



ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑ
Εθνικό και Καποδιστριακό
Πανεπιστήμιο Αθηνών

Παθολογία Σκληρών Οδοντικών Ιστών

Ενότητα: Χημικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ δοντιών και στοματικού περιβάλλοντος.
Απομεταλλικοποίηση-επαναμεταλλικοποίηση.

Ραχιώτης Χρήστος

Οδοντιατρική Σχολή

Χημικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ δοντιών και στοματικού περιβάλλοντος. Απομεταλλικοποίηση-επαναμεταλλικοποίηση.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η επιφάνεια της μύλης του δοντιού βρίσκεται σε συνεχή επαφή με το υγρό περιβάλλον της στοματικής κοιλότητας. Το υγρό αυτό περιβάλλον προέρχεται κυρίως μεν, από τις εκκρίσεις των σιαλογόνων αδένων, αλλά και από τις προσλαμβανόμενες τροφές. Τα δυο αυτά μέρη, η αδαμαντίνη-οδοντίνη και το διάλυμα που την περιβάλλει, αποτελούν ένα σύστημα στερεού-υγρής φάσης το οποίο διέπεται από τους νόμους της φυσικοχημείας και βρίσκεται σε μια διαρκή κατάσταση δυναμικής ισορροπίας. Αν και η διαταραχή της ισορροπίας μεταξύ αδαμαντίνης και των υγρών τα οποία την περιβάλλουν είναι ως επί το πλείστον αποτέλεσμα βιολογικών επεξεργασιών της μικροβιακής χλωρίδας του στόματος το τελικό αποτέλεσμα εξαρτάται από την επιρροή καθαρά φυσικοχημικών παραγόντων.

Σε φυσιολογικές συνθήκες το υγρό στοματικό περιβάλλον περιέχει επαρκείς ποσότητες διαφόρων ιόντων, όμοιων με αυτά που αποτελούν τη χημική φύση των αλάτων του ανόργανου τμήματος της αδαμαντίνης, ώστε το διάλυμα αυτό να είναι κορεσμένο ή και υπερκορεσμένο σε σχέση με την αδαμαντίνη. Κάτω από τις συνθήκες αυτές οι σκληροί οδοντικοί ιστοί διατηρούν τη φυσική τους ακεραιότητα. Υπό την επίδραση, όμως, διαφόρων παραγόντων οι οποίοι είτε τροποποιούν τη χημική φύση του ανόργανου υποστρώματος της αδαμαντίνης ή τη χημική σύσταση της υγρής φάσης που την περιβάλλει, η ισορροπία αυτή διαταράσσεται. Αποτέλεσμα της διαταραχής αυτής είναι η μετακίνηση ιόντων από τη μια φάση προς την άλλη μέχρις ότου αποκατασταθεί εκ νέου η ισορροπία που υπαγορεύεται από τους νόμους της φυσικοχημείας.

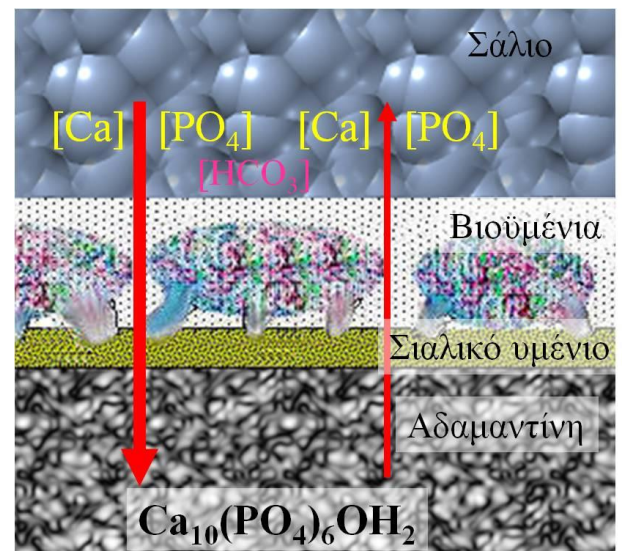
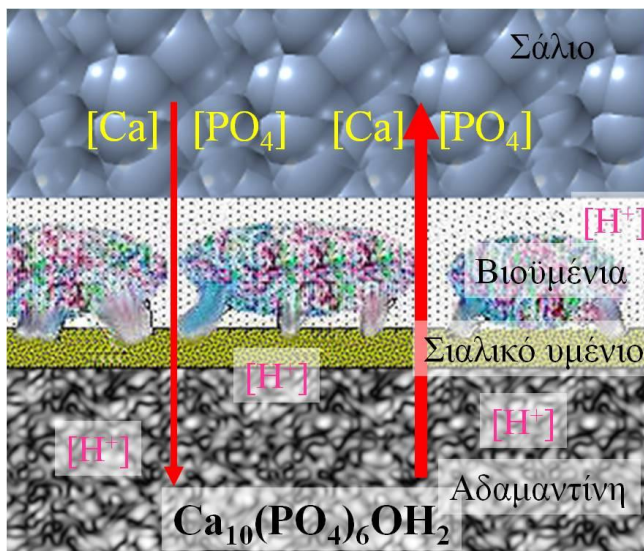
Όταν η αποκατάσταση της ισορροπίας αυτής συνεπάγεται μετακίνηση ιόντων από τη στερεά φάση προς την υγρή φάση προκαλείται απώλεια τμήματος του ανόργανου υποστρώματος της επιφανειακής στοιβάδας της αδαμαντίνης. Η απώλεια αυτή,

χαρακτηρίζεται ως απομεταλλικοποίηση της αδαμαντίνης. Υπό την επίδραση όμως διαφόρων ευνοϊκών παραγόντων τα προαναφερόμενα επεισόδια διαταραχής της ισορροπίας μπορούν να ακολουθηθούν από διαταραχή της ισορροπίας, προς την αντίθετη της αδαμαντίνης. Η κατάσταση αυτή είναι γνωστή σαν επαναμεταλλικοποίηση της αδαμαντίνης και συνεπάγεται τη μερική ή την ολική «επούλωση» της προκληθείσας βλάβης.

