Otpuštanje fluorida iz kompozitnoga materijala, giomera i staklenoionomernoga cementa

Vrček, Danijela

Doctoral thesis / Disertacija

2013

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, School of Dental Medicine / Sveučilište u Zagrebu, Stomatološki fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:127:485473

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-04-25**

Repository / Repozitorij:

University of Zagreb School of Dental Medicine Repository

1. UVOD

1.1. Fluor i fluoridi

Elementarni je fluor pri sobnoj temperaturi i normalnom atmosferskom tlaku plin blijedožućkaste boje, oštra i podražajna mirisa. Zbog malog radijusa, atom fluora je najelektronegativniji i zato najreaktivniji element uopće, stoga rijetko postoji u elementarnom obliku (1). Fluor se spaja s gotovo svim elementima. Nalazi se u obliku anorganskih fluorida koji su soli fluorovodične kiseline (uključujući i slobodni anion F^-) ili kao organski spoj (npr. freoni) koji uvijek pokazuju oksidacijski broj -1 (2).

U globalnom okolišu, anorganski fluoridi su brojniji nego organski, a potječu od djelovanja vode na fluoridne minerale [fluorapatit – $Ca_5(PO_4)_3F$, fluorit – CaF_2 i kriolit – Na_3AlF_6] ili nastaju otpuštanjem plinova iz vulkana kao što je vodikov fluorid (HF). Jedan dio fluorida potječe iz morskog aerosola, oko 20 kilotona (3).

Glavni su izvori fluorida za čovjeka hrana, voda za piće, zrak koji udiše, a u novije vrijeme i različiti proizvodi koji se koriste u dentalnoj medicini.

Biljke sadrže različite količine fluora što djelomično ovisi o tlu na kojem su izrasle. Količine fluora u voću i povrću koji se koriste u ljudskoj prehrani, iznose od 0,02 mgF^-/kg suhe tvari (koliko sadrže šljive) do 1 mg/kg suhe tvari (koliko sadrži špinat). Biljka najbogatija fluoridima je čaj (Folium Theae) te ovisno o području na kojem raste sadrži od 15,0 do 189,7 mgF^-/kg. Čaj je zato važan izvor fluorida u zemljama gdje postoji običaj pijenja čaja (2).

Životinjske vrste također sadrže fluoride i to više one koje žive u moru (oko 10 do 16 puta) (4).

Najviše fluorida u organizmu sadrže zubi i kosti. Kalcificirana tkiva sadrže fluoride u različitim količinama, i to ovim redoslijedom:

cement > kost > dentin > caklina.

Sadržaj fluorida u kostima raste s godinama i količinama koje dospjevaju u organizam. Od namirnica meso sadrži od 0,2 do 2,0 mg F^-/kg, a ribe od 1,0 do 27,0 mg F^-/kg (2).

Čovjek stalno dolazi u dodir s fluoridima zrakom koji udiše, vodom, hranom i stomatološkim preparatima koji se rabe u prevenciji karijesa. Svakodnevno se najveći dio fluorida apsorbira probavnim sustavom.

U probavnom sustavu apsorbira se 80-90 % progutanih fluorida i od toga veći dio u želucu kao nedisocirani fluorovodik (HF). Nakon apsorpcije, fluoridi u krvnoj plazmi postoje u dva oblika:

- ionskom (tzv. anorganski ili slobodni fluoridi)
- vezanom- neionskom obliku.

Ionski su fluoridi oni koji sudjeluju fiziološkim reakcijama organizma, dok značenje neionskih fluorida nije poznato. Ionski i neionski fluoridi nisu vezani za proteine plazme (2,5).

Iz krvne plazme se fluoridi prenose do svih tkiva i organa. Koncentracija fluorida u krvnoj plazmi nije homeostatski regulirana kako se nekad vjerovalo, nego se mijenja ovisno o unijetoj količini fluorida. Srednja koncentracija fluorida u krvnoj plazmi zdravih ljudi varira između 0,7-2,4 mmol/L.

Količina fluorida u plazmi izražena u mmol/L približno je brojčano jednaka količini fluorida u pitkoj vodi koju osoba pije izraženoj u mg/L. Iz krvne plazme se fluoridi distribuiraju do svih tkiva i organa. Koncentracije u krvnoj plazmi i izvanstaničnoj tekućini su više u odnosu na koncentraciju unutar stanice što je u skladu s hipotezom da fluoridi prelaze stanične membrane u obliku HF, a ne u ionskom obliku.

U stanju ravnoteže odnos koncentracija tkivo/plazma iznosi između 0,4 i 0,9. Izuzetak čine bubrezi koji koncentriraju fluoride unutar bubrežnih tubula.

Koncentracija fluorida u majčinu mlijeku je i za 50 % manja od one u krvnoj plazmi i iznosi oko 0,4 mmol/L. Sulkusna tekućina ima nešto višu (oko 10 %), a slina (iz izvodnog kanala žlijezde slinovnice) nešto nižu vrijednost od one u plazmi. Međutim, te se vrijednosti mijenjaju usporedo s promjenom razine fluorida u krvnoj plazmi. Krvno - moždana barijera ograničava prolaz fluorida u središnji živčani sustav. Koncentracije fluorida u mozgu iznose 20 % od onih u plazmi. Posteljica je propusna za fluoride i ne predstavlja barijeru. Koncentracija fluorida u fetalnoj krvi iznosi 75% koncentracije fluorida u serumu trudnica (6-10).

Sadržaj fluora u prirodnim vodama ovisi o njihovoj koncentraciji u tlu, o geološkoj formaciji područja kroz koje vode protječu, količini oborina i intenzitetu isparavanja vode. Fluorne vode su one koje sadrže velike količine fluora. Njima se smatraju mineralne vode s najmanje 2 mg F/L.

Fluor je visoko reaktivan element koji brzo reagira s mineralnim tkivima, ugradnjom u kristalnu rešetku bioloških apatita, pri čemu nastaje fluorhidroksilapatit. Kalcificirana tkiva gomilaju fluoride. Više od 50 % fluorida unesenih u organizam zadržava se u kostima i zubima (kod djece 80 %, kod odraslih 50 %), koji sadržavaju 99 % od ukupnih fluorida u organizmu.

U kosti se fluoridi reverzibilno vežu pa im količina izravno ovisi o procesima remodelacije kosti (2).

Koncentracija fluorida u svim mineralnim tkivima ovisi o aktualnoj dozi i ukupnom vremenu ingestije. Pritom je koncentracija fluorida najveća na površini mineralnih tkiva zbog izravnog kontakta s okolnom tkivnom tekućinom kao izvorom fluoridnih iona. Tako je i u zubnoj caklini, gdje je najveća koncentracija na samoj površini, postupno se smanjuje unutar vanjskih 100 µm, i takva ostaje cijelom dubinom cakline. Nakon potpuno završene

mineralizacije i maturacije cakline, količina fluorida može se promijeniti jedino zbog kemijske traume (erozija, karijes) ili mehaničke abrazije (10,11).

1.2.Mehanizam antikarijesnog djelovanja fluorida

Primjena fluorida tijekom niza godina pokazala se djelotvornom u prevenciji karijesa, iako se o mehanizmu djelovanja još uvijek raspravlja. Donedavno se mehanizam antikarijesnog djelovanja fluorida temeljio na ugradnji fluorida u apatitsku mrežicu zubi tijekom njihove mineralizacije. Vjerovalo se da fluoridi ugrađeni u caklinskom kristalu smanjuju njegovu topljivost.

Prema tom su shvaćanju razvijene i metode primjene fluorida u prevenciji karijesa. Prema okolnostima i mogućnostima, provodila se sustavna (endogena, apsorptivna) fluoridacija: fluoridacija pitke vode, kuhinjske soli, mlijeka ili primjena tableta s fluorom. Kao alternativa sustavnoj fluoridaciji, provodila se topikalna (lokalna) fluoridacija također s ciljem što veće ugradnje u caklinu: primjena otopina, želea, lakova i pjene. Fluoridi su dodavani i preparatima za higijenu usne šupljine kao što su zubne paste i vodice za usta, a u novije vrijeme i u pečatne ispune i restaurativne materijale (2,12,13).

Posljednjih se godina značenje vezanih fluorida dovodi u pitanje, a sve više ističe važnost slobodnih iona fluora u tekućoj fazi oko kristala apatita, koji bi smanjivali brzinu demineralizacije i ubrzavali remineralizaciju početnih karijesnih lezija (2). Mehanizam antikarijesnog učinka sustavno i topikalno primjenjenih fluorida, kemijska je interakcija s caklinom.

Tri su moguća načina reakcije fluoridnih iona s hidroksilapatitom prikazana sljedećim jednadžbama:

1. Izo-ionska izmjena F^- s hidroksilnim ionima

$$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 + 2F^- \rightarrow Ca_{10}(PO_4)_6F_2 + 2\,(OH)^-$$

2. Stvaranje fluorapatita iz prezasićene otopine

$$10Ca^{2+} + 6PO_4^{3-} + 2F^- \rightarrow Ca_{10}(PO_4)_6F_2$$

3. Stvaranje kalcij fluorida (CaF_2)

$$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 + 20\,F^- \rightarrow 10CaF_2 + 6PO_4^{3-} + 2(OH)^-$$

Kristali apatita imaju dvije značajke: ioni Ca^{2+}, PO_4^{3-} i OH^- mogu biti zamijenjeni drugim ionima, a ionsku razmjenu olakšava velika ukupna površina apatita zato što su pojedini kristali veoma mali. Fluoridni ion se ugrađuje u kristaliće hidroksilapatita zauzimajući mjesto hidroksilnih iona. Kada je hidroksilni ion $(OH)^-$ u čistom hidroksilapatitu zamijenjen s fluoridnim (F^-), nastaje fluorapatit [$Ca_{10}(PO_4)_6F_2$], koji pokazuje bitnu otpornost prema kiselinama (2,13).

U vanjskim slojevima cakline prosječno je 10 % hidroksilnih (OH) skupina zamijenjeno fluoridima, dok na dubini od 50 mm taj udio pada ispod 1 %. Fluoridi koji dospijevaju u organizam u doba mineralizacije zubi ugrađuju se u apatitsku rešetku zubi.

Ioni fluorida na površini kristala mogu polagano ulaziti u unutrašnjost kristala i u vrijeme rekristalizacije. Reakcije prikazane prvim dvjema jednadžbama nastaju pri dugotrajnoj izloženosti niskoj razini fluorida bilo pri sistemskoj ili topikalnoj primjeni. Rezultat ovih reakcija ugradnja je fluorida u caklinu te se nastali fluoridi nazivaju i *čvrsto* vezani fluoridi jer su dio apatitske strukture. Za stvaranje kalcij fluorida (jednadžba 3.) potrebne su mnogo veće koncentracije fluorida poput onih koje nalazimo u preparatima za topikalnu primjenu (želei, lakovi).

Kalcij fluorid naziva se još i *labavo* vezanim fluoridom. Prema novijim istraživanjima, kalcij fluorid nije ograničen samo na površinu zuba. Može se naći i na dubini od 1 mm od površine među prizmama apatita. Istraživanja su pokazala da je kalcij fluorid prilično netopljiv u slini pri neutralnom pH, te tako može biti prisutan tjednima i mjesecima nakon topikalne primjene fluorida. Razlozi za dugotrajno zadržavanje kalcij fluorida pri neutralnom pH jesu proteini pelikule i sekundarni fosfati koji ga prekrivaju. Padom pH i zrenjem plaka gubi se zaštitni omotač i otapa kalcij fluorid. On predstavlja spremište fluoridnih iona koji se oslobađaju tijekom karijesogenih zbivanja u tekuću fazu oko kristalića apatita. Oslobođeni fluoridni ioni mogu se adsorbirati na površinu kristala i inhibirati njihovo otapanje (demineralizaciju) i ubrzati remineralizaciju (5).

Općenito se djelovanje fluorida može podijeliti na preeruptivno, eruptivno i posteruptivno (14). U preeruptivnoj fazi, za vrijeme sekretorne faze razvoja cakline odvija se ugradnja fluorida, a organska matrica se smatra *tragačem* fluorida. Tijekom faze mineralizacije kada dolazi do hidrolize organskog matriksa, oslobađaju se ioni fluora koji mogu ući u rastući kristal. Tako se stvara veća količina fluorapatita, koji se smatra otpornijim na otapajuće djelovanje kiselina (13).

U eruptivnoj fazi najveći je rizik nastanka karijesa, a s vremenom se taj rizik smanjuje zbog posteruptivne apsorpcije minerala iz sline, procesa koji se naziva posteruptivna maturacija. Smatralo se da fluoridi potiču ovaj proces, međutim, zdrava caklina ne apsorbira značajnu količinu fluorida niti u slini postoje minerali u količini koja će dovesti do njihove značajne apsorpcije u caklini, čak u vremenskom razdoblju od nekoliko mjeseci pa do nekoliko godina (15,16). Fejerskov i sur. (17) pojam *maturacije* smatraju nesretno odabranim jer ovaj proces ne predstavlja nikakvo *zrenje* cakline. Prema njima, riječ je o demineralizacijsko-remineralizacijskim zbivanjima na subkliničkoj razini na netom iznikloj caklini, što dovodi do većeg primanja fluorida.

Nakon erupcije, tijekom godina, mogu se uočiti određene promjene u koncentraciji fluorida u površinskoj caklini, uglavnom kao rezultat trošenja zuba i karijesnog otapanja. Prvi proces dovodi do smanjenja koncentracije fluorida tijekom godina, dok drugi dovodi do povećane koncentracije fluorida u površinskoj zoni početne karijesne lezije. Važno je uočiti da zdrava caklina pri pH 7 (uobičajen u usnoj šupljini) ne ugrađuje fluoride u mjerljivoj razini ukoliko je koncentracija fluorida ispod 50 ppm. Stoga, ni život u okružju fluoridirane vode za piće ni redovito ispiranje s pH neutralnom otopinom natrijeva fluorida ne povećava koncentraciju fluorida u površinskoj caklini (16). Čak ni svakodnevna uporaba zubne paste s fluoridima koja za nekoliko minuta povećava razinu fluorida u slini na nekoliko stotina ppm ne rezultira ugrađivanjem fluorida u caklinski apatit (13,18).

Brojna su istraživanja pokazala da je jedan siguran mehanizam djelovanja fluorida. Slina i tekućina plaka saturirani su u odnosu na hidroksilapatit i fluorapatit što objašnjava stalnu prisutnost i stabilnost tih apatita u usnoj šupljini. U slučaju da oralni fluidi postanu nesaturirani u odnosu na oba apatita, npr. pad pH, može dovesti do promjena u sastavu apatita. Koncentracija fluorida u usnoj šupljini je oko 0,02 ppm, pa je slina nezasićena u odnosu na kalcijev fluorid te se ta sol otapa kad je izložena slini (17).

Kad pH padne na vrijednost oko 5,5 fluidi usne šupljine su nezasićeni kalcijevim fluoridom u odnosu na caklinskim hidroksilapatitom, koji se onda može otapati. Niske vrijednosti koncentracije fluorida koje prevladavaju u usnoj šupljini u fiziološkim uvijetima ipak osiguravaju istodobnu hipersaturaciju u odnosu na fluorapatit. Teoretski, pri pH 5,5 do 4,5 otapanje se hidroksilapatita natječe s istovremenim stvaranjem fluorapatita (19). To objašnjava nakupljanje fluorida na površinskom sloju karijesne lezije. Također objašnjava zašto je nakon topikalne primjene utvrđena povišena apsorpcija fluorida samo za one pripravke koji imaju niski pH. Kada se koncentracija fluorida u otopini koja ima pH u rasponu onog koji se nalazi za vrijeme karijesne lezije povisi za 0,2 do 1,0 ppm, raste stvaranje fluorapatita što sprečava gubitak hidroksilapatita iz cakline i time napredak karijesne lezije (20). Opisani mehanizam podržava koncept da je blagi porast koncentracije fluorida u

fluidima usne šupljine važan čimbenik kojim se postiže kariostatski učinak (14), pa se smatra da fluoridi ne sprečavaju nastanak karijesne lezije već dovode do usporavanja progresije karijesne lezije (21). Pri čemu je remineralizacijski učinak fluorida od primarne važnosti.

Uz promjene fizikalnih značajka cakline, fluoridi imaju i antibakterijsko djelovanje. Nakon topikalne primjene zadržavaju se u zubnom plaku u koncentraciji od 0,6 do 17,9 mg %.

U etiologiji zubnog karijesa mikrobiološki procesi na zubima imaju važnu ulogu. Još je 1890. postavljena teorija da bakterije razgrađuju ugljikohidrate do kiselina koje demineraliziraju i razgrađuju zubnu caklinu. Danas se zna da u sterilnoj sredini karijes ne nastaje i da su određeni sojevi mikroorganizama odgovorni za tvorbu kiselina. Fluoridi u koncentracijama od 0,024 mmol inhibiraju karbohidratni mehanizam acidogene mikrobne flore zubnog plaka inhibicijom glikolitičkog enzima enolaze. Time je smanjen nastanak kiselina koje demineraliziraju caklinu (2).

Mehanizam djelovanja fluorida na mikroorganizme plaka temelji se na njihovom inhibitornom djelovanju na veliki broj enzima, većinom oksidoreduktaza, transferaza, hidrolaza, enzima Krebsovog ciklusa te onih koji dovode do stvaranja ATP-a i sinteze proteina i DNA. To je povezano sa velikom kemijskom aktivnošću fluoridnog iona i njihove prijemčivosti za kalcij i magnezij koji kataliziraju veliki broj enzimatskih reakcija. Pri tome važnu ulogu ima pH okoline jer se aktivnost fluorida povećava u kiselom okolišu (22,23,24). Fluoridi ulaze u mikroorganizme prema koncentracijskom gradijentu, a njihov učinak dovodi do sporijeg stvaranja kiselina (13). Razina fluorida u plaku obično je 50-100 puta veća nego u ukupnoj slini i iznosi 5-10 mg/kg (25).

1.3. Fluoridi u dentalnim materijalima

Posljednjih desetljeća dodavanje fluorida u restaurativne materijale privuklo je pažnju kliničara i istraživača radi uočene mogućnosti da ti materijali otpuštaju male količine fluorida tijekom dužeg vremenskog razdoblja. Primjećeno je da tzv. pametni dentalni materijali smanjuju pojavnost dentalnog karijesa i neutraliziraju snižavanje pH vrijednosti pogotovo u osoba s visokim rizikom od karijesa. Njihova mehanička i estetska svojstva su poboljšana i danas se mogu koristiti za ispune stražnjih zuba, a neki od njih i za ispune prednjih zuba (26).

Primjećeno je da se sekundarni karijes rijetko pojavljuje kod ispuna izrađenih od silikatnog cementa koji sadrži fluoride. Više pažnje se usmjerava istraživanju i razvoju raznih materijala koji otpuštaju fluoride, a upotrebljavaju se kao materijali za trajne ispune, podloge, kao pečatni ispuni i ortodontski cementi.

Fluoridi koji se oslobađaju iz restaurativnih materijala djeluju na karijesnu leziju putem opisanih mehanizama tako da mogu smanjiti ili spriječiti demineralizaciju i potaknuti remineralizaciju tvrdih zubnih tkiva (27).

Većina autora navodi rezultate otpuštanja fluorida iz dentalnih materijala mjerenih u deioniziranoj vodi i umjetnoj slini (26).

Danas je na tržištu prisutno nekoliko vrsta materijala koji se upotrebljavaju u restaurativnoj stomatologiji za trajne ispune koji otpuštaju fluoride. To su stakleni ionomerni cementi, kompomeri, kompozitni materijali i amalgami. Zbog različita sastava i načina stvrdnjavanja ovi se materijali razlikuju u sposobnosti otpuštanja fluorida. Pretpostavlja se da su antibakterijske i kariostatske mogućnosti ispuna u izravnoj vezi s količinom otpuštenih fluorida (27).

Terapija ispunom uključuje skup čimbenika što sudjeluju u složenom procesu opskrbljivanja zubnog kvara (28).

Mikroorganizmi mogu prolaziti između ispuna i stijenki kaviteta i prodirati kroz dentinske tubuluse do pulpe. Štetnim djelovanjem mogu izazvati upalu zubne pulpe. Stoga treba postaviti zaštitni kavitetni premaz koji će začepiti dentinske tubuluse i tako spriječiti nepoželjno djelovanje bakterija na zubnu pulpu (28).

Danas na tržištu postoje nekoliko vrsta materijala koji otpuštaju fluoride a upotrebljavaju se za izradu trajnih ispuna (27).

1.3.1. Kompomeri

Kompomeri su kompozitni materijali koji u svom sastavu imaju poliacidno modificiranu smolu. Prema mehaničkim i estetskim svojstvima slični su kompozitnim materijalima, a prema mogućnosti otpuštanja fluorida su bliski konvencionalnim staklenim ionomernim cementima.

Poliacidno modificirana smola sastoji se od konvencionalnih ili uobičajenih makro monomera koji se koriste u kompozitnim materijalima, kao što su bisfenol-glicidil-dimetakrilati ili uretan dimetakrilati i malih količina acidno funkcionalnih monomera (27).

Zbog različita sastava neujednačena je njihova sposobnost otpuštanja fluorida.

Pretpostavlja se da su njihove antibakterijske i antikarijesne mogućnosti povezane sa količinom otpuštenih fluorida (28).

1.3.2. Amalgami

Nekoliko studija predstavlja rezultate proučavanja otpuštanja fluorida iz amalgamskih ispuna (29-33). Kod uobičajenih amalgamskih ispuna V klase pohranjenih u deioniziranoj

vodi izmjerene su vrijednosti manje od 0.02 ppm tijekom četiri tjedna (33) i manje od 0,08 ppm godinu nakon umetanja (32). Kumulativne vrijednosti otpuštenih fluorida iz uzoraka amalgama (debljine 1,6 mm i promjera 15,2 mm) u umjetnu slinu iznosile su manje od 0,1 $\mu g/mm^2$ tijekom 7 tjedana (31). Ovi su rezultati potvrđeni za amalgamske uzorke 2 mm x 2 mm x 12 mm. Početno otpuštanje fluorida u hidroksilapatit pada od 0,33 do 0,009 µg/mg tijekom jednog tjedna (34).

Otpuštanje fluorida iz različitih fluoridiranih restaurativnih materijala može potrajati u dugom vremenskom razdoblju. Međutim, nakon početnog većeg otpuštanja fluorida, otpuštanje fluorida kod ovih materijala može tijekom vremena pasti na vrlo niske vrijednosti.

1.3.3. Stakleni ionomerni cementi

Stakleni ionomerni cement razvili su 1970. godine Wilson i Kent, a Mc Lean ga je 1973. godine preporučio kao materijal za stomatološku upotrebu (28).

Stakleni ionomerni cementi sastoje se od silikatnog stakla koje sadrži fluoride i poliakrilne kiseline. Proizvode se kao dvokomponentni materijali koji nastaju miješanjem alumosilikatnog stakla i poliakrilne kiseline. Alumosilikatni prašak ima tvrdoću, čvrstoću i sposobnost otpuštanja fluorida, a time i protukarijesnu djelotvornost. Poliakrilna kiselina ima sposobnost adhezije te biološku podnošljivost (28).

Stakleni ionomerni cement razvili su 1970. godine Wilson i Kent, a Mc Lean ga je 1973. godine preporučio kao materijal za stomatološku upotrebu (28).

Sastoje se od praška i tekućine. Međusobnim miješanjem nastaje jedinstvena smjesa različite gustoće.

Prašak staklenih ionomera je kalcijsko aluminijski fluorosilikat koji čine čestice stakla sljedećeg kemijskog sastava:

$$SiO_2\text{-}Al_2O_3\text{-}CaF_2\text{-}AlPO_4\text{-}Na_3AlF_6$$

Tekući je dio 47,5 %-tna vodena otopina poliakrilne kiseline i kopolimera itakonske kiseline u omjeru 2:1 molekulske težine 10 000.

Itakonska kiselina snižava viskoznost tekućeg dijela i sprečeva geliranje uzrokovano međumolekulskom vodikovom svezom. D+ tartarična kiselina (5 %-tni optički aktivan izomer) služi u tekućini kao akcelerator koji olakšava izvlačenje iona iz staklenog praška. Neki proizvodi sadrže poliakrilnu kiselinu već ugrađenu u prašak, a tekući dio može biti voda ili vodena otopina tartarične kiseline. Drugi proizvodi sadrže snažniju polimaleičnu kiselinu koja sadrži dvaput više karboksilnih skupina od poliakrilne kiseline (28).

Miješanjem odgovarajućih omjera praška i tekućine odvija se složena kemijska reakcija čiji tijek ovisi o sastavu i veličini čestica praška kalcijsko-aluminijskog fluorosilikata te o sastavu, molekulskoj težini i koncentraciji tekućeg dijela.

Proces strukturiranja staklenih ionomernih cemenata teče ovako:

- djelovanjem lanaca poliakrilne kiseline, odnosno vodika (H), na površinu čestica stakla oslobađaju se ioni kalcija (Ca^{2+}) i aluminija (Al^{3+}) i (FT), te se stvara silicijev hidrogel
- kalcijeve ione, koji se prvi oslobađaju, preuzimaju lanci poliakrilne kiseline i stvaraju kalcijsko-poliakrilne lance, odnosno polikarboksilatne soli, koje uzrokuju gelaciju i početno svezivanje cementa
- u međuvremenu dolazi do otpuštanja aluminijskih iona koji stvaraju aluminijsko-poliakrilne lance i čine glavninu mase. Zajedno s kalcijsko-poliakrilnim lancima čine svekoliku masu cementnog materijala vrlo topljivoga u vodi (28).

Konačan je proizvod tih reakcija kompleks izvornih čestica stakla koje su ovijenih silicijevim hidrogelom i ugrađene u matricu koju čine kalcijsko-aluminijske poliakrilne soli.

Po fizikalno-kemijskom sastavu, načinu stvrdnjavanja i kliničkoj aplikaciji svi se stakleni ionomeri mogu svrstati u sljedeće skupine:

1. konvencionalni stakleni ionomerni cementi
- pojačani metalima (Cermet)
- visokoviskozni

2. smolom izmijenjeni (hibridni) stakleni ionomerni cementi (35)

Klasični stakleni ionomerni cementi svrstavaju se u skupinu "kiselinsko-baznih cemenata". Za njih je karakteristično da se stvrdnjavaju acido-baznom reakcijom. Razlikuju se od ostalih vrsta staklenih ionomernih preparata upravo po tome što se u potpunosti stvrdnjavaju isključivo kemijskom reakcijom. Zbog toga su i jedini pravi predstavnik staklenih ionomernih cemenata. Njihova reakcija stvrdnjavanja uključuje neutralizaciju kiselinskih skupina na vodeno topivom polimeru s praškastom bazom. Baza ovih cemenata je Ca-alumosilikatno staklo koje sadrži i fluoride, a reagira kao proton akceptor iako nije topljiv u vodi.

