Ivan Vilotijević

Uticaj kiselosti sredine na rastvorljivost zuba

Ispitivan je uticaj kiselosti sredine i vremena ekspozicije na rastvorljivost zubne mase, mineralne i organske komponente zuba. Kiselost je varirana od pH 8 do 2, dok je vreme ekspozicije varirano u opsegu od 1 do 5 dana. Merena je masa rastvorenog dela zubnog materijala, kao i masa rastvorenog mineralnog dela zuba (merenjem koncentracije kalcijuma u rastvoru ICP spektroskopskom metodom). Praćena je i masa rastvorenog organskog dela zuba (razlika u rastvorljivosti zubne mase i mineralne komponente). Rezultati su pokazali da s porastom kiselosti (pH od 8 do 5 i od 4 do 2) rastvorljivost zubnog materijala i mineralne komponente zuba raste, dok u području pH od 5 do 4 opada. Na rastvorljivost organske komponente pH nema značajan uticaj. S porastom vremena ekspozicije raste rastvorljivost obe razmatrane komponente zuba.

Najčešći i najočigledniji uticaji na zube su oni od strane kiselina, us-lovljeni hemijskim karakteristikama zuba. Tokom obroka dolazi do sniže-nja pH vrednosti sredine u ustima, što je posledica prirode hrane (voćne kiseline, sirće, aditivi). Kako je osnovna komponenta zuba mineral kalci-juma, hidroksil apatit, so fosforne kiseline to pod uticajem kiselina lako može doći do oštećenja gleđi i čitavog zuba, tj. stvaranja karijesa, jer bakterije tada mogu neometano delovati na dentin i proći sve do zubne pulpe. Uporedo sa rastvaranjem hidroksil apatita, dolazi do degradacije druge, organske komponente zuba ugrađene u kristalne strukture hidroksil apatita (Vojinović et al. 1986).

Cilj rada je utvrđivanje uticaja kiselosti sredine i vremena ekspozicije na rastvorljivost zuba (celokupne zubne mase, kalcijumskog mineralnog dela i organske komponente zuba).

Teorijski uvod

Zubi se sastoje iz tvrdih i mekih zubnih tkiva. Tvrda zubna tkiva su gleđ, dentin, cement i kompaktna koštana alveolarna ovojnica. Mekim zub-nim tkivima pripadaju pulpa i periodoncijum. Zreo dentin ima 70% neor-

Ivan Vilotijević (1979), Beograd, Nova Skojevska 87/36, učenik 4. razreda 13. beogradske gimnazije

MENTOR: Nina Jevtić, ISP ganske, 20% organske supstance i 10% vode. Zapreminski odnos organskih, neorganskih sastojaka i vode je 45:33:22. Osnovni sastojak je hidroksil apatit. Kolagen pretstavlja osnovnu organsku komponentu u dentinu. Pored kolagena u sastav dentina ulaze i laktati i citrati (Vojinović *et al.* 1986).

Ekstraćelijski matriks cementa kao i kod drugih mineralizovanih vezivnih tkiva, izgrađen je od organskih i neorganskih supstancija. Organski deo čini 27% ukupne mase, neorganski 61%, dok preostalih 12% čine vezana i nevezana voda. Organski deo cementa čine kolagena vlakna i osnovna supstanca čije su karakteristike uglavnom nepoznate. Kalcijum i fosfor organizovani u hidroksil apatit uglavnom čine neorganski deo (Vojinović et al. 1986).

Zrela gleđ je izgrađenja od 96-97% mase neorganskog dela i ostat koji čine voda i organska jedinjenja. Stvarni organski sadržaj zrele gleđi je mali i čini oko 0.4-0.8% mase stalnih i 0.5-0.9% mlečnih zuba. Smatra se da je organski deo izgrađen od rastvorljivih proteina, nerastvorljivih proteina (sa bočnim ugljenohidratnim grupama), peptida, limunske kiseline i lipida. Strukturna organizacija organske materije u zreloj gleđi nije poznata (Vojinović *et al.* 1986). Najznačajniji neorganski sastojci gleđi su kalcijum koji čini oko 35% suve mase i fosfor u obliku fosfatnog jona na koji gradi 55.5% suve mase gleđi. U gleđi se pored kalcijuma i fosfora nalaze i F⁻, citrati, Pb²⁺, Zn²⁺, Fe³⁺, Sb³⁺, Na⁺, Mg²⁺, CO₃²⁻, Sr²⁺, Cu²⁺, Al³⁺, K⁺ i to u tragovima (do nekoliko ppm), kao mikroelementi (Bošković 1976). Odnos kalcijuma i fosfora je prilično konstantan (1.8 do 2.4) i analize putem difrakcije X-zraka su pokazale da je njihova organizacija gotovo isključivo u obliku kristala hidroksil apatita (Grdenić 1987).