Απομεταλλικοποίηση

Επαναμεταλλικοποίηση

n



ΧΗΜΙΚΗ ΣΥΝΘΕΣΗ ΑΔΑΜΑΝΤΙΝΗΣ-ΟΔΟΝΤΙΝΗΣ

Η **αδαμαντίνη** αποτελείται κυρίως από *ανόργανα συστατικά* (92-96%), από ελάχιστα *οργανικά συστατικά* (1-2%) και νερό (2-4%).

Το φωσφορικό ασβέστιο με τη μοριακή μορφή του υδροξυαπατίτη $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ αποτελεί το κυρίως ανόργανο υλικό της αδαμαντίνης. Ωστόσο, ο υδροξυαπατίτης δεν απαντάται στην αδαμαντίνη σε καθαρή μορφή, αλλά προσμείξεις όπως C, Na, F και άλλα ιόντα σχηματίζουν μια μη καθαρή μορφή του κρυστάλλου. Οι κρύσταλλοι του υδροξυαπατίτη είναι λεπτοί και εμφανίζουν μεγάλο μήκος. Το πάχος τους είναι περίπου 50 nm και το μήκος τους φθάνει τα 100 μικρά. Η ανάπτυξη των κρυστάλλων του απατίτη είναι πυκνή και

επαναλαμβανόμενη και σχηματίζουν τα αδαμαντινικά πρίσματα. Στους μικρούς ενδιάμεσους χώρους μεταξύ των κρυστάλλων του απατίτη παρεμβάλλονται τα οργανικά συστατικά της αδαμαντίνης και νερό. Εξαιτίας, της υψηλής περιεκτικότητας σε μεταλλικά στοιχεία και του πολύ χαμηλού ποσοστού ακύτταρων οργανικών συστατικών, το χρώμα, η σκληρότητα και άλλες φυσικές ιδιότητες της αδαμαντίνης είναι παρόμοιες με αυτές του καθαρό απατίτη.

Η **οδοντίνη** αποτελείται από *ανόργανα συστατικά* (68-70% του βάρους της) και *οργανικά συστατικά* (18-20%) και το υπόλοιπο 12% είναι νερό. Όπως και στους άλλους ενασβεστιωμένους ιστούς (οστούν, οστεΐνη, αδαμαντίνη), το κύριο ανόργανο συστατικό της οδοντίνης είναι το φωσφορικό ασβέστιο. Υπάρχει στη δομή της οδοντίνης κυρίως με τη μορφή ώριμων κρυστάλλων υδροξυαπατίτη $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, ενώ ανευρίσκεται ακόμη και με τη μορφή του άμορφου φωσφορικού ασβεστίου.

Άλλο σημαντικό σε περιεκτικότητα συστατικό της οδοντίνης είναι το ανθρακικό ασβέστιο (οι ανθρακικές ρίζες έχουν βρεθεί ότι αποτελούν το 3-4% του βάρους της οδοντίνης). Το νερό που απορροφάται αποτελεί το 11-12% του βάρους της οδοντίνης, ενώ πολύ μικρές είναι οι ποσότητες νερού που ενσωματώνονται στη δομή των κρυστάλλων. Οι κρύσταλλοι του υδροξυαπατίτη της οδοντίνης είναι μικροί και λεπτοί. Το πάχος τους δεν υπερβαίνει τα 5 nm ενώ το μήκος τους ποικίλει από 10 έως 50 μικρά.

Παρά το γεγονός ότι τα οργανικά συστατικά της οδοντίνης αποτελούν μόνο το 1/5 του βάρους της οδοντίνης, είναι αυτά που καθορίζουν τις ιδιότητες και τη βιολογική της συμπεριφορά. Το 90% του βάρους των οργανικών συστατικών της οδοντίνης αποτελείται από κολλαγόνο. Τα υπόλοιπα μη κολλαγονοειδή συστατικά είναι πρωτεΐνες, υδατάνθρακες και λίπη.

ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΟΙ ΟΡΟΙ ΚΑΙ ΑΡΧΕΣ

Ιοντική Ενεργότητα

Ο όρος αυτός ο οποίος συμβολίζεται με το γράμμα (α) και εκφράζει τη «δρώσα συγκέντρωση» ενός συγκεκριμένου ιόντος σε ένα διάλυμα. Υπολογίζεται από τον τύπο:

$\alpha = \gamma \cdot c$, όπου γ είναι ο συντελεστής ενεργότητας και το c η συγκέντρωση του ιόντος. Η τιμή του συντελεστή ενεργότητας των διαφόρων ιόντων σε ένα διάλυμα επηρεάζεται σημαντικά από διάφορους παράγοντες και κυρίως από το βαθμό συγκέντρωσης και το φορτίο διαφόρων ιόντων στο διάλυμα.

Σε πολύ αραιά διαλύματα η τιμή του συντελεστή ενεργότητας έχει τη μέγιστη του τιμή που είναι ίση προς τη μονάδα. Συνεπώς σ' αυτές τις περιπτώσεις η τιμή της ενεργότητας ενός ιόντος είναι ίση με την τιμή της συγκέντρωσης του, δηλαδή $\alpha = c$. Με την αύξηση όμως της συγκέντρωσης διαφόρων ιόντων στο διάλυμα, η τιμή του συντελεστή της ενεργότητας γίνεται προοδευτικά μικρότερη της μονάδας και μικρότερη της τιμής της συγκεντρώσεως, δηλαδή $\alpha < c$.

Ιοντική ισχύς.