Voda tijekom stvrdnjavanja ima višestruku ulogu i ponaša se kao:

1. otapalo za samu reakciju - bez nje polimerna kiselina (npr. poliakrilna) ne bi mogla izraziti karakteristike kiseline
2. rezultat reakcije
3. koordinira otpuštanje metalnih iona iz stakla i hidraciju na definirana mjesta oko polianiona i
4. daje materijalu plastičnost i smanjuje krutost neobrađenog materijala unijetog u kavitet (35).

Kiselinski dio staklenih ionomernih cemenata predstavljaju polialkilne kiseline, od kojih je najčešća poliakrilna. Osim glavnih sastojaka tu su još i kelacijska sredstva, kao tartarična kiselina, itakonična kiselina i maleična kiselina. Njihova je funkcija ubrzavanje reakcije stvrdnjavanja i povećanje otpornosti stvrdnutog cementa na tlak (kompresivna čvrstoća).

Reakcija stvrdnjavanja klasičnog staklenog ionomernog cementa teče u 3 faze:

1. faza – dekompozicija stakla pod utjecajem vodene polialkilne kiseline i otpuštanje Ca^{2+} i Al^{3+} iona koji reagiraju s ionima fluora i stvaraju komplekse CaF^2, AlF^{2-}, AlF^{2+} . Ovu fazu prati lagano povišenje temperature (3-7^{0}C).

2. faza (faza hidrogela) – reakcija Ca^{2+} iona s lancima polialkilne kiseline, na što se nastavlja sporija reakcija Al^{3+} iona koji se postupno oslobađaju iz anionskog kompleksa. Reakcija se razvija otprilike 5 minuta nakon početka miješanja materijala. Ovom reakcijom istiskuje se voda iz nekih hidracijskih mjesta i dolazi do ionskog umrežavanja (poprečnog povezivanja) polikiselinskih lanaca (proces stvrdnjavanja materijala).

3. faza (faza stvrdnjavanja) – postupna hidracija anorganskih fragmenata, što dovodi do povećanja čvrstoće, otpornosti na dehidraciju i poboljšanje translucencije. Umrežavanje se završava zahvaljujući sporijem otpuštanju iona Al^{3+} . Stvrdnuti materijal ima formu polisoli koja okružuje čestice stakla koje su nepotpuno reagirale. Al-poliakrilati su netopivi.

Adhezija staklenih ionomera na tvrda zubna tkiva temelji se na stvaranju mikromehaničke i kemijske sveze. Površina tvrdih zubnih tkiva (caklina, dentin, cement) tretira se blagom polialkilnom kiselinom (npr. poliakrilnom) 10-20 s čime se ostvaruje blagi demineralizirajući efekt i omogućuje hibridizaciju u područjima mikropukotina i stvaranje zone izmjene iona gdje se odvija kemijsko svezivanje ionskim vezama preko karboksilnih

skupina polialkilne kiseline i kalcija hidroksilapatita. Ovaj je sloj mikromehaničke i kemijske sveze debeo otprilike 1µm koliko iznosi površinska demineralizacija tkiva (35).

Zbog svojih hidrofilnih odlika, stakleni ionomerni cementi tijekom stvrdnjavanja i nakon toga, otpuštaju fluoride.

Povišena koncentracija fluorida postiže se ne samo u području neposrednog kontakta s materijalom za ispun nego i u slini. Time se postiže i generalizirano profilaktičko djelovanje na sve zube u usnoj šupljini.

Važno im je svojstvo da mogu djelovati i kao spremište fluorida. To znači da se nakon topikalne fluoridacije zuba koncentracija fluorida bitno povećava u staklenim ionomernim ispunima (više nego pri njihovom stvrdnjavanju) čime se osigurava dugotrajni antikarijesni učinak i prevencija pojave sekundarnog karijesa (35).

Sljedeće su odlike tih materijala dobra adhezija na tvrda zubna tkiva mliječnih i mladih trajnih zuba te potreba minimalne preparacije kaviteta.

Nedostaci su im relativno slaba čvrstoća i niska otpornost na abraziju, osjetljivost na vlagu tijekom stvrdnjavanja (površinske frakture), dugo vrijeme stvrdnjavanja te nešto manji estetski učinci od drugih obojenih dentalnih materijala (npr. kompozitnih materijala). Osobito su prikladni za ispune na mliječnim zubima radi njihova privremena karaktera (fiziološka eksfolijacija) (35).

1.3.3.1. Pojačani stakleni ionomerni cementi (Cermet)

To su materijali koji su nastali zbog nastojanja da se poboljšaju mehanička svojstva klasičnih staklenih ionomernih cemenata. U tu svrhu su staklenim ionomerima dodavane

čestice zlatne ili srebrne slitine. Fuzijom stakla i srebra dobivene su čestice srebrnog cermeta (Ceramic- Metal).

Ovi su materijali trebali poslužiti kao zamjena za amalgame. Oni su zadržali dobre karakteristike odlične adhezije za zubna tkiva, hidrofilnost i jednostavnost obrade, ali u usporedbi s klasičnim staklenim ionomernim cementima nije bitno povećana njihova tvrdoća (35).

1.3.3.2. Visoko viskozni stakleni ionomerni cementi

Pojavili su se početkom 1990-ih ponajprije za izradu ispuna A.R.T. tehnikom (Atraumatic Restorative Treatment). Visoka viskoznost tih materijala ostvaruje se dodatkom poliakrilne kiseline prahu i finom raspodjelom čestica unutar matrice te manjom veličinom čestica (2,7 μm). Reakcija stvrdnjavanja ista je kao kod konvencionalnih staklenih ionomera.

Prednosti su tih materijala poboljšana čvrstoća i povećana otpornost na abraziju.

1.3.3.3. Smolom izmijenjeni stakleni ionomerni cementi

Dodatkom organskih smola (kompozitne smole) klasičnim staklenim ionomerima poboljšana su njihova mehanička svojstva i smanjena je osjetljivost na vlagu, prikladniji su za rukovanje, bolja im je adhezija na tvrda zubna tkiva, uz sve to zadržavaju sve pozitivne osobine konvencionalnih staklenih ionomera. Oni su svjetlosno polimerizirajući materijali pa su po načinu stvrdnjavanja sličniji kompozitnim materijalima nego klasičnim staklenim ionomerima.

Smolom izmijenjeni stakleni ionomeri sastoje se od kompleksa komponenata uključujući poliakrilnu kiselinu ili kopolimer poliakrilne kiseline u koju je dodan svjetlosno

stvrdnjavajući postranični lanac (svjetlosno stvrdnjavajući monomeri – HEMA), kalcij-aluminij-silikatno staklo i voda. Kod tih materijala smole se polimeriziraju i kopolimeriziraju s modificiranom poliakrilnom kiselinom. Prema načinu stvrdnjavanja oni nisu pravi stakleni ionomerni cementi – uz acido-baznu reakciju dolazi i svjetlosna polimerizacija.

Reakcija stvrdnjavanja je nešto drugačija od konvencionalnih materijala i uključuje:

1. reakciju kiseline i baze
2. reakciju svjetlosno aktivirane polimerizacijske smole i
3. samoinicirajuću polimerizaciju slobodnih radikala.

Dok konvencionalni stakleni ionomeri formiraju u dodiru s dentinom zonu izmjene iona, smatra se da smolom izmijenjeni materijali mogu formirati hibridni sloj na površini dentina te također ulaze u dentinske tubuluse poput adhezivnih sustava. Time je bitno poboljšana adhezija i čvrstoća njihove veze s tvrdima zubnim tkivima.

Prednosti smolom izmijenjenih staklenih ionomera prema klasičnim staklenim ionomernim materijalima povećana su čvrstoća i smanjena topljivost, visok stupanj otpuštanja iona fluora (posebice važno u pedodonciji za ispune na mliječnim zubima), nizak stupanj ekspanzije i kontrakcije tijekom polimerizacije te smanjena dehidracija i poroznost na površini materijala. Lakše rukovanje i brzina rada s ovim materijalima također su važne prednosti pri radu s djecom nesklonom suradnji.

Nedostaci su tih materijala nedovoljna čvrstoća i relativno niska otpornost na abraziju (35).

Ponuđena su dva načina za koje se pretpostavlja da se ioni fluorida otpuštaju u tekući okoliš (27). Prvi mehanizam je kratkotrajna reakcija, koja uključuje brzo otapanje sa vanjske površine materijala u otopinu (proces 1), dok je drugi način postupan i rezultira polaganom difuzijom iona kroz cementnu masu (proces 2) (36-40).

Procesi su prikazani sljedećom formulom:

$$[F]_c=[F]_i t/(t+t_{½})+\beta\sqrt{t}$$

Parametar $t_{½}$ je takozvano poluvrijeme procesa 1, tj. to je vrijeme koje je potrebno da se otpusti pola najviše koncentracije fluora koju označavamo sa F.

Parametar $\beta\sqrt{t}$ ovisi o materijalu i može se smatrati mjerom za pokretačku snagu difuzije procesa 2.

Kod većine konvencionalnih staklenih ionomera i staklenih ionomera pojačanih smolom te kod nekih kompomera koji otpuštaju visoke koncentracije fluorida i kompozitnih materijala taj proces pokazuje da pokretačka snaga ovisi o gradijentu koncentracije (36-41).

Početne velike vrijednosti otpuštenih fluorida u prvih 24 sata potječu od velike količine fluorida koji je otpušten iz staklenih dijelova tijekom stvrdnjavanja (42). Ta pojava u literaturi se naziva *burst* učinak.

Karantakis i suradnici (43) izmjerili su najviše otpuštene vrijednosti koje se pojavljuju prvenstveno u prva 4 sata nakon miješanja. Te vrijednosti dosežu 1,6-1,8 µg/mm².

Bell i suradnici (44) izmjerili su koncentraciju fluorida iz staklenih ionomernih uzoraka 1,5 mm debelih i 6 mm promjera u umjetnoj slini unutar 10 minuta -1 ppm dok su zbrojene vrijednosti ukupno otpuštenih fluorida za 24 sata su bile otprilike 15 ppm. *In vitro* je često potvrđeno da su najviše vrijednosti otpuštenih fluorida u prvih 24-48 sati (42,44-50) od 5-155 ppm za različite vrste staklenih ionomernih cementa (veličine 1-1,5 mm u debljinu i 6 mm promjera) (44,45,48-51).

Metalom pojačani stakleni ionomerni cementi, čini se, otpuštaju manje fluorida od običnih staklenih ionomera ali se smatra da je uzrok tomu manja količina fluoridnih iona zbog

koje se onda i otpušta manje fluorida (29,39,52-57). Ovaj učinak može se objasniti time što se u početku otpušta manja količina fluorida iz tih materijala jer su fluoridi zamijenjeni srebrom pri stvaranju srebro fluorida čime se stvaraju molekule iz kojih fluoridi ne mogu izaći (53).

Stakleni ionomeri koji sadrže bioaktivno staklo (58) ili kazein fosfopeptid-amorfni kalcijum fosfat (59) otpuštaju povećanu količinu fluorida u odnosu na uobičajene staklene ionomere.

Nakon početnog ubrzanog otpuštanja fluorida, slijedi produženo usporenije i dugotrajno otpuštanje fluorida koje se pojavljuje u uvijetima otapanja stakla u zakiseljenoj vodi hidrogelne matrice (54,60).

Ispitivanja su pokazala da je ukupno otpuštanje iona fluora iz staklenih ionomernih cementa kontrolirano difuzijom i slijedi padajući gradijent koji je linearno zavisan o korijenu vremena (41,61-63). Stoga se početne visoke vrijednosti fluorida naglo smanjuju nakon 24-72 sata (23,42,43,57,64) i dižu se do približno ujednačene vrijednosti između 10-20 dana od početka mjerenja (39,47,57,60,65,66).

Nakon 5-10 dana sveukupna količina otpuštenih fluorida otprilike je na vrijednosti 0.3-3 $\mu g/mm^2$ (43,60,67).

Creanor i suradnici (46) pronašli su da su se vrijednosti otpuštenih fluorida u deioniziranoj vodi smanjile od početnih 15-155 ppm prvog dana do oko 0,9-4 ppm 60. dana.

Nakon godine mjerenja otpuštanje fluorida u 4 različita staklena ionomera su bila oko 0,5-7 ppm po Perrinu i suradnicima (68). Druge in vitro studije zabilježile su dugotrajno otpuštanje fluorida iz staklenih ionomera, od nekoliko mjeseci do više od tri godine (29, 39,46,69,70).

In vivo, koncentracije u nepotaknutoj slini mjerene odmah nakon stavljanja jedne do 6 staklenih ionomernih restauracija se povećavala od približno 0,04 do 0,8-1,2 ppm. Međutim nakon tri tjedna od početka mjerenja otpuštanje fluorida smanjilo se za 35 % i nakon 6 tjedana za još 30 % (71). Količina fluorida u slini nakon jedne godine iznosila je do 0,3 ppm i tako bila 10 puta većih vrijednosti od početnih (72).

1.3.4. Kompozitni (složeni) materijali

Još uvijek nema općenito prihvaćene definicije koja bi precizno opisala smolaste restaurativne materijale koji se danas rabe u stomatologiji. Najprihvaćenija je definicija koju su ponudili Lutz i Phillips 1983. godine, po kojoj je smolasti kompozitni materijal trodimenzijska kombinacija najmanje dva različita materijala, koji su međusobno povezani jasno prepoznatljivom silanskom svezom (35).

Mješavina je organskih smola i anorganskih čestica punila međusobno povezanih sredstvom za povezivanje (28).

Sastoji se od:

- organske polimerne matrice
- raspršene anorganske faze
- graničnog spojnog međusloja

Organska polimerna matrica sastoji se od polimera, modifikatora viskoznosti, inhibitora polimerizacije, kemijskih inicijatora, akceleratora i u nekim slučajevima fotoaktivatora.

Najvažniji organski sastojak kompozitnog materijala čini smolna matrica temeljena na dimetakrilatnim monomerima (DMA) visoke molekulske težine, koju je otkrio Bowen.

Najveći broj današnjih kompozitnih materijala za organsku matricu ima oligomer temeljen na Bowenovoj formuli. To je aromatski diakrilat bisfenol-A-glicidil-metakrilat (BIS-GMA), koji je rezultat kemijske reakcije između glicidil-metakrilata i bisfenola-A, a pokazuje visoku viskoznost zbog čega se mora razrijediti s manje viskoznim ko-monomerima, kao što su trietilen-glikol-dimetakrilat (TEGDMA).

Kao glavna organska smolasta matrica kod niza kompozitnih materijala često se rabi i uretan dimetakrilat (UDMA), drugi bitan sastojak, koji pokazuje nisku viskoznost i veći stupanj polimerizacije od Bowenove smole.

Koristeći ove dvije prevladavajuće smole različiti su proizvođači razvili smolaste kompozitne sustave koji sadrže Bis-GMA kao glavnu smolu i proizvođači čiji sustavi koriste UDMA kao glavnu smolu. I jedni i drugi sustavi imaju svoje prednosti i nedostatke. Do sada međutim, nema ni znanstvenih ni kliničkih potvrda da su kompozitni materijali temeljeni na Bis-GMA bolji od onih temeljenih na UDMA ili obrnuto.

Uz ove proizvodi se i niz drugih oligomera koji imaju molekule slične Bis-GMA. Ovi su oligomeri bez hidroksilne (–OH) i esternih skupina, primjerice polimeri, koji imaju nižu viskoznost. To su polimeri bisfenol-A-etilmetakrilat (BIS-EMA) i bisfenol-A-propil metakrilat (BIS-PMA) te drugi manje važni monomeri, koji se rjeđe dodaju smolastoj organskoj matrici.

Raspršena anorganska faza ili punilo podrazumijeva različite čestice anorganskog podrijetla, kao što su kristalinični kvarc, pirogeni koloidni silicij-dioksid, borosilikatno staklo, alumosilikati barija, litija, stroncija, cirkonija i kositra, zatim barij-fluorid i dr.

Čestice anorganskog punila dodaju se organskoj matrici radi povećanja tvrdoće kompozitnog materijala i poboljšanja ostalih fizičkomehaničkih i kemijskih svojstava.

Veličina čestica različita je od materijala do materijala, svaka vrsta čestica imaju zasebna svojstva npr:

- čestice pirogenog koloidnog silicija (veličine manje od 0,1 mikrona, inertne su i imaju nizak koeficijent termičke ekspanzije, a pridonose boljoj kondenzibilnosti i poliranosti kompozitne smole,

- barij silikatno staklo te itrij i iterbij trifluorid (posjeduju srednju tvrdoću i radiokontrasnost s potencijalnom mogućnosti otpuštanja iona fluora u okoliš),

- kvarc je vrlo stabilan s visokim koeficijentom termičke ekspanzije i velike tvrdoće, što može utjecati na slabiju poliranost površine i veću abraziju zubi antagonista (35).

Osnovno svojstvo svezujućega međugraničnog sredstva jest osiguravanje trajne sveze čestica anorganskoga punila s organskom smolastom matricom. Ovo sredstvo to omogućuje sprječavajući hidrolitičku degradaciju spoja punilo/smola i dobrom raspodjelom stresa između smole i punila.

Najčešće su spojno sredstvo za povezivanje čestica anorganskog punila i smolaste matrice organosilani, a najvažniji je među njima y-metaksiloksipropiltriometoksisilan ili jednostavnije silan. Silanizirajući agens je bifunkcijska molekula koja se jednim krajem svezuje za hidroksilne skupine anorganskog punila reakcijom kondenzacije, ostvarujući na taj način siloksanske sveze. Na drugom kraju molekule metakrilne skupine podliježu adicijskoj polimerizaciji pri kemijskoj ili fotokemijskoj aktivaciji stvrdnjavanja smole (35).

Sveza smole i punila može se ostvariti na dva načina:

- mehanički
- kemijski

Mehanička se sveza postiže sinteriranjem čestica i smole, jetkanjem površine ili ucijepljenim kovalentnim svezama.

Kemijska je sveza glavni način vezivanja. Može se postići uporabom spojeva kao što su silani. Postupak obrade zove se silanizacija. Za spajanje najčešće se rabi silan, u novije vrijeme vezivanje se ostvaruje ucijepljenim kovalentnim svezama (35).

1.3.4.1. Polimerizacija kompozitnog materijala

Proces stvrdnjavanja kompozitnog materijala odvija se na dva načina: kemijskom i fotokemijskom polimerizacijom.

Materijal koji se polimerizira fotokemijskim putem prodaje se kao dvokomponentni sustav, najčešće kao sustav pasta-pasta. Međusobnim miješanjem dviju pasta započinje proces polimerizacije, koji završava u kavitetu nakon 4-5 minuta.

Kompozitni materijali koji se polimeriziraju fotokemijskim putem pretežno su jednopastni sustavi u tamnim plastičnim tubama. U svome sastavu sadrže fotosenzibilnu tvar kamforkinon, koji reagira na vidljivi dio spektra valne duljine 450-480 nm.

Fotopolimerizacija započinje djelovanjem halogenoga svjetla valne duljine oko 460 nm, pri čemu kamforkinon oslobađa radikale polimernih molekula i potiče proces polimerizacije. Vrijeme potrebno za stvrdnjavanje kompozitnog ispuna iznosi u prosjeku 20 sekundi. U tom se vremenu učinkovito stvrdnjava materijal do dubine 3-3,5 mm (28).

1.3.4.2. Podjela kompozitnih materijala

Nakon mnogobrojnih pokušaja tijekom proteklih trideset godina da se ponudi odgovarajuća podjela kompozitnih smolastih materijala, koja bi kliničaru olakšala snalaženje i izbor najpovoljnijeg materijala za pojedine indikacije restaurativnog postupka, danas se smatra temeljnim polazištem za razvrstavanje, odnosno klasifikaciju, veličina čestica i količina punila kompozitnog smolastog materijala.

Ranije se podjele prema veličini čestica punila i kemijskom sastavu, poput podjele na:

- klasična makropunila
- mikropunila
- kompleksi temeljeni na mikropunilu,

te klinička podioba kompozitnih materijala na :

- klasične
- hibridne
- homogene
- heterogene i
- polihibridne,

danas se znatno manje rabe zbog pojave novih sustava i tehnoloških rješenja.

Posljednjih godina dogodila su se uočljiva poboljšanja smanjivanjem veličine i povećanjem kvalitete čestica punila, poboljšanjem adhezije između punila i organske matrice, dok je uvođenje monomera niske molekulske težine poboljšana je polimerizacija i rukovanje kompozitnim materijalom. Brojne su podjele koje su polazeći od ovih dostignuća posljednjih godina ponuđene radi boljeg snalaženja kliničara, dosta složene i neprikladne pa mogu izazvati zbrku i nesnalaženje u svakodnevnoj kliničkoj praksi.

Za kliničke potrebe najprikladnija je podjela prema veličini čestica i volumnom postotku anorganskog te fizičkih svojstava čestica punila na:

- kompozitne materijale s mikropunilom
- hibridne kompozitne materijale
- mikrohibridne kompozitne materijale
- pakirajuće kompozitne materijale i
- tekuće kompozitne materijale.

Kompozitni materijali s mikropunilom (mikrofilni) imaju anorganske čestice veličine od 0,4-0,1 mikrometra, i volumni postotak punila između 35 i 50 % .

Hibridni kompozitni materijali imaju anorganske čestice veličine od 1- 3 mikrometra, i volumni postotak punila između 70 i 77 %.

Mikrohibridni kompozitni materijali imaju anorganske čestice veličine između 0,4 i 0,8 mikrometara, i volumni postotak punila od 56 – 66 %.

Pakirajući kompoziti imaju anorganske čestice veličine između 0,7 i 20 mikrometara, i volumni postotak punila od 48 – 65 %.

Tekući kompoziti imaju anorganske čestice veličine između 0,04 i 1 mikrometra, i volumni postotak punila od 44 - 54 % (35).

Hibridni smolasti kompozitni materijali nastali su zbog potrebe da se ujedini prednost dobre površinske poliranosti kompozitnih smola s mikropunilom i visoka otpornost na površinsko trošenje kompozitnih smola s većim česticama. Na taj način nadvladani su nedostaci jedne i druge skupine i nastaje novostvoreni hibridni kompozitni materijal. Već spominjane prednosti hibridnom kompozitnom smolastom materijalu osiguravaju visoki

težinski (78-85 %) i volumni postotak punila (70 – 77 %) u organskoj matrici Bis- GMA i UDMA.

Anorgansko punilo sadrži kvarc, borosilikatno staklo, stroncij, cirkonij, amorfni silicij te litij i aluminij fluorosilikatno staklo.

Ovakav sastav osigurava bolja fizičkomehanička svojstva od kompozitnoga smolastog materijala s mikropunilom.

Hibridni kompozitni smolasti materijal ima visok modul elastičnosti i niži stupanj polimerizacijskog skupljanja u odnosu na materijale s mikropunilom, veći stupanj konverzije te otpornost na apsorpciju vode, a time i niži stupanj biodegradacije što značajno utječe na dugotrajnost restaurativnog zahvata.

Mikrohibridni smolasti kompozitni materijal je nastao zbog potrebe da se materijal povećanih fizičkomehaničkih svojstava uporabi i u području prednjih zubi, s težnjom da uz to iskaže viši stupanj površinske poliranosti od hibridnog materijala.

Mikrohibridni kompozitni materijal sadrži čestice punila znatno manje veličine od hibrida (0,4 – 0,8 mikrometara) uz istodobni niži volumni postotak anorganskog punila (56 - 66 vol %)

Čestice manje veličine osiguravaju bolju poliranost i sjaj površine sličan onom u kompozitnog smolastog materijala s mikropunilom zadržavajući pritom viši stupanj otpornosti na trošenje.

Tekući smolasti kompozitni materijali uvedeni su u kliničku praksu 1995. godine kao novi materijal koji će omogućiti brže, bolje i jednostavnije rukovanje. Ove materijale

odlikuje niska viskoznost, manji udio anorganskog punila (44 – 54 % volumnog udjela), prosječne veličine čestica od 0,04 - 1 mikrometar, nizak modul elestičnosti.

Zbog svog sastava pokazuju nešto slabija fizičko-mehanička svojstva od ostalih kompozitnih materijala, ali izrazita tečnost te niži modul elastičnosti daju im sposobnost apsorbiranja stresa i zbog toga prednost u određenim specifičnim indikacijama (35).

Pakirajući smolasti kompozitni materijal nastao je kao prava alternativa dentalnom amalgamu jer se pokazalo da su restauracije zubi dosadašnjim kompozitnim materijalom pokazale brojne nedostatke kao što su poteškoće u oblikovanju aproksimalnih kontaktnih odnosa, postojanosti boje i oblika, rubnoj adaptaciji i propuštanju te poslijeoperativnoj osjetljivosti zuba.

U svrhu prevladavanja spomenutih poteškoća pojavio se 1998. tzv. pakirajući ili kondenzibilni kompozitni materijal ALERT (Jeneric, Pentron, USA) kao zamjena amalgamu. Materijal je preporučen kao idealno sredstvo koje se može kondenzirati u kavitetu slično kao amalgam. Smatralo se da je na taj način moguće postići optimalne aproksimalne kontaktne odnose, zaobljenje rubova kao i visoku otpornost na trošenje i očuvanje anatomskog izgleda restauracije.

Nažalost, ovi materijali nisu ispunili očekivanja jer su istraživanja pokazala da hibridni kompozitni materijali, optimalno primijenjeni, pokazuju bolja fizičko-mehanička i estetska svojstva od pakirajućih kompozita (35).

1.3.4.3. Mehanizam stvrdnjavanja kompozitnih smola

Kompozitni smolasti materijal odlikuje se specifičnim načinom stvrdnjavanja, koji se očituje konverzijom molekula monomera u makromolekule polimere križnim povezivanjem (cross linking), stvarajući pritom mrežu u koju se uklješćuju čestice anorganskog punila.

Polimerizacija kompozitnih smola jest proces stvrdnjavanja, a odvija se putem tzv. radikalske polimerizacije u tri stupnja:

1) inicijacija - homolitičkom razgradnjom fotoinicijatora dolazi do oslobađanja primarnog radikala, koji adicijskom reakcijom s monomerom stvara novi slobodni radikal,

2) rast ili propagacija lančane reakcije - uzastopna adicija velikog broja molekula monomera uz nastanak makromolekulskih radikala,

3) zaustavljanje ili terminacija rasta makromolekula - povećanjem koncentracije polimerizacije dolazi do bimolekulskih reakcija nastalih radikala i zaustavljanja rasta lančanih makromolekula.

