + O_2 = MeO_2$ (Egger t¹²), no kako se kod oksidacije pri ionskim reakcijama radi o gubitku elektrona, oksidirati neki metal elektrokemijski znači isto što i oduzeti mu elektron: $Me = Me^+ + e^-$ (Egger t¹²). Potencijal oksidacije koji nastaje kod tog procesa iznosi

$$E = E_o + \frac{RT}{nF} \cdot 1n \frac{(ox)}{(red)}$$

(B u b a n o v i ć¹³) gdje je: E_o = elektromotorna sila koju pokazuje članak kad je koncentracija više oksidacione forme (ox) jednaka koncentraciji niže oksidacione forme (red).

Analogne pojave nastaju kod termičke obrade čelika i drugih metala u atmosferi vodika, sa stvaranjem metalnih hibrida.

— Promjena pH i koncentracije elektrolita u slini, zatim razlike u temperaturi (G i b b s - H e l m h o l t z) duž istog metala također pogoduju razvitku korozije.

— Različitost sastava amalgamskih punjenja.

MJERNA METODA

Mjerenje veličine potencijala korozije skopčano je sa stanovitim poteškoćama, budući da se radi o naponima reda 10^{-1} i manje Volta, koji nastaju u

	zlato	palador	čelik	amalgam	
zlato	9	8	2	42	zlato
palador		0	0	1	palador
čelik			0	3	čelik
amalgam				14	amalgam

Tab. 1. Broj mjerenja u ustima pacijenata. Ukupno 79 mjerenja.

	zlato	palador	čelik	amalgam	
zlato	7 : 2	6 : 2	2 : 0	38 : 4	zlato
palador		—	—	1 : 0	palador
čelik			—	3 : 0	čelik
amalgam				10 : 4	amalgam

Tab. 2. Odnos broja slučajeva u kojima je nadena mjerljiva struja, prema broju slučajeva u kojima nije nadena električka aktivnost.

strujnom izvoru visokog unutrašnjeg otpora. Takvi naponi mogu se precizno mjeriti ili metodom komparacije po Du Bois-Reymond u i Poggen-dorffu, ili prikladnim elektronskim voltmetrom visokog ulaznog otpora. Kako nismo imali na raspolaganju Westonovog članka potrebnog za kompenzacijsku metodu, odlučili smo, da mjerenja in vitro izvedemo pH-metrom MA 57 000 — IEV. Osnovni uređaj tog pH-metra je diferencijalno pojačalo visokog ulaznog otpora (oko 500 M) i vrlo dobre stabilnosti u radu. Mjerni napon očitava se na skali instrumenta.

	zlato	palador	čelik	amalgam	
zlato	0—8	0—12	2—18	0—20	zlato
palador		—	—	4	palador
čelik			—	1,5—5	čelik
amalgam				0—12	amalgam

Tab. 3. Rasponi izmjerene jačine struje (μA) u ustima pacijenata.

Mjerenja in vitro vršena su u 1% fosfornom puferu. Parovi metala uronjeni su jednim krajem u pufer na razmaku od 3 cm, a voltmetar je priključen na dio metala izvan otopine. Priredili smo tri otopine, od kojih je prva bila lagano alkalična (pH 7,45), druga vrlo blizu neutralne reakcije (pH 6,85) i treća blago kisela (pH 6,40), što odgovara normalnom rasponu kiselosti sline.

Rezultati su dani u tablicama 1, 2 i 3.

Za mjerenja in vivo u ustima pacijenta izabrali smo iz tehničkih razloga mjerenje struje, a ne napona. Mjerenje je vršeno osjetljivim mikroampermetrom punog otklona skale 50 mikroampera.

Mjerenja in vivo vršili smo tako, da smo uz pomoć sonde kratko spojili preko mikroampermetra dva metala aplicirana odvojeno u zubalu. Prethodno je površina plombe ili krunica pažljivo osušena. Izvršeno je ukupno 79 mjerenja, a materijal za mjerenja nije bio biran, već smo mjerili potencijale kod pacijenata, koji su tih dana dolazili na terapiju. Stoga su i mjerene kombinacije dvaju različitih metala u ustima bile slučajne frekvencije, jer se zbog malog broja ne usuđujemo njihovu učestalost smatrati značajnom.