Apatiti pretstavljaju dosta rasprostranjenu kristalnu formu u prirodi čija je formula $Ca_{10}(PO_4)_6X_2$. Kada je X hidroksilni jon reč je o hidroksil apatitu. Može se raditi i o drugim jonima kao što su F^- ili Cl^- pa se tada govori o fluoro ili hloro apatitima. Apatiti pripadaju heksagonalnim kristalima. Tačna struktura apatita nije pecizno određena, posebno ne kod bioloških oblika. Postojeći podaci potiču od minerala ili sintetskih kristala apatita (Đurđević 1997).

Kao jedan od sastojaka hrane javljaju se i razne kiseline. U prvom redu to su karboksilne kiseline poput onih koje ulaze u Krebsov ciklus u biljkama ili slodobne aminokiseline kao i razni organski aditivi kiselih osobina. Pored ovih, u hrani se mogu naći i slobodne aminokiseline i uronske kiseline koje nastaju razgradnjom ugljenih hidrata. Kiseline koje se nalaze u hrani uglavnom imaju pKa vrednosti veće od 2 (Cvejanov 1997). Normalna pH vrednost u ustima je između 6 i 8. Zbog visokog sadržaja kiselina u hrani pH vrednost u ustima može drastično opadati posle obroka. Neka istraživanja su pokazala da pH vrednost u ustima posle obroka opada

do veoma niskih vrednosti (oko 3), što zavisi u najvećoj meri od vrste hrane koja se unosi u organizam i od njenog zadržavanja u ustima (Stanković 1997).

Proces rastvaranja se može podeliti u fazu destrukcije kristalne rešetke i fazu hidratacije dobijenih jona. Intenzitet rastvaranja zavisi od prirode supstance (jačina rešetke, naelektrisanje jona) i rastvarača (polarnost, dipolni moment) kao i od uslova sredine (temperatura, prisustvo istorodnih jona, jonska sila). Rastvaranje je zapravo ravnotežni proces gde se pri uspostavljanju ravnoteže dobija zasićeni rastvor pri datim uslovima. To znači da pri udaljavanju nekog od nastalih jona iz rastvora (bilo taloženjem bilo ugrađivanjem u stabilne molekulske strukture) dolazi do pomeranja ravnoteže, prema *Le Chatelier*-ovom principu, u smeru povećanja koncentracije jona te se proces rastvaranja pospešuje (Filipović, Lipanović 1991).

Meterijal i metode

Eksperiment je izveden na svežim, izvađenim stalnim zubima koji su do eksperimenta čuvani na –18°C. Zubi su pre eksperimenta sprašeni, osušeni i prosejavani kroz sito (Ø 0.4mm).

Za određivanje koncentracije kalcijuma u rastvoru korišćen je ICP spektrograf (Valjaonica bakra "Sevojno"). pH-metar Philip Harris sa kombinovanom elektrodom je korišćen pri određivanju pH vrednosti rastvora. Pri odmeravanju uzoraka korišćena je analitička vaga. Za filtriranje je korišćen kvantitativni filtar papir, plava traka. Sadržaj kalcijuma u zubnom materijalu je 31.2% što preračunato na hidroksil apatit iznosi 78.4% suve zubne mase, a za organsku materiju 21.6%. Ovo je izmereno ICP metodom po rastvaranju celokupne mase zuba. Podatak je korišćen u daljim izračunavanjima stepena rastvorljivosti.

Po pripremanju uzoraka i delovanju na zubni materijal merena je masa taloga i koncentracija kalcijuma u rastvoru. Dalje su preračunati stepeni rastvorljivosti celokupne zubne mase, mineralne i organske komponente zuba u odnosu na ukupnu masu zubnog materijala.