Svrdnjavanje je smolastog kompozitnog materijala inicirano osvjetljavanjem plavim svjetlom koje isijava halogena žarulja ili svjetlosno emitirajuća dioda (LED). Inicijator u većini smolastih kompozitnih materijala jest kamforkinon koji reagira u intervalu valnih duljina od 400-500 nm s maksimumom apsorpcije na 468 nm.

Kakvoća polimerizacije mjeri se stupnjem konverzije monomera u polimer (koji nikada nije 100 %), a ovisi o sljedećim čimbenicima:

- kemijskom sastavu materijala posebice vrsti monomera
- koncentraciji inicijatora polimerizacije
- veličini, vrsti i količini anorganskih čestica punila – veći udio punila smanjit će polimerizacijsko skupljanje, ali će povećati krutost materijala

- intenzitetu, vremenu i udaljenosti izvora svjetlosti od površine kompozitnog materijala.

Pomicanje i prostorna organizacija molekula monomera odgovorni su za promjene volumena tijekom polimerizacije.

Na početku procesa polimerizacije smola ulazi u prijegelacijsku fazu u kojoj je organska matrica u viskoznoj plastičnoj formi, koja joj omogućuje «razlijevanje» odnosno «tečnost». U toj se fazi monomeri još uvijek mogu pomicati ili skliznuti u novi položaj u organskoj matrici. Proces polimerizacije se dalje nastavlja pri čemu se stvaraju sve veće molekule, a kompozitni se materijal stvrdnjava i homogenizira u tvrdo tijelo. Točka u kojoj više nije moguće bilo kakvo kretanje naziva se gel točka, a označuje prijelaz iz prijegelacijske faze u poslijegelacijsku fazu. Materijal je u kruto - elastičnom stanju, ali se još uvijek skuplja. Kada se završi skupljanje, pojavljuje se napetost odnosno stres.

Gelacija se može prikazati kao trenutak kada tijek molekula u materijalu više ne može kompenzirati skupljanje. Ukupno skupljanje materijala određuje prijegelacijska faza u kojoj materijal još uvijek može kontrolirati i nadomijestiti polimerizacijsko skupljanje. Post-gelacijska faza ili faza vitrifikacije odgovara za pojavu napetosti i sila stresa.

Postoji nekoliko oblika polimerizacijskog skupljanja:

Slobodno skupljanje

- ako kompozitni materijal ne leži na čvrstoj površini skupljat će se prema središtu. Budući da skupljanje nije ometano neće se razviti stres.

Efektivno skupljanje

- ako je kompozitni materijal pričvršćen za samo jednu čvrstu površinu, na skupljanje će utjecati novostvoreni granični uvjeti i neće se razviti gotovo nikakav stres, jer će gubitak volumena biti nadomješten skupljanjem prema površini vezivanja.

Skupljanje između suprotnih zidova kaviteta

– stres zbog polimerizacijskog skupljanja razvit će se ako je skupljanje ometano suprotnim zidovima kao sila koja vuče kompozit od zidova kaviteta. Ako stres prekorači snagu adhezijske sveze, doći će do kidanja te sveze i pojavit će se rubne pukotine (35).

Tablica 1. Fizikalno – kemijska svojstva dentalnih materijala (Hickel R, 1997.) (35)

Materijal	**Čvstoća na tlak (Mpa)**	**Čvstoća po Vickersu (kg/mm2)**	**E-modul (GPa)**	**Čvstoća veze na caklinu (Mpa)**	**Čvrstoća veze na dentin (Mpa)**
Amalgam	350-520	120	25-60	0	0
Hibridni kompozit	280-480	70-130	10-25	10-25	12-25
Mikropunjeni kompozit	350-500	50-60	3-7	18-25	12-25
Kompomer	200-260	50-60	5-8	14-22	12-22
Hibridni stakleni ionomer	100-200	35-45	5-20	6-20	5-18
Visokoviskozni stakleni ionomer	140-220	60-90	12-20	3-12	2-8

Prema veličini čestica suvremeni kompoziti mogu biti:

1. nanofilni (čestice 0,005-0,01µm)
2. mikrofilni (0,01-0,1µm)
3. minifilni (0,1-1,0 µm)
4. midifilni (1,0-10 µm)
5. makrofilni (10-100 µm) i
6. megafilni (0,5-2,0 mm).

Helioprogress, Heliomolar RO, Durafil VS i dr. čije su čestice punila (40 - 50 težinskih postotaka ili 25 - 35 volumnih postotaka) slične veličine, daju se dobro polirati, međutim imaju lošija mehanička svojstva od hibridnih kompozitnih materijala koji kombiniraju mikrofilne čestice punila s većima.

Prednost hibridnih kompozitnih materijala bolja su mehanička svojstva: veća čvrstoća, visoki postotak punila (75 - 80 težinskih postotaka), manji koeficijent termalne ekspanzije (to manji što je više punila) što se očituje manjim marginalnim stresom i rubnim propuštanjem.

Najveći nedostatak ove skupine kompozita je kvaliteta poliranja koja je zbog različite veličine i oblika čestica punila lošija.

Najnovija vrsta kompozitnih materijala koja se pojavila na tržištu koristi tzv. optimalnu veličinu čestica punila (oko 0,4 – 0,8 µm). Ta je veličina dovoljno mala za postizanje kvalitete poliranja slične mikrofilnim kompozitima, a istodobno dovoljno velika da omogući visoki postotak punila i mehanička svojstva slična hibridnim kompozitima. Najvažniji predstavnici ove skupine su Esthet-X (Dentsply), Point 4 (Kerr) itd.

Rad s kompozitnim materijalima uključuje obaveznu pripremu cakline i dentina kiselinom (jetkanje – omogućavanje mikromehaničke i kemijske veze) i primjenu smole ili adhezivnog sustava prije nanošenja kompozitnog materijala.

U novije vrijeme pokušavaju se uvesti materijali koji kombiniraju terapijska i preventivna svojstva. To su tzv. *smart* materijali (npr. Ariston pHc, Vivadent) koji imaju mogućnost otpuštanja iona F^-, Ca^{2+} i OH^-, u uvjetima pada kiselosti u slini i kavitetu (pH < 4) što bi uvelike proširilo indikacije za uporabu kompozitnih materijala u pedodonciji. Međutim, ti pokušaji do sada nisu bili uspješni. Osim otpuštanja F^-, Ca^{2+} i OH^- iona pokazuju i pufersko djelovanje prema kiselinama (35).

Kompozitni materijali mogu sadržavati fluoride u raznim oblicima poput anorganskih soli, tekućeg stakla ili organskih fluorida. Ne samo količina fluorida nego i vrsta i veličina čestica u fluoriranom fileru, vrsta smole, proces silanizacije i poroznost mogu biti važni čimbenici koji doprinose otpuštanju fluorida (41,73-76). Otpuštanje fluorida raste s hidrofilnošću i karakteristikama kiseline u polimernoj matrici (73).

Zabilježena su tri različita pristupa u razvoju kompozitnih materijala koji otpuštaju fluoride poput dodavanja soli topljivih u vodi poput NaF ili SnF_2, sistema s punilom koji otpušta fluoride ili fluorida koji su u matrici (74).

Ugrađivanje anorganskih fluorida rezultiralo je povećanim otpuštanjem fluorida ali je sekundarni učinak bilo ulaženje vode u matricu kako su fluoridi izlazili iz materijala. Raspršivanje tekućeg stakla ili topljivih fluoridnih soli u polimeru dopušta difuziju fluorida topljivih u vodi iz kompozitnih materijala u okolinu.

Većina fluorida otpušta se tijekom stvrdnjavanja, potom se u dužem vremenskom razdoblju otpuštaju daljnje manje količine fluorida.

Uglavnom se mogu razlikovati dva tipa punila: topljive komponente poput stroncijum-fluorida (SrF_2) ili iterbij-fluorida (YbF_3) i tekuća staklena punila (41,74,77).

Fluoridna su silikatna punila u staklenim ionomerima i kompomerima bolje topljiva i stoga otpuštaju više fluorida, osobito u reakciji s poliakrilnom kiselinom. Na posljetku se organske fluoridne komponente dodaju matrici da se poveća otpuštanje fluorida. Fluoridi vezani u matrici su akril-amin-BF_3 (78).

Vrijednosti fluorida otpuštene iz kompozita često su puno niže od vrijednosti fluorida otpuštenih iz kompomera i često niže i od poliacidno izmijenjenih kompozitnih materijala (43,50,60,69,70,79,80).

Početno otpuštanje fluorida u deioniziranu vodu tijekom 24 sata iznosilo je od 0,04-2,7 ppm za različite kompozitne materijale (debljine 1,5 mm i promjera 6 mm) i spušta se do 0,02 - 2 ppm tijekom 30-60 dana (48,50).

Zabilježeno je tjedno otpuštanje fluorida iz uzoraka kompozitnog materijala (debljine 1 mm i promjera 15 mm) koje pada od 3-4 do 1-2 ppm u nekoliko tjedana (81).

Sveukupno otpuštanje fluorida iz kompozitnih materijala ispitivanih u umjetnoj slini, mliječnoj kiselini ili deioniziranoj vodi iznosi manje od 0,5 $\mu g/mm^2$ tijekom 90 - 120 dana (43,60).

Zabilježeno je da dugotrajno otpuštanje fluorida kod različitih kompozitnih materijala traje do 5 godina (73,82-85).

Eksperimenti su dokazali da kompozitni materijali s većim udjelom fluorida i kompozit s mogućnosti otpuštanja iona (Ariston) otpuštaju veće količine fluorida od uobičajeno fluoridiranih kompozita (48,73,85). Dok na tržištu uobičajeni kompozitni materijali otpuštaju fluoride u koncentraciji koja je otprilike proporcionalna logaritmu vremena ili t -1/2 (73,81), dotle visoko fluoridirani kompozitni materijali pokazuju linearno otpuštanje fluorida, koje je proporcionalno vremenu (73,85).

Pretpostavlja se da su očitane visoke vrijednosti kompozitnih materijala sa sposobnošću visokog otpuštanja fluorida rezultat velike koncentracije fluorida (F-Al-silikata i

YbF_3) u kombinaciji s visokom topljivosti punila u vodi, velikim prihvaćanjem vode i vrlo difuznom polimernom matricom (41,48,73). Posljednja dva razloga uzroci su kliničkog neuspjeha što su utvrdili Braun i sur. (86) i Merte i sur. (87).

1.3.5. Giomeri

Od nedavno proizvođači nude novu generaciju hibridnih materijala – giomere. Giomeri uključuju predreaktivni stakleni ionomer koji čini stabilnu fazu staklenog ionomernog punila u restauraciji. Za razliku od kompomera, fluoro-alumino-silikatni stakleni dijelovi reagiraju s poliakrilnom kiselinom prije ugrađivanja u matricu smole (35).

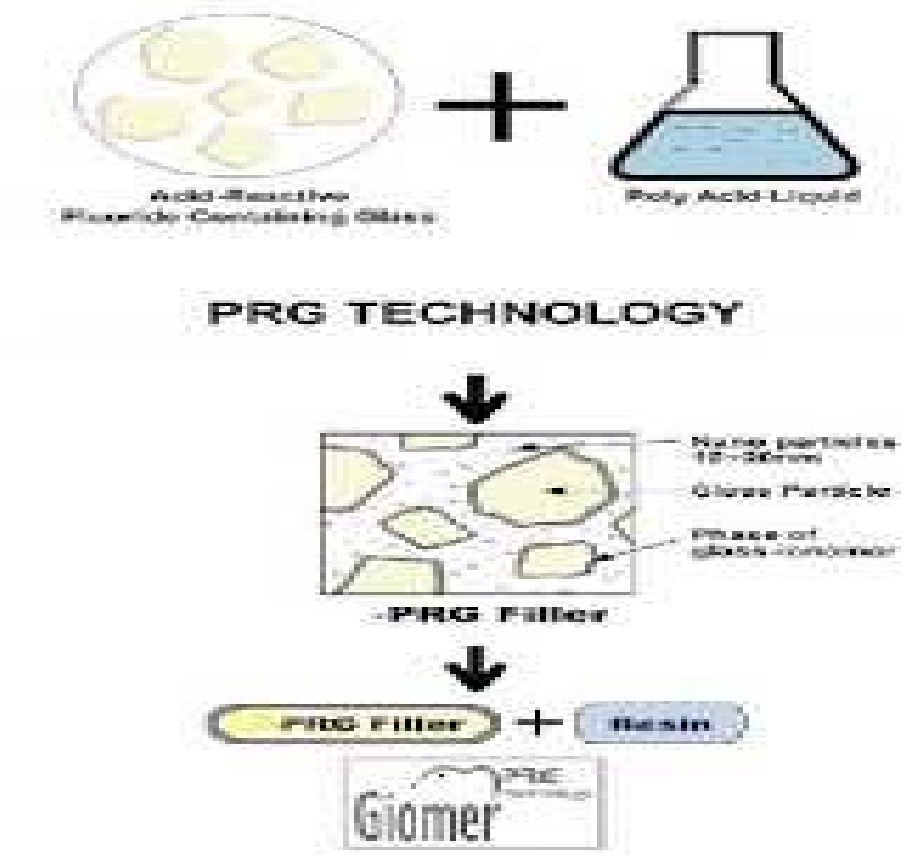
Oni su pravi hibridi koji se sastoje od dva sastojka: staklenog ionomera i kompozitnog materijala.

Glavni je nedostatak kompomera slabije otpuštanje fluoridnih iona i nemogućnost ponovnog punjenja fluoridima. To je prednost giomera. Prednosti su mu, osim otpuštanja fluorida, mogućnost ponovnog punjenja staklenog ionomera, ljepši izgled, lakše poliranje i izdržljivost kompozitnog materijala.

Sastav giomera (Beautiful)

- Bisfenol A glicidil dimetakrilat
- TEGDMA
- anorgansko stakleno punilo
- aluminuoksid, silica
- predreaktivno stakleno ionomerno punilo (PRG)

- DL- kamforkinon.



Slika 1. Shematski prikaz PRG (pre reacted glass ionomer) tehnologije (preuzeto s www.giomer.com) (88)

Predreaktivno fluoroalumino silikatno stakleno punilo s poliakrilnom kiselinom čini stakleni ionomer puno stabilnijim.

To se naziva mokar siliko hidrogel.

Materijal je suho smrznut, mljeven, obrađen silanom i iz njega izrađuju PRG punila,

koja se dodaju smoli (giomer).

PRG tehnologija koristi se za izradu dvije vrste punila. To su:

S-PRG (Surface Pre Reacted Glass Ionomer) označen kao BEAUTIFUL (Shofu, San Marcos, USA)

F-PRG (Full Pre Reacted Glass Ionomer) označen kao REACTMER (Shofu, San Marcos, USA)

Druga generacija giomera je najnovija na tržištu.

Shofu je daljnjim poboljšavanjem PRG tehnologije razvio modificirano "S-PRG punilo" koje se sastoji od trilaminarne strukture. Ova posebna (jedinstvena) struktura punila ima staklenu jezgru od višefunkcionalnog fluoroboroaluminosilikatnog stakla, sloj pre reaktivne staklene ionomerne faze i površinski izmijenjen sloj (88).

1.4. Čimbenici koji utječu na otpuštanje fluorida iz restaurativnih materijala

Otpuštanje je fluorida složen proces. Na otpuštanje fluorida utječe više čimbenika kao što su vrsta punila i sastav materijala (58,59,62,89,90).

Eksperimentalni čimbenici koji također imaju ulogu su medij u kom se nalaze, učestalost promjene tog medija tj. otopine u kojoj se nalazi, sastav i pH sline, plak i formiranje pelikule (40,44,53,63,68).

In vitro otpuštanje fluorida ovisi o izloženoj površini, a ne o masi uzorka (63).

Nekoliko laboratorijskih istraživanja bavilo se kinetikom otpuštanja fluorida u različitim medijima: vodi, umjetnoj slini i kiselim otopinama. Istraživanja su dokazala da je kinetika fluorida ista bez obzira na medij u koji su pohranjeni za konvencionalne i smolom izmijenjene staklene ionomere kao i za kompomere i kompozitne materijale. Ipak, količina je dnevno otpuštenih fluorida i ukupna količina otpuštenih fluorida različita (43).

U dužem vremenskom razdoblju dokazano je da kompoziti otpuštaju manje količine fluorida u usporedbi sa staklenim ionomerima, smolom modificiranim staklenim ionomerima i kompomerima (29,43,60,70).

Općenito govoreći, najviše fluorida otpušta se u kiselom mediju i demineralizacijsko - remineralizacijskim otopinama, a najmanje u slini (43,67,79,91,92,93,94).

Bahadure i sur. (23) su dokazali da se najviše fluoridnih iona otpušta pri pH 4,3 a najmanje pri pH 6,2. Ariffin i sur. (24) su zabilježili najviše otpuštenih fluoridnih iona pri pH 3.

Radi oponašanja promjene pH koja se pojavljuje za vrijeme napada karijesa u istraživanjima su izabrani demineralizacijsko – remineralizacijski režimi.

Povećana količina fluorida u kiselom mediju može se objasniti činjenicom da se smanjenjem pH vrijednosti povećava topljivost materijala što vodi do većih vrijednosti fluorida u kiselim otopinama (43,91,94,95,96,97).

Odnos slobodnih (nekompleksnih) fluorida prema vezanim (kompleksnim) fluoridima bio je niži u kiselom mediju nego u neutralnim uvijetima (97, 94). U umjetnoj slini ima za 17 – 25 % manje otpuštenih fluorida nego u vodi (44). Ovo se može objasniti činjenicom da je gradijent difuzije između restaurativnog materijala i ionima obogaćene sline manji od gradijenta između restauracije i destilirane vode.

Također, predlaže se da sastojci iz sline formiraju pelikulu na površini restaurativnog materijala što smanjuje otpuštanje iona (39,44,98,99).

Bell i sur. (44) dokazali su da salivarni depoziti na staklenim ionomerima stvoreni tijekom prvih 10 minuta uronjenosti u slinu, usporavaju otpuštanje fluorida. Arends i sur. (74) pronašli su da prisutnost pelikule smanjuje mogućnost otpuštanja fluorida iz kompozita za otprilike 15-20 %.

Zamjećeno je da prekrivanje materijala adhezivima ili bondom može utjecati na kratkotrajno ili dugotrajno otpuštanje komponenata iz materijala za ispune. Ako se zaštitni sloj stavi odmah, to može spriječiti istjecanje iz staklenog ionomera. Iako stavljanje adheziva koji mogu otpuštati fluoride osigurava otpuštanje fluorida, od 4-30 $\mu g/cm^2$ u razdoblju od osam tjedana (100,101,102).

Adhezivni materijal bitno smanjuje količinu otpuštenih fluorida (curenje) sa staklenih ionomera i kompomera (24,47,103,104,105,106,107). *In vitro*, otpuštanje fluorida iz restaurativnih materijala presvučenih adhezivom smanjilo se za 1,5-4 ppm (103,108,109).

Izbjeljivanje ni četkanje restaurativnih materijala ne smanjuje količinu otpuštenih fluorida. Izbjeljivanje kod kuće ili u ordinaciji sa sredstvima koja sadrže 10 ili 35% karbamid peroksida, dokazano ne utječu na otpuštanje fluorida u konvencionalnih i smolom izmijenjenih staklenih ionomera kao ni u kompozitnih materijala (110,111).

Odstranjivanje površinskog sloja kompomera pjeskarenjem i finiranjem može povećati otpuštanje fluorida (105,112). To se objašnjava činjenicom da pjeskarenjem odstranjujemo vanjsku površinu uzorka uronjenog u vodenu otopinu što dovodi do izlaganja dubljih slojeva materijala kojima se još nisu ispraznili fluoridni ioni. Međutim, simulacijom oralne higijene četkanjem poliacidno promijenjenog kompozitnog materijala pastom za zube bez fluorida nije uočena promjena s obzirom na početne visoke razine otpuštenih fluorida tijekom dužeg vremenskog razdoblja u usporedbi s uzorcima koji nisu bili četkani (111,110).

1.5. Ponovno punjenje restaurativnih materijala fluoridima

Kariostatska aktivnost materijala koji otpuštaju fluoride povezana je s otpuštanjem fluorida. Ponovno punjenje ispuna fluoridima osigurava stalnu razinu otpuštanja fluorida osobito zbog toga što se to događa kod materijala koji otpuštaju fluoride u dužem vremenskom razdoblju (što je posebno važno kod staklenih ionomera i smolom izmijenjenih staklenih ionomera).

Sposobnost restauracije da se ponaša kao spremište fluorida ovisi o vrsti i propusnosti materijala za ispune, učestalosti izlaganju fluoridima i vrsti i koncentraciji sredstva kojim fluoridiramo (113,114).

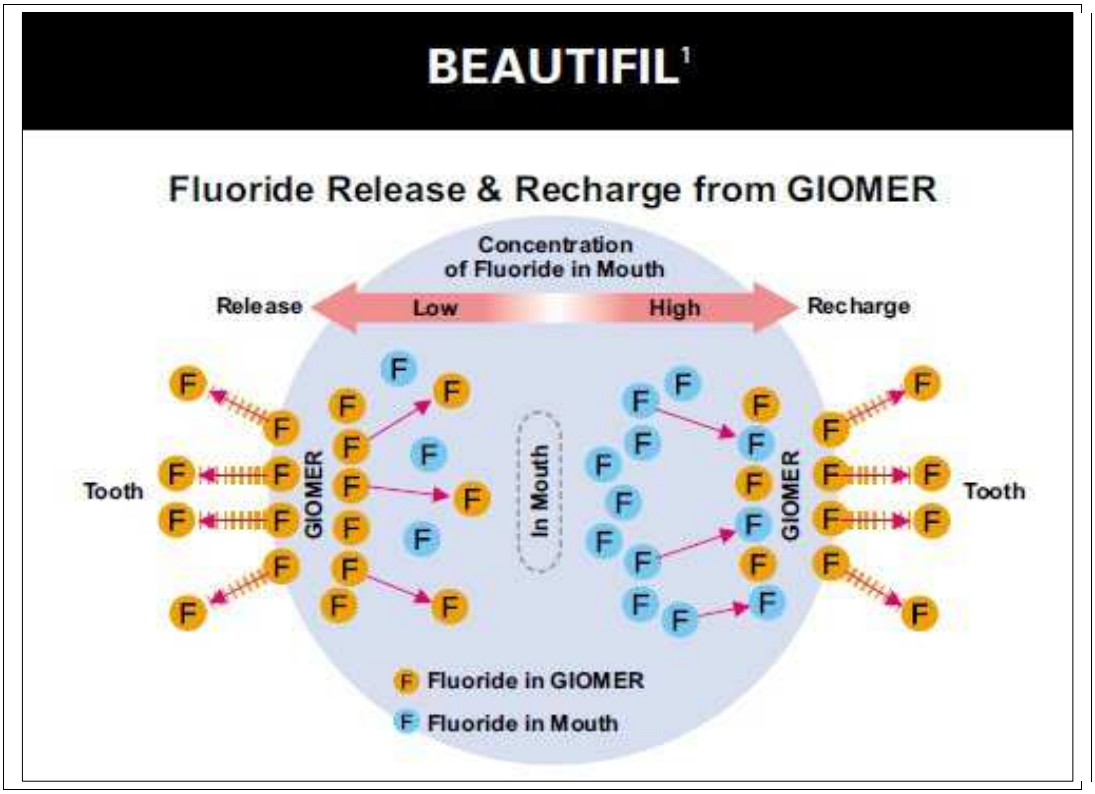
Pregledom literature prethodnih studija *in vitro* i *in situ* stečeni su uvidi da ulogu u ponovnom punjenju restaurativnih materijala fluoridima mogu imati razne metode starenja (deionizirana voda, destilirana voda i umjetna/humana slina), vrijeme starenja (dani do mjeseci) i metode fluoridnog ponovnog punjenja (91,115-121).

Dokazano je da stakleni ionomeri imaju bitno izraženiju mogućnost skladištenja fluorida od kompozitnih materijala (50,79,85,91,111).

To se može objasniti slabom vezom vode i otapala u pukotinama staklenih ionomera, koja dopušta izmjenjivanje s vanjskim medijem pasivnom difuzijom (41,122).

Apsorpcija i ponovno optuštanje fluorida određeni su propusnošću materijala. Propusniji bi materijali mogli apsorbirati ione u većoj dubini od materijala koji su relativno nepropusni i mogu apsorbirati fluoride samo na površini (123). Uglavnom, materijali s početnom većom sposobnošću otpuštanja fluorida imaju veću sposobnost ponovnog punjenja (41,48,124,125).

Međutim, stari i ponovno fluoridirani uzorci uglavnom ne dosežu početne vrijednosti otpuštanja fluorida (48,50,126).



Slika 2. Otpuštanje i ponovno punjenje fluorida kod giomera (preuzeto s www.onlinedentistry) (88)

1.6. Klinička važnost fluorida otpuštenih iz restauracija u ljudskoj slini i plaku

U brojnim se studijama smanjenje učestalosti karijesa povezuje sa povećanim razinama salivarnih fluorida (127 – 129). Tvrdi se da najveću korist u prevenciji karijesa ima neprekinuto opskrbljivanje zuba niskim razinama intraoralnih fluorida. Povećanje razine fluorida u slini za 0,001 do 0,005-1,01 mmol/l, što iznosi 5-10 puta više u odnosu na temeljnu vrijednost, u dužem vremenskom razdoblju može biti učinkovito u kontroli karijesa (130).

Nakon jedne primjene paste za zube koja sadrži fluoride (1250 ppm) koncentracija salivarnih fluorida raste nakon 10-15 min za otprilike 1-3 ppm (131-133).

Za usporedbu, nakon stavljanja staklenog ionomernog ispuna koncentracija salivarnih fluorida se povećala sa 0,04 do 0,8 -1,2 ppm. Nakon tri i nakon šest tjedana koncentracija fluorida smanjila se na 0,5-0,8 i 0,3-0,4 ppm, što je bitno smanjenje. Godinu nakon stavljanja staklenih ionomernih ispuna koncentracija fluorida u nestimuliranoj slini iznosila je 0,2-0,3 ppm, iako se mora reći da je pacijentima bilo dopušteno korištenje paste za zube s fluoridima za vrijeme ispitivanja (71,72).

U drugoj *in vivo* studiji, otpuštanje fluorida iz četiri staklena ionomerna uzorka (promjera 6 mm, debljine 2,65 mm) pokazalo je povećanje koncentracije salivarnih fluorida od 13 do 18 µg/ml tijekom 8 dana. Otpuštanje fluorida nije se smanjivalo tijekom ispitivanja (134).