Η ιοντική ισχύς ενός διαλύματος, συμβολίζεται με το γράμμα (μ) και εκφράζει το μέγεθος των ενδοϊοντικών έλξεων στο διάλυμα. Η τιμή του παράγοντα αυτού, εξαρτάται από τη συγκέντρωση και το ηλεκτρικό φορτίο όλων των σωματιδίων στο διάλυμα. Μαθηματικά, η ιοντική ισχύς εκφράζεται σαν το ημίθροισμα των γινομένων των συγκεντρώσεων εκάστου των ιόντων του διαλύματος επί το τετράγωνο του σθένους αυτών, δηλαδή:

$$\mu = 1/2 \sum c_i z_i^2 + c_2 z_2^2 + \dots \dots c_n z_n^2$$

όπου Σ = σύνολο, c =συγκέντρωση και z = το ηλεκτρικό σθένος των ιόντων.

Γινόμενο διαλυτότητας και Θερμοδυναμική σταθερά γινομένου διαλυτότητας

Το γινόμενο διαλυτότητας συμβολίζεται με τα γράμματα S_p (solubility product) και εκφράζει το γινόμενο ενεργότητας των ιόντων μιας συγκεκριμένης ουσίας σε ένα διάλυμα.

Η θερμοδυναμική σταθερά γινομένου διαλυτότητας συμβολίζεται με τα γράμματα K_{sp} και υποδηλώνει την τιμή του γινομένου ενεργότητας των ιόντων μιας συγκεκριμένης ουσίας σε ένα συγκεκριμένο διαλύτη, όταν ο διαλύτης έχει φτάσει το σημείο κορεσμού ως προς την ουσία αυτή.

Ο υπολογισμός της τιμής του γινομένου διαλυτότητας είναι χρήσιμος για τον υπολογισμό του βαθμού κορεσμού ενός διαλυτού σε σχέση με μια ουσία της οποίας γνωρίζουμε την τιμή της θερμοδυναμικής σταθεράς του γινομένου διαλυτότητας. Αυτό επιτυγχάνεται με τη σύγκριση της τιμής του γινομένου διαλυτότητας προς την τιμή της θερμοδυναμικής σταθεράς της αυτής ουσίας. Όταν η τιμή του sp εξισούται προς την τιμή του K_{sp} το διάλυμα θεωρείται κορεσμένο. Οι τιμές του sp οι οποίες είναι μικρότερες ή μεγαλύτερες της τιμής της θερμοδυναμικής σταθεράς K_{sp} δηλώνουν αντίστοιχα υποκορεσμένο ή υπερκορεσμένο διάλυμα.

Επίδραση κοινού ιόντος.

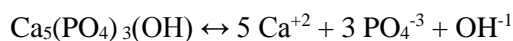
Προσθήκη στο κορεσμένο διάλυμα ενός άλατος, ενός άλλου άλατος, του οποίου τμήμα των δισταμένων ιόντων είναι όμοιο προς τα ιόντα του πρώτου άλατος, οδηγεί σε αύξηση του βαθμού κορεσμού του διαλύματος, σε σχέση με το πρώτο άλας, και συνεπώς προκαλεί μείωση της ποσότητας του άλατος αυτού που μπορεί να διαλυθεί. Η εξήγηση του φαινομένου είναι η εξής: η ενεργότητα του συνόλου των ιόντων αυτών στο διάλυμα γίνεται μεγαλύτερη και κατά συνέπεια και το γινόμενο της ενεργότητάς τους. Συνεπώς το διάλυμα γίνεται υπερκορεσμένο.

Κρυσταλλική διάλυση.

Όλα τα κρυσταλλικά άλατα εμφανίζουν μια εγγενή και σταθερή διαλυτότητα στο νερό σε συγκεκριμένη θερμοκρασία. Η διάλυση στο νερό είναι γρήγορη στην αρχή, αλλά στη συνέχεια γίνεται με βραδύτερο ρυθμό καθώς τα διαλυμένα ιόντα συγκεντρώνονται στο διάλυμα. Τότε λέγεται ότι το διάλυμα είναι κορεσμένο στο συγκεκριμένο ιόν. Σε αυτή τη κατάσταση παραμένει μια βραδεία ανταλλαγή ιόντων μεταξύ του κρυστάλλου και του διαλύματος.

Το νερό έχει σχεδόν μοναδική ικανότητα να διαλύει ανόργανες κρυσταλλικές ενώσεις. Τα μόρια του νερού εισέρχονται στην κρυσταλλική επιφάνεια και απελευθερώνουν ιόντα από τον κρύσταλλο. Αυτό οφείλεται κυρίως στην υψηλή διηλεκτρική σταθερά του νερού που έχει σαν αποτέλεσμα την ελάττωση των ελκτικών δυνάμεων μεταξύ αντίθετων φορτισμένων ιόντων. Επιπλέον, τα μόρια του νερού περικλείουν τα απελευθερούμενα ιόντα, και αυτή η ενέργεια της ενυδάτωσης υπερνικά την κρυσταλλική ενέργεια.

Σύμφωνα με το νόμο της δράσης των μαζών η ταχύτητα μιας χημικής αντίδρασης είναι ανάλογη των προϊόντων των μαζών των αντιδρώντων συστατικών υψωμένες στη δύναμη ίση με τον αριθμό των μορίων που μετέχουν στην αντίδραση. Για παράδειγμα όταν μια μονάδα μάζας ενός στερεού υδροξυαπατίτη διαλύεται 5 ιόντα Ca, τρία φωσφορικά ιόντα και ένα ανιόν υδροξυλίου απελευθερώνονται σύμφωνα με τη στοιχειομετρία της αντίδρασης



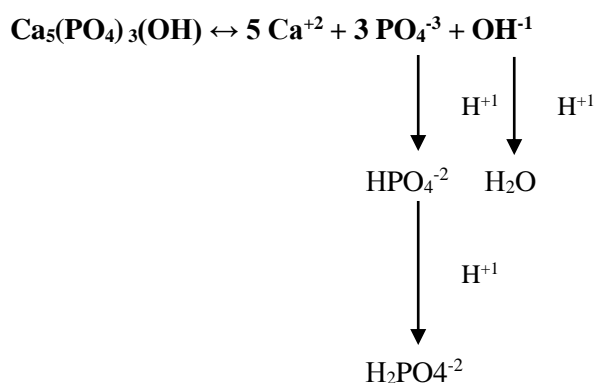
Έτσι, η ιοντική ενεργότητα του απατίτη (I_{APHA}) προσδιορίζεται αν πολλαπλασιάσεις τη συγκέντρωση του ιόντος Ca υψωμένα στην 5^η δύναμη επί τη συγκέντρωση των φωσφορικών υψωμένα στην 3^η δύναμη επί τη συγκέντρωση των ιόντων υδροξυλίου, όλα σε mol/l.