Da bi se dobila preglednija slika o uticaju pH sredine i vremena ekspozicije na rastvorljivost zuba konstruisani su grafici zavisnosti stepena rastvorljivosti zubne mase, mineralne i organske komponente od kiselosti sredine i vremena ekspozicije.

Priprema uzoraka

0.1000 g osušenih (2 sata na 105°C) sprašenih zuba je stavljeno u epruvetu i preliveno sa 20 cm³ rastvora HCl ili NaOH određene pH vrednosti (opseg od 2.0 do 8.0 sa koracima od 0.5 i 1.0). Rastvori su delovali na uzorke tokom pet različitih perioda (od 1 do 5 dana sa korakom 1), na

sobnoj temperaturi, uz povremeno mešanje. Po delovanju na uzorke, rastvori su profiltrirani, a talog odvojen i sačuvan.

Merenje rastvorljivosti celokupne zubne mase

Masa taloga je merena posle delovanja rastvora na materijal. Razlika masa pre i posle rastvaranja je prezentovana kao rastvorljivost celokupne zubne mase, tj. kao stepen rastvorljivosti u odnosu na zubnu masu (m_{rastvorenog dela} /m_{zubne mase}).

Merenje rastvorljivosti mineralne komponente zuba

Koncentracija kalcijuma u rastvoru je merena metodom ICP (Inductively Coupled Plasma) spektroskopije posle delovanja rastvora na materijal. ICP metoda je standardna spektrometrijska metoda kod koje se kao izvor pobuđivanja koristi bezelektrodna argonska plazma održavana induktivnim sprezanjem sa radiofrekventnim elektromagnetskim poljem, koja postiže temperature do 10 000 K (Todorović 1997). Izmerena koncentracija kalcijuma u rastvoru je prevođena u masu rastvorenog hidroksil apatita (mineralnog dela) i predstavljena kao stepen rastvorljivosti prema zubnoj masi (m_{rastvorenog mineralnog dela}/m_{zubne mase}).

Merenje rastvorljivosti organske komponente zuba

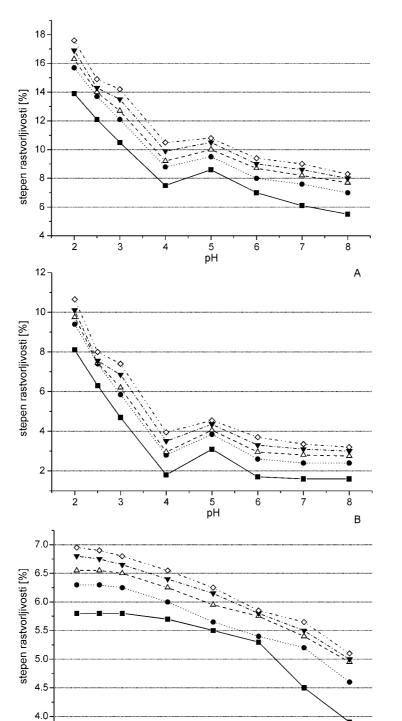
Stepen rastvorljivosti organske materije izražen je kao udeo razlike između rastvorene zubne mase i mase mineralne komponente u ukupnoj zubnoj masi: $(m_{rastvorene\ zubne\ mase} - m_{rastvorenog\ mineralnog\ dela})/m_{zubne\ mase}$.

Rezultati

Stepeni rastvorljivosti zubne mase, mineralne i organske komponente u zavisnosti od pH vrednosti rastvora koji deluje na zubni materijal su prikazani na slici 1.

Rastvorljivost zubne mase raste sa porastom kiselosti u opsegu pH od 8 do 5 i naročito od 4 do 2, dok opada od pH 5 do pH 4. Stepen rastvorljivosti zubne mase kreće se od 5.5 do 17.6% u zavisnosti od pH vrednosti rastvora koji deluje na zubni materijal i od vremena ekspozicije zubne mase delovanju rastvora (slika 1A).

Rastvorljivost mineralne komponente, hidroksil apatita, povećava se sa porastom kiselosti u oblastima pH od 8 do 6 i naročito od 4 do 2, dok u oblasti pH od 5 do 4 opada (slika 1B). Stepen rastvorljivosti mineralnog dela zubne mase kreće se, preračunato na hidroksil apatit, od 1.6 do 10.6% u odnosu na ukupnu masu zubnog materijala zavisno od pH vrednosti i od vremena ekspozicije zubne mase delovanju rastvora (slika 1B).