Duckworth i Morgan (135) su ispitujući salivarni oralni klirens fluorida nakon uporabe zubnih pasta utvrdili da postoje dvije različite faze u smanjenju oralnih fluorida: prva, koja traje 40 – 80 min, za vrijeme koje se značajno smanjuje koncentracija fluorida i druga faza koja traje nekoliko sati, u kojoj koncentracija fluorida polagano pada zahvaljujući otpuštanju fluorida iz oralnih spremišta fluorida nastalih uporabom zubnih pasta na površini zuba, sluznice i jezika.

Stoga se smatra da glavna uloga ispuna koji otpuštaju fluoride nije kratkotrajno povećanje oralnih fluorida, koje se postiže 15 minuta nakon topikalne fluoridacije pastama za zube koje sadrže fluoride, već mogućnost stvaranja spremišta fluorida iz kojeg se fluoridi postupno otpuštaju u drugoj fazi oralnog klirensa.

1.7. Antimikrobna aktivnost materijala koji otpuštaju fluoride

Učinak fluorida na oralne bakterije i plak mnogo je istraživan (136-138).

Kako bi razvio učinak, fluor mora ući u bakterijsku stanicu. Jedno je od važnijih otkrića u njegovom antimikrobnom djelovanju bilo to da ne može prijeći bakterijsku stijenku u ioniziranom (F-) već samo u neioniziranom (HF) obliku (slaba kiselina, pKa 3,15). Metaboliziranjem ugljikohidrata bakterije plaka oslobađaju organske kiseline koje uzrokuju lokalni pad pH. Fluoridni ioni (F-) prisutni u plaku vežu vodikov (H+) ion i u HF obliku difundiraju u bakterijsku citoplazmu. Budući je intrabakterijski pH viši od ekstracelularnog, dolazi do ponovne disocijacije HF. Iz toga proizlaze dva temeljna mehanizma djelovanja fluorida: zakiseljenje bakterijske citoplazme i enzimatska inhibicija.

Unutar stanice fluoridni ioni inhibiraju glikolitički enzim enolazu, ali i druge enzime glikolize, kao i transportne sustave za glukozu. Tako fluor inhibira H+/ATPazu, enzim odgovoran za izbacivanje vodikovih iona iz stanice. Rezultat je dodatno zakiseljenje. Fluoridni ioni, nadalje, mogu utjecati na intracelularne i enzime povezane sa plakom poput kisele fosfataze, pirofosfataze, peroksidaze i katalaze (110,139).

Iako već niske koncentracije fluorida mogu smanjiti rast bakterija, nastajanje dentalnog plaka i produkciju kiselina in vitro (114,115,140-142) klinička važnost djelovanja fluorida na metabolizam plaka još je nejasna (143,144).

Vrijednosti koncentracija fluorida koje su potrebne za antimikrobni učinak većinom su koncentracije koje su potrebne za smanjenje topljivosti apatita. In vitro, dovoljne su samo male količine fluorida (otprilike 0.03-0.08 ppm) u remineraliziranim otopinama da bi se postigao ravnoteža između demineralizacije i remineralizacije. Stoga se često smatra da je

antimikrobni učinak fluorida manje važan od koncentracije fluorida koja je potrebna da bi se postiglo smanjenje demineralizacije (145).

1.8. Djelovanje fluorida na sve zube u usnoj šupljini

Dugo se kariostatski učinak fluorida pripisivao ulaženju fluorida u hidroksilapatitne kristale i smanjenoj topljivosti tako formiranog fluorhidroksiapatita.

Novija istraživanja pokazala su da je fluorid u vodenom stanju koja okružuje apatitne kristale puno sposobniji u inhibiciji demineralizacije nego fluorid ugrađen u same kristale (145).

Fluoridi mogu precipitirati na površinu zuba kao kalcijev fluorid (CaF_2) koji služi kao spremište fluorida kada padne pH vrijednost (145). Taj kalcijev fluoridni materijal nazivamo još KOH-topljiv fluorid, njegova je zadaća olakšavati reprecipitaciju minerala formirajući fluorapatit ili fluorhidroksiapatit te spriječavanje daljnjeg gubitka mineralnih iona (145, 146).

Stakleni ionomeri i drugi materijali za trajne ispune koji otpuštaju fluoride povisuju količinu strukturno vezanog i KOH-topivog fluorida u susjednim tvrdim zubnim strukturama (146-155).

Unos fluorida u tvrda zubna tkiva bez kiselog medija uglavnom se odvija kao spora difuzija. Pokazalo se da stakleni ionomeri koji sadrže bioaktivno staklo izazivaju precipitaciju sastojaka sličnih kalcij fluoridu na dentinskim tubulusima kada su uronjeni u otopinu sličnu tjelesnoj tekućini (58).

Prilikom simulacije visokog kariogenog izazova ulazak fluorida u caklinu oko staklenog ionomera je bio dva puta veći, a gubitak minerala dva puta manji nego u caklini restauriranoj kompozitnim materijalom koji ne otpušta fluoride (147).

Zbog razlike u mikrostrukturi i porozitetu tvrdih zubnih tkiva količina upijenog fluorida iz restorativnog materijala i dubina fluoridne penetracije je veća u dentinu i cementu nego u caklini (102,148,150,153,154).

Najveći prodor fluora u dentin iz različitih restorativnih materijala zabilježen je kod uobičajenih staklenih ionomera, a potom kod smolom modificiranih staklenih ionomera i kompozita (153).

Koncentracija fluorida u dentinu ispod staklenog ionomernog ispuna može se povisiti za približno 2000 ppm u usporedbi s fluoridnom koncentracijom ispod cinkfosfatnog cementa (156).

Kao što je prije spomenuto, ulaz fluorida iz fluoridno otpuštajućih materijala veći je u dentinu i cementu nego u caklini, ali na njega utječe i međusobni odnos između restaurativnog materijala i zuba (153).

Prisutnost mikropukotine ili podloge između restaurativnog materijala i dentalnih tvrdih tkiva može smanjiti ili povećati ulaz fluorida. Formiranje pukotine između materijala za ispune i stijenki kaviteta dovodi do transporta fluorida kroz tekućinom ispunjenu pukotinu. U teoriji, mala pukotina sa minimalnom izmjenom tekućine povisit će fluoridnu koncentraciju i stvoriti veći difuzni potencijal. Neki će se fluoridni ioni adsorbirati na apatitne kristale i postati čvrsto vezani. Visoke koncentracije kalcija, fosfata i fluorida na mjestu dodira kaviteta i ispuna mogu olakšati precipitaciju sastojaka sličnih kalcij fluoridu (157).

Infracrvenom spektroskopskom analizom pokazalo se da se dodir između staklenog ionomera i dentina sastoji od fluoridiranog karbonatnog apatita. Prisutnost ovog slabo topljivog minerala na dodiru tog restaurativnog materijala i zuba može osigurati otpornost na karijes (158).

Količina je fluorida ugrađenog u tvrde zubne strukture čak manje važna u usporedbi s koncentracijom fluorida u tekućinom ispunjenoj mikropukotini između ispuna i zubne strukture. Stoga nekoliko restaurativnih materijala mogu povisiti koncentraciju fluorida u pukotini do potrebnih količina između 5 i 80 ppm za koje se smatra da sprečavaju karijes (159-161).

1.9. Fluoridna ion - selektivna elektroda

Danas se elektrokemijsko (potenciometrijsko) određivanje količine fluorida u vodi i drugim medijima smatra najprihvatljivijom metodom (3). Ova analitička metoda temelji se na načelu elektrokemije. Mjeri se razlika potencijala koja nastaje u elektrokemijskoj stanici bez uporabe električnog naboja.

Elektrokemijska stanica sastoji se od 2 elektrode:

1. mjerne ili indikatorske
2. referentne otopine elektrolita
3. mjernog uređaja – potenciometra ili voltmetra

Mjerni uređaj (potenciometar) mjeri razliku potencijala između referentne i mjerne elektrode. Određivanje koncentracije analita temelji se na usporedbi potencijala nepoznatog uzorka s potencijalom baždarene (standardne) otopine poznate koncentracije analita.

Prednost ove metode je točnost, ponovljivost (± 2 %), jednostavnost izvedbe i brzina dobivanja rezultata – od 1 do 5 minuta (3).

Fluoridna elektroda se sastoji od osjetilnog elementa (membrana lantanovog fluorida) umetnutog u plastični omotač. Kada osjetilni element dođe u dodir s otopinom koja sadrži fluoridne ione razvija se elektrodni potencijal uzduž osjetilnog elementa.

Slika 3. Ion - selektivna elektroda

Slika 3. prikazuje Ion - selektivnu elektrodu. Princip rada fluor - selektivne elektrode mjerenje je razlike potencijala. Taj potencijal ovisi o količini slobodnih iona fluorida i opisan je Nernstovom jednadžbom:

$$E=E^{o}+S \log (A)$$

E - izmjereni potencijal elektrode

E^{o} – referentni potencijal (konstanta)

A – razina aktivnosti fluoridnih iona u otopini

S – nagib elektrode (oko 57 mV%)

Razina fluorida u otopini jest aktivitet "stvarna koncentracija" slobodnih fluoridnih iona u otopini. Aktivitet fluoridnog iona je u odnosu na slobodnu koncentraciju fluoridnih iona C_f i koeficijentom aktiviteta yi:

$$A=y_iC_f$$

Koeficijent je ionskog aktivteta varijabilan i uglavnom ovisi o ukupnoj ionskoj snazi. Ionska snaga je definirana kao:

$$\text{Ionska snaga}=1/2\Sigma C_iZ_i^2$$

C_i – koncentracija iona

Z_i – naboj iona

Σ – simbolizira zbroj svih iona u otopini

Ukoliko je pozadinska (background) - ionska snaga velika i konstantna u odnosu na koncentraciju ispitivanog (fluoridnog) iona, tada je koeficijent stalan i aktivitet je izravno proporcionalan koncentraciji.

Zato se svim fluoridnim standardima i uzorcima dodaje otopina koja se naziva Total Ionic Strength Ajustment Buffer (TISAB).

TISAB sadrži i reagense za oslobađanje fluorida iz kompleksa s metalnim ionima i održava vrijednost pH. Prilagodba pH je neophodna stoga što fluoridna ion - selektivna elektroda reagira na promjenu koncentracije hidroksidnog iona, posebice pri visokoj vrijednosti pH. Kod niskog pH fluoridi su u obliku HF, na koji fluoridna elektroda ne reagira. Ovi čimbenici zahtijevaju da se pH ispitivane otopine prilagodi na otprilike 5-6 da bi mjerenje s fluoridnom selektivnom elektrodom bilo ispravno (162).

Fluoridna ion - selektivna elektroda ne reagira na ione fluora koji su vezani za neke metalne ione (Fe, Al, Mg). TISAB, također, služi za njihovo uklanjanje.

Tipični sastojak TISAB-a je cikloheksilendiaminotetraoctena kiselina (CDTA).

Prije samog mjerenja potrebno je provjeriti ispravnost instrumenta prema uputi proizvođača.

2. SVRHA ISTRAŽIVANJA

S obzirom da je neupitno dokazano djelovanje fluorida na sprečavanje nastanka i razvoja karijesa, upotreba materijala koji otpuštaju fluoride kao materijala za trajne ispune predstavlja napredak u očuvanju zubi.

Danas na tržištu, osim već poznatih i ispitivanih materijala koji otpuštaju fluoride, postoje i novi materijali za trajne ispune koji otpuštaju fluoride.

Svrha ovog istraživanja je:

1. odrediti i usporediti otpuštanja fluorida kod staklenog ionomera, kompozitnog materijala i giomera

2. proučiti dinamiku otpuštanja fluorida kod staklenog ionomera, kompozitnog materijala i giomera

3. matematičkim modelom predvidjeti vremenski tijek otpuštanja fluorida kod staklenog ionomera, kompozitnog materijala i giomera.

3. MATERIJALI I POSTUPCI

U istraživanju je ispitano otpuštanje fluoridnih iona kod tri različite vrste materijala:

3.1. Kompozitni materijal

PODACI O PROIZVODU

Naziv : GC KALORE
Proizvođač: GC EUROPE N.V.
Interleuvenlaan 33
B-3001 Leuven

GC Kalore je univerzalni rendgenski vidljivi svjetlosnopolimerizirajući nano hibridni kompozitni materijal koji sadrži HDR (radiokontrast visoke gustoće) predpolimerizirana punila i DX-511.

DX-511 – vlasnički je zaštićen novi monomer razvijen za kompozitne materijale za direktne ispune. Tvrtka vlasnik je DuPont.

GC Kalore se sastoji od matrice, punila, fotoinicijatora i pigmenta.

Slika 4. GC Kalore, kompozitni materijal (preuzeto s www.kalore.net) (163)

Slika 4. prikazuje GC Kalore, kompozitni materijal. Na tržište dolazi u svjetlonepropusnim tubama i unidozama, raznih boja. U ovom ispitivanju korišten je materijal u tubi, A2 boje.

3.2. Stakleni ionomerni cement

PODACI O PROIZVODU

Naziv: GC EQUIA
Proizvođač: GC EUROPE N.V.
Interleuvenlaan 33
B-3001 Leuven

Slika 5. GC Equia, stakleni ionomerni cement

Slika 5. prikazuje materijal GC Equia, stakleni ionomerni cement. Na tržište dolazi kao Fuji IX u kapsuliranom obliku. Fuji IX je konvencionalni stakleni ionomerni cement. Sastoji se od amorfnog fluoroaluminosilikatnog stakla. U ovom ispitivanju je korištena boja A2. Kapsule treba miješati u aparatu za miješanje kapsuliranih oblika ispuna i nanositi ih u kavitet uz pomoć posebnog pištolja prikazanog na slici 3.

3.3. Giomer

PODACI O PROIZVODU

Naziv: SHOFU BEAUTIFULL 2
Proizvođač: SHOFU, San Marcos, USA

Slika 6. Shofu Beautiful II, giomer (preuzeto s www.giomer.com) (88)

Slika 6. prikazuje giomer Shofu Beautiful, materijal koji je činio skupinu C. Ovaj materijal dolazi na tržište u tubi i kao unidoza. U ispitivanju je korišten materijal u svjetlosno nepropusnoj tubi A2 boje.

3.4. Priprema uzoraka

Svaki materijal upotrijebljen je za izradu diskova (20 komada) koji su činili jednu ispitnu skupinu.

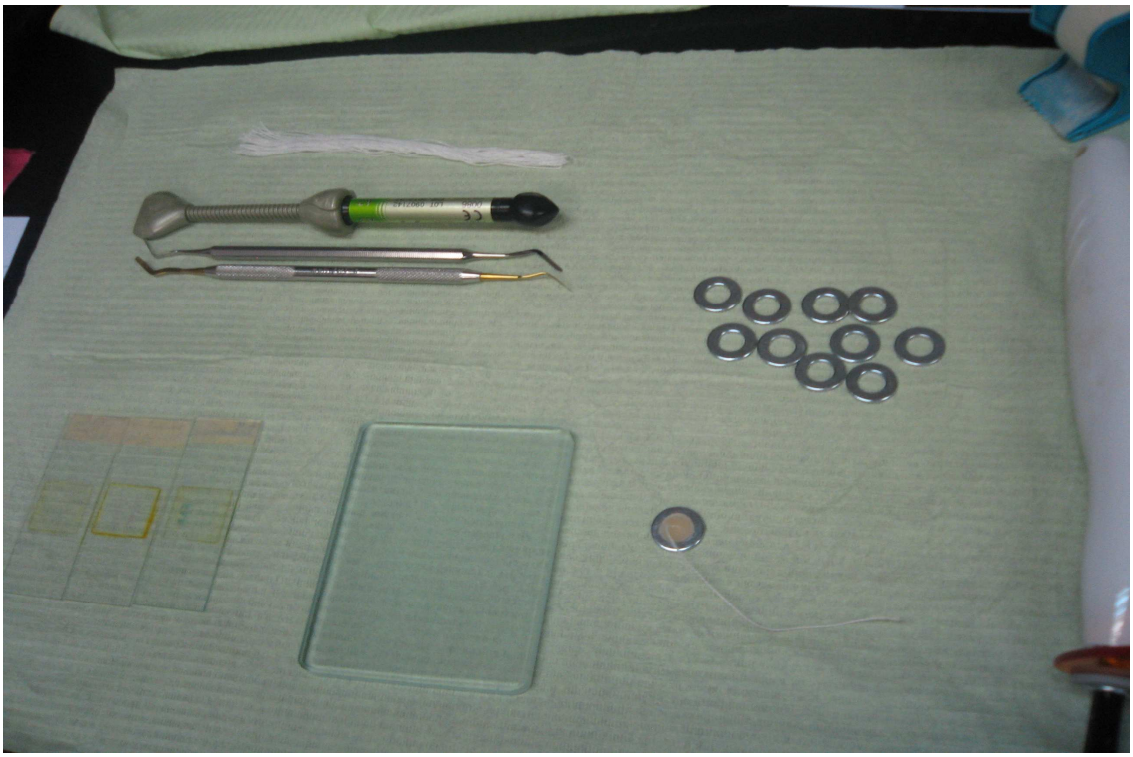
Materijali su podijeljeni u sljedeće skupine:

Skupinu A činilo je 20 uzoraka kompozitnog materijala- GC Kalore,
Skupinu B činilo je 20 uzoraka staklenog ionomernog cementa- GC Equia,
Skupinu C činilo je 20 uzoraka giomera – Shofu Beautiful.

Diskovi su bili napravljeni na sljedeći način:

Svi diskovi su izrađeni da budu približno iste veličine koja odgovara debljinom i veličinom prosječnoj veličini jednog trajnog ispuna.

Za izradu diskova korišteni su standardizirani metalni obruči promjera 8 mm i debljine 2 mm u koji su stavljani navedeni materijali. Kompozitni materijal i giomer su na staklenoj pločici plastičnim instrumentom stavljani u metalne prstenove te polimerizirani 20 sekundi polimerizacijskim svjetlom: Woodpecker LED.B 5W (Guangxi,China). Korišteni stakleni ionomerni cement je kapsuliran pa je unijet u metalni prsten uz pomoć pištolja koji se koristi za njegovo nanošenje, prethodno je aktiviran i pomiješan u amalgamatoru (Slika 7).



Slika 7. Način izrade diskova

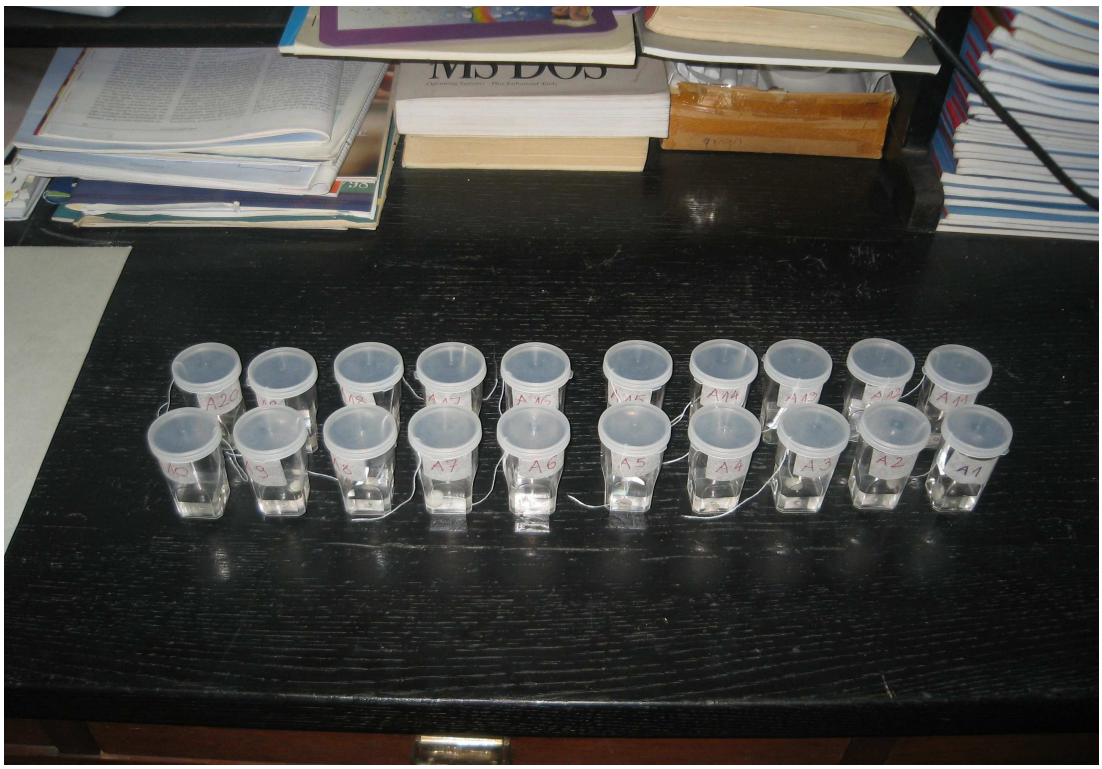
Slika 8. Izrada diskova iz kompozitnog materijala

Da bi uzorci tijekom ispitivanja bili slobodni od svih površina sa kojih se mogu oslobađati fluoridi, prije polimerizacije materijala u sredinu samog uzorka utisnuta je nit zubnog konca bez fluorida te je onda uzorak polimeriziran (Slika 8).

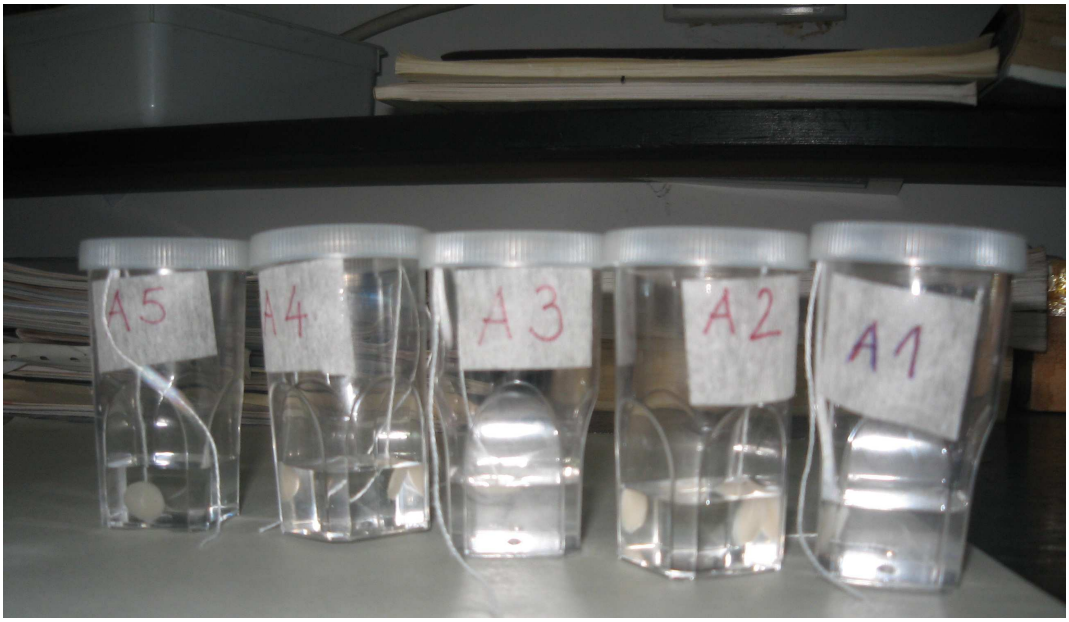
Uzorci su potom vagnuti.

Zatim su uronjeni i pohranjeni u plastične bočice sa 5 ml deionizirane vode (Slika 9).

Slika 9. Priprema uzoraka



Slika 10. Pripremljeni uzorci skupine A



Slika 11. Položaj diskova u deioniziranoj vodi

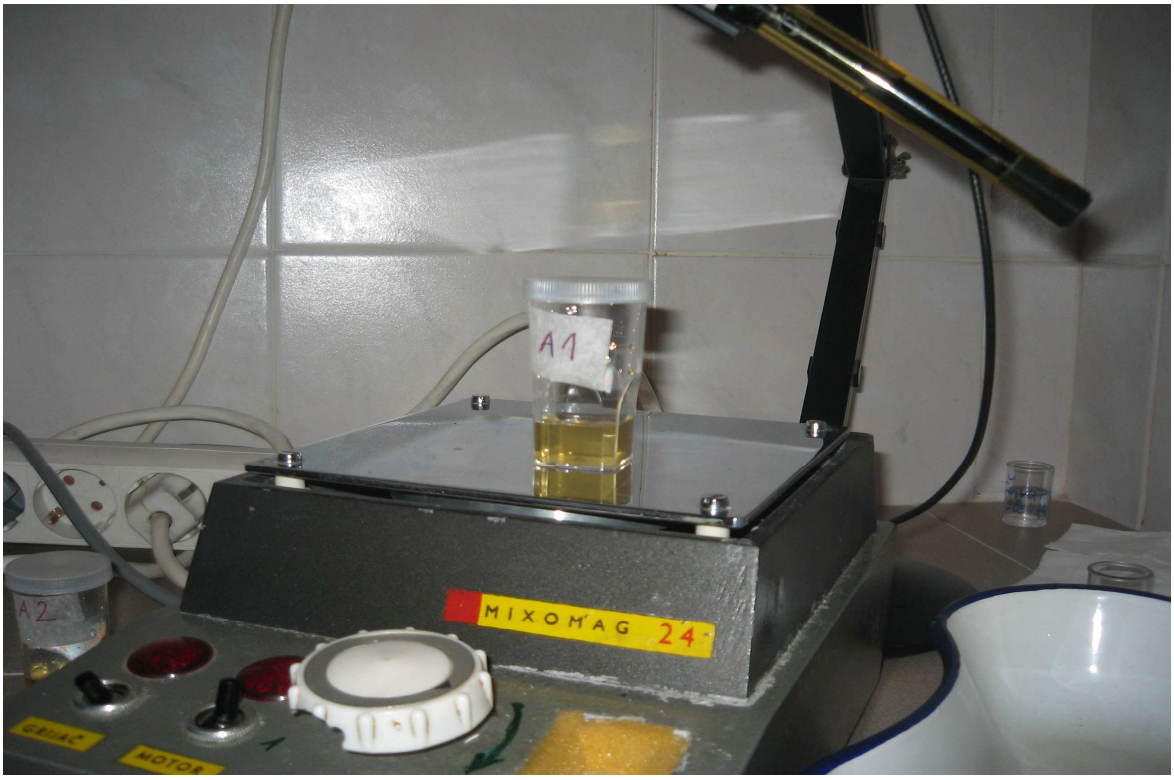
Tako pripremljeni uzorci čuvani su u termostatu na 37 ºC.