Όπως προαναφέρθηκε, σε αραιά διαλύματα η ενεργότητα των ιόντων είναι παρόμοια με τη συγκέντρωση του ιόντος, αλλά καθώς η συγκέντρωση του διαλυμένου άλατος αυξάνει, η ενεργότητα ελαττώνεται σημαντικά εξαιτίας της ιοντικής αλληλεπίδρασης.

Παράγοντες που επηρεάζουν τη κρυσταλλική διάλυση

Κυριότεροι παράγοντες που επηρεάζουν το γινόμενο διαλυτότητας ενός κρυσταλλικού άλατος και κατ'επέκταση τη κρυσταλλική διάλυση είναι **το pH, η θερμοκρασία, η συνύπαρξη άλλων ιόντων καθώς και φυσικοί παράγοντες**. Στη συνέχεια θα γίνει αναφορά στην κρυσταλλική διάλυση του απατίτη, ο οποίος και αποτελεί τη κυριότερη δομή στην αδαμαντίνη και οδοντίνη.

Το γινόμενο διαλυτότητας του υδροξυαπατίτη είναι μεγαλύτερη στο κρύο νερό από ότι στο ζεστό. Η διαλυτότητα του απατίτη και των άλλων μορφών του φωσφορικού ασβεστίου επηρεάζεται σε σημαντικό βαθμό από το επίπεδο του pH του διαλύματος στο οποίο διαλύονται. Καθώς ο απατίτης διαλύεται, ιόντα Ca και φωσφορικά ιόντα συγκεντρώνονται στο διάλυμα και η διάλυση του απατίτη επιβραδύνεται και σταματά όταν το διάλυμα γίνεται κορεσμένο. Αν προστεθεί οξύ, τα ιόντα PO_4^{-3} και OH^{-1} συνδέονται με το H^{+1} και σχηματίζουν HPO_4^{-2} και H_2O , αντίστοιχα με συνέπεια τη μείωση της συγκέντρωσης των PO_4^{-3} και OH^{-1} , τη συνεπακόλουθη μείωση της ιοντικής ενεργότητας IAP_{HA} και το διάλυμα να γίνεται μη κορεσμένο και περισσότερος απατίτης να διαλύεται, ώστε να αποκατασταθεί η χημική ισορροπία.



Το pH παίζει σημαντικό ρόλο σε αυτή τη διαδικασία. Για παράδειγμα όταν το pH αλλάζει σε 5, η ιοντική ενεργότητα IAP_{HA} είναι πολύ μικρότερη της KSP_{HA} και το διάλυμα θεωρείται μη κορεσμένο. Όταν το pH γίνει 7, τότε η σταθερά IAP_{HA} είναι μεγαλύτερη της σταθεράς KSP_{HA} και το διάλυμα γίνεται υπερκορεσμένο και σχηματίζεται υδροξυαπατίτης. Όταν το pH ενός υπερκορεσμένου διαλύματος βαθμιαία μειώνεται, το σημείο όπου το διάλυμα γίνεται σχεδόν κορεσμένο, ονομάζεται κρίσιμο pH. Από τη σκοπιά της φυσικής, η διάλυση των κρυστάλλων του υδροξυαπατίτη δεν είναι ισοτροπική, αλλά συμβαίνει περισσότερο γρήγορα κατά μήκος του C-άξονα.

Αν παρατηρήσει κανείς την παραπάνω εξίσωση, αν στο διάλυμα υπάρχει περίσσεια ενός ιόντος, τότε λιγότερα από το άλλο απαιτείται για την επίτευξη της χημικής ισορροπίας, φαινόμενο που ονομάζεται επίδραση του κοινού ιόντος.

Είναι γνωστό ότι κάτω από ευνοϊκές συνθήκες νέοι κρύσταλλοι μπορούν να κατακρημνηθούν από το διάλυμα και αυτοί οι μικροί κρύσταλλοι μπορούν να αυξηθούν σε μέγεθος. Ο υδροξυαπατίτης δε διαφέρει από τα άλλα μεταλλικά άλατα. Για να συμβεί η αύξηση στο διάλυμα θα πρέπει να επικρατεί στο διάλυμα κατάσταση υπερκορεσμού στον υδροξυαπατίτη δηλαδή ο συντελεστής ενεργότητας του υδροξυαπατίτη να ξεπερνά το συντελεστή K_{sp} . Ενώ σε άλλα άλατα μετάλλων αυτό μπορεί να συμβεί απλά με ψύξη του κορεσμένου διαλύματος, στο διάλυμα υδροξυαπατίτη για να συμβεί το τελευταίο θα πρέπει είτε να προστεθεί στο διάλυμα Ca ή P με τη μορφή διαλυτών αλάτων, είτε αυξάνοντας το pH. Ωστόσο, στο στοματικό περιβάλλον η αύξηση των κρυστάλλων είναι περισσότερο πολύπλοκη και ευαίσθητη διαδικασία, αφού εμπλέκονται μηχανισμοί αναστολής της αύξησης. Τέτοια συστατικά που εμποδίζουν την κρυσταλλική αύξηση είναι τα πυροφωσφορικά άλατα και πρωτεΐνες του σάλιου. Επιπρόσθετα φυσικοί μηχανισμοί, δρουν παρεμποδίζοντας την αύξηση των κρυστάλλων όπως για παράδειγμα στην αδαμαντίνη οι κρύσταλλοι απατίτη είναι τόσο πυκνά διαταγμένοι μεταξύ τους, ώστε δεν υπάρχει ο κατάλληλος χώρος για να αυξηθούν και να γίνουν μεγαλύτεροι.