Rezultati mjerenja prikazani su na tablicama 4, 5 i 6.

Mjerenja in vitro pokazala su da smo u svim kombinacijama metala uspjeti u fosfatnom puferu kao elektrolitu dobiti galvanski članak s mjerljivim potencijalom. Veličina potencijala kretala se u rasponu od 20 milivolta na više sve do više od 400 milivolta, što je bila gornja granica našeg instrumenta.

	amalgam 66%	amalgam 69%	vipla žica	zlato	čelik	
	40	336	> 400	> 400	> 400	amalgam 67%
		264	> 400	> 400	> 400	amalgam 66%
			276	> 400	> 400	amalgam 69%
				400	318	vipla žica
					—	zlato

Tab. 4. Potencijal u mV u puferu pH 7,45.

	amalgam 66%	amalgam 69%	vipla žica	zlato	čelik	
	54	144	372	> 400	> 400	amalgam 67%
		228	396	> 400	> 400	amalgam 66%
			384	> 400	> 400	amalgam 69%
				336	288	vipla žica
					—	zlato

Tab. 5. Potencijal u mV u puferu pH 6,85.

Rezultati mjerenja in vivo pokazali su da se mjerljive galvanske struje da-
đu dokazati u gotovo 85% slučajeva, kod kojih se nalaze dva ili više metala
u ustima.

Postojanje lokalnih elemenata isključujemo iz ovog razmatranja, jer ih našim instrumentarijem nismo mogli dokazivati. Praktički je vrlo zanimljiva činjenica, da je in vivo i in vitro u većini slučajeva nađena razlika potencijala između amalgama različite provenijencije i starosti. Očito je da se radi o koncentracijskom spregu, kojeg je elektromotorna sila ovisna o razlici koncentracije sastojaka amalgama.

	amalgam 66%	amalgam 69%	vipla žica	zlato	čelik	
	22	180	>400	>400	>400	amalgam 67%
		240	336	>400	>400	amalgam 66%
			144	>400	>400	amalgam 69%
				338	220	vipla žica
					—	zlato

Tab. 6. Potencijal u mV u puferu pH 6,40.

$$E \cdot F \cdot n = RT \cdot \ln \frac{c_1}{c_2}$$

(Egger¹²) gdje je: E = napon u voltima, F = količina elektriciteta (1 F = = 96 493 coulomba), n = valencija iona, R = plinska konstanta (Regnaultov broj), T = apsolutna temperatura, a

$$\ln \frac{c_1}{c_2} = \text{prirodni logaritam kvocijenta koncentracije.}$$

U praksi se veličina potencijala difuzije može konkretno izračunati samo u vrlo jednostavnim spregovima, pa zbog toga kod preciznog mjerenja elektromotorne sile nekog galvanskog članka postoji difuzni potencijal kao izvor greške. Ovo je samo jedan primjer, na kakve se poteškoće nailazi pri analizi problema.

Na osnovi iznesenih opažanja i mjerenja na materijalu s kojim smo raspolagali, možemo sa znatnom sigurnošću formulirati kao činjenice:

1. Metali koje aktualno upotrebljavamo u zubarstvu, nisu apsolutno inertni, već u određenim uvjetima aplikacije korodiraju u ustima.

2. Korozija apliciranih metala u ustima, ne dovodi prema sadašnjem stanju medicine, do ozbiljnijih općih, a ni lokalnih pojava intoksikacije ili oštećenja. Poznati klinički simptomi djelovanja metala u ustima su lokalizirani na direktnu okolinu i relativno su bezazleni.

3. Pojava potencijala korozije na metalu u ustima vrlo je česta, a energija galvanskog sprega relativno velika. S obzirom na vremensku neograničenost rada takvog elementa, njegovo djelovanje je dovoljno, da dovede do destrukcije, abrazije ili loma alenteze. Samo dio lomova možemo pripisati isključivo mehaničkom faktoru.