Količine otpuštenih fluorida mjerene su u sljedećim vremenskim razdobljima:

nakon 6 sati, 24 sata, 48 sati, 1, 2, 4, 7 i 10 tjedana.

Kvantitativno otpuštanje fluorida ispitivano je standardnom metodom ion - selektivnom elektrodom za mjerenje koncentracije fluorida. Pri tome je korištena fluoridna ion-selektivna elektroda tipa 96-09 (Boston, Mass, SAD) i mikroprocesorskim analizatorom ORION EA 940 (Orion Res Inc, USA) (Slika 3).

Za vrijeme mjerenja svaki je uzorak izvađen iz deionizirane vode, ispran s deioniziranom vodom, osušen na papirnatom ubrusu te stavljen u novu, svježu deioniziranu vodu.



Slika 12. Magnetska mješalica

Prilikom mjerenja uređaj je ponovno kalibriran za svaku skupinu materijala. Za svaki uzorak izvršena su 3 mjerenja.

Prije mjerenja količine fluorida provjerena je ispravnost mjernog instrumenta i nagib elektrode po uputi proizvođača. Količina otpuštenih fluorida mjerila se izravno, u triplikatu za svaki uzorak. Za vrijeme mjerenja svi uzorci su miješani jednakom brzinom uz pomoć magnetskog mješača i magnetskog štapića (Slika 13).

Slika 13. Mjerenje ion - selektivnom elektrodom

Između mješalice i posude stavljen je komadić stiropora da se za vrijeme mjerenja ne promijeni temperatura otopine što bi moglo utjecati na rezultate mjerenja. Samo mjerenje sastojalo se od standardne metode baždarenja. Fluoridni standardi priređeni su serijskim

razrjeđenjem komercijalnog standarda (0,1mol otopina natrij fluorida, Orion 940906). Svaki uzorak i standard pomiješan je u količini od 4, 5 mL s 0,5 mL pufera (TISAB III). Rezultati mjerenja izraženi su u mg/L (ppm).

3.5. Statistička obrada dobivenih rezultata

Dobiveni podaci obrađeni su Metodom analize linearne regresije koja je izrađena u statističkom programu SPSS 10.0.

Za matematičke izračune korištena je mrežna stranica:
www.WolframAlpha.com

Linearni regresijski modeli se često podešavaju uz pomoć metode najmanjih kvadrata. U ovom radu su dvije veličine: vrijeme i otpuštanje fluorida. Tada postoje dvije mogućnosti. Prva je da su te veličine nezavisne, a druga je da su zavisne. Nezavisnost znači da uz svaku očitanu vrijednost x teoretski se može očitati bilo koja vrijednost veličine y. Zavisnost znači da očitana vrijednost veličine x potpuno određuje (ili ograničuje) vrijednost veličine y, što je bio slučaj u ovom radu.

U ovom radu je važan slučaj kad svaka vrijednost veličine x, određuje točno jednu vrijednost veličine y. Pa tako dolazimo do pravila zavisnosti (funkcije):

1. linearna zavisnost $y=ax+b$ (to je $f(x):=ax+b$, a grafički je prikaz te zavisnosti pravac)
2. kvadratna zavisnost $y=ax^2+bx+c$ (grafički prikaz je parabola)
3. kubna zavisnost $y=ax^3+bx^2+cx+d$
4. recipročna zavisnost (obrnuta proporcionalnost) $y=a/x$ (grafički prikaz je hiperbola)

gdje su nam a,b,c,d parametri funkcija, a x,y varijable funkcije.

4. REZULTATI ISTRAŽIVANJA

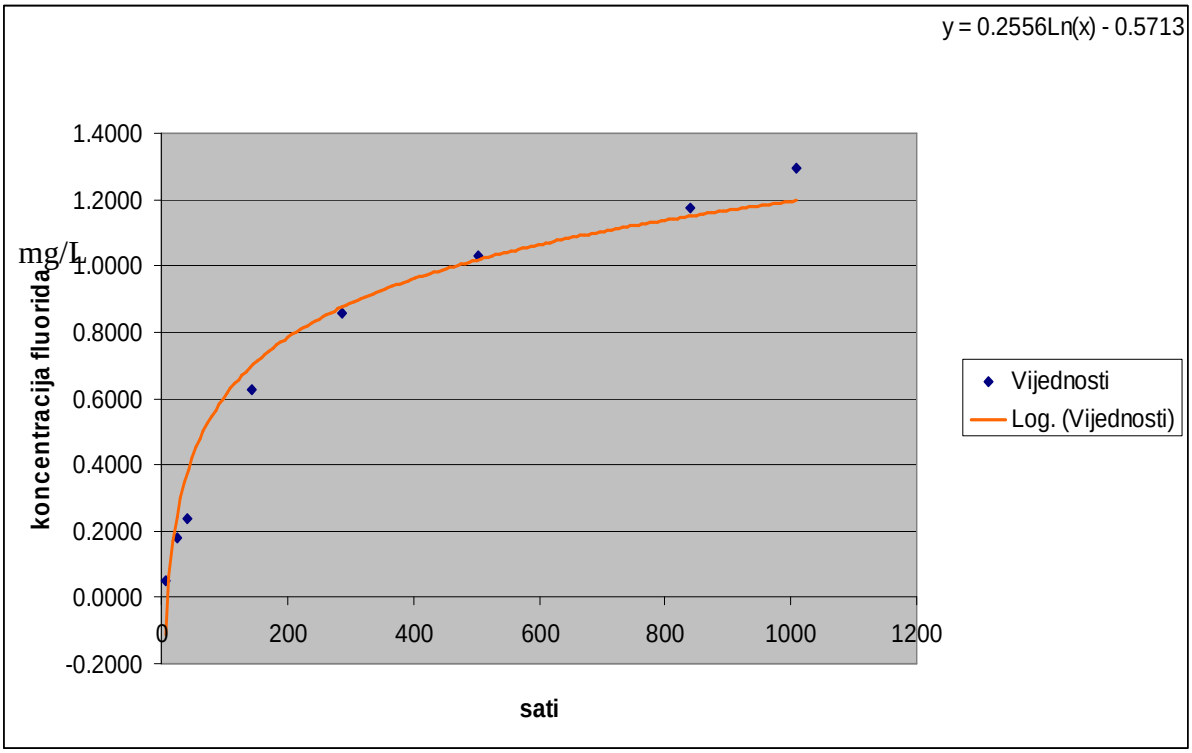
S obzirom da su uzorci, diskovi, rađeni ručno, iako u standardiziranim metalnim prstenovima i uz pomoć staklenih pločica, izvagani su, da bi odbacili one koji značajnije odstupaju po težini. Tablica 2 prikazuje težine svih diskova koji su korišteni u ispitivanju. Vrijednosti su izražene u gramima na tri decimale. Iz tablice je vidljivo da su svi uzorci otprilike jednake težine, s manjim odstupanjima.

Tablica 2. Težina diskova izražena u gramima

Redni broj uzorka	Uzorak A	Uzorak B	Uzorak C
1	0,186	0,197	0,164
2	0,217	0,174	0,151
3	0,176	0,162	0,153
4	0,161	0,181	0,168
5	0,164	0,201	0,143
6	0,164	0,208	0,158
7	0,158	0,191	0,170
8	0,142	0,148	0,161
9	0,141	0,157	0,154
10	0,149	0,163	0,167
11	0,135	0,188	0,186
12	0,133	0,177	0,164
13	0,149	0,189	0,180
14	0,138	0,187	0,183
15	0,158	0,197	0,184
16	0,174	0,194	0,169
17	0,191	0,181	0,208
18	0,190	0,196	0,168
19	0,187	0,178	0,188
20	0,171	0,183	0,194

4.1. Rezultati uzorka A

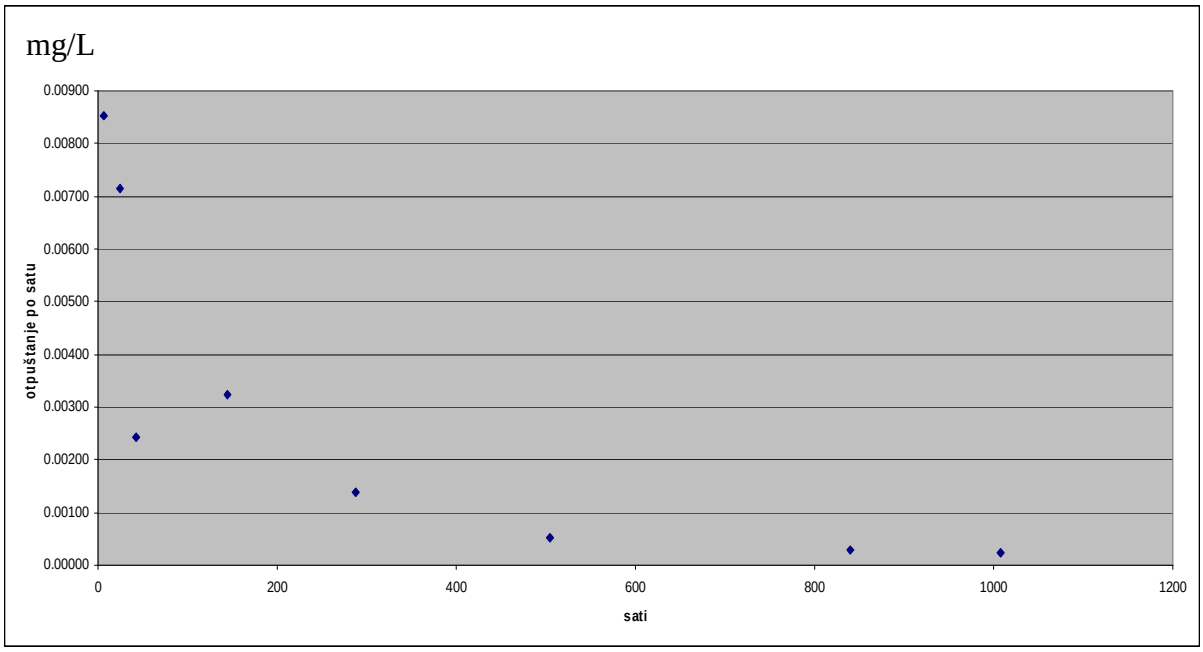
Uzorak A je kompozitni materijal, GC Kalore.



Slika 14. koncentracija otpuštenih fluoridnih iona u ovisnosti s vremenom – uzorak A
y= logaritamska funkcija koja opisuje otpuštanje fluorida mg/L/sat

Vrijednosti otpuštenih fluoridnih iona izmjerenih u ispitivanom vremenu u uzorku A tj. kod kompozitnog materijala, GC Kalore prikazane su na Slici 14. Možemo vidjeti da razdioba prati logaritamsku funkciju što znači da je uzorak A otpuštao fluoridne ione u logaritamskoj ovisnosti s vremenom.

Iz rezultata može se iščitati da se najviše fluoridnih iona otpuštalo u prvih 200 sati.



Slika 15. Dinamika otpuštanja fluoridnih iona (mg/L) u uzorku A prikazano po satima

Dinamika otpuštanja fluoridnih iona u uzorku A prikazana je na Slici 15 i može se uočiti da je na početku ispitivanja dinamika otpuštanja fluoridnih iona bitno veća nego u kasnijem vremenskom razdoblju ispitivanja. Već nakon prvog tjedna dinamika otpuštanja fluoridnih iona se bitno smanjivala, a nakon 4 tjedna otpuštanje fluoridnih iona bilo je gotovo zanemarivo.

Tablica 3. Statističke osobine mjerenih podataka kod uzorka A - izračunato je i prikazano za svih 60 mjerenja po vremenskom razdoblju

Uzorak A	sati	sati	Srednjak	Kumulativa	STD	Otpuštanje F^- mg/L po satu
6 sati	6	6	0,0511	0,0511	0,0062	0,00852
24 sata	24	18	0,1287	0,1798	0,0314	0,00715
48 sati	42	24	0,0580	0,2379	0,0209	0,00242
1 tjedan	144	120	0,3894	0,6273	0,0722	0,00325
2 tjedna	288	168	0,2304	0,8576	0,0748	0,00137
4 tjedana	504	336	0,1719	1,0296	0,0645	0,00051
7 tjedana	840	504	0,1444	1,1739	0,0385	0,00029
10 tjedana	1008	504	0,1197	1,2936	0,0343	0,00024

srednjak = srednja vrijednost svih mjerenja;

kumulativa = kumulativno otpuštanje fluorida u ispitivanom vremenu; ona pokazuje zbroj od početka ispitivanja i zato dopušta usporedbu s drugim ispitivanjima

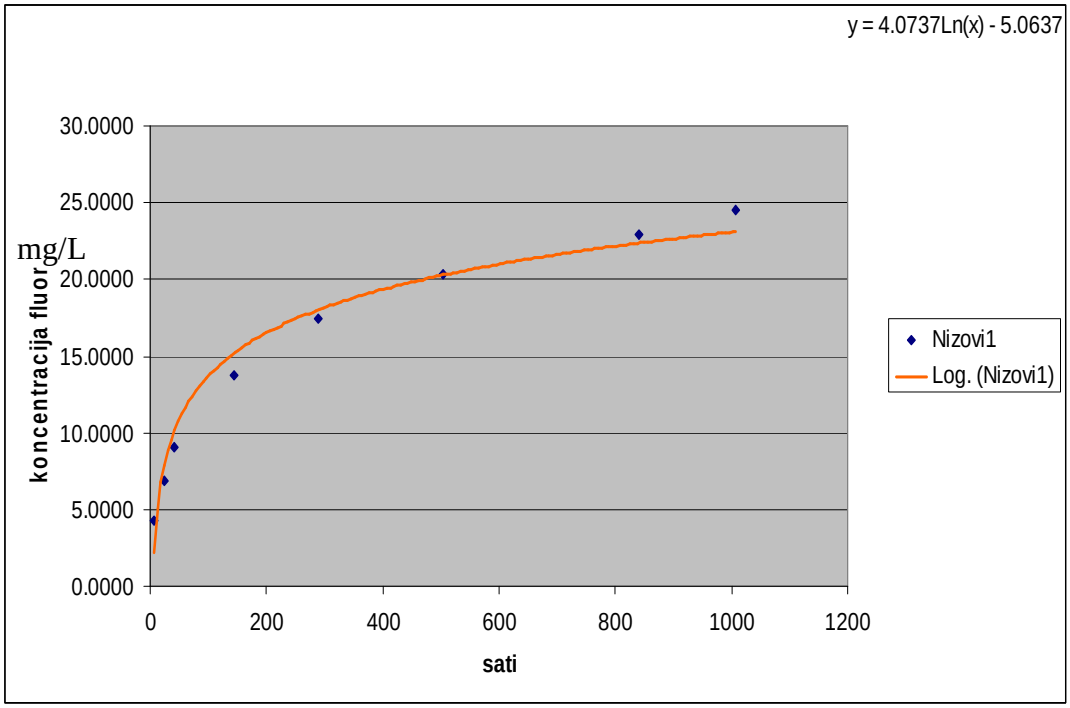
STD = standardna devijacija = odstupanje od srednje vrijednosti

Iz Slika 14 i 15 te Tablice 3 dolazi se do spoznaje da je uzorak A, tj. ispitivani kompozitni materijal (GC Kalore), imao u prvih 6 sati ispitivanja najviše otpuštenih fluoridnih iona po satu: čak 0,009, zatim te vrijednosti bitno padaju nakon 24 sata pa sve do 4. tjedna ispitivanog razdoblja. Nakon 4 tjedna ispitivanja te su vrijednosti bile gotovo zanemarive pa možemo reći da se tada više ne izlučuju fluoridni ioni.

Uzorak A je u ukupno 10 tjedana ispitivanja otpustio 1,294 mgF^-/L.

4.2.Rezultati uzorka B

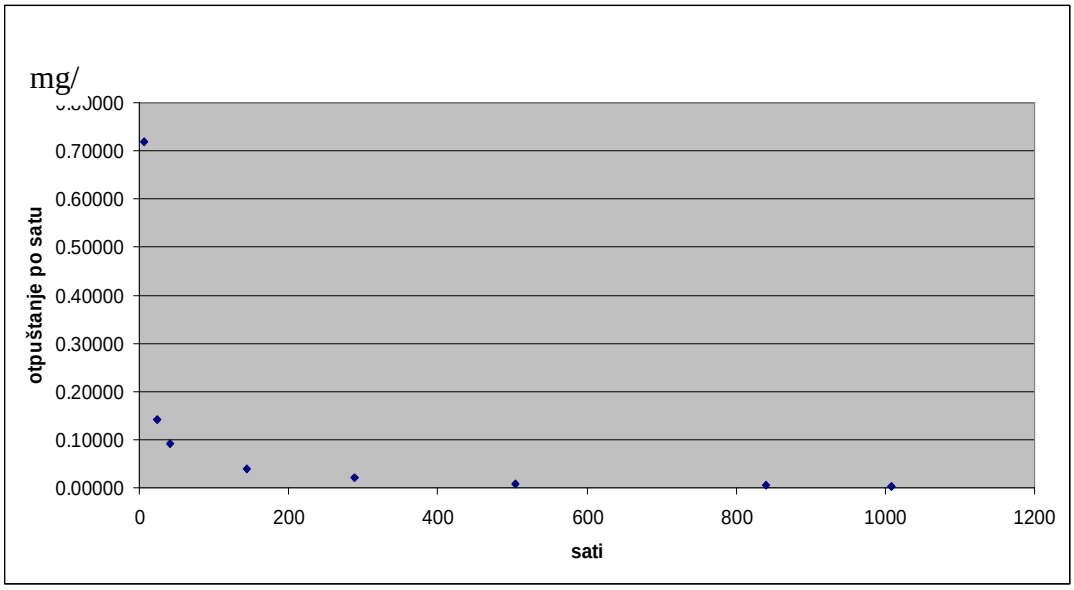
Uzorak B je stakleni ionomerni cement, GC Equia.



Slika 16. Koncentracija otpuštenih fluoridnih iona (mg/L) u ovisnosti s vremenom – uzorak B

Vrijednosti otpuštenih fluoridnih iona izmjerenih u ispitivanom vremenu u uzorku B tj. kod staklenog ionomernog cementa GC Equia prikazani su na Slici 16. Možemo vidjeti da razdioba prati logaritamsku funkciju što znači da uzorak B otpušta fluoridne ione u logaritamskoj ovisnosti s vremenom.

U početku je otpuštanje fluoridnih iona bilo značajno i u ispitivanom vremenu su postignute visoke vrijednosti otpuštenih fluoridnih iona (6,851 mgF^-/L).



Slika 17**.** Dinamika otpuštanja fluorida (mg/L) u uzorku B - prikazano po satima

Može se uočiti iz Slike 17 da je u prvo vrijeme bilo bitno više izlučenih fluoridnih iona dok se nakon 24 sata dinamika otpuštanja fluoridnih iona u uzorku B smanjivala. To pokazuje znatno izražen *burst* učinak ovog materijala.

Tablica 4. Statističke osobine mjerenih podataka uzorka B - izračunato je i prikazano za svih 60 mjerenja po vremenskom razdoblju

Uzorak B	sati	sati	Srednjak	Kumulativa	STD	Otpuštanje mg F^-/L po satu
6 sati	6	6	4,3127	4,3127	1,2370	0,71878
24 sata	24	18	2,5380	6,8507	0,3851	0,14100
48 sati	42	24	2,2212	9,0718	0,3877	0,09255
1 tjedan	144	120	4,6770	13,7488	0,4674	0,03898
2 tjedna	288	168	3,7100	17,4588	0,3784	0,02208
4 tjedana	504	336	2,9037	20,3625	0,3130	0,00864
7 tjedana	840	504	2,5482	22,9107	0,2941	0,00506
10 tjedana	1008	504	1,6013	24,5120	0,2587	0,00318

srednjak = srednja vrijednost svih mjerenja;

kumulativa = kumulativno otpuštanje fluorida u ispitivanom vremenu; ona pokazuje zbroj od početka ispitivanja i zato dopušta usporedbu s drugim ispitivanjima

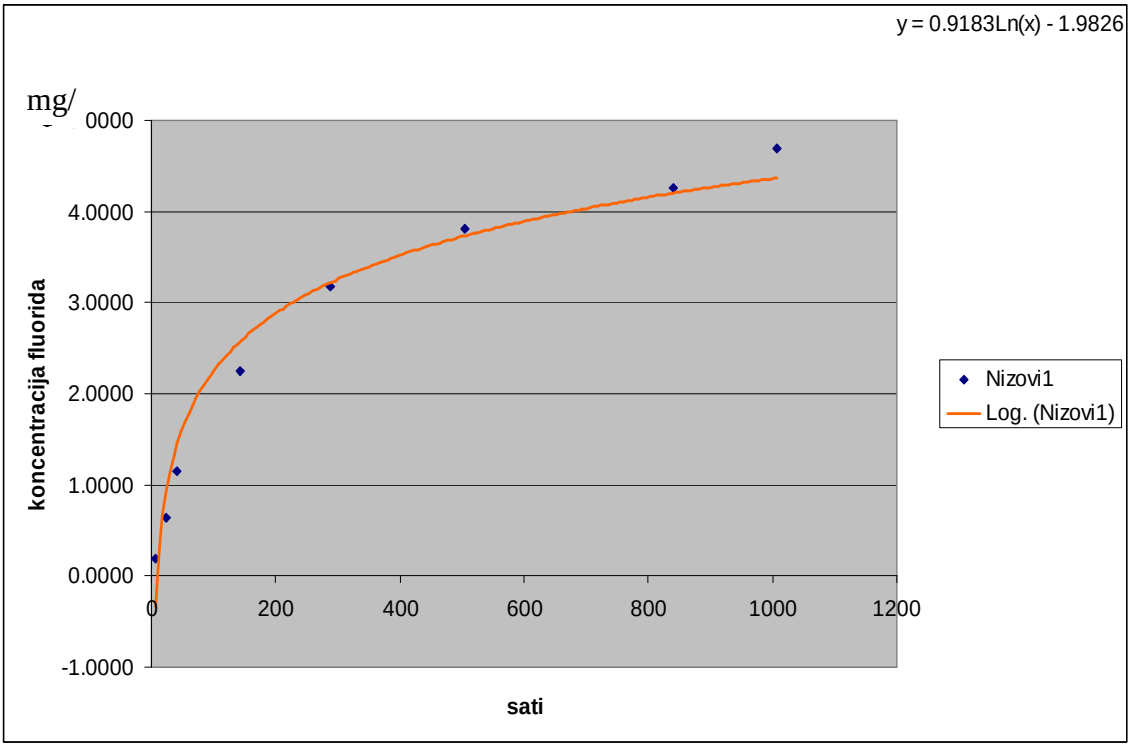
STD = standardna devijacija = odstupanje od srednje vrijednosti; pokazuje raspršenost podataka

U tablici 4 možemo vidjeti da je ukupno bilo izlučeno 24,512 mgF^-/L u uzorku B kroz 10 tjedana. U prvih 6 sati je zabilježena visoka dinamika otpuštanja od čak 0,718 mgF^-/L/sat.

Nakon desetog tjedna brzina otpuštanja je samo 0,00318 mgF^-/L/sat.

4.3.Rezultati uzorka C

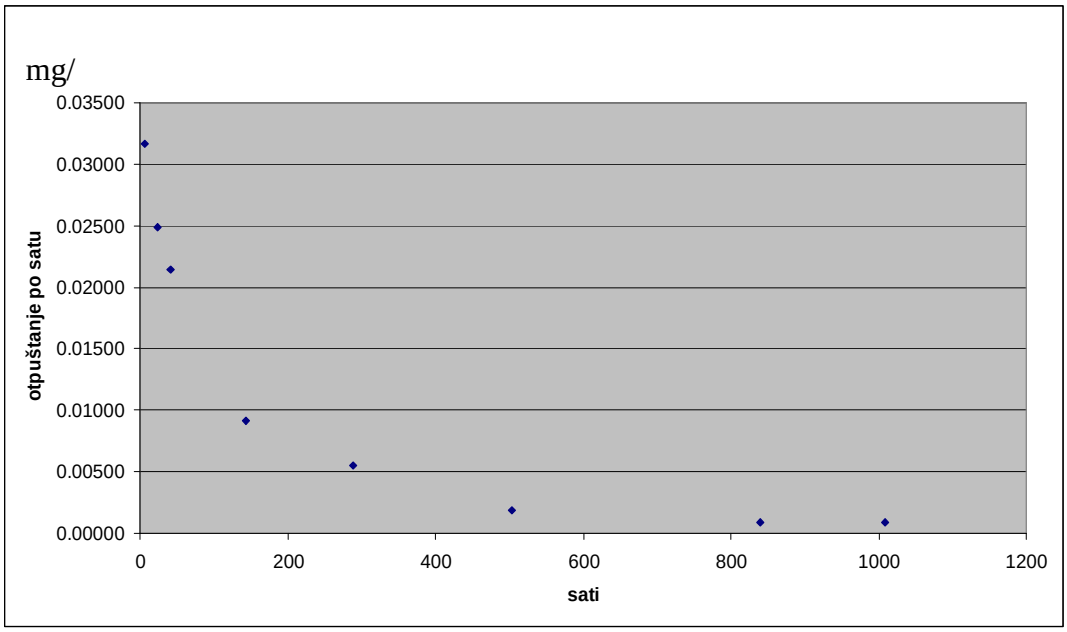
Uzorak C je giomer, Shofu Beautiful II.



Slika 18. Koncentracija otpuštenih fluoridnih iona (mg/L) u ovisnosti s vremenom – uzorak C

Logaritamske vrijednosti koncentracije fluoridnih iona u uzorku C, giomeru Shofu Beautiful II prikazane su na Slici 18. Može se primjetiti da je i kod uzorka C postojao *burst*

učinak te da je u početku ispitivanja bio znatan porast koncentracije otpuštenih fluoridnih iona koji je kasnije manje izražen.



Slika 19. Dinamika otpuštanja fluoridnih iona (mg/L) u uzorku C prikazano po satima

Najveća količina fluoridnih iona u uzorku C otpuštena je u prvih 48 sati. S vremenom se uočava bitno manja količina fluoridnih iona otpuštenih u ispitivanoj otopini.