5 pH 6

Slika 1.
Zavisnost stepena
rastvorljivosti zubne
mase (A), mineralne
(B) i organske
komponente zuba (C)
od pH vrednosti
sredine, za pet
vremena ekspozicije

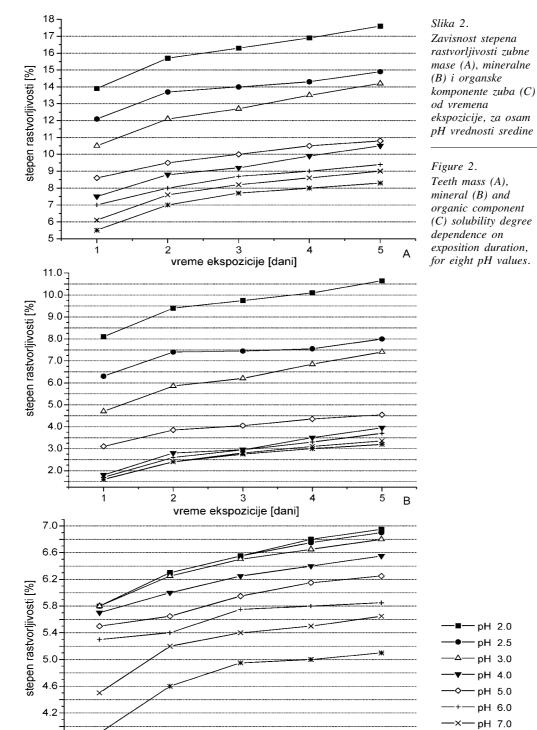
Figure 1.
Teeth mass (A),
mineral (B) and
organic component
(C) solubility degree
dependence on pH
value, for five
exposition durations.

Vreme ekspozicije:

- -**■**—1 dan
- ----• 2 dana
- -△- -3 dana
- ---**▼**---4 dana
- ··-**◇**··- 5 dana

С

3.5



3

vreme ekspozicije [dani]

4

3.8

pH 8.0

5

Stepen rastvorljivosti organske komponente varira od 3.9 do 7.0% u odnosu na ukupnu zubnu masu odnosno od 18.1 do 32.2% u odnosu na ukupnu organsku materiju u zubnom materijalu. Osetan porast rastvorljivosti organske komponente se vidi u opsegu pH 8 do 4, ali daljim povećanjem pH vrednosti rastvorljivost se neznatno povećava (slika 1C).

Pošto je utvrđen uticaj pH na rastvorljivost mineralne i organske komponente zuba, može se reći da rastvorljivost mineralnog dela (hidroksil apatit) određuje oblik krive zavisnosti rastvorljivosti celokupne zubne mase od pH vrednosti sredine.

Zavisnost stepena rastvorljivosti zubne mase, mineralne i organske komponente zuba od vremena ekspozicije data je na slici 2.

Rastvorljivost zubne mase raste s porastom vremena ekspozicije. Dnevni stepen rastvorljivosti najveći je za prvi dan ekspozicije i iznosi između 66.3 i 81.2% u odnosu na stepen rastvorljivosti posle petog dana u zavisnosti od pH vrednosti rastvora koji je delovao na zubni materijal.

Rastvorljivost mineralne komponente zuba takođe raste s porastom vrmena ekspozicije. Dnevni stepen rastvorljivosti mineralne komponente zuba je najveći za prvi dan ekspozicije i iznosi između 45.6 i 78.7% u odnosu na stepen rastvorljivosti posle petog dana u zavisnosti od pH vrednosti rastvora koji je delovao na zubni materijal.

Rastvorljivost organske komponente zuba takođe raste s porastom vremena ekspozicije. Dnevni stepen rastvorljivosti organske komponente zuba je najveći za prvi dan ekspozicije i iznosi između 76.7 i 90.6% u odnosu na stepen rastvorljivosti posle petog dana u zavisnosti od pH vrednosti rastvora koji je delovao na zubni materijal. Dnevni stepen rastvorljivosti opada s porastom vremena ekspozicije za obe komponente zuba.

