

**Zeitschrift:** Bulletin der Schweizerischen Akademie der Medizinischen Wissenschaften = Bulletin de l'Académie suisse des sciences médicales = Bollettino dell' Accademia svizzera delle scienze mediche

**Herausgeber:** Schweizerische Akademie der Medizinischen Wissenschaften

**Band:** 12 (1956)

**Heft:** 6

**Artikel:** Entkalkung des intakten und mit Fluoriden vorbehandelten Zahnschmelzes mit Komplexon (EDTA)

**Autor:** Mühlemann, H.R. / Somogyi, J.C.

**DOI:** <https://doi.org/10.5169/seals-307285>

### **Nutzungsbedingungen**

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. [Siehe Rechtliche Hinweise.](#)

### **Conditions d'utilisation**

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. [Voir Informations légales.](#)

### **Terms of use**

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. [See Legal notice.](#)

**Download PDF:** 16.03.2025

**ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>**

Aus dem Biochemischen Laboratorium  
des Zahnärztlichen Institutes der Universität Zürich

## Entkalkung des intakten und mit Fluoriden vorbehandelten Zahnschmelzes mit Komplexon (EDTA)

Von H. R. Mühlemann und J. C. Somogyi

Vor 3 Jahren haben *Schatz* und Mitarb. (1954, 1955 [1, 2]) die Aufmerksamkeit auf die mögliche Rolle von metallbindenden Chelatoren oder Komplexonen bei der Entstehung der cariösen Zahnläsionen hingelenkt. Nach der Cariestheorie von *Schatz* (1954, 1955 [1, 3]) sollen Mundhöhlenmikroorganismen die organische Schmelzmatrix primär enzymatisch abbauen. Die bei dieser Keratinolyse entstehenden organischen Abbauprodukte hätten chelierende und Ca-bindende, d. h. schmelzentkalkende Eigenschaften.

*Komplexone* werden seit einigen Jahren zur histologischen Entkalkung von Zahnhart- und Knochengewebe bei neutralem oder alkalischem Milieu, empfohlen. Bis heute liegen nur vereinzelte experimentelle Befunde über die Beziehungen zwischen Komplexonen und Zahncaries vor. *Schatz* (l. c. [2]) selbst gab lediglich an, daß in einer m/5-EDTA-Lösung bei einem pH von 8,2 innerhalb von 7 Tagen Schmelzpulver einen Gewichtsverlust von 90,3% erleidet. *Stephan* und Mitarb. (1952 [4]) erzielten bei der experimentellen Rattencaries einen höheren und ausgeprägteren Oberflächencariesbefall bei Mitverfütterung von 0,2% EDTA. *Zipkin* (1956 [5]) entkalkte Rattenzähne und gab ohne Zahlenmaterial an, daß Fluor bis zu einer Konzentration von 100 ppm dem Schmelz sowohl in vitro als auch im Tiercariesversuch keinen Schutz gegen die Chelation verleihen würde.

Es schien uns erforderlich, die Bedingungen der «alkalischen Schmelzoberflächenentkalkung» mit Komplexon besser abzuklären, besonders, da wir uns früher eingehend mit der Säureentkalkung des Schmelzes beschäftigt hatten (*Somogyi* und *Mühlemann*, 1956 [6]). Es wurde die Frage untersucht, ob die durch verschiedene Fluoride in vitro und in vivo erzielbare Herabsetzung der Säure-Schmelzlösungsgeschwindigkeit auch in bezug auf die *Chelation* zutrifft.

## Methodik

Als Komplexon oder Chelator diente das Dinatriumsalz der Äthylendiamintetraessigsäure (EDTA oder Komplexon III). Auf Grund von Vorversuchen erwies sich eine m/100-Komplexon-III-Lösung (m/100 Komplexon III und Sigmapuffer 1:1) bei einem pH von 8 am günstigsten.

Die Behandlung des Zahnmaterials erfolgte in 3 Etappen. Die Zahnkronen wurden zuerst *vorbehandelt*, dann mit Komplexon III *entkalkt*, und in dieser Testlösung erfolgte die Bestimmung von Kalzium und Phosphor.