Tablica 5. Statističke osobine mjerenih podataka uzorka C - izračunato je i prikazano za svih 60 mjerenja po vremenskom razdoblju

Uzorak C	sati	sati	Srednjak	Kumulativa	STD
6 sati	6	6	0,1899	0,1899	0,0437
24 sata	24	18	0,4481	0,6379	0,1348
48 sati	42	24	0,5151	1,1531	0,0940
1 tjedan	144	120	1,0921	2,2452	0,2585
2 tjedna	288	168	0,9321	3,1773	0,1314
4 tjedana	504	336	0,6264	3,8036	0,1157
7 tjedana	840	504	0,4525	4,2562	0,1060
10 tjedana	1008	504	0,4283	4,6845	0,1013

srednjak = srednja vrijednost svih mjerenja;

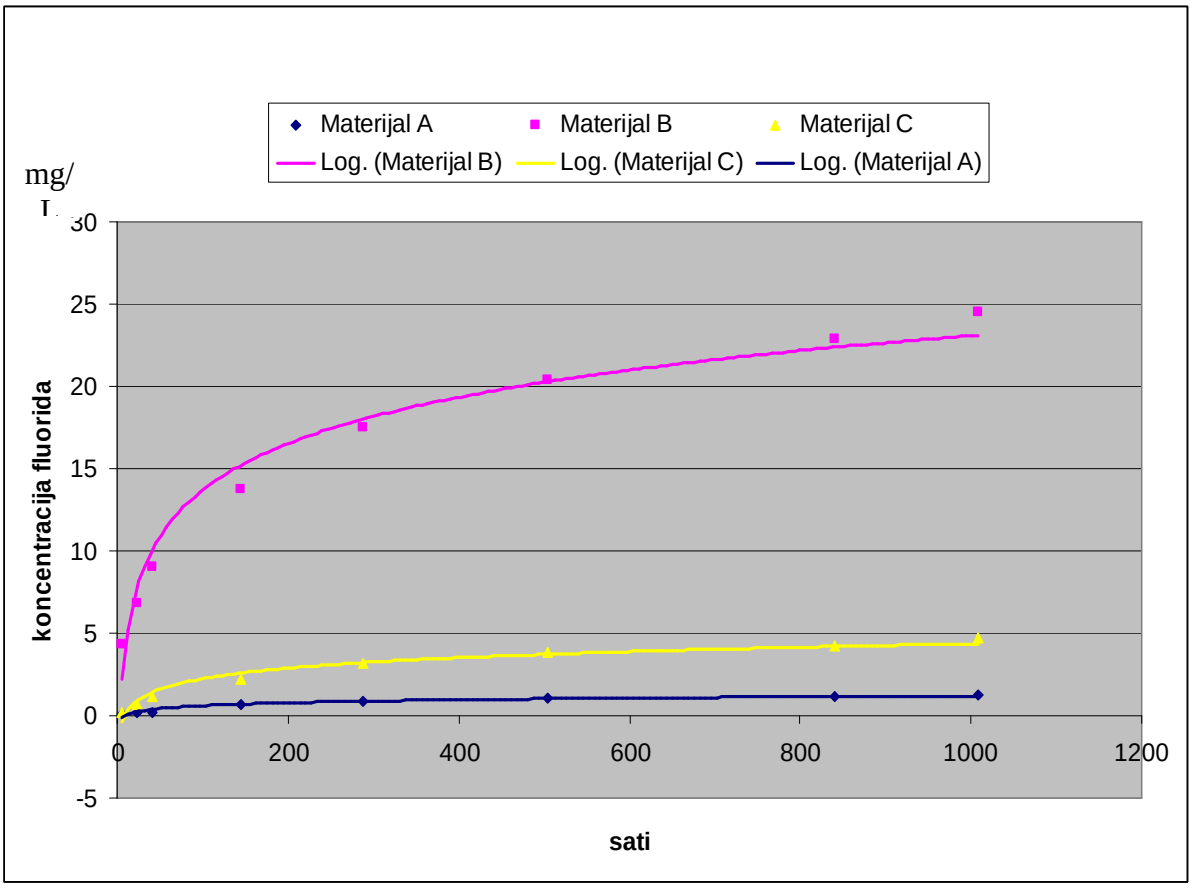
kumulativa = kumulativno otpuštanje fluorida u ispitivanom vremenu; ona pokazuje zbroj od početka ispitivanja i zato dopušta usporedbu s drugim ispitivanjima

STD = standardna devijacija = odstupanje od srednje vrijednosti

Uzorak C, giomer – Shofu Beautiful II, je u 10 tjedana ovog ispitivanja ukupno otpustio 4,685 F^-.

Rezultati prikazani u Slikama 18 i 19 te tablici 5 ukazuju da je uzorak C, giomer, Shofu Beautiful II, u prvih 48 sati ispitivanja otpušta najviše fluoridnih iona po satu, zatim te vrijednosti padaju.

4.4. Usporedba rezultata uzoraka A, B i C



Slika 20. Otpuštanje fluoridnih iona (mg/L) tijekom vremena - usporedba uzorka A, B i C

Koncentracije otpuštenih fluorida u ispitivanju za uzorke A, B i C su prikazane na slici 20. Pokazalo se da je uzorak B imao najstrmiju krivulju, a time i najbrže vrijednosti otpuštenih fluorida, zatim je slijedio uzorak C i na kraju, s najmanjim vrijednostima otpuštanja uzorak A, a imao je također i najslabije izražen učinak počenog jakog otpuštanja iona.

Količina ukupno otpuštenih fluoridnih iona u ispitivanju je bila:

Za uzorak A 1,294 mg/L fluorida u 10 tjedana.
Uzorak B je ukupno otpustio 24,512 mgF^-/L u 10 tjedana.
Uzorak C je ukupno otpustio 4,685 mgF^-/L u 10 tjedana.

4.5. Model linearne regresije

Metodom linearne regresije SPSS računalnim paketom te uvažavanjem modeliranja linearne regresije za ispitivanje materijala koji otpuštaju fluoride po Can Karabulut i sur. (164) dobiveno je da se:

uzorak A može opisati logaritamskom funkcijom

$$y=0.2556Ln(x)-0.5713$$

za uzorak B je logaritamska funkcija

$$y=4.0737Ln(x)-5.0637$$

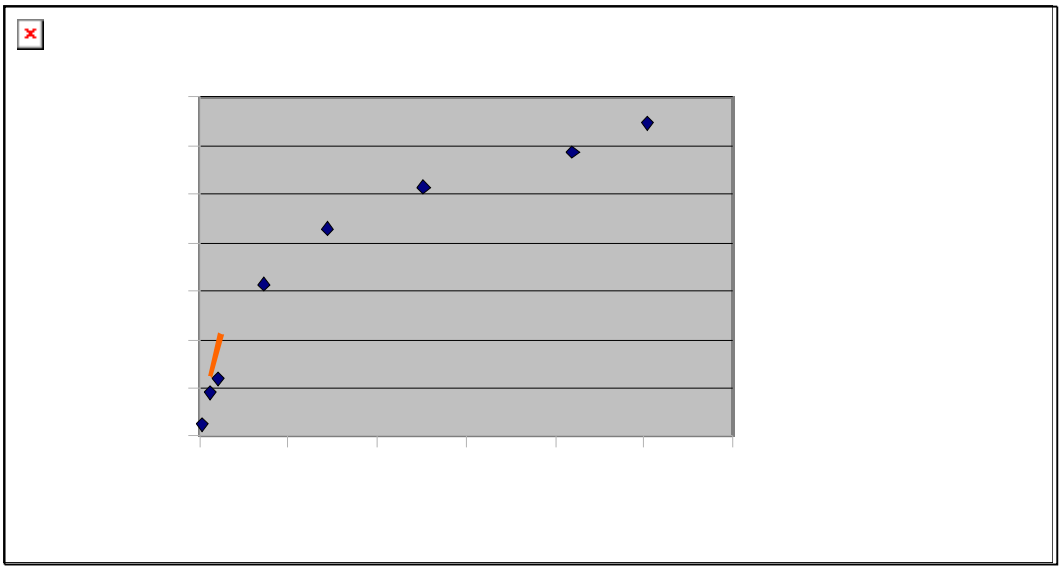
za uzorak C je logaritamska funkcija

$$y=0.9183Ln(x)-1.9826$$

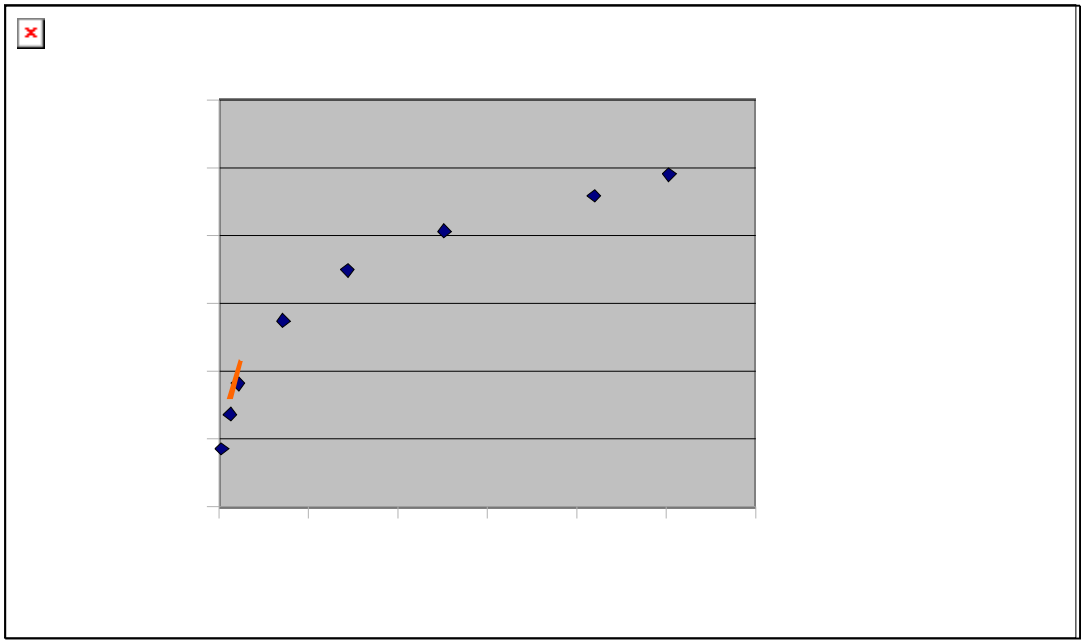
Prilikom svakog mjerenja za svaki uzorak očitana su tri mjerenja za koje je izračunat srednjak, tj. srednja vrijednost, standardna devijacija, kumulativa, tj. kumulativno otpuštanje fluorida tijekom vremena (izraženo u satima) te standardna devijacija cijelog uzorka.

S obzirom da su vrijednosti standardne devijacije bile manje od 5 % zaključujemo da je mjerenje dobro provedeno te da su rezultati mjerodavni.

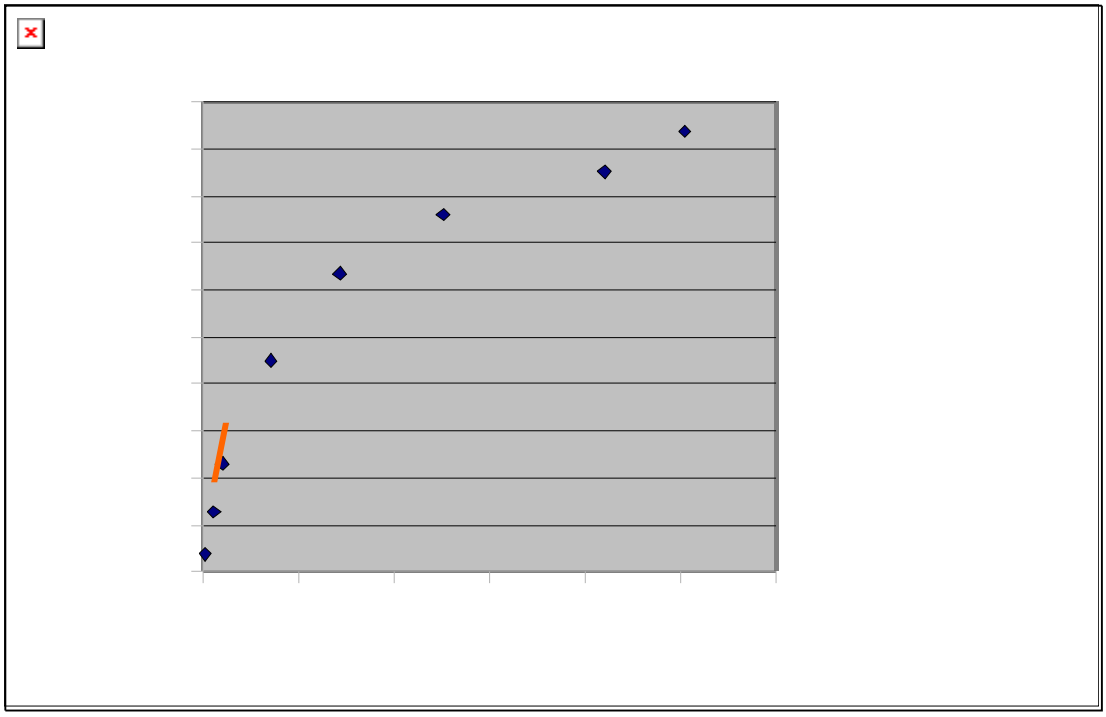
Slike 21,22 i 23 prikazuju logaritamsku regresiju kod uzoraka A, B i C. Na temelju toga možemo izvršiti predviđanje ponašanja ispitivanih uzoraka materijala tijekom vremena.



Slika 21. Logaritamska regresija kod uzorka A



Slika 22. Logaritamska regresija kod uzorka B



Slika 23. Logaritamska regresija kod uzorka C

Iako se matematičkim modeliranjem može reći da nikada neće prestati otpuštanje fluoridnih iona iz ispitivanih uzorka, statistički značajno, instrumentima mjerljivo, otpuštanje fluoridnih iona tijekom vremenom prestaje. Model linearne regresije nam omogućava da matematički predvidimo ponašanje F^- u smislu njegova otpuštanja.

Ako gledamo količinu otpuštenih iona koju ion - selektivna elektroda može registrirati po danu, kao mjernoj jedinici, tada možemo reći da je uzorak A prestao otpuštati fluoride između 4. i 7. tjedna, a matematičkim izračunom

$$Y=4.0737Ln(x)-5.0637$$

može se predvidjeti da će uzorak B prestati otpuštati fluoride nakon 845 dana, dok će uzorak C će prestati otpuštati fluoridne ione nakon 195 dana.

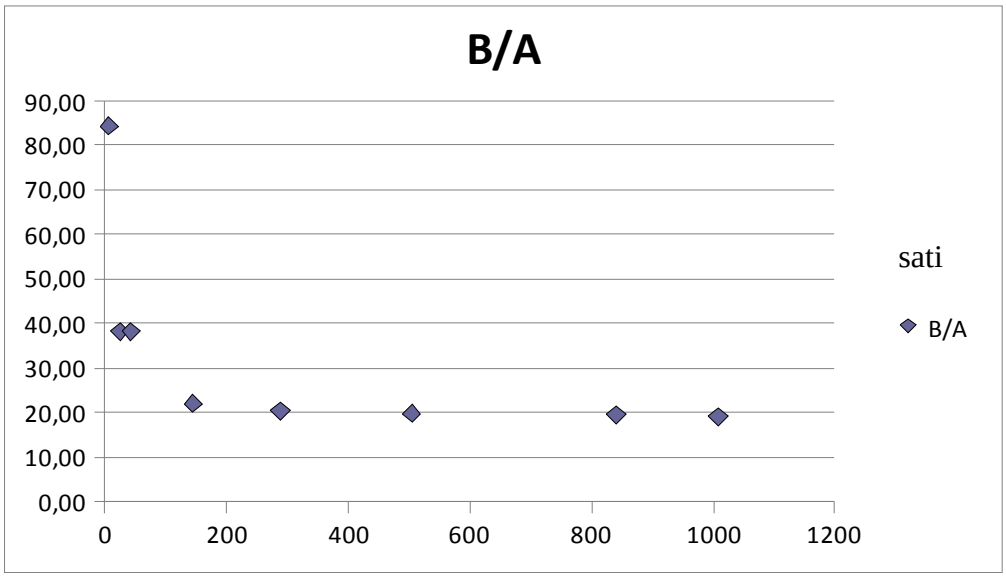
4.6. Usporedba rezultata ispitivanih materijala

Rezultati istraživanja pokazuju da otpuštene vrijednosti fluoridnih iona u uzorku A logaritamski padaju do 10. tjedna. Također je primjećeno i da uzorak A nema izražen *burst* učinak.

Rezultati istraživanja pokazuju za uzorak B da je otpuštanje fluoridnih iona po satu u početku visoko. Očitane vrijednosti kod uzorka B su puno više nego vrijednosti otpuštenih fluoridnih iona kod uzorka A. Međutim, vrlo brzo nakon početnog velikog broja otpuštenih fluoridnih iona smanjuje se intenzitet otpuštanja fluoridnih iona u uzorku B i izmjerene vrijednosti značajno padaju. Može se uočiti da uzorak B ima najizraženiji *burst* učinak.

Uzorak C je po ponašanju sličan uzorku B, ima *burst* učinak koji traje duže. Primjećuje se u prvih 48 sati ispitivanja. Nakon toga polako otpuštanje fluorida posustaje do mjerenih 10 tjedana. Numeričke vrijednosti podataka su prikazane u tablicama 3,4 i 5.

Izmjerene vrijednosti kod uzorka C nalaze se između vrijednosti uzorka A i B. U ovom ispitivanju uzorak C, giomer, Shofu Beautiful II, ima izmjerene niže vrijednosti otpuštenih fluoridnih iona od uzorka B, a više od uzorka C.

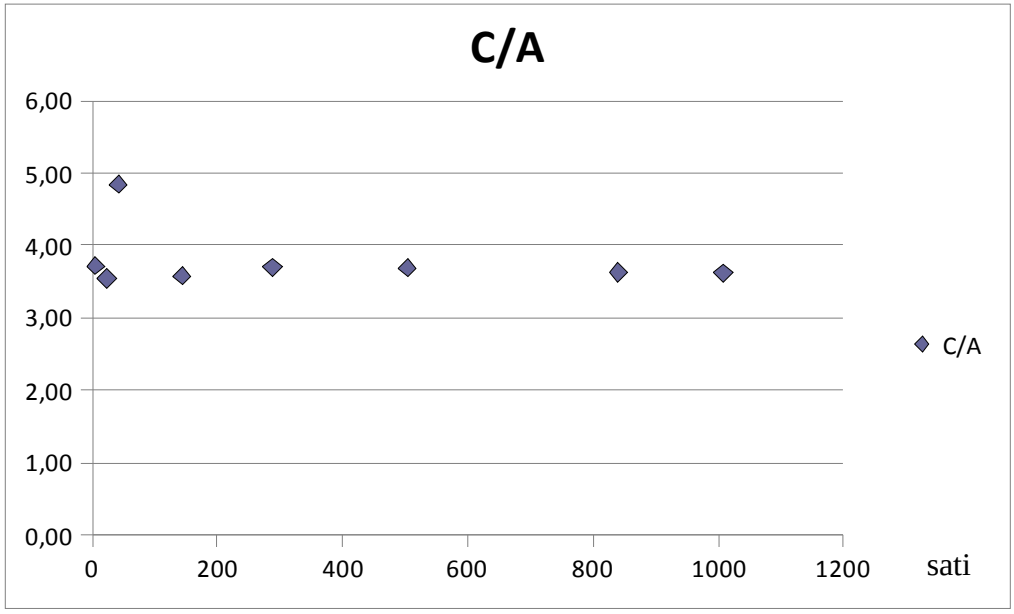


Slika 24. Usporedba uzorka B i uzorka A zavisno o otpuštenim fluoridnim ionima

Tablica 6. Razlika u otpuštanju fluorida uzorka B u odnosu na uzorak A

		B/A
6 sati	6	84,36
24 sata	24	38,09
48 sati	42	38,14
1 tjedan	144	21,92
2 tjedna	288	20,36
4 tjedana	504	19,78
7 tjedana	840	19,52
10 tjedana	1008	18,95

Usporedba otpuštanja fluoridnih iona između uzoraka B i A prikazana je na Slici 24 i na Tablici 6. Možemo pratiti da je otpuštanje fluoridnih iona iz materijala uzorka B 84,36 puta veća nego iz materijala uzorka A na početku ispitivanja, a na kraju istraživanog razdoblja razlika između ta dva istraživana materijala je bila otprilike 20 puta veća u korist uzorka B.



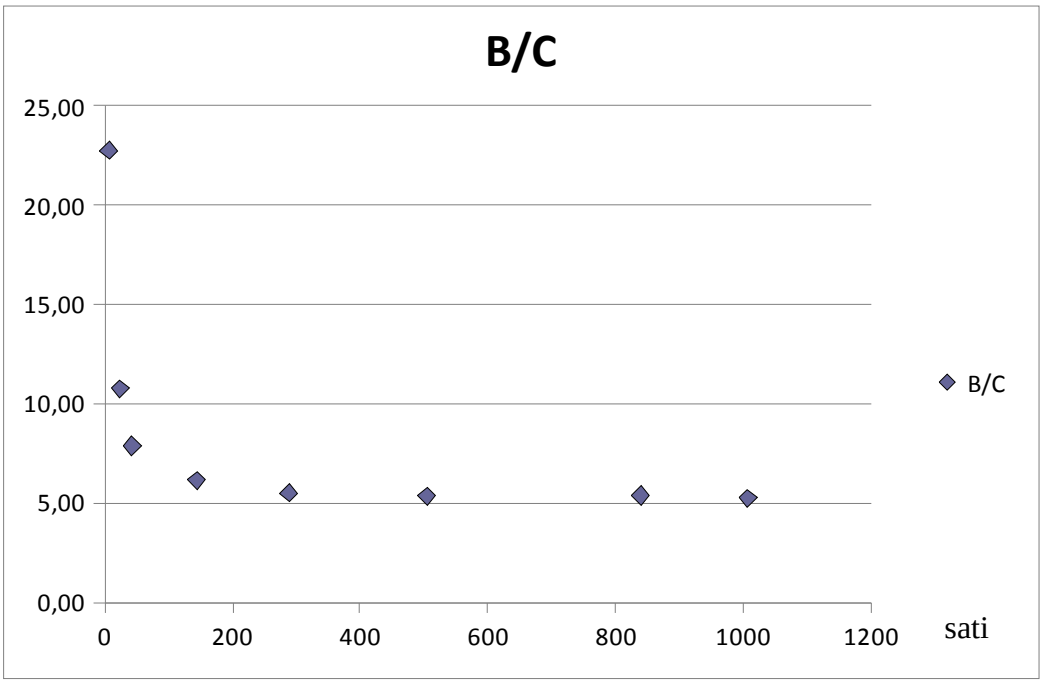
Slika 25. Usporedba uzorka C i uzorka A zavisno o otpuštenim fluoridnim ionima

Razlika u ponašanju materijala iz uzorka A i uzorka C je manja u odnosu na razlike između uzorka B i uzorka A (Slika 25). Njihova razlika je konstantna pa zaključujemo da se materijali iz uzorka A i uzorka C ponašaju slično u sposobnosti otpuštanja fluoridnih iona.

Materijal iz uzorka C otpuštao je cijelo vrijeme ispitivanja otprilike 4 puta više fluoridnih iona od uzorka A. Razlike u vrijednostima otpuštenih fluoridnih iona iz uzorka C i A mogu se iščitati iz Tablice 7.

Tablica 7. Razlika otpuštanja F^- iz uzorka C u odnosu na uzorak A

		C/A
6 sati	6	3,71
24 sata	24	3,55
48 sati	42	4,85
1 tjedan	144	3,58
2 tjedna	288	3,70
4 tjedana	504	3,69
7 tjedana	840	3,63
10 tjedana	1008	3,62



Slika 26. Usporedba uzorka C i uzorka A u odnosu na otpuštanje fluoridnih iona

Tablica 8. Razlika otpuštanja F^- iz uzorka B u odnosu na uzorak C

	B/C	
6 sati	6	22,72
24 sata	24	10,74
48 sati	42	7,87
1 tjedan	144	6,12
2 tjedna	288	5,49
4 tjedana	504	5,35
7 tjedana	840	5,38
10 tjedana	1008	5,23

Uspoređujući rezultate ispitivanja uzorka B u odnosu na uzorak C (Slika 26, Tablica 8) može se uočiti da razlika u otpuštanju fluoridnih iona između ova dva ispitivana materijala nije tako velika kao razlika u otpuštanju fluoridnih iona između materijala iz uzorka B i A.

I u ovom slučaju materijal iz uzorka B otpuštao je više fluoridnih iona od uzorka C. U početku je to čak 22 puta više ali kasnije, kako odmiče vrijeme ispitivanja, ta razlika je sve manja. Već nakon 2 tjedna ispitivanja materijal iz uzorka C je otpuštao samo 5 puta manje fluoridnih iona od materijala iz uzorka B.

Na kraju, iz svih prikazanih rezultata može se razaznati da je materijal iz uzorka B (stakleni ionomerni cement, GC Equia) otpustio najviše fluoridnih iona (24,512 mg F^-/L). Zatim slijedi materijal iz uzorka C (giomer, Shofu Beautiful II) (4,685 mg F^-/L) i na kraju materijal iz uzorka A (kompozitni materijal, GC Kalore) (1,29 mg F^-/L).

5. RASPRAVA

Noviji epidemiološki podaci pokazuju da je karijes još uvijek javnozdravstveni problem u mnogim zemljama u razvoju u kojima je zabilježen porast incidencije karijesa kod školske djece i odraslih (16,164,165,166). Među čimbenicima koji pridonose porastu prevalencije karijesa nalazi se nedostatna izloženost fluoridima (16,164).

Danas se smatra da fluoridi ne sprečavaju nastanak karijesne lezije već dovode do usporavanja progresije karijesne lezije (21).

Fluoridacija se može provoditi sustavno i lokalno; osobnim metodama (zubnim pastama, vodicama za ispiranje, tabletama prema liječničkoj preporuci), metodama koje se primjenjuju u zajednici (fluoridacija vode, mlijeka i soli) i profesionalnim metodama (raznim otopinama, lakovima i gelovima) (150). Jedna od profesionalnih metoda, danas svakako treba biti i primjena restorativnih materijala koji otpuštaju fluoride.

Neprekidno se istražuju i razvijaju novi restaurativni materijali kojima bi se moglo poboljšati stanje oralnog zdravlja stanovništva. Razvijanje materijala koji primjenjeni u terapijske svrhe imaju i preventivno djelovanje od velike je važnosti i objedinjuje cilj i zadatke dentalne medicine koji teži poboljšanju zdravstvenog stanja usne šupljine.