4. Uobičajeni način izrade amalgamskih punjenja ne zadovoljava, jer nastaju punjenja različitih koncentracija, što prema našim nalazima dovodi do korozije ispuna i njegovog ispadanja.

S a d r ž a j

Autori su ispitivali električne pojave na različitim metalima koji se upotrebljavaju za krunice, mostove i punjenja zubi. Ispitivanja i mjerenja vršena su in vivo i in vitro. U obje serije utvrđena je galvanska korozija. Na temelju nadene učestalosti i intenziteta električkih promjena na metalima u ustima, autori smatraju da su destrukcija, abrazija i lomovi apliciranih metala u vezi sa upotrebom različitih kovina u istoj usnoj šupljini. Posebno smatraju, da su amalgami zbog različite provenijencije, kao i načina pripreme u stvari galvanski raznorodni.

S u m m a r y

THE PROBLEM OF CORROSION OF METAL IN THE ORAL CAVITY

The authors tested electrical phenomena on different metals used for tooth crowns, bridges and fillings of teeth. The testing and measuring were conducted in vivo and in vitro. In both series galvanic corrosion was established. On the basis of the incidence record and the intensity of electrical changes on metals in the mouth the conclusion was reached by the authors that destruction, abrasion and breaking of the applied metals are caused by the use of different metals in the same oral cavity. They emphasize particularly that dental amalgams are in fact galvanically heterogeneous because of their different origin and the manner of preparation.

Z u s a m m e n f a s s u n g

DAS PROBLEM DER KORROSION VON METALLEN IN DER MUNDHÖHLE

Die Autoren haben elektrische Erscheinungen an verschiedenen Metallen, die für Kronen, Brücken und Füllungen verwendet werden, untersucht. Die Untersuchungen und Messungen wurden in vivo und in vitro durchgeführt. In beiden Serien wurde eine galvanische Korrosion festgestellt. Auf Grund der festgestellten Häufigkeit und der Intensität der elektrischen Veränderungen an den Metallen in der Mundhöhle, sind die Autoren der Meinung, dass die Destruktion, Abrasion und Brüche der verwendeten Metalle von der Verwendung verschiedener Metalle in derselben Mundhöhle abhängig sind. Insbesondere sind sie der Meinung, dass sich Amalgame, wegen verschiedener Herkunft und verschiedener Zubereitung, galvanisch verschieden verhalten.

LITERATURA

1. PHILLIPS, W. J.: DZZ, 12:1222, 1957
2. STEGEMANN, K.: DZZ, 11:391, 1956
3. STEGEMANN, K.: DZZ, 13:105, 1958
4. STEGEMANN, K.: DZZ, 8:780, 1953
5. LACROIX: DZZ, 9:749, 1954
6. MACH, W. J.: DZZ, 11:1467, 1956
7. WATSON-JONES, R.: Fractures and Joint Injuries, vol. I, Livingstone, Edinburgh-London, 1955
8. JOHANSSEN-ROGOSA: Univ. Rochester, Dent. Res. Fellowship Prog. Proceed., 25:1930, 1957
9. ANDREAS, M.: DZZ, 15:1249, 1960
10. WAGNER, E.: ZWR, Nr. 23, 1959
11. COUTZEN, STRAUMANN, PASCHKE: Grundlagen der Alloplastik mit Metallen, Georg Thieme, Stuttgart, 1967
12. EGGERT, J.: Lehrbuch der physikalischen Chemie, Hirzel, Stuttgart, 1960
13. BUBANOVIĆ, F.: Kemija, NZH, Zagreb, 1947
14. KNAPPWOST, A.: DZZ, 4, 7, 1949
15. KÜHLER, E.: DZZ, 13:312, 1958
16. WEIKART, P.: DZZ, 15:1417, 1960
17. CVITANOVIĆ, V.: Analiza uzroka nepovoljnih reakcija tkiva u blizini operativno unošenih metalnih tijela mjerenjem električnih potencijala, disertacija, 1965