### A. Vorbehandlung

Frisch extrahierte, möglichst caries- und füllungsfreie menschliche Molaren wurden zuerst in fließendem Wasser mit Bimsstein und Zahnbürste gereinigt und dann im Wurzelbereich mit Wachs exakt abgedeckt, so daß nur die Schmelzoberfläche der Kronen frei war. Darauf wurden diese Zähne während 20 Stunden vorbehandelt, entweder

1. mit einer wäßrigen 1,1 %igen Natriumfluoridlösung oder
2. mit einer wäßrigen 2,0 %igen Zinnfluoridlösung ( $\text{SnF}_2$ ), oder
3. mit einer physiologischen Kochsalzlösung als Kontrolle.

Die Fluoridvorbehandlungslösungen hatten ein initiales pH von 2,9. Ihr Fluorgehalt war äquimolar. Die mit den entsprechenden Lösungen vorbehandelten Zähne werden im folgenden als NaF-,  $\text{SnF}_2$ - oder NaCl-Zähne bezeichnet.

Nach der Vorbehandlung wurden die Zähne während einer halben Stunde in physiologischer Kochsalzlösung gewaschen bei dreimaligem Wechsel der Waschflüssigkeit.

### B. Entkalkung

Die vorbehandelten Zahnkronen wurden bei einer Temperatur von 37° C und unter Schütteln in einer m/100 EDTA-Lösung, bei einem pH von 8 während verschiedenen Zeiten entkalkt.

1. In einer ersten Serie erfolgte die Entkalkung während einer Stunde («1-Stunden-Wert»). Darauf wurde die entkalkende Komplexonlösung erneuert und derselbe Zahn wurde während weiterer 3 Stunden entkalkt («3-Stunden-Wert»).

2. In einer zweiten Serie wurde prinzipiell gleich vorgegangen, jedoch wurden kürzere Entkalkungszeiten gewählt: 15 Minuten, dann 30 Minuten und nochmals 60 Minuten.

### C. Analytische Methode

Die Einwirkung des Komplexons auf den Zahnschmelz wurde bestimmt durch die Größe der Calcium-Chelat-Bildung und durch die gleich-

zeitig in Lösung gegangenen Phosphate. Das aus dem Zahnschmelz herausgelöste Calcium wurde auf die Weise bestimmt, daß man am Ende des Versuches in der Testlösung das nicht verbrauchte Komplexon III unter Verwendung von Eriochromschwarz als Indikator mit  $m/100$   $\text{CaCl}_2$ -Lösung zurücktitrierte. Die Komplexon-III-Lösungen wurden vorgängig mit der  $m/100$ - $\text{CaCl}_2$ -Lösung eingestellt; die Menge des aus dem Zahnschmelz herausgelösten Calciums wurde aus der Differenz der beiden Titrationswerte berechnet. Die Calciumbestimmung wurde wie früher (6) nach *Schwarzenbach* und *Biedermann* (1946 [7]) durchgeführt, wobei die die Bestimmung störenden Phosphate gemäß *Brunisholz*, *Genton* und *Plattner* (1953 [8]) entfernt wurden. Der Phosphor wurde in der Modifikation von *Lohmann* und *Jendrassik* (1926 [9]) nach *Fiske* und *Subbarow* (1925 [10]) bestimmt.

### Resultate

Die Ergebnisse gehen aus Abb. 1–4 hervor. Die *Calcium-* bzw. *Phosphorabgabe* von NaCl-Kontrollzähnen betrug nach *einer Stunde* Entkalkung mit  $m/100$  EDTA im Mittel 8,7 bzw. 5,1 mg%, nach einer weiteren *3stündigen* Entkalkung 24,4 bzw. 12,6 mg% (Abb. 1).