Korištenje materijala koji otpuštaju fluoride pri izradi trajnih restauracija omogućilo bi ovu potrebnu izloženost fluoridima. Povišena koncentracija fluorida postiže se ne samo u području neposrednog kontakta s materijalom za ispun nego i u slini (21).

Nedavno se na tržištu pojavio novi materijal giomer – Shofu Beautifull za koju proizvođač navodi poboljšana svojstva otpuštanja fluorida te bolja fizikalna i estetska svojstva u odnosu na staklene ionomere (88).

Većina suvremenih autora navodi rezultate otpuštanja fluorida iz dentalnih materijala mjerenih u deioniziranoj vodi i umjetnoj slini (26). Zbog usporedivosti rezultata smo se u ovom istraživanju otpuštanja fluorida iz ispitivanih materijala odlučili za mjerenja upravo u deioniziranoj vodi.

Sadržaj fluorida u restaurativnim materijalima trebao bi biti što je moguće viši, a da pri tome nema negativnog učinka na fizikalne ili mehaničke osobine materijala i/ili degradacije ispuna (166,167).

Početno veliko otpuštanje fluorida tzv. *burst* učinak je poželjan, jer će ono smanjiti mogućnost djelovanja bakterija koje su možda zaostale u unutrašnjosti demineraliziranog dentina te potaknuti caklinu/dentin na remineralizaciju (168).

Do znatnog sniženja otpuštenih fluoridnih iona iz staklenih ionomernih cemenata tijekom sljedećih dana vjerojatno dolazi radi toga što je pri početnom naglom otpuštanju iona došlo do oslobađanja velike količine fluoridnih iona tijekom otapanja čestica stakla u poliakrilnoj kiselini i stvrdnjavanja materijala. Također, visoke koncentracije fluoridnih iona oslobođene tijekom prvog dana mogu biti uzrokovane početnim učinkom površinskog ispiranja. Stalno se otpuštanje fluoridnih iona tijekom sljedećih dana pojavljuje zbog mogućnosti fluoridnih iona da difundiraju kroz pore cementa i napuknuća (169).

U ovom istraživanju upotrijebili smo 5 ml deionizirane vode, a sam način postupanja s uzorcima u deioniziranoj vodi usklađen je s drugim sličnim ispitivanjima.

Također, simulirali smo tjelesnu temperaturu tj, uvjete sline, držeći uzorke za vrijeme ispitivanja u inkubatoru na 37^0C.

U dosad provedenim ispitivanjima otpuštanja fluorida iz restorativnih materijala izabrani vrlo različiti vremenski odsječci za mjerenje koncentracije fluoridnih iona. U ovom istraživanju odabrani su vremenski odsječci od 6 sati, 24 sata, 48 sati te 1, 2, 4, 7 i 10 tjedana

da bi lakše pratili dinamiku otpuštanja fluorida te uspoređivali dobivene rezultate s rezultatima drugih ispitivanja.

Can-Karabulut i sur. (170) proučavali su metode ispitivanja materijala koji otpuštaju fluoride te su došli do zaključka da je upravo metoda modeliranja linearne regresije, koju smo koristili i u ovom istraživanju najbolja za prikazivanje podataka otpuštanja fluoridnih iona iz dentalnih materijala.

Iz dobivenih rezultata u našem istraživanju može se uočiti da uzorci ispitivanih materijala otpuštaju fluoride u logaritamskoj zavisnosti s vremenom. Slične rezultate dobili su Can-Karabulut i sur. (16) koji su u svom ispitivanju također su koristili uzorke promjera 8 mm i debljine 2 mm ali tijekom 6 tjedana. Ispitivanjem provedenim na ovaj način može se predvidjeti daljnje ponašanje materijala. Iako, matematički govoreći, materijal nikada neće prestati otpuštati fluoride, ovom metodom došlo se do spoznaje da je kompozitni materijal Kalore, GC u razdoblju između 4. i 7. tjedna prestao otpuštati mjerljive količine fluoridnih iona. Za razliku od kompozitnog materijala ispitivani stakleni ionomer - GC Equia će i nakon 10 tjedana nastaviti otpuštati fluoride, do ukupno 845 dana (znači otprilike 2,31 godine).

Giomeri, kao relativno novi materijali, pokazali su u ovom ispitivanju da imaju također dobra svojstva, jer predviđamo da će otpuštati fluoride 195 dana.

Mousavinasab SM i Meyers I (167) su u svom ispitivanju također pokazali da sve vrste staklenih ionomera koje su ispitivali otpuštaju veće količine fluorida u usporedbi sa giomerom (Beautiful, Shofu). Te da kod ispitivanog giomera nema izraženog početnog intenzivnog (burst) učinka koji je kod staklenih ionomernih cemenata vrlo izražen.

U ovom ispitivanju pokazalo se da se giomer, Shofu Beautiful II, ponaša između karakteristika kompozitnog materijala i staklenog ionomernog cementa. GC Kalore nema početno veliko otpuštanje fluoridnih iona jer je stvrdnjavanje materijala odmah završilo svjetlosnom polimerizacijom već pri izradi preparata za ispitivanje. GC Equa, kao stakleni ionomerni cement stvrdnjava se kemijski, znači to stvrdnjavanje traje neko vrijeme. I upravo

je to razlog javljanja *burst* učinka u staklenih ionomernih cemenata. Shofu Beautifull II materijal je svojstvima smješten između staklenog ionomernog cementa i kompozitnog materijala, a rezultati ovog istraživanja svojim vrijednostima i dinamikom otpuštanja upravo i dokazuju da je ovaj giomer svojstvima između dva prije spomenuta materijala.

U svom istraživanju Karantakis i sur. (43) izmjerili su najviše otpuštene vrijednosti iona F^- u prva 4 sata nakon miješanja materijala, a vrijednosti su dosezale do 1,6-1,8 µg/mm².

Bell i suradnici (44) izmjerili su u svom istraživanju koncentraciju fluoridnih iona iz uzoraka (debljine 1.5 mm i promjera 6 mm) staklenih ionomernih cemenata u umjetnoj slini tijekom 10 minuta -1 ppm. Kumulativne vrijednosti ukupno otpuštenih fluorida unutar 24 sata bile su otprilike 15 ppm. In vitro je često potvrđeno da su najveće moguće vrijednosti otpuštenih fluorida u prvih 24 - 48 sati (44-50) od 5-155 ppm za različite vrste staklenih ionomernih cementa (debljine 1-1,5 mm i promjera 6 mm) (44,46,48 - 51).

Ovo istraživanje potvrđuje da se najviše fluorida otpušta na početku ispitivanja. U prvih 48 sati GC Equia je otpustio 9,072 mg F^-/L od ukupnih 24,512 mg F^- /L u 10 tjedana ispitivanja. Ta vrlo visoka dinamika otpuštanja fluorida od 0,718 mg F^-/L /sat u prvih 6 sati, već nakon 48 sati pada na 0,093 mg F^-/L/satu.

Basso i sur. (171) proučavali su otpuštanje fluorida u restorativnih staklenih ionomernih cemenata pri čemu su utvrdili visoke vrijednosti tijekom prvog dana koje uočljivo padaju tijekom drugog i trećeg dana ispitivanja.

Ispitivanja su pokazala da je kumulativno otpuštanje iona fluora iz staklenih ionomernih cementa kontrolirano difuzijom i slijedi padajući gradijent koji je linearno zavisan o korijenu vremena (41,61-63). Zato se početne visoke vrijednosti fluorida naglo smanjuju nakon 24 -72 sata (43,57,64) i dižu se do približno konstantne vrijednosti između 10-20 dana (39,47,57,60,66) što se primjećuje i kod GC Equiae, staklenog ionomernog materijala ispitivanog ovim istraživanjem.

Creanor i suradnici (46) pronašli su da su se vrijednosti otpuštenih fluorida iz staklenih ionomernih cemenata u deioniziranoj vodi smanjile od početnih 15-155 ppm prvog dana do oko 0,9-4 ppm 60. dana.

Otpuštanje fluorida iz 4 različita staklena ionomera bilo je otprilike 0,5-7 ppm nakon jedne godine ispitivanja po Perrinu i suradnicima (68).

Ostale *in vitro* studije, dugotrajno otpuštanje fluorida iz staklenih ionomernih cemenata bilježe u trajanju od nekoliko mjeseci do više od tri godine (29,39,46,69,70).

Predviđanja ovog istraživanja za ispitivani staklenoionomerni cement su da će otpuštati fluoride 2,31 godinu (tj. 845 dana).

Brojna istraživanja koja su se bavila otpuštanjem fluorida iz kompozitnih materijala došla su do zaključka da su vrijednosti otpuštenih fluorida puno niže od vrijednosti drugih materijala koji otpuštaju fluoride, a koriste se kao restaurativni materijali (43, 50, 60, 69, 70, 79, 80). To je potvrđeno i ovim istraživanjem koje je dokazalo da bez obzira na novi kompozitni materijal za koji se smatra da ima bolje mogućnosti otpuštanja fluorida, to još uvijek nije bolje od staklenog ionomernog cementa ispitivanog u ovom istraživanju. On se nalazi na dnu ljestvice jer najmanje i najslabije otpušta fluoridne ione od svih ispitivanih materijala.

Početno otpuštanje fluorida u deioniziranu vodu za različite kompozitne materijale (debljine 1,5 mm i promjera 6 mm) tijekom 24 sata iznosilo je od 0,04 – 2,7 ppm i snižava se do 0,02 - 2 ppm tijekom 30-60 dana (48,50).

Zabilježeno je tjedno otpuštanje fluorida iz uzoraka (debljine 1 mm i promjera 15 mm) i ono pada od 3 - 4 do 1 - 2 ppm u nekoliko tjedana (81).

Kumulativno otpuštanje fluorida u umjetnoj slini, mliječnoj kiselini ili deioniziranoj vodi iz staklenih ionomernih cemenata iznosi manje od 0,5 $\mu g/mm^2$ tijekom 90 - 120 dana (43,60).

Dugotrajno je otpuštanje fluorida za različite kompozitne materijale zabilježeno u trajanju do 5 godina (73,83-84).

Rezultati našeg ispitivanja ukazuju da GC Kalore najviše fluorida otpušta u prvih 200 sati, a da je već nakon 4 tjedana otpuštanje fluorida zanemarivo.

Eksperimentalno se dokazalo da kompozitni materijali s većim količinama fluorida i ion - otpuštajući kompozit (Ariston) i otpuštaju više fluorida od uobičajeno fluoridiranih kompozita (47,73,85). Dok na tržištu uobičajeni kompozitni materijali otpuštaju fluoride u koncentraciji koja je aproksimalno proporcionalna logaritmu vremena ili $t_{1/2}$ (73,81), eksperimentalni visoko fluoridirani kompozitni materijali pokazuju linearno otpuštanje fluorida, koje je proporcionalno vremenu (73,85).

Pretpostavlja se da su visoke izmjerene vrijednosti tih kompozitnih materijala koji otpuštaju puno fluorida rezultat visoke koncentracije fluorida u obliku F-Al-silikata i YbF_3 u kombinaciji s visokom topljivosti punila u vodi, velikim prihvaćanjem vode i vrlo difuznom polimernom matricom (41,48,73).

Itota T i sur. (172) pokazali su da je količina ukupnog i slobodnog fluorida otpuštenog iz giomera viša nego kod kompozita i kompomera te su zaključili da prisutna staklena ionomerna matrica ima važnu ulogu u otpuštanju fluorida i mogućnosti ponovnog punjenja materijala. Također je dokazano da giomeri i kompomeri nemaju veliko početno otpuštanje fluorida u obliku *burst* učinka koji je karakterističan za staklene ionomerne cemente.

U našem ispitivanju je također pronađeno da giomeri nemaju tako jako izraženo početno otpuštanje fluorida poput staklenog ionomera, međutim Shofu Beautiful zamjetljivo više otpušta fluorida od GC Kalore. Najveća je količina fluorida otpuštena u prvih 48 sati dok je kasnije znatno manje fluorida bilo u otopini. Tako da možemo reći da on ima "burst " učinak.

Analizom rezultata ovog ispitivanja i usporedbom s drugim ispitivanjima dolazimo do zaključka da novi materijali na tržištu koje smo istraživali ne otpuštaju značajno veće količine fluoridnih iona niti je njihovo otpuštanje vremenski značajnije produženo. Početni *burst* učinak, snažno izraženog početnog otpuštanja, kod ispitivanih materijala također nije produžen, jer je on zapravo samo posljedica konačnog stvrdnjavanja materijala.

U literaturi nailazimo na različite načine kojima su autori provodili svoja ispitivanja otpuštanja fluoridnih iona iz dentalnih materijala. To je razlog velike raspršenosti u načinu prikazivanja i obrađivanja rezultata u literaturi.

Boljom standardizacijom uzorkovanja dentalnih materijala za ispitivanje otpuštanja fluoridnih iona in vitro, korištenjem standardnih otopina i odgovarajućih statističkih metoda za obrađivanje podataka zasigurno bi dovelo do bolje usporedivosti i tumačenja rezultata dobivenih istraživanjima.

Pregledom literature zaključili smo da je način uzorkovanja, vrsta korištene otopine za mjerenje otpuštanja fluoridnih iona, izabrana Fluor selektivna elektroda i statistička metoda obrade podataka korišteni u našem ispitivanju najpogodniji za ovakvu vrstu istraživanja.

6. ZAKLJUČAK

Temeljem ovog istraživanja može se zaključiti:

1. Tijekom ispitivanja došlo se do zaključka da najviše fluorida otpušta stakleni ionomerni cement GC Equia koji je otpustio 24,512 mg F^-/L. Najmanje fluorida u deioniziranu vodu tijekom 10 tjedana otpustio je kompozitni materijal GC Kalore (1,2936 mgF^-/L), a giomer Shofu Beautifull je otpustio 4,6845 mg F^-/L.

2. U početku ispitivanja su svi ispitivani materijali otpustili više fluorida. Količina otpuštenih fluorida se s vremenom smanjivala. To je bilo najizraženije kod staklenog ionomera GC Equia. Kod tog materijala su zabilježene značajno veće vrijednosti fluorida u prvih 24 sata ispitivanja. GC Kalore je otpustio najviše fluoridnih iona u prvih 200 sati ispitivanja, a već nakon 4 tjedna vrijednosti nisu bile više mjerljive. Ispitivani giomer je pokazao *burst* učinak u prvih 48 sati ispitivanja ali ne tako izražen kao stakleni ionomer.

3. Metodom analize linearne regresije predvidjelo se da će GC Equia prestati otpuštati fluoride nakon 845 dana a Shofu Beautiful će prestati otpuštati fluoride nakon 195 dana.

7. LITERATURA

1. Smith FA, Ekstrand J. The occurence and chemistry of fluoride. In: Fejerskov O, Ekstrand J, Burt BA; eds. Fluoride in dentistry. Copenhagen: Munskgaard; 1996. p. 17-26.
2. Linčir I i sur. Farmakologija za stomatologe. 3rd ed. Zagreb: Medicinska naklada; 2011.
3. Darko Mužinić. Sadržaj fluorida u vodi za piće na području Čazme i u komercijalnim napitcima. [Poslijediplomski specijalistički rad], Zagreb: Stomatološki fakultet; 2009.
4. Camargo JA. Fluoride toxicity to aquatic organisms: a review. Chemosphere. 2003; 50 (3): 251-64.
5. Rošin-Grget K, Linčir I. Current concept on the anticaries fluoride mechanism of the action. Coll Antropol. 2001; 25(2): 703-12.
6. Spak CJ, Hardell LI, De Chateau P. Fluoride in human milk. Acta Pediatr Scand. 1983; 72(5): 699-701.
7. Spak CJ, Ekstrand J, Erricsson S, Leksell LG. Distribution of fluoride to the central nervous system (Abstract). Caries Res. 1986; 20: 157.
8. Aasenden R, Peebles TC. Effects of fluoride supplementation from birth on human primary and permanent teeth. Arch Oral Biol. 1974; 19(4): 321-326.
9. Withford GM. Physiologic determinants of plasma fluoride concentrations. In: Effects on vegetation, animals and humans. Shupe JL, Peterson HB, Leone WC, Eds, Salt Lake City: Paragon Press, 1983.p. 167-182.
10. Ekstrand J. Fluoride metabolism. In: Fejerskov O, Ekstrand J, Burt BA, Eds. Fluoride in dentistry. Copenhagen: Muunksgaard; 1996. p. 55-68.
11. Ekstrand J, Alvan G, Boreus LO, Norlin A . Pharmacocinetics of fluoride in man after single and multiple oral doses. Eur J Clin Pharmacol. 1977; 12(4): 311-17.
12. American Dental Association. Restorative materials containing fluoride: Council on Dental Mater Instruments, and Equipment. J Am Dent Assoc. 1988; 116(6): 762-3.
13. Rošin-Grget K. Utjecaj različitih koncentracija fluorida na redukciju karijesa i ugradnju fluorida u caklinu (dissertation). Zagreb:Stomatološki fakultet; 1993.
14. Fejerskov O, Kidd E. Dental caries: The disease and its clinical menagment. 2nd ed. New York: Willey Blackwell; 2008.

15. Larsen MJ, Fejerskov O. Chemical and structural challenges in remineralization of dental enamel lesions. Scand J Dent Res. 1989: 97(4): 285-96.
16. Mužinić D, Vrček D, Ivanišević Malčić A, Matijević J, Rošin Grget K, Jukić Krmek S. Koncentracija fluorida u vodovodnoj vodi i komercijalnim napitcima. Acta Stomatol Croat. 2012; 46(1): 23-30.
17. Fejerekov O, Larsen MJ, Richards A, Baelum V. Dental tissue effects of fluoride. Adv Dent Res. 1994; 8(1): 15-31.
18. Bruun C, Lambrou D, Joost Larsen M, Fejerskov O, Thylstrup A. Fluoride in mixed human saliva after different topical fluoride treatmans and the possible relation to caries inhibition. Community Dent Oral Epidemiol. 1982; 10(3): 124-9.
19. Larsen MJ. Demineralization of human enamel. Eur J Oral Sci. 1974; 82(7): 491-5.
20. Ten Cate JM, Duijsters PPE. Influence of fluoride in solution on tooth demineralization. I. Chemical data. Caries Res. 1983; 17(3): 193-9.
21. Machiulskiene V, Baelum V, Fejerskov O, Nyvad B. Prevalence and extent of dental caries, dental fluorosis, and developmental enamel defects in Lithuanian teeage populations with different fluoride exposures. Eur J Oral Sci. 2009; 117(2): 154-60.
22. Dabrovska E, Letko M, Roszovska – Jakimec W, Letko R, Jamiolkowski J. Effect of fluoride preparations on the activity of human salivary catepsin C. Ann Academ Med Bialostocensis. 2005; 50 (suppl 1): 160-2.
23. Bahadure RN, Pandey RK, Kumar R, Gopal K, Singh RK. An estimation of fluoride release from various dental restorative materials at different pH: In vitro study. J Indian Soc Pedod Prev Dent. 2012; 30(2): 122-6.
24. Ariffin Z, Ngo H, McIntyre. Enhancement of fluoride release from glass ionomer cement following a coating of silver fluoride. Austr Dent J. 2006; 51(4): 328-332.
25. Tatevossian A. Fluoride in dental plaque and its effects. J Dent Res. 1990; 69: (Spec Iss): 645-52.
26. Garsez RMVB, Buzalaf MAR, Araujo PA. Fluoride release of six restorative materials in water and pH-cycling solutions. J. Appl. Oral Sci. 2007; 15(5): 406-11.
27. Wiegand A, Buchalla W, Attin T. Rewiew on fluoride-releasing restorative materials-Fluoride release and uptake characteristics, antibacterial activity and influence on caries formation. Dental Mater. 2007; 23(3): 343-62.

28. Šutalo I i sur. Patologija i terapija tvrdih zubnih tkiva. Zagreb: Naklada Zadro, 1993.
29. Forsten L. Short- and long-term fluoride release from glass ionomers and other fluoride-containing filling materials in vitro. Scand J Dent Res. 1990; 98(2): 179-85.
30. Skartveit L, Tveit AB, Ekstrand J. Fluoride release from a fluoride-containing amalgam in vivo. Scand J Dent Res. 1985; 93(5): 448–52.
31. Tveit AB, Gjerdet NR. Fluoride release from a fluoride-containing amalgam, a glass ionomer cement and a silicate cement in artifcial saliva. J Oral Rehabil. 1981; 8(3): 237–41.
32. Garcia-Godoy F, Chan DC. Long-term fuoride release from glass ionomer-lined amalgam restorations. Am J Dent. 1991; 4(5): 223–5.
33. Garcia-Godoy F, Olsen BT, Marshall TD, Barnwell GM. Fluoride release from amalgam restorations lined with a silver-reinforced glass ionomer. Am J Dent. 1990; 3(3): 94–6.
34. Forsten L. Fluoride release from a fluoride-containing amalgam and two luting cements. Scand J Dent Res. 1976; 84(5): 348–50.
35. Jerolimov V, editor. Osnove stomatoloških materijala.(monograph on the Internet). Zagreb: Sveučilište u Zagrebu, Stomatološki fakultet; 2005(cited 2006 Feb 1). Available from: http://bib.sfzg.hr/file/user/ipelivan/_Osnove_stomatoloških_ materijala. pdf.
36. Verbeeck RM, De Maeyer EA, Marks LA, De MoorRJ, De Witte AM, Trimpeneers LM. Fluoride release process of (resign-modified) glass-ionomer cements versus (polyacid-modified) composite resins. Biomaterials. 1998; 19(6): 509-19.
37. Lee SY, Dong DR, Huang HM, ShihYH. Fluoride ion diffusion from a glass-ionomer cement. J Oral Rehabil. 2000; 27(7): 576-86.
38. Tay WM, Braden M. Fluoride ion diffusion from polyalkenoate (glass-ionomer) cements. Biomaterials 1088; 9(5): 454-6.
39. Williams JA, Billington RW, Pearson GJ. A long term study of fluoride release from metal-containing conventional and resin-modified glass-ionomer cements. J Oral Rehabil. 2001; 28(1): 41-7.

40. Dhondt CL, De Maeyer EA, Verbeeck RM. Fluoride release from glass-ionomer activated with fluoride solutions. J Dent Res. 2001; 80(5): 1402-6.
41. Xu X, Burgess JO. Compressive strength, fluoride release and recharge of fluoride-releasing materials. Biomaterials. 2003; 24(14): 2451-61.
42. Paschoal MAB, Gurgel CV, Rios D, Magalhaes AC, Buzalaf MAR, Machado MAAM. Fluoride release profile of a nanofilled resin-modified glass ionomer cement. Braz Dent J. 2011; 22(4): 275-279.
43. Karantakis P, Helvatjoglou-Antoniades M, Theodoridou-Pahini S, Papadogiannis Y. Fluoride release from three glass ionomers, a compomer, and a composite resin in water, artificial saliva, and lactic acid. Oper Dent. 2000; 25(1): 20-5.
44. Bell A, Creanor SL, Foye RH, Saunders WP. The effect of saliva on fluoride release by a glass-ionomer filling material. J Oral Rehabil. 1999; 26(5): 407-12.
45. Hörsted-Bindslev P, Larsen MJ. Release of fluoride from conventional and metal-reinforced glass-ionomer cements. Scand J Dent Res. 1990; 98(5): 451-5.
46. Creanor SL, Carruthers LM, Saunders WP, Strang R, Foye RH. Fluoride uptake and release characteristic of glass ionomer cements. Caries Res. 1994; 28(5): 322-8.
47. de Araujo FB, Garcia-Godoy F, Cury JA, Conceicao EN. Fluoride release from fluoride-containing materials. Oper Dent. 1996; 21(5): 185-90.
48. Attar N, Turgut MD. Fluoride release and uptake capacities of fluoride-releasing restorative materials. Oper Dent. 2003; 28(4): 395-402.
49. Yap AU, Tham SY, Zhu LY, Lee HK. Short -term fluoride release from various aesthetic restorative materials. Oper Dent. 2002; 27(3): 259-65.
50. Attar N, Önen A. Fluoride release and uptake characteristics of aesthetic restorative materials. J Oral Rehabil. 2002; 29(8): 791-8.
51. Creanor SL, Saunders WP, Carruthers LM, Strang R, FoyeRH. Effect of extrinsic fluoride concentration on the uptake and release of fluoride from two glass ionomer cements. Caries Res. 1995; 29(5): 424-6.
52. Olsen BT, Garcia-Godoy F, Marshall TD, Barnwell GM. Fluoride release from glass ionomer-lined amalgam restorations. Am J Dent. 1989; 2(3): 89-91.
53. el Mallakh BF, Sarkar NK. Fluoride release from glass-ionomer cements in de-ionized water and artificial saliva. Dent Mater. 1990; 6(2): 118-22.

54. De Moor RJ, Verbeeck RM, De Maeyer EA. Fluoride release profiles of restorative glass ionomer formulations. Dent Mater. 1996; 12(2): 88-95.
55. Swift Jr EJ. In vitro caries-inhibitory properties of a silver cermet. J Dent Res. 1989; 68(6): 1088-93.
56. Williams JA, Billington RW, Pearson G. Silver and fluoride ion release from metal-reinforced glass-ionomer filling materials. J Oral Rehabil. 1997; 24(5): 369-75.
57. DeSchepper EJ, Berr III EA, Cailleteau JG, Tate WH. A comparative study of fluoride release from glass-ionomer cements. Quintessence Int. 1991; 22(3): 215-9.
58. Yli-Urpo H, Vallittu PK, Narhi TO, Forsback AP, Vakiparta M. Release of silica, calcium, phosphorus, and fluoride from glass ionomer cement containing bioactive glass. J Biomater Appl. 2004; 19(1): 5-20.
59. Mazzaoui SA, Burrow MF, Tyas MJ, Dashper SG, Eakins D, Reynolds EC. Incorporation of casein phosphopeptide-amorphous calcium phosphate into a glass-ionomer cement. J Dent Res. 2003; 82(11): 914-18.
60. Vermeersch G, Leloup G, Vreven J. Fluoride release from glass-ionomer cements, compomers and resin composites. J Oral Rehabil. 2001; 28(1): 26-32.
61. Mitra SB. In vitro fluoride release from a light-cured glass-ionomer liner/base. J Dent Res. 1991; 70(1): 75-8.
62. Guida A, Hill RG, Towler MR, Eramo S. Fluoride release from model glass ionomer cements. J Mater Sci Mater Med. 2002; 13(7): 645-9.
63. Williams JA, Billington RW, Pearson GJ. The influence of sample dimensions on fluoride ion release from a glass ionomer restorative cement. Biomaterials. 1999; 20(14): 1327-37.
64. Dionysopoulos P, Kotsanos N, Pataridou A. Fluoride release materials. J Oral Rehabil. 2003; 30(9): 866-72.
65. Can-Karabult DC, Batmaz I, Solak H, Tastekin M. Linear regression modeling to compare fluoride release profiles of various restorative materials. Dent Mater. 2007; 23(9): 1057-65.
66. Strickland S, Retief DH, Russell CM. Shear bond strengths to dentin and fluoride release from fluoride-containing liners. Am J Dent. 1990; 3(6): 259-63.