Στο pH (6.7-7.4) των υγρών των ιστών, ο υδροξυαπατίτης είναι η πιο σταθερή μορφή του μεταλλικού CaP, και έτσι γίνεται κατανοητό γιατί είναι η μορφή που σχηματίζεται κατά τη διάπλαση των ιστών. Ωστόσο, μετά την ανατολή των δοντιών ο απατίτης της εξωτερικής επιφάνειας της αδαμαντίνης και της οδοντίνης εκτίθεται σε μια ευρεία διακύμανση στο pH εξαιτίας διαιτητικών και μεταβολικών συνθηκών.

ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΕΣ ΜΕΤΑΒΟΛΕΣ ΣΤΗΝ ΑΔΑΜΑΝΤΙΝΗ

Οι κρύσταλλοι της αδαμαντίνης, όπως προαναφέρθηκε διαφέρουν από τον καθαρό υδροξυαπατίτη στο γεγονός ότι περιέχουν άλλα ξένα ανόργανα ιόντα. Ο κρύσταλλος του

υδροξυαπατίτη της αδαμαντίνης επιτρέπει την είσοδο εξωτερικών ιόντων σε θέσεις που κανονικά θα υπήρχαν Ca, P ή και OH^- . Συνεπώς, σε κάποιους κρυστάλλους τα φωσφορικά ιόντα αντικαθίσταται από διττανθρακικά, τα ιόντα ασβεστίου από ιόντα νατρίου και τα ιόντα υδροξυλίου αντικαθίστανται από ιόντα φθορίου. Άλλα ιόντα που φυσιολογικά ενσωματώνονται στον βιολογικό απατίτη είναι το Cl και το Mg. Τα στοιχεία αυτά επηρεάζουν τις φυσικοχημικές ιδιότητες των κρυστάλλων και κυρίως τη διαλυτότητα της αδαμαντίνης.

Η ενσωμάτωση των διττανθρακικών κάνει το υδροξυαπατίτη περισσότερο ευδιάλυτο, ενώ τα ιόντα φθορίου προκαλούν το αντίθετο. Τα ιόντα φθορίου στο διάλυμα ελαττώνουν δραματικά το ποσό του ασβεστίου που απελευθερώνεται από την αδαμαντίνη σε ένα όξινο διάλυμα. Αυτή αποτελεί και την επιστημονική βάση της εξήγησης ότι οι χαμηλές συγκεντρώσεις φθορίου στο διάλυμα που περιβάλλει το δόντι είναι περισσότερο αποτελεσματικές στη μείωση της τερηδόνας από τις υψηλές συγκεντρώσεις φθορίου που είναι ενσωματωμένες στην αδαμαντίνη.

Εξαιτίας του γεγονότος ότι οι κρύσταλλοι της αδαμαντίνης είναι μικροί και έχουν μεγάλη επιφάνεια, παρουσιάζουν μεγάλη ικανότητα για την απορρόφηση ξένων ιόντων. Όλα τα ιόντα, απορροφώνται στην επιφάνεια ή κοντά σε αυτή σε ένα στρώμα νερού και αποτελούν τη λεγόμενη ζώνη ενυδάτωσης.

Οι κρύσταλλοι της αδαμαντίνης δε παρουσιάζουν ετερογένεια μόνο στην επιφάνεια, αλλά και στη μάζα τους. Οι κρύσταλλοι κοντά στην εξωτερική επιφάνεια περιέχουν περισσότερο φθόριο και λιγότερα ανθρακικά ιόντα, από ότι στο εσωτερικό. Αυτό υποδηλώνει ότι η αδαμαντίνη στο εξωτερικό της στρώμα είναι λιγότερο ευδιάλυτη. Επίσης, οι κρύσταλλοι της αδαμαντίνης διαλύονται ανώμαλα σε σχέση με τα αδαμαντινικά πρίσματα. Το σάλιο που περιβάλλει τους οδοντικούς ιστούς περιέχει σε σημαντικό βαθμό ιόντα Ca και P και είναι σχεδόν πάντα υπερκορεσμένο σε σχέση με τους κρυστάλλους της αδαμαντίνης. Ο πίνακας 1 δείχνει τη συγκέντρωση και την ενεργότητα διαφόρων ιόντων στα υγρά της στοματικής κοιλότητας.

Πίνακας 1*

	<i>Μικτό σάλιο ηρεμίας</i>	<i>Παρωτιδικό σάλιο διέγερσης</i>	<i>Υγρό πλάκας ηρεμίας</i>	<i>Υγρό πλάκας μεταβολικά ενεργής</i>
Ca (mmol/l)	1.32	1.17	3.5	8.2
P (mmol/l)	5.40	3.60	13.2	13.5
Na (mmol/l)	19.4	16.0	51.5	52.6
F (mmol/l)	1-2.6	1.0	6.0	5.0
pH	7.06	7.70	6.89	5.29
IAPMA	6.13×10^{-48}	2.69×10^{-47}	1.42×10^{-47}	1.02×10^{-55}

***K_{sp} Υδροξυαπατίτη=5.5 x10⁻⁵⁵**

Από αυτόν πίνακα διαπιστώνουμε ότι το ολικό σάλιο ηρεμίας είναι υπερκορεσμένο σε σχέση με τον καθαρό υδροξυαπατίτη και τα επίπεδα αυξάνονται όταν η ροή διεγείρεται. Αφού, το σάλιο είναι περισσότερο υπερκορεσμένο διάλυμα σε σχέση με τον καθαρό υδροξυαπατίτη, θα είναι και υπερκορεσμένο σε σύγκριση με τη φυσική αδαμαντίνη αφού η τελευταία είναι περισσότερο ευδιάλυτη από τον καθαρό υδροξυαπατίτη. Συνέπεια των παραπάνω θερμοδυναμικών μεταβολών είναι ότι η αδαμαντίνη δε διαλύεται κάτω από φυσιολογικές συνθήκες. Ωστόσο, θα ανέμενε κανείς από τους νόμους της φυσικοχημείας ότι κάτω από αυτές τις συνθήκες υπερκορεσμού, οι κρύσταλλοι της αδαμαντίνης θα συνέχιζαν να αυξάνονται σε μέγεθος ή θα σχηματιζόταν νέοι κρύσταλλοι στην οδοντική επιφάνεια. Ο βασικός ρόλος που δε συμβαίνει αυτό, είναι ότι το σάλιο περιέχει πρωτεΐνες αναστολείς της αύξησης των κρυστάλλων του υδροξυαπατίτη. Τέτοιες πρωτεΐνες είναι η σταθερίνη, μια πρωτεΐνη με

πεπτίδια πλούσια σε τυροσίνη και πρωτεΐνες πλούσιες σε προλίνη οι οποίες επικαλύπτουν την αδαμαντίνη και προστατεύουν από την κατακρήμνηση αλάτων.