Die mit NaF und  $\text{SnF}_2$  vorbehandelten Zähne zeigten im Vergleich mit den Kontrollen eine reduzierte Ca- und P-Abgabe, sowohl im 1- und 3-Stunden-Entkalkungsversuch (Abb. 2) als auch im 15-30-60-Minuten-Experiment (Abb. 3). In Abb. 2 ist aus den Ca- und P-Werten ersichtlich, daß die Zinnfluoridvorbehandlung dem Schmelz *während der ersten Entkalkungsstunde* einen weitgehenden Schutz verleiht. Etwas weniger ausgeprägt ist die Protektion durch NaF. Infolge der großen Streuung ist es kaum gestattet, auf Grund der Mittelwerte prozentuale Reduktionszahlen der Schmelzlösungsgeschwindigkeit zu errechnen. Werden dieselben Zähne *3 weitere Stunden* entkalkt (Abb. 2), so verschwinden die Unterschiede zwischen  $\text{SnF}_2$ -, NaF- und NaCl-(Kontroll)zähnen. Somit verleiht die NaF- bzw.  $\text{SnF}_2$ -Vorbehandlung dem Schmelz nur zu Beginn der Entkalkung einen Schutz. Die protektive Fluorid-Vorbehandlung scheint nur eine Oberflächenwirkung gegenüber der Chelation zu haben.

Um die Oberflächenwirkung noch genauer zu kennen, wurden in einer zweiten Entkalkungsserie kürzere Entkalkungszeiten gewählt (Abb. 3). In den *ersten 15 Entkalkungsminuten* besteht eine deutliche, signifikante Reduktion der Ca- und P-Abgabe durch die NaF- bzw.  $\text{SnF}_2$ -Vorbehandlung. Nach *weiteren 30 Minuten* erweist sich die Hemmwirkung durch NaF noch als sicher. Sie ist allerdings bedeutend weniger ausgeprägt als diejenige durch das Zinnfluorid. Nochmals *nach weiteren 60 Minuten* zeigen die NaF-Zähne dieselben Ca- bzw. P-Abgabe wie die Kontrolle, und auch die  $\text{SnF}_2$ -Schutzwirkung beginnt aufzuhören.