67. Hayacibara MF, Ambrozano GM, Cury JA. Simultaneous release of fluoride and aluminium from dental materials in various immersion media. Oper Dent. 2004; 29(1): 16-22.
68. Perrin C, Persin M, Sarrazin J. A comparison of fluoride release from four glass-ionomer cements. Quintessence Int. 1994; 25(10): 603-8.
69. Preston AJ, Mair LH, Agalamanyi EA, Higham SM. Fluoride release from aesthetic dental materials. J Oral Rehabil. 1999; 26(2): 123-9.
70. Asmussen E, Peutzfeldt A. Long term fluoride release from a glass ionomer cement, a compomer, and from experimental resign composites. Acta Odontol Scand. 2002; 60(2): 93-7.
71. Koch G, Hatibović-Kofman S. Glass ionomer cements as a fluoride release system in vivo. Swed Dent J. 1990; 14(6): 267-73.
72. Hatibovic-Kofman S, Koch G. Fluoride release from glass ionomer cement in vivo and in vitro. Swed Dent J. 1991; 15(3): 253-6.
73. Dijkman GE, de Vries J, Lodding A, Arends J. Long-term fluoride release of visible light-activated composites in vitro: a correlation with in situ demineralization data. Caries Res. 1993; 27(2): 117-23.
74. Arends J, Dijkman GE, Dijkman AG. Rewiew of fluoride release and secondary caries reduction by fluoridating composites. Adv Dent Res. 1995; 9(4): 367-76.
75. Xu HH, Eichmiller FC, Antonucci JM, Flaim GM. Single-crystalline ceramic whisker-reinforced carboxylic acid-resin composites with fluoride release. Oper Dent. 2000; 25(2): 90-7.
76. Xu HH, Eichmiller FC, Antonucci JM, Schumacher GE, Ives LK. Dental resin composites containing ceramic whiskers and precured glass-ionomer particles. Dent Mater. 2000; 16(5): 356-63.
77. Yap AU, Khor E, Foo SH. Fluoride release and antibacterial properties of new-generation tooth-colored restoratives. Oper Dent. 1999; 24(5): 297-305.
78. Hicks J, Garcia-Godoy F, Donly K, Flaitz C. Fluoride-releasing restorative materials and secondary caries. J Calif Dent Assoc. 2003; 31(3): 229-45.
79. Carvalho AS, Curly JA. Fluoride release from some dental materials in different solutions. Oper Dent. 1999; 24(1): 14-9.

80. Preston AJ, Agalamanyi EA, Higham SM, Mair LH. The recharge of esthetic dental restorative materials with fluoride in vitro-two years results. Dent Mater. 2003; 19(1): 32-7.
81. Cooley RS, Sandoval VA, Barnwell SE. Fluoride release and color stability of a fluoride-containing composite resin. Quintessence Int. 1988; 19(12): 899-904.
82. Cohen BI, Deutsch AS, Musikant BL. Fluoride release from four reinforced composite resins; a one year study. Oral Health. 1995; 85(4): 7-8.
83. Tantbirojn D, Retief DH, Russell CM. Enamel, cementum and dentin fluoride uptake from a fluoride releasing resin composite. Am J Dent. 1992; 5(4): 226-32.
84. Arends J, Ruben J. Fluoride release from a composite resin. Quintessence Int. 1988; 19(7): 513-4.
85. Buchalla W, Attina T, Kalb K, Hellwig E. Fluoride release and uptake of a new experimental composite in vitro and in situ. Dtsch Zahnärtztl Z. 1998; 53: 707-12.
86. Braun AR, Frankenberger R, Kramer N. Clinical performance and margin analysis of ariston pHc versu Solitare I as posterior restorations after 1 year. Clin Oral Investig. 2001; 5(3): 139-47.
87. Merte I, Schneider H, Merte K. Is it necessary to assess experimentally and clincallyrestorative materials already on the market? Schweiz Monatsschr Zahn,ed. 2004; 114(11): 1124-31.
88. www.online dentistry, Giomers.
89. Musa A, Pearson GJ, Gelbier M. In vitro investigation of fluoride ion release from four resin-modified glass polyalkenoate cements. Biomaterials. 1996; 17(10): 1019-23.
90. Lucas ME, Arita K, Nishino M. Toughness, bonding and fluoride-release properties of hydroxyapatite-added glass ionomer cement. Biomaterials. 2003; 24(21): 3787-94.
91. Attin T, Buchalla W, Siewert C, Hellwig E. Fluoride release/uptake of polyacid-modified resin composites (compomers) in neutral and acidic buffer solutions. J Oral Rehabil. 1999; 26(5): 388–393.

92. Marks LA, Verbeeck RM, De Maeyer EA, Martens LC. Effect of a neutral citrate solution on the fluoride release of resin-modified glass ionomer and polyacid-modified composite resin cements. Biomaterials. 2000; 21(19): 2011–2016.

93. Attin T, Kielbassa AM, Plogmann S, Hellwig E. Fluoride release from compomers in the acidic and neutral environment. Dtsch Zahnärztl Z. 1996; 51(58): 675–678.

94. Nicholson JW, Czarnecka B. The release of ions by compomers under neutral and acidic conditions. J Oral Rehabil. 2004; 31(7): 665–670.

95. Abu-Bakr NH, Han L, Okamoto A, Iwaku M. Effect of alcoholic and low-pH soft drinks on fuoride release fromcompomer. J Esthet Dent. 2000; 12(2): 97–104.

96. Carey CM, Spencer M, Gove RJ, Eichmiller FC. Fluoride release from a resin-modifed glass-ionomer cement in a continuous-flow system. Effect of pH. J Dent Res. 2003; 82(10): 829–32.

97. Czarnecka B, Limanowska-Shaw H, Nicholson JW. Buffering and ion-release by a glass-ionomer cement under near-neutral and acidic conditions. Biomaterials. 2002; 23(13): 2783–8.

98. Levallois B, Fovet Y, Lapeyre L, Gal JY. In vitro fuoride release from restorative materials in water versus artifcial saliva medium (SAGF). Dent Mater. 1998; 14(6): 441–7.

99. Rezk-Lega F, Ogaard B, Rolla G. Availability of fuoride from glass-ionomer luting cements in human saliva. Scand J Dent Res. 1991; 99(1): 60–3.

100. Grobler SR, Rossouw RJ, Wyk Kotze TJ. A comparison of fluoride release from various dental materials. J Dent. 1998; 26(3): 259–65.

101. Kameyama A, Tsumori M, Ushiki T, Muto Y, Koga H, Matsukubo T, et al. Fluoride release from newly developed dental adhesives. Bull Tokyo Dent Coll. 2002; 43(3): 193–7.

102. Han L, Edward C, Okamoto A, Iwaku M. A comparative study of fluoride-releasing adhesive resin materials. Dent Mater J. 2002; 21(1): 9-19.

103. Vercruysse CW, De Maeyer EA, Verbeeck RM. Fluoride release of polyacid-modified composite resins with and without bonding agents. Dent Mater. 2001; 17(6): 354–8.

104. McKnight-Hanes C, Whitford GM. Fluoride release from three glass ionomer materials and the effects of varnishing with or without finishing. Caries Res. 1992; 26(5): 345–50.

105. Miranda LA, Weidlich P, Samuel SM, Maltz M. Fluoride release from restorative materials coated with an adhesive. Braz Dent J. 2002; 13(1): 39–43.

106. Kupietzky A, Houpt M, Mellberg J, Shey Z. Fluoride exchange from glass ionomer preventive resin restorations. Pediatr Dent. 1994; 16(5): 340-5.

107. Hattab FN, Amin WM. Fluoride release from glass ionomer restorative materials and the effects of surface coating. Biomaterials. 2001; 22(12): 1449-58.

108. Mazzaoui SA, Burrow MF, Tyas MJ. Fluoride release from a glass ionomer cements and resin composites coated with a dentin adhesive. Dent Mater. 2000; 16(3): 166–71.

109. Castro GW, Gray SE, Buikema DJ, Reagan SE. The effect of various surface coatings on fluoride release from glass-ionomer cement. Oper Dent. 1994; 19(5): 194–8.

110. Robertello FJ, Meares WA, Gunsolley JC, Baughan LW. Effect of peroxide bleaches on fluoride release of dental materials. Am J Dent. 1997; 10(6): 264–7.

111. Jaidka S, Jawa D, Jaidka R, Pandit IK, Somani R, Md N. Vision is the art of seeing things invisible – an invitro comparative evaluation. J Oral Health Comm Dent. 2011; 5(3): 124-131.

112. Jost-Brinkmann PG. Effect of air polishing on the fluoride release of (resin-modified) glass ionomer cements and a polyacid-modified composite resin. Clin Oral Investig. 1998; 2(2): 91-5.

113. Attin T, Buchalla W, Ameling K, Hellwig E. Effect of toothbrushing on fluoride release of polyacid-modified composite resins. Clin Oral Investig. 1999; 3(3): 150–4.
114. Kan KC, Messer LB, Messer HH. Variability in cytotoxicity and fluoride release of resin-modified glass-ionomer cements. J Dent Res. 1997; 76(8): 1502–7.
115. Palenik CJ, Behnen MJ, Setcos JC, Miller CH. Inhibition of microbial adherence and growth by various glass ionomers in vitro. Dent Mater. 1992; 8(1): 16–20.
116. Han L, Cv E, Li M, Niwano K, Ab N, Okamoto A, et al. Effect of fluoride mouth rinse on fluoride releasing and recharging from aesthetic dental materials. Dent Mater J. 2002; 21(4): 285-95.
117. Vieira AR, de Souza IP, Modesto A. Fluoride uptake and release by composites and glass ionomers in a high caries challenge situation. Am J Dent. 1999; 12(1): 14–8.
118. Posada A, Emilson CG, Birkhed D. Fluoride release in vitro from a resin-modified glass ionomer after exposure to NaF solutions and toothpastes. Swed Dent J. 2000; 24(3): 117–25.
119. Peng D, Smales RJ, Yip HK, Shu M. In vitro fluoride release from aesthetic restorative materials following recharging with APF gel. Aust Dent J. 2000; 45(3): 198–203.
120. Strother JM, Kohn DH, Dennison JB, Clarkson BH. Fluoride release and re-uptake in direct tooth colored restorative materials. Dent Mater. 1998; 14(2): 129–36.
121. Freedman R, Diefenderfer KE. Effects of daily fluoride exposures on fluoride release by glass ionomer-based restoratives. Oper Dent. 2003; 28(2): 178–85.
122. Damen JJ, Buijs MJ, tenCate JM. Uptake and release of fluoride by saliva-coated glass ionomer cement. Caries Res. 1996; 30(6): 454-7.
123. Preston AJ, Higham SM, Agalamanyi EA, Mair LH. Fluoride recharge of aesthetic dental materials. J Oral Rehabil. 1999; 26(12): 936–40.
124. Hadley PC, Billington RW, Pearson GJ. Effect of monovalent ions in glass ionomer on their uptake and re-release. Biomaterials. 1999; 20(9): 891-7.
125. Gao W, Smales RJ. Fluoride release/uptake of conventional and resin-modified glass ionomers, and compomers. J Dent. 2001; 29(4): 301-6.

126. Suljak JP, Hatibovic-Kofman S. A fluoride release–adsorption–release system applied to fluoride-releasing restorative materials. Quintessence Int.1996; 27(9): 635-8.
127. Duggal MS, Chawla HS, Curzon ME. A study of the relationship between trace elements in saliva and dental caries in children. Arch Oral Biol. 1991; 36(12): 881–4.
128. Bruun C, Thylstrup A. Fluoride in whole saliva and dental caries experience in areas with high or low concentrations of fluoride in the drinking water. Caries Res. 1984; 18(5): 450–6.
129. Sjogren K, Birkhed D. Factors related to fluoride retention after toothbrushing and possible connection to caries activity. Caries Res. 1993; 27(6): 474–7.
130. Featherstone JDB, Zero DT. Laboratory and human studies to elucidate the mechanics of action of fluoride-containing dentifrices. In: Embery G, Rolla G, editors. Clinical and biological aspects of dentifrices. New York: Oxford University Press; 1992. p. 41–50.
131. Attin T, Hellwig E. Salivary fluoride content after toothbrushing with a sodium fluoride and an amine fluoride dentifrice followed by different mouthrinsing procedures. J Clin Dent. 1996; 7(1): 6–8.
132. Fritzsche T, Saxer UP. Fluoride retention and clearance after rinsing with fluoridated mouthwashes. Schweiz Monatsschr Zahnmed. 1989; 99(3): 299–306.
133. Bruun C, Givskov H, Thylstrup A. Whole saliva fluoride after toothbrushing with NaF and MFP dentifrices with different F concentrations. Caries Res. 1984; 18(3): 282–8.
134. Hattab FN, el Mowafy OM, Salem NS, el Badrawy WA. An in vivo study on the release of fuoride from glass-ionomer cement. Quintessence Int. 1991; 22(3): 221–4.
135. Duckworth RM, Morgan SN, Murray AM. Fluoride in saliva and plaque following use of fluoride-containing mouthwashes. J Dent Res. 1987; 66(12): 1730–4.
136. Bowden GH. Effects of fluoride on the microbial ecology of dental plaque. J Dent Res. 1990; 69: 653–9 [special issue].
137. Hamilton IR. Biochemical effects of fluoride on oral bacteria. J Dent Res. 1990; 69: 660–7 [special issue].

138. Tatevossian A. Fluoride in dental plaque and its effects. J Dent Res. 1990; 69: 645–52 [special issue].
139. Featherstone JDB. Prevention and reversal of dental caries: role of low level fluoride. Community Dent Oral Epidemiol. 1999; 27(1): 31-40.
140. Sepp¨a L, Korhonen A, Nuutinen A. Inhibitory effect on S. mutans by fluoride-treated conventional and resin-reinforced glass ionomer cements. Eur J Oral Sci. 1995; 103(3): 182–5.
141. Friedl KH, Schmalz G, Hiller KA, Shams M. Resin-modified glass ionomer cements: fluoride release and influence on Streptococcus mutans growth. Eur J Oral Sci. 1997; 105(1): 81–5.
142. Sepp¨a L, Forss H, Ogaard B. The effect of fluoride application on fluoride release and the antibacterial action of glass ionomers. J Dent Res. 1993; 72: 1310–4.
143. van Loveren C. The antimicrobial action of fluoride and its role in caries inhibition. J Dent Res. 1990; 69: 676–81 [spec.no.].
144. van Loveren C. Antimicrobial activity of fluoride and its in vivo importance: identification of research questions. Caries Res. 2001; 35(Suppl. 1): 65–70.
145. Hamilton IR, Bowden GHW. Fluoride effects on oral bacteria. In: Fejerskov O, Ekstrand J, Burt BA, editors. Fluoride in dentistry. Copenhagen: Munksgaard; 1996. p.252-72.
146. Rolla G, Ogaard B, Cruz RA. Topical application of fluorides on teeth. New concepts of mechanisms of interaction. J Clin Periodontol. 1993; 20(2): 105–8.
147. Benelli EM, Serra MC, Rodrigues Jr AL, Cury JA. In situ anticariogenic potential of glass ionomer cement. Caries Res. 1993; 27: 280-4.
148. Kawai K, Tantbirojn D, Kamalawat AS, Hasegawa T, Retief DH. In vitro enamel and cementum fluoride uptake from three fuoride-containing composites. Caries Res. 1998; 32(6): 463-9
149. Han L, Abu-Bakr N, Okamoto A, Iwaku M. Study of the fluoridated adhesive resin cement—fluoride release, fluoride uptake and acid resistance of tooth structures. Dent Mater J. 2001; 20(1): 114–22.

150. Yamamoto H, Iwami Y, Unezaki T, Tomii Y, Tuchitani Y. Fluoride uptake around cavity walls; two-dimensional mapping by electron probe microanalysis. Oper Dent. 2000; 25(2): 104–12.
151. Yamamoto H, Iwami Y, Unezaki T, Tomii Y, Ebisu S. Fluoride uptake in human teeth from fluoride-releasing restorative material in vivo and in vitro: two-dimensional mapping by EPMA-WDX. Caries Res. 2001; 35(2): 111–5.
152. Modesto A, Chevitarese O, Cury JA, Vieira AR. VariGlass fluoride release and uptake by an adjacent tooth. Am J Dent. 1997; 10(3): 123–7.
153. Tarn LE, Chan GP, Yim D. In vitro caries inhibition effects by conventional and resin-modified glass-ionomer restorations. Oper Dent. 1997; 22(1): 4–14.
154. Relief DH, Bradley EL, Denton JC, Switzer P. Enamel and cementum fluoride uptake from a glass ionomer cement. Caries Res. 1984; 18(3): 250–7.
155. Souganidis DJ, Athanassouli TM, Papastathopoulos DS. A study of in vivo fluoride uptake by dental tissues from fluoride-containing silver amalgams. J Dent Res. 1981; 60(2): 105–8.
156. Mukai M, Ikeda M, Yanagihara T, Hara G, Kato K, Nakagaki H, et al. Fluoride uptake in human dentine from glass-ionomer cement in vivo. Arch Oral Biol. 1993; 38(12): 1093–8.
157. Wesenberg G, Hals E. The structure of experimental in vitro lesions around glass ionomer cement restorations in human teeth. J Oral Rehabil. 1980; 7(2): 175–84.
158. Geiger SB, Weiner S. Fluoridated carbonatoapatite in the intermediate layer between glass ionomer and dentin. Dent Mater. 1993; 9(1): 33–6.
159. Wang Y, Spencer P. Effect of acid etching time and technique on interfacial characteristics of the adhesive–dentin bond using differential staining. Eur J Oral Sci. 2004; 112(3): 293–9.
160. Ikemura K, Tay FR, Kouro Y, Endo T, Yoshiyama M, Miyai K, et al. Optimizing filler content in an adhesive system containing pre-reacted glass-ionomer fillers. Dent Mater. 2003; 19(2): 137–46.
161. Nakajima M, Sano H, Burrow MF, Tagami J, Yoshiyama M, Ebisu S, et al. Tensile bond strength and SEM evaluation of caries-affected dentin using dentin adhesives. J Dent Res. 1995; 74(10): 1679–88.

162. Campbell AD. Determination of fluoride in various matrices. Pure & Apll Chem. 1987; 695(5): 695-702.
163. www.kalore.net
164. Jones S, Burt BA, Peterson PE, Lennon MA. The effective use of fluorides in public health. Bull World Health Organ. 2005; 83(9): 670-6.
165. Bagramian RA, Garcia-Godoy F, Volpe AR. The global increase in dental caries. A pending public health crisis. Am J Dent. 2009; 22(1): 3-8.
166. World Health Organization. The world oral health report 2003: Continous improvement of oral health in the 21st century – the approach of the WHO Global Oral Health -programme (monograph on the internet). Geneva: World Health Organization; 2003 (citied 2012 Feb 18). Available from : http:/www.who.int/oral_health/media/en/orh_report03_en.pdf.
167. Mousavinasab SM, Meyers I. Flouride release by Glass ionomer cements, compomer and giomer. Dent Res J. 2009; 6(2): 75-81.
168. Freedman R, Diefenderfer KE. Effects of daily fluoride exposures on fluoride release by glass ionomer-based restoratives. Oper Dent. 2003; 28(2): 178-85.
169. Forsten L. Fluoride release and uptake by glassionomers and related materials and its clinical effect. Biomaterials. 1998; 19(6): 503-8.
170. Can-Karabulut DC, Batmaz I, Solak H, Tastekin M. Linear regression modeling to compare fluoride release profiles of various restorative materijal. Dent Mater. 2007; 23(9): 1057-65.
171. Basso GR, Bonna AD, Gobbi DL Cecchetti D. Fluoride release from restorative materials. Braz Dent J. 2011; 22(5): 355-8.
172. Itota T, Carrick TE, Yoshiyama M, McCabe JF. Fluoride release and recharge in giomer, compomer and resign composite. Dent Mater. 2004; 20(9): 789-95.

8. ŽIVOTOPIS

Danijela Vrček (rođ.Martić) rođena je 1974. Nakon srednje zubotehničke škole u Zagrebu upisuje Stomatološki fakultet Sveučilišta u Zagrebu. Tijekom studija radi dvije godine kao demonstratorica na pretkliničkim vježbama iz Mobilne protetike, Fiksne protetike i Dentalne patologije. Kao studentica pete godine dobiva Rektorovu nagradu za najbolji studentski rad. Diplomirala je 1998. Magistrirala je na istom fakultetu 2002. Aktivno sudjeluje na kongresima, objavljuje znanstvene i stručne članke, od kojih je nekoliko s CC prepoznatljivošću. Od 2000. radi u vlastitoj privatnoj ordinaciji u Varaždinu. Uključuje se u nacionalne preventivne programe i aktivno promiče djelatnost dentalne medicine sudjelujući u raznim predavanjima na televiziji i radiju. Objavila je seriju preventivnih, edukativnih, dječjih slikovnica u izdanju Lara i Vanda naklade (2007. Lara i Vanda peru zube; 2008., Lara i Vanda: Paulina ima karijes; 2008. Lara i Vanda u stomatološkoj ordinaciji). Prva slikovnica prevedena je na engleski, njemački, francuski i talijanski jezik. Slikovnice se nalaze u gotovo svim dječjim vrtićima i knjižnicama u Hrvatskoj. Dvije godine pisala je članke u svojoj rubrici u časopisu "Moji anđeli" koji je bio namijenjen predškolskim ustanovama. Od 2000. predaje u Medicinskoj školi Varaždin. Od 2011. vodi vježbe i predavanja iz stručnih predmeta za zanimanje dentalni tehničar. Od 2012. predaje i dentalnim asistentima te je voditeljica smjera dentalni tehničar i dentalni asistent, voditeljica dentalnog laboratorija i stručnog aktiva za ta dva smjera u Medicinskoj školi Varaždin.
Sretno je udana i majka dvoje djece.

8.1. Popis objavljenih radova

Znanstveni radovi u časopisima koji se indeksiraju u Current Contens:

1. Martić D, Prpić-Mehičić G, Simeon P, Pevalek J. Morphometrical Analysis of Main and Accessory Canals in Apical Root Portion of Frontal Teeth. Coll Antropol. 1998; 22: 153-9.

2. Prpić-Mehičić G, Tambić-Andrašević S,Vrček D, Pleško S. The Antimicrobial effect of Calasept, Superlux calcium hydroxide liner and gutta-percha with calcium hydroxide. Int Endod J. 2000; 33(2): 163.

Znanstveni i stručni radovi u časopisima koji se indeksiraju u drugim indeksima:

1. Vrček D, Prpić-Mehičić G. Accessory Canals of the Middle and Cervical Third of the Root Surface on the Frontal Teeth. Acta Stomatol Croat. 1999; 33(4): 473-9.

2. Buljan D, Vrček D, Cekić-Arambašin A, et al.: Posttraumatic Stress Disorder, Alcohol Dependence and Somatic Disorders in Displaced Persons. Alcoholism. 2002; 38: 25-40.

3. Vrček D, Prpić-Mehičić G, et al. Antimikrobni učinak Calasepta, Superlux Calcium Hidroxid linera. Acta Stomatol Croat. 2002; 36(2): 203-7.

4. Mužinić D, Vrček D, Ivanišević Malčić A, Matijević J, Rošin-Grget K, Jukić Krmek S. Koncentracija fluorida u vodovodnoj vodi i komercijalnim napitcima. Acta Stomatol Croat. 2012; 46(1): 23-30.

5. Vrček D, Prpić-Mehičić G, Verzak Ž, Vrček J, Matijević J, Rošin-Grget K. Otpuštanje fluorida iz materijala za nadoknadu tvrdih zubnih tkiva. Acta Stomatol Croat. 2013; 41(2): 112-119.

6. Martić D, Prpić-Mehičić G, Simeon P, Pevalek J. Morphometrical Analysis of Main and Accessory Canals in Apical Root Portion of Frontal Teeth. The 4th International Congress on Physiol.Antropology – poster (book of abstracts Collegium Antropologicum), 1998.

7. Prpić-Mehičić G, Tambić-Andrašević A, Vrček D, Pleško S. The antimicrobial effect of Calasept, Superlux calcium hidroxide liner and gutta-percha with calcium hydroxide. 9th Bienal Congres-Endod. - poster, book of abstract: International Endodontic Journal 1999; E 13.

8. Prpić-Mehičić G, Vrček D. Izbjeljivanje zubi. Medix. 2000; 29(30): 109-11.

9. Prpić-Mehičić G, Tambić-Andrašević A, Vrček D, Pleško S. Antimikrobni učinak Calasepta, Superlux Calcium hidroxid Linera i gutaperka štapića s Kalcij hidroksidom. Medix. 1999; 27(28), 121.

10. Vrček D, Sabolić V. Nacionalni program preventive karijesa u Varaždinskoj županiji. V Savjetovanje stomatologa sjeverozapadne Hrvatske s međunarodnim učešćem; aktivno sudjelovanje, poster, knjiga sažetaka. 2001.

Kvalifikacijski rad:

1. Vrček D. Povezanost posttraumatskog stresnog poremećaja s pojavom kserostomije. [magistarski rad]. Zagreb: Stomatološki fakultet Sveučilišta u Zagrebu; 2002. 168 p.

Autorske knjige:

1. Vrček D. Lara i Vanda peru zube: 1. izdanje. Varaždin: Lara i Vanda naklada; 2007.

2. Vrček D. Paulina ima karijes: 1. izdanje. Varaždin: Lara i Vanda naklada; 2008.

3. Vrček D. Lara et Vanda se brossent les dents: 1. izdanje. Varaždin: Lara i Vanda naklada; 2008.

4. Vrček D. Lara and Vanda brush their teeth: 1. izdanje. Varaždin: Lara i Vanda naklada; 2008.

5. Vrček D. Lara und Vanda putzen sich die Zahne. 1. izdanje. Varaždin: Lara i Vanda naklada; 2008.

6. Vrček D. Lara e Vanda lavano i denti. 1. izdanje. Varaždin: Lara i Vanda naklada; 2008.

7. Vrček D. Lara i Vanda u stomatološkoj ordinaciji. 1. izdanje. Varaždin: Lara i Vanda naklada; 2009.