Μέσα στο στοματικό περιβάλλον η οδοντική μικροβιακή πλάκα (ΟΜΠ) καλύπτει την αδαμαντίνη και γενικά εμποδίζει την επαφή της επιφάνειας από την επίδραση του σάλιου. Ωστόσο, αυτό το υμένιο περιέχει βιολογικό υγρό, το υγρό της πλάκας το οποίο από χημική σκοπιά διαφέρει από το σάλιο. Από τον πίνακα 1 βλέπουμε ότι σε πλάκα ηρεμίας οι συγκεντρώσεις Ca και P είναι 2-3 φορές μεγαλύτερες από το σάλιο. Συνεπώς, θα ανέμενε κανείς ότι ένα τέτοιο υπερκορεσμένο διάλυμα, θα ήταν επωφελές για την επανασβεστίωση των υποκείμενων τερηδονικών βλαβών, ωστόσο δημιουργεί τις ικανές συνθήκες για την ενασβεστίωση της πλάκας και την ανάπτυξη της τρυγίας.

Επιπρόσθετα η ΟΜΠ παίζει το βασικότερο ρόλο στη διαταραχή της ισορροπίας σάλιου-αδαμαντίνης. Ο παράγοντας αυτός, εκτός του ότι υπόκειται λόγω των μεταβολικών δραστηριοτήτων της μικροβιακής του χλωρίδας σε σημαντικές διακυμάνσεις του pH, αποτελεί και φυσικό φραγμό στην ταχεία αποκατάσταση της ισορροπίας σάλιου-αδαμαντίνης.

Υπάρχει μια τιμή του pH κάτω από την οποία η υγρή φάση παύει να είναι κορεσμένη σε σχέση προς τα άλατα της επιφανείας της αδαμαντίνης, με την οποία έρχεται σε επαφή. Η κατάσταση αυτή, η οποία συνεπάγεται διαταραχή της ισορροπίας σάλιου-αδαμαντίνης, τείνει να αποκατασταθεί με την μετακίνηση αλάτων από την αδαμαντίνη προς την υγρή φάση (απομεταλλικοποίηση της αδαμαντίνης). Η τιμή αυτή του pH ονομάζεται «κρίσιμο pH» του σάλιου ή της οδοντικής μικροβιακής πλάκας. **Ως μέση τιμή του «κρίσιμου pH» θεωρείται η 5.3-5.5.** Πρέπει να διευκρινιστεί ότι η τιμή του κρίσιμου pH δεν αφορά στο συνολικό όγκο του σάλιου ή της μικροβιακής πλάκας αλλά στη στιβάδα των υγρών τα οποία βρίσκονται σε άμεση επαφή με συγκεκριμένη επιφάνεια της αδαμαντίνης.

Η πτώση αυτή του pH, η οποία συμβαίνει με τη λήψη ζυμώσιμων υδατανθράκων, διατηρείται σε επίπεδα κάτω των τιμών του κρίσιμου pH για χρονικό διάστημα 20-40 λεπτών.

Η επαναφορά στα φυσιολογικά επίπεδα του pH επιτυγχάνεται με την απομάκρυνση των οξέων ή την εξουδετέρωση τους από τα ρυθμιστικά συστήματα του σάλιου.

Αρχικά, το παραγόμενο οξύ διαπερνά την αδαμαντίνη πολύ λίγο, εξαιτίας ανατομικών δομών, καθώς όμως οι βλάβες εγκαθίσταται, το οξύ διαπερνά την υποκείμενη υγιή οδοντίνη δια μέσου των ευρέων συνδέσεων των πρισμάτων. Η ισορροπία γρήγορα αποκαθίσταται με τη διάλυση μικρού ποσού αδαμαντινικών αλάτων και τον επανασηματισμό απατίτη με μικρή περιεκτικότητα σε διτανθρακικά ιόντα, λιγότερο ευδιάλυτο, εφόσον οι συνθήκες υπερκορεσμού το επιτρέψουν. Μελέτες έχουν δείξει ότι η διάχυση ιόντων H^+ στις τερηδονικές βλάβες είναι βραδεία διαδικασία και χρειάζεται αρκετές ημέρες και επιπλέον το παχύ, καλά ενασβεστωμένο επιφανειακό στρώμα επιβραδύνει περαιτέρω τη διάχυση.

Έτσι, οι οδοντικές επιφάνειες εκτίθενται σε ένα συνεχή κύκλο απομεταλλικοποιήσεων και επαναμεταλλικοποιήσεων, το αποτέλεσμα του οποίου εξαρτάται από το ρυθμό και τη διάρκεια της κάθε φάσης.