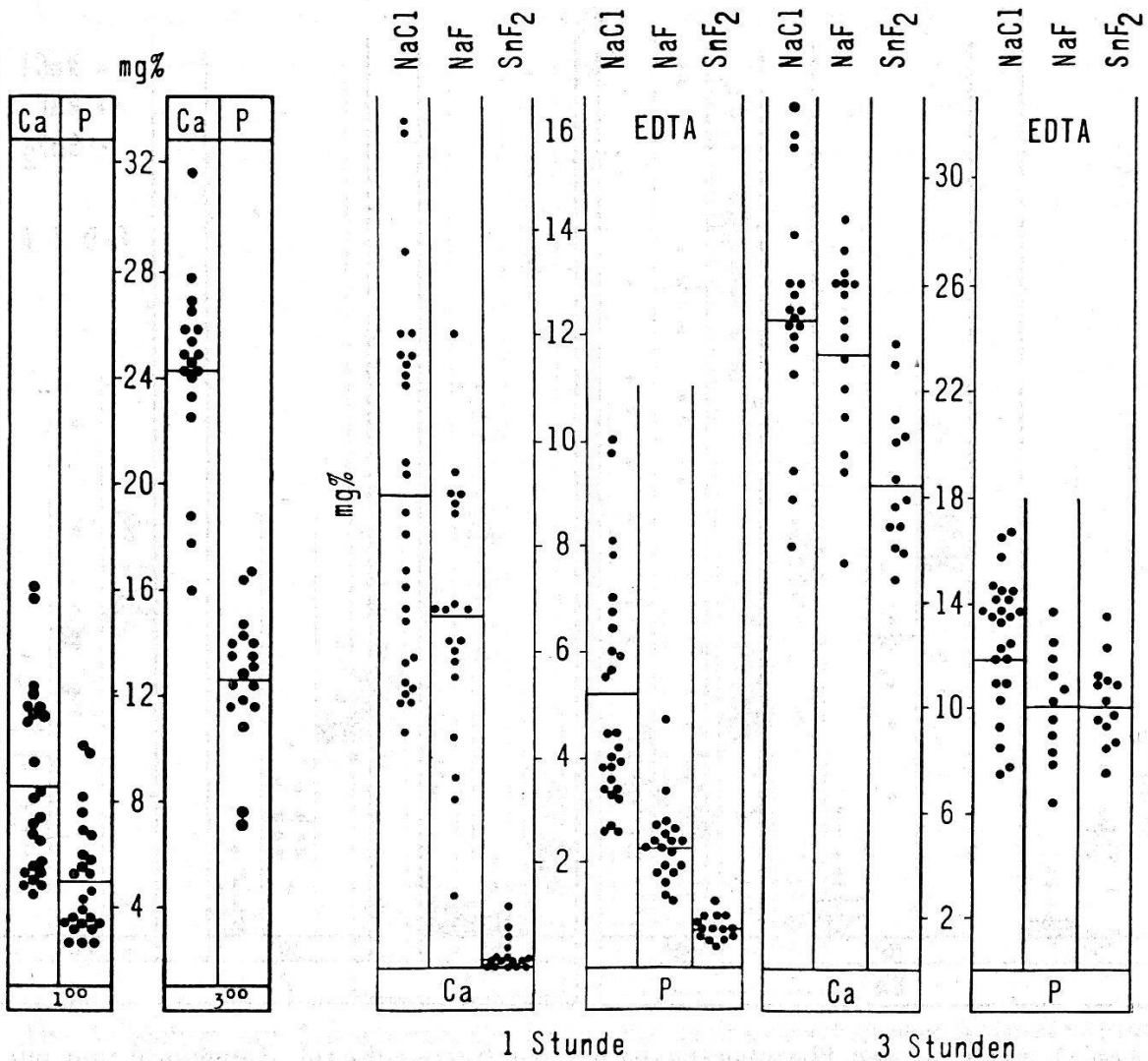


Abb. 1.

Abb. 2.

Abb. 1. Calcium- und Phosphorabgabe des intakten, mit physiologischer Kochsalzlösung vorbehandelten Zahnschmelzes bei einer ersten 1stündigen Entkalkung (links) und einer nachfolgenden 3stündigen Entkalkung (rechts) mit EDTA m/100.

Abb. 2. Calcium- und Phosphorabgabe des mit Natriumfluorid, Zinnfluorid und mit physiologischer Kochsalzlösung vorbehandelten intakten Zahnschmelzes bei einer 1stündigen Entkalkung (links) und nach einer weiteren 3stündigen Entkalkung (rechts) mit EDTA m/100.

Auffallend ist, gesamthaft betrachtet, daß die Ca-Analysenwerte – vielleicht aus analytischen Gründen – wesentlich stärker als die P-Werte streuen, weshalb sie uns geeigneter zur Beurteilung der Verhältnisse erscheinen. Ein gewisses Streuen der Werte ist infolge der verschiedenen *Kronengröße* und des verschiedenen *Alters* der verwendeten Molaren, infolge einer inhärenten, *primär unterschiedlichen Schmelzlöslichkeit* und sicher auch infolge *verschiedener Reaktionen auf die Fluoridbehandlung in Kauf zu nehmen*.