Diskusija

Pri rastvaranju zuba tj. mineralne komponente dolazi do narušavanja kristalne strukture apatita i disocijacije soli:

$$Ca_5(PO_4)_3OH_{(s)} \xrightarrow{\leftarrow} 5Ca^{2+}_{(aq)} + 3PO_4^{3-}_{(aq)} + OH_{(aq)}^{-}$$
 (1)

Uporedo se odigrava proces hidrolize fosfatnih jona:

$$PO_4^{3-}_{(aq)} + H_2O_{(aq)} \xrightarrow{\rightarrow} HPO_4^{2-}_{(aq)} + OH_{(aq)}^{-}$$
 (2)

$$K_{PO_4^{3-}} = 1.58 \cdot 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$$

$$HPO_4^{2-}_{(aq)} + H_2O_{(aq)} \xrightarrow{\leftarrow} H_2PO_4^{-}_{(aq)} + OH_{(aq)}^{-}$$
(3)

$$K_{HPO_4^{2-}} = 1.99 \cdot 10^{-7} \text{ mol/dm}^3$$

$$H_2PO_4^-(aq) + H_2O_{(aq)} \xrightarrow{\leftarrow} H_3PO_{4(aq)} + OH^-(aq)$$
 (4)

$$K_{H_2PO_4}^- = 1.32 \cdot 10^{-12} \text{ mol/dm}^3$$

Ukoliko se u rastvoru u kome se apatiti rastvaraju nalazi višak hidronijum jona odvija se reakcija:

$$H_3O^+ + OH^- \xrightarrow{\sim} 2H_2O \leftarrow (5)$$

$$K = 1.0 \cdot 10^{14} \text{ mol}^{-2} \text{dm}^{6}$$

U ovoj reakciji se neutrališu hidroksilni joni iz rastvora što pomera ravnotežu procesa (2), (3) i (4) udesno. To rezultira u smanjenju koncentracije PO₄³⁻ i OH⁻ jona u rastvoru i smanjenju jonske sile rastvora, te se intenzitet rastvaranja apatita povećava, tj. ravnoteža procesa (1) se pomera udesno, rastvorljivost soli se povećava (Filipović i Lipanović 1991).

Izuzetno, rastvorljivost mineralne komponente opada u oblasti pH od 5 do 4 (slika 1B). Ovo je naročito zanimljivo jer je ova pH vrednost kritična za zube zbog toga što kiselost u ustima u normalnim uslovima nije veća od pH 4. Ovo "odstupanje" od pH 5 do 4 se može objasniti uticajem stranih jona ili molekula koji mogo poticati od rastvorenog organskog dela.

Moguće objašnjenje za ovakav oblik krive zavisnosti bi moglo biti i stvaranje hloro apatita pod uticajem hloridnih jona iz rastvora hlorovodonične kiseline koja je korišćena za podešavanje pH vrednosti. Pretpostavlja se da hloro apatit ima manji priozvod rastvorljivosti od hidroksil apatita. Ovakav uticaj građenja hloro apatita nije očigledan u opsegu pH od 4 do 2. Pretpostavljeno je da je rastvorljivost hidroksil apatita na ovim pH vrednostima znatno veća te se uticaj građenja hloro apatita ne manifestuje u drastičnom padu rastvorljivosti.

Na osnovu uticaja pH vrednosti na rastvorljivost organske komponente (slika 1C), može se pretpostaviti da su organske, karboksilne kiseline i njihovi derivati u velikoj meri zastupljeni u organskom delu zubne mase. Takođe je pretpostavljno da su rastvorljivi proteini uglavnom bazne prirode tj. da je pI vrednost za ove proteine nešto veća od 7, jer im rastvoljivost raste sa smanjenjem pH, u smeru udaljavanja od pI vrednosti.

Krive zavisnosti rastvorljivosti organske komponente od vremena ekspozicije pokazuju tendenciju rasta (grafik 2C). To znači da tokom eksperimenta nije došlo do zasićenja rastvora organskim supstancama iz zuba. Ovo, pak ukazuje na visok sadržaj rastvornih organskih supstanci u zubima.

Dnevni stepen rastvorljivosti za obe komponente zuba povećanjem vremena ekspozicije opada (slika 2) što se objašnjava činjenicom da se uspostavlja ravnoteža između čvrste faze hidroksil apatita i rastvora. To ukazuje na veliki uticaj jonske sile i prisustva istoimenih jona u rastvoru

na rastvorljivost obe komponente zuba, što dalje govori o njihovom malom proizvodu rastvorljivosti.