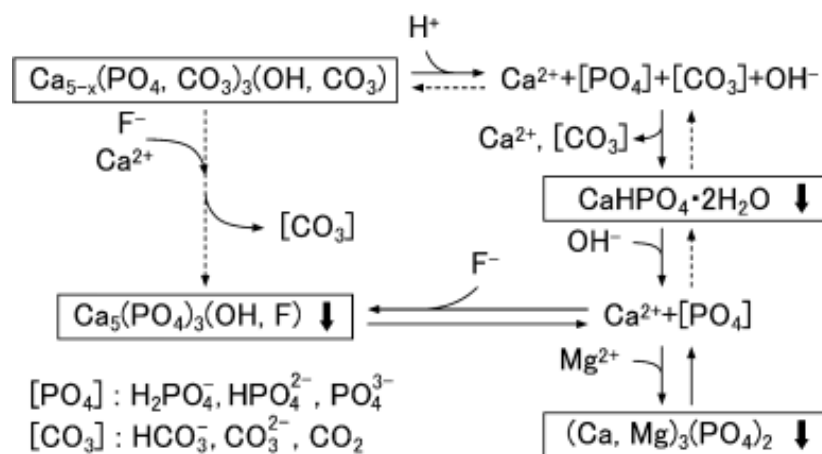
Ωστόσο η ίδια μείωση του pH επιδρά στη διαλυτότητα των κρυστάλλων του απατίτη. Όταν το pH στο περιβάλλον μέσο μειώνεται, η διαλυτότητα του απατίτη του δοντιού αυξάνεται σημαντικά. Γενικά η διαλυτότητα του απατίτη δεκαπλασιάζεται σε κάθε πτώση ενός βαθμού στο pH.

Η έκθεση των δοντιών σε οξύ οδηγεί είτε στο σχηματισμό τερηδόνας, είτε στο σχηματισμό διάβρωσης. Τα αρχικά στάδια της τερηδόνας χαρακτηρίζονται από τη μερική διάλυση του ιστού, αφήνοντας ένα επιφανειακό στρώμα πάχους 20-50 μ, σχετικά καλά ενασβεστωμένο και ένα υπο επιφανειακό σώμα βλάβης με απώλεια μεταλλικών στοιχείων σε ποσοστό 30-50% εκτεινόμενο σε βάθος στην αδαμαντίνη ή οδοντίνη. Καθώς το pH μειώνεται στα στοματικά υγρά, σάλιο και το υγρό της πλάκας, ο βαθμός υπερκορεσμού του διαλύματος σε σχέση με τον υδροξυαπατίτη ελαττώνεται και καθώς πλησιάζει το κρίσιμο pH γίνεται σχεδόν κορεσμένο. Κάτω από το κρίσιμο pH γίνεται ακόρεστο. Ωστόσο, για θερμοδυναμικούς λόγους και λόγους χημικής κινητικής των κρυστάλλων, σε αυτές τις όξινες συνθήκες

σχηματίζεται βρουζίτης στην επιφάνεια της αδαμαντίνης. Επιπλέον, επειδή, ο φθοριοαπατίτης είναι λιγότερο διαλυτός σε σχέση με το υδροξυαπατίτη, το υγρό της πλάκας παραμένει υπερκορεσμένο για τον φθοριοαπατίτη και ακόρεστο για τον υδροξυαπατίτη.

Έτσι, ο υποεπιφανειακός υδροξυαπατίτης διαλύεται, ενώ βρουζίτης και φθοριοαπατίτης σχηματίζονται στην επιφάνεια της αδαμαντίνης. Αυτή η κατάσταση του σχηματισμού του βρουζίτη και της συνύπαρξης του βαθμού υπερκορεσμού σε φθοριοαπατίτη, είναι υπεύθυνη για τη διατήρηση και την ακεραιότητα του επιφανειακού στρώματος. Έχει δείχθει ότι η συγκέντρωση του φθορίου στις υποεπιφανειακές βλάβες δεν αυξάνεται.

Στο παρακάτω σχήμα φαίνεται συνοπτικά οι φυσικοχημικές μεταβολές που συμβαίνουν κατά τους κύκλους απασβεστίωσης και επανασβεστίωσης της αδαμαντίνης.



Εικόνα 2. Φυσικοχημικές μεταβολές κατά κύκλους απασβεστίωσης και επανασβεστίωσης της αδαμαντίνης. Μετασχεδίαση από Aoba 2004.

Μελέτες έχουν δείξει ότι η διάχυση ιόντων μέσα στη τερηδονική υποεπιφανειακή βλάβη, όταν υπάρχει άθικτο επιφανειακό στρώμα είναι μια βραδεία διαδικασία. Το τελευταίο υποδηλώνει ότι η επανασβεστίωση του σώματος της υποεπιφανειακή βλάβης, στην καλύτερη περίπτωση είναι μια πολύ βραδεία διαδικασία. Το επιφανειακό στρώμα της βλάβης

προστατεύει την υποκείμενη περιοχή τόσο από την απασβεστίωση, όσο και από την ενασβεστίωση.

Πρέπει να διευκρινιστεί ότι η εξωτερική στοιβάδα της αδαμαντίνης η οποία έχει υποστεί επανασβεστίωση, δεν αποτελείται από σαφή κρυσταλλική δομή υδροξυαπατίτη, όπως ήταν αρχικά, αλλά από μια άμορφη, όχι καλά οργανωμένη και διαφοροποιημένη μορφή απατίτη. Αυτό οφείλεται πιθανώς σε βλάβη (από την τερηδογόνο επεξεργασία) του οργανικού υποστρώματος της αδαμαντίνης το οποίο διαδραματίζει σημαντικό ρόλο κατά την αρχική ενασβεστίωση του ιστού. Ο βαθμός βλάβης του οργανικού αυτού υποστρώματος υποτίθεται ότι αποτελεί το όριο πέρα από το οποίο η επανασβεστίωση της αδαμαντίνης δεν είναι δυνατή και συνεπώς η βλάβη, αν δεν παραμείνει στάσιμη, εξελίσσεται πλέον στα επόμενα στάδια που καταλήγουν στην εμφάνιση της κλινική ο τερηδόνας.

ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΕΣ ΜΕΤΑΒΟΛΕΣ ΣΤΗΝ ΟΔΟΝΤΙΝΗ

Οι φυσικοχημικές μεταβολές στην οδοντίνη κατά γενικό κανόνα δε διαφέρουν σε σχέση με την αδαμαντίνη. Οι διαφορές της οδοντίνης με την αδαμαντίνη όσον αφορά στους κρυστάλλους του υδροξυαπατίτη συνίσταται στο μικρότερο μέγεθος τους. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα την μεγαλύτερη επιφάνεια και συνεπώς περισσότερη αντιδρούσα φάση. Επιπρόσθετα, το ποσοστό των ξένων ιόντων, διαφορετικών από τα ιόντα Ca, P και OH^- είναι μεγαλύτερο στην οδοντίνη.

Τέλος, η οδοντίνη περιέχει ένα μεγάλο ποσοστό οργανικού μέρους, το οποίο αποτελείται κυρίως από κολλαγόνο αλλά και από μη κολλαγονούχες πρωτεΐνες. Το παραγόμενο οξύ από τα μικρόβια δεν έχει καμία επίδραση στο κολλαγόνο τύπου I της οδοντίνης. Συνεπώς, στην οδοντίνη, αλλά και οστεΐνη εκτός από τα ανόργανα χημικά γεγονότα, υπάρχει και η εμπλοκή μιας πρωτεολυτικής δραστηριότητας με σκοπό την απομάκρυνση του κολλαγονούχου υποστρώματος.

Βιβλιογραφία

1. Aoba T (2004). Solubility properties of human tooth mineral and pathogenesis of dental caries. *Oral Diseases* 10: 249–257.
2. Brown WE (1974). Physicochemical mechanisms in dental caries. *J Dent Res* 53: 204–255.
3. Brown WE, Chow LC (1981). Thermodynamics of apatite crystal growth and dissolution. *J Crystal Growth* 53: 31–41.
4. Fejerskov O (1997). Concepts of dental caries and their consequences for understanding the disease. *Community Dent Oral Epidemiol* 25: 5–12.
5. Margolis HC, Moreno EC (1985). Kinetic and thermodynamic aspects of enamel demineralization. *Caries Res* 19: 22–35.
6. Robinson C, Shore RC, Brookes SJ, Strafford S, Wood SR, Kirkhom J (2000). The chemistry of enamel caries. *Crit Rev Oral Biol Med* 11: 481–495.

Σημειώματα

Σημείωμα Ιστορικού Εκδόσεων Έργου

Το παρόν έργο αποτελεί την έκδοση 1.0.

Σημείωμα Αναφοράς

Copyright Εθνικών και Καποδιστριακών Πανεπιστημίων Αθηνών, Χρήστος Ραχιώτης, 2015. Χρήστος Ραχιώτης. «Παθολογία Σκληρών Οδοντικών Ιστών. Χημικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ δοντιών και στοματικού περιβάλλοντος.

Απομεταλλικοποίηση-επαναμεταλλικοποίηση.». Έκδοση: 1.0. Αθήνα 2015.

Διαθέσιμο από τη δικτυακή διεύθυνση: opencourses.uoa.gr/courses/DENT3.

Σημείωμα Αδειοδότησης

Το παρόν υλικό διατίθεται με τους όρους της άδειας χρήσης Creative Commons Αναφορά, Μη Εμπορική Χρήση Παρόμοια Διανομή 4.0 [1] ή μεταγενέστερη, Διεθνής Έκδοση. Εξαιρούνται τα αυτοτελή έργα τρίτων π.χ. φωτογραφίες, διαγράμματα κ.λ.π., τα οποία εμπεριέχονται σε αυτό και τα οποία αναφέρονται μαζί με τους όρους χρήσης τους στο «Σημείωμα Χρήσης Έργων Τρίτων».



[1] <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/>

Ως **Μη Εμπορική** ορίζεται η χρήση:

- που δεν περιλαμβάνει άμεσο ή έμμεσο οικονομικό όφελος από την χρήση του έργου, για το διανομέα του έργου και αδειοδόχο
- που δεν περιλαμβάνει οικονομική συναλλαγή ως προϋπόθεση για τη χρήση ή πρόσβαση στο έργο
- που δεν προσπορίζει στο διανομέα του έργου και αδειοδόχο έμμεσο οικονομικό όφελος (π.χ. διαφημίσεις) από την προβολή του έργου σε διαδικτυακό τόπο

Ο δικαιούχος μπορεί να παρέχει στον αδειοδόχο ξεχωριστή άδεια να χρησιμοποιεί το έργο για εμπορική χρήση, εφόσον αυτό του ζητηθεί.

Διατήρηση Σημειωμάτων

- Οποιαδήποτε αναπαραγωγή ή διασκευή του υλικού θα πρέπει να συμπεριλαμβάνει:
- το Σημείωμα Αναφοράς
- το Σημείωμα Αδειοδότησης
- τη δήλωση Διατήρησης Σημειωμάτων
- το Σημείωμα Χρήσης Έργων Τρίτων (εφόσον υπάρχει)

μαζί με τους συνοδευόμενους υπερσυνδέσμους.

Χρηματοδότηση

- Το παρόν εκπαιδευτικό υλικό έχει αναπτυχθεί στο πλαίσιο του εκπαιδευτικού έργου του διδάσκοντα.
- Το έργο «**Ανοικτά Ακαδημαϊκά Μαθήματα στο Πανεπιστήμιο Αθηνών**» έχει χρηματοδοτήσει μόνο τη αναδιαμόρφωση του εκπαιδευτικού υλικού.
- Το έργο υλοποιείται στο πλαίσιο του Επιχειρησιακού Προγράμματος «Εκπαίδευση και Δια Βίου Μάθηση» και συγχρηματοδοτείται από την Ευρωπαϊκή Ένωση (Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο) και από εθνικούς πόρους.



Ευρωπαϊκή Ένωση
Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο

ΥΠΟΥΡΓΕΙΟ ΠΑΙΔΕΙΑΣ ΚΑΙ ΘΡΗΣΚΕΥΜΑΤΩΝ
ΕΙΔΙΚΗ ΥΠΗΡΕΣΙΑ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ

Με τη συγχρηματοδότηση της Ελλάδας και της Ευρωπαϊκής Ένωσης