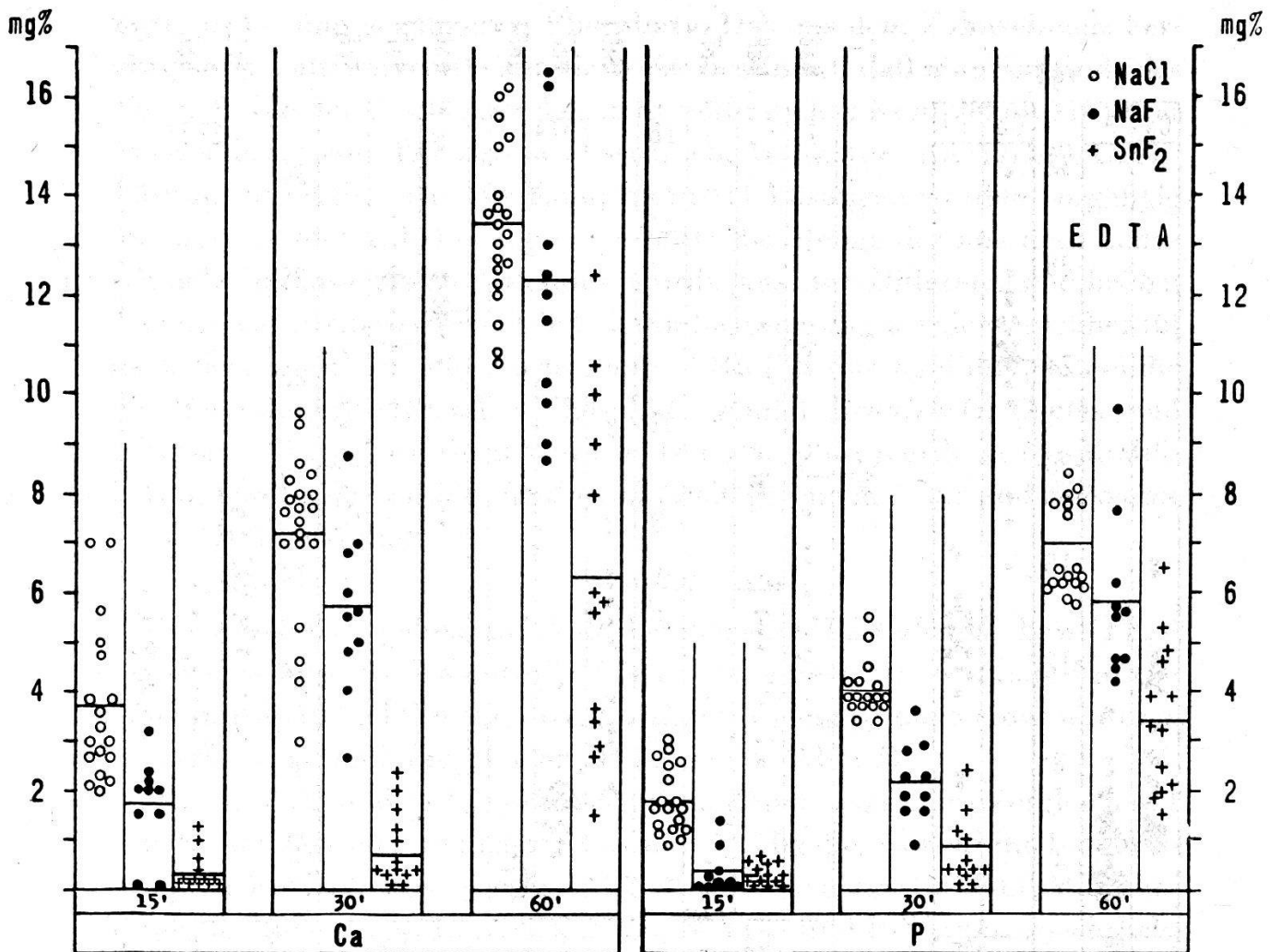


Abb. 3. Calcium- und Phosphorabgabe des mit Natriumfluorid, Zinnfluorid und mit physiologischer Kochsalzlösung vorbehandelten intakten Zahnschmelzes bei kurzfristig aufeinanderfolgenden (15, 30, 60 Min.) Entkalkungen mit EDTA m/100.