Rastvaranje mineralne komponente zuba pod uticajem kiselosti sredine može poslužiti kao model rastvaranja kalcijumovih minerala u prirodi pod uticajem kiselih kiša. Kada su apatiti u pitanju, ovaj proces može imati za posledicu sitnjenje magmatskih stena, u kojima se hidroksil apatit često nalazi, i povećanje intenziteta spiranja toksičnih metala sa njih. To uslovljava remećenje ekološke ravnoteže u vodenim ekosistemima.

Zaključak

S porastom kiselosti sredine raste i rastvorljivost zuba i zubnih komponenti. Izuzetno, rastvorljivost mineralne komponente i zubne mase opada u intervalu pH od 5 do 4 što se može objasniti uticajem jona iz rastvora i građenjem manje rastvornog hloro apatita. Utvrđeno je da rastvorljivost zuba i zubnih komponenti raste s porastom vremena ekspozicije i to najviše na početku eksponiranja zuba delovanju rastvora.

Na osnovu rezultata o uticaju pH vrednosti i vremena ekspozicije na rastvorljivost organske komponente zuba može se pretpostaviti da veći deo organske materije u zubima čine organske kiseline i njihovi derivati kao i to da su rastvorljivi proteini iz zuba uglavnom bazni tj. da im je pI vrednost veća od 7.

Literatura

Bošković, M. 1976. *Anatomija čoveka*. Beograd-Zagreb: Medicinska knjiga

Cvejanov, S. et al. 1997. Prehrambena tehnologija. Beograd: Zavod za udžbenike i nastavna sredstva

Đurđević, P., Đuran, M., Obradović, M. 1997. *Opšta i neorganska hemija*. Kragujevac: Prorodno matematički fakultet

Filipović, I., Lipanović, S. 1991. *Opća i anorganska kemija*. Zagreb: Školska knjiga

Grdenić, D. 1987. Molekule i kristali. Zagreb: Školska knjiga

Kolthoff, I.M., Sandel, E.B. 1951. *Anorganska kvantitativna analiz*a. Zagreb: Školsak knjiga.

Komnenić, Ž. 1964. Anatomija čovjeka. Beograd-Zagreb: Medicinska knjiga

Stanković, I. 1997. Uticaj prirodne hrane na kiselost u ustima. Nepublikovan rad za takmičenje iz biologije u okviru Pokreta "Nauku Mladima"

Suvorov, A.V., Nikolskij, A.B. 1995. *Obshchaya himiya*. Sankt Petersburg: Himiya

Todorović, M. 1997. Optičke metode instrumentalne analize. Beograd: Univerzitet u Beogradu

Vojinović, J. et al. 1986. Biologija zuba. Beograd: Naučna knjiga

Volhardt, P., Shore, N. 1997. Organska hemija. Beograd: Hajdigraf

Vuković, Ž., Lazić, S. Tutunović, I. Raičević, S. 1998. On the mechanism of strintium incorporation into calcium phosphates. *J. Serb. Chem. Soc*, **63**: 387-393.

Ivan Vilotijević

Acidity Influence on Teeth Solubility

Acidity and exposition duration influences on teeth solubility were examined. Acidity was varied in pH range 8-2, while the exposition dura tion was varied from 1 till 5 days. Masses of the dissolved teeth part and dissolved mineral teeth component were measured (measuring calcium concentration in the solution using ICP spectroscopy), as well as mass of the dissolved organic teeth component. Results were calculated to solubil ity degree according to mass of the dissolved part. Solubility of teeth mass and mineral component increases with the increasing of acidity in pH range 8-5 and 4-2, because of equilibrium in processes given by equations (1) - (5). In the pH range 5-4, teeth mass and mineral teeth component solubility decrease (Fig. 1A and 1B), which can be explained by high in fluences of ionic strength and forming of chloro apatite. This could be very important for teeth protection. Acidity influences on the organic part solubility are not highly expressed (Fig. 1C), but according to obtained results, organic component is probably built mostly of organic acids and soluble proteins with pI value over 7 (Fig. 1C and 2C). Solubility of teeth mass, mineral and organic component increases by increasing of exposition duration. Daily solubility degree for teeth mass, mineral and organic com ponents, was the highest for the first day of exposition (Figure 2).

Mineral teeth component solubility depending on acidity can be used as a model for acid rain effects on calcium minerals solubility.

