

**Der Einfluss von Zinn und Fluorid auf die Adhäsion eines selbstätzenden Dentinadhäsivs an Schmelz und Dentin bei Erosionspatienten/-innen (m/w/d) - eine *in-vitro*-Simulation**

Inauguraldissertation  
zur Erlangung des Grades eines Doktors der Zahnmedizin  
des Fachbereichs Medizin  
der Justus-Liebig-Universität Gießen

vorgelegt von Heiko Klein  
aus Bergisch Gladbach

Gießen 2021

Aus dem Medizinischen Zentrum für Zahn-, Mund- und Kieferheilkunde  
Poliklinik für Zahnerhaltungskunde und Präventive Zahnheilkunde  
Kommissarischer Direktor: Prof. Dr. Bernd Wöstmann  
der Justus-Liebig Universität Gießen

Gutachterin: Prof. Dr. Carolina Ganss

Gutachter: Prof. Dr. Dr. Hans-Peter Howaldt

Tag der Disputation: 01.02.2021

# Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	1
2	Material und Methoden.....	13
2.1	Auswahl der Zähne, Herstellung der Zahnschnitte .....	13
2.2	Herstellung der Lösungen.....	14
2.3	Versuchsgruppen und Vorbehandlungen.....	15
2.4	Versuchsdurchführung.....	16
2.5	Messmethode - Optische Profilometrie .....	20
2.6	Messzeitpunkte .....	22
2.7	Bestimmung der Reproduzierbarkeit der Messmethode .....	23
2.8	Statistik .....	25
2.8.1	Chemische und thermische Alterationen, Versuchsteil 1.....	26
2.8.2	Mechanische Alterationen, Versuchsteil 2.....	27
2.9	Materialien.....	28
2.10	Chemikalien.....	30
3	Ergebnisse.....	31
3.1	Chemische und thermische Alterationen, Versuchsteil 1 .....	32
3.2	Mechanische Alterationen, Versuchsteil 2 .....	38
4	Diskussion.....	46
4.1	Diskussion der Methode .....	46
4.2	Demineralisationslösung .....	49
4.3	Diskussion der Ergebnisse Versuchsteil 1 - chemische und thermische Alterationen -Schmelz und Dentin- .....	50
4.4	Diskussion der Ergebnisse Versuchsteil 2 - mechanische Alterationen -Schmelz-.....	54
4.5	Diskussion der Ergebnisse Versuchsteil 2 - mechanische Alterationen -Dentin- .....	60
4.6	Vergleich Schmelz und Dentin.....	64

5	Fazit und Ausblick .....	66
6	Zusammenfassung.....	68
7	Summary .....	71
8	Literaturverzeichnis .....	74
9	Anhang.....	88
9.1	Erklärung zur Dissertation.....	88
9.2	Genehmigungen der Verlage .....	89
9.3	Danksagung .....	91

# 1 Einleitung

Durch ein stark gestiegenes Bewusstsein für Mundhygiene und frühzeitige Prophylaxemaßnahmen bleiben die natürlichen Zähne heute länger in der Mundhöhle erhalten als früher. Die Ausprägung von Karies als vorherrschendes Krankheitsbild konnte sowohl bei Jugendlichen als auch jungen Erwachsenen erfolgreich reduziert werden (Jordan et al. 2014; Marthaler 2004). Während ihrer längeren Verweildauer in der Mundhöhle werden die Zähne neben physikalischen auch chemischen Belastungen ausgesetzt. Es können multiple nicht kariesbedingte Verschleißerscheinungen wie zum Beispiel Abrasionen (Verschleiß durch den Einfluss von Gegenständen auf die Zahnhartsubstanz, die von außen in die Mundhöhle eingebracht werden) oder Attritionen (Verschleiß durch einen direkten Zahn-zu-Zahnkontakt) entstehen (Lussi et al. 2015; Schierz et al. 2014). Der Begriff „Erosionen“ beschreibt den durch Säuren hervorgerufenen chronisch-pathologischen, lokalisierten, unwiederbringlichen Hartsubstanzverlust ohne bakteriellen Einfluss an der Zahnoberfläche (Jaeggi u. Lussi 2014; Lussi et al. 2002). Bereits in den 1940er und 1950er Jahren wurde auf den Forschungsbedarf zum Thema „Erosion/Abrasion“ hingewiesen (Bodecker 1951, 1945). Seitdem ist eine stetige Zunahme an Studien zu verzeichnen (Jaeggi u. Lussi 2014). Unter dem Suchbegriff „dental erosion“ lassen sich in PubMed bis 1980 weniger als 25, bis 2000 über 120 und schließlich bis Mitte 2020 mehr als 415 zahnmedizinische Veröffentlichungen finden.

Erosionen entstehen sowohl durch intrinsische als auch durch extrinsische Säureeinwirkungen auf die Zahnhartsubstanz (Jaeggi u. Lussi 2014; Donovan 2009; Lussi et al. 2002; Zero 1996). Es wird von einem multifaktoriellen Geschehen ausgegangen, das durch synergistisch auftretende Faktoren moduliert wird. Daraus resultiert ein breites Spektrum an Läsionsmorphologien, was eine eindeutige Diagnose erschweren kann (Carvalho et al. 2016; Lussi u. Jaeggi 2008; Ganss 2006; Amaechi et al. 2003; Eisenburger et al. 2003).

Als intrinsische Ursache trägt Magensäure zu Erosionen bei. Sie hat einen pH-Wert von 1 bis 1,5 (Moazzez u. Bartlett 2014; Bartlett u. Coward 2001) und dissoziiert vollständig in Wasser. Magensäure hat ein erhebliches erosives Potenzial (Shellis et al. 2014; Featherstone u. Lussi 2006), wenn sie durch Essstörungen oder Refluxerkrankungen in die Mundhöhle gelangt. Bei Essstörungen kann das Ausmaß der

## Einleitung

Defekte mit der Dauer der Erkrankung korrelieren (Li et al. 2017; Oliveira et al. 2016; Otsu et al. 2014; Hermont et al. 2013). Durch intrinsische Säureeinwirkungen können Erosionsläsionen palatinal an den Oberkiefer-Frontzähnen entstehen (Vinesh et al. 2016), sich nach jahrelanger Krankheit aber auch an allen Zähnen und Zahnoberflächen manifestieren (Moazzez u. Bartlett 2014).

Extrinsische Ursachen sind unter anderem von außen in die Mundhöhle zugeführte säurehaltige Nahrungsmittel. Potenziell erosive Speisen und Getränken sind zum Beispiel Fruchtsäfte, Limonaden, Sportlergetränke, Cola Getränke, Obst-/Essigkonserven, Zitrusfrüchte, Weine sowie Salatdressings (Lussi u. Carvalho