### Diskussion

Die Ergebnisse zeigen, daß die Vorbehandlung der intakten Schmelzoberfläche mit Fluoriden auch gegenüber der Chelation einen Schutz verleiht. Zumindest während der ersten Einwirkungszeit des Chelators (EDTA m/100) ist die Abgabe von Ca und P bei Fluorid-vorbehandelten Zähnen herabgesetzt. Die Schutzwirkung durch  $\text{SnF}_2$  ist ausgeprägter als diejenige durch NaF, ganz ähnlich, wie wir dies unter vergleichbaren Bedingungen bei der Säureentkalkung feststellen konnten (6). Allerdings müssen gewisse Differenzen im Mechanismus des Ca- bzw. P-Entzuges aus dem Schmelz zwischen EDTA und Säure bestehen. Dies beweist die folgende Gegenüberstellung von Ca- und P-Analysen bei der Säureentkalkung (6) und bei der Demineralisation durch EDTA von Kontrollzähnen. Der Abb. 4 sind die 1- bzw. 3-Stunden-Werte für Ca und P

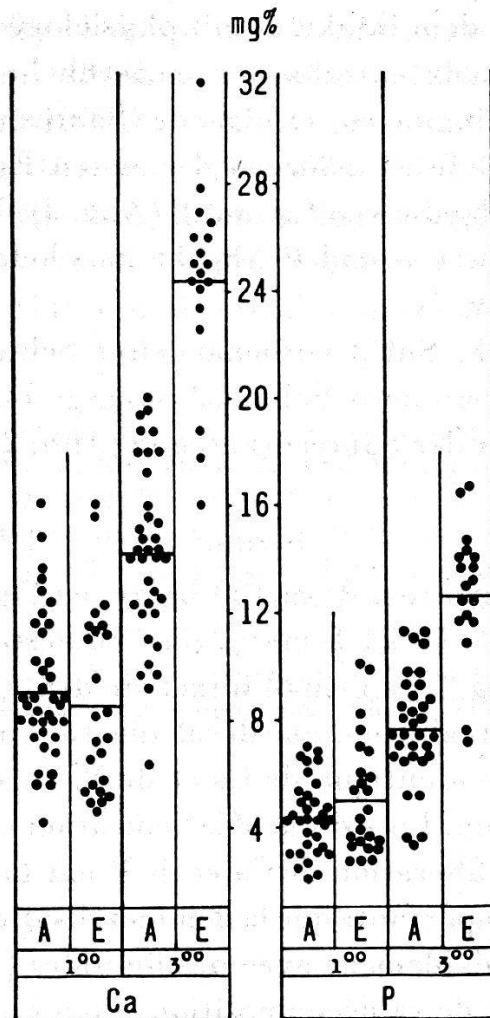


Abb. 4. Calcium- und Phosphorabgabe des intakten, mit physiologischer Kochsalzlösung vorbehandelten Zahnschmelzes nach einer 1stündigen und nachfolgenden 3stündigen Entkalkung mit gepufferter Säure (pH = 4) bzw. mit EDTA m/100; A = Acidum, E = EDTA.

1. bei einer Entkalkung in Phthalatpuffer (1:1 Phthalatpuffer und H<sub>2</sub>O) von einem pH = 4 und
2. bei der Entkalkung mit EDTA zu entnehmen.

Es ist ersichtlich, daß nach einer ersten 1stündigen Entkalkung die mittlere Ca- bzw. P-Abgabe sowohl im Säure- als auch im Komplexonversuch (bei den von uns gewählten Konzentrationen von EDTA m/100) gleich sind. Eine anschließende 3stündige Weiterentkalkung unter den gleichen Bedingungen führt zu einer bedeutend ausgeprägteren Schmelzauflösung durch das Komplexon beim Vergleich mit der Säureentkalkung. Worauf dieses unterschiedliche Verhalten beruht, ist vorläufig nicht abgeklärt.

#### Zusammenfassung

EDTA in einer m/100-Konzentration löst während einer Stunde im Mittel 8,7 mg% Ca und 5,1 mg% P, in weiteren 3 Stunden 24,4 mg% Ca

und 12,6 mg% P aus dem intakten, mit physiologischer Kochsalzlösung vorbehandelten Schmelz extrahierter menschlicher Zahnkronen. Eine unter ähnlichen Bedingungen erfolgende Säureentkalkung bei einem gepufferten pH von 4 führt während der ersten Entkalkungsstunde zu einer gleich großen Abgabe von Ca und P (Abb. 4). Bei weiterer 3stündiger Entkalkung ist die Ca- und P-Abgabe im Chelationsversuch jedoch signifikant höher (Abb. 2).

Mit Fluoriden (NaF, SnF<sub>2</sub>) vorbehandelter Schmelz weist gegenüber der Chelation eine verminderte Schmelzlösungsgeschwindigkeit auf, ganz ähnlich wie gegenüber der Säureentkalkung (Abb. 2, 3, 4).

### *Résumé*

EDTA à la concentration de m/100 libère, en l'espace d'une heure en moyenne, 8,7 Ca mg% et 5,1 P mg%, puis en l'espace de 3 heures, 24,4 Ca mg% et 12,6 P mg% de l'émail intact de dents humaines extraites. Dans des conditions analogues, une décalcification par l'acide à un pH de 4 libère une quantité identique de Ca et de P, au cours de la première heure de décalcification. Lors d'une décalcification supplémentaire d'une durée de 3 heures, la libération de Ca et de P par la chélation est cependant beaucoup plus importante que la déminéralisation par l'acide (Fig. 4).

L'émail traité préalablement avec des fluorides (NaF, SnF<sub>2</sub>) présente une diminution nette de sa décomposition, aussi bien dans le procédé de chélation que dans une décalcification par l'acide (Fig. 2, 3, 4).

### *Riassunto*

Mediante EDTA in concentrazione m/100 agente sullo smalto di corone umane estratte, previamente conservate in una soluzione salina fisiologica, è possibile sciogliere in un'ora in media 8,7 mg% di Ca e 5,1 mg% di P ed in altre tre ore 24,4 mg% di Ca e 12,6 mg% di P. Una decalcificazione in condizioni analoghe, ma in ambiente acido ad un pH tamponato di 4 dà nella prima ora una uguale quantità di Ca e P. In una ulteriore decalcificazione di tre ore la quantità di Ca e P fornita nell'esperimento al chelation è tuttavia sensibilmente più grande.

Lo smalto trattato con fluoruri (NaF, SnF<sub>2</sub>) mostra nella demineralizzazione con EDTA una velocità di scioglimento diminuita come durante la decalcificazione con acido.

### *Summary*

The rate of solution of the intact surface of extracted human teeth when exposed to EDTA (M/100, pH = 8) was studied by Phosphorus and Calcium determinations. During the first hour of demineralization



the rate of solution by chelation was found to be similar to the rate in acid demineralization (Phthalate buffer pH 4). On further decalcification for 3 hours, EDTA removed more Calcium and Phosphorus than the phthalate buffer. Pretreatment of enamel with equimolar solutions of sodium fluoride and stannous fluoride reduced the rate of Calcium and Phosphorus removal. The protective effect was more pronounced for stannous fluoride and highest during the first 15 and 30 minutes of chelation.

1. Martell, J. J., Isenberg, H. D., Schatz, A., und Trelawny, G. S.: *Enclides* (Madrid) **14**, 311 (1954).
2. Schatz, A., Karlson, K. E., und Martin, J. J.: *N.Y. St. dent. J.* **21**, 438 (1955).
3. Schatz, A., und Martin, J. J.: *Proc. Penn. Acad. Sci.* **29**, 48 (1955).
4. Stephan, R. M.: *J. dent. Res.* **31**, 475 (1952).
5. Zipkin, I.: *Kongress Int. Ass. dent. Res. St. Louis 1956*, Bericht Nr. 67.
6. Somogyi, J. C., und Mühlemann, H. R.: *Int. Z. Vitaminforsch.* **27**, 72 (1956).
7. Schwarzenbach, G., und Biedermann, W.: *Helv. chim. Acta* **29**, 811 (1946).
8. Brunisholz, G., Genton, M., und Plattner, E.: *Helv. chim. Acta* **36**, 782 (1953).
9. Lohmann, K., und Jendrassik, L.: *Biochem. Z.* **178**, 419 (1926).
10. Fiske, C. H., und Subbarow, Y.: *J. biol. Chem.* **66**, 375 (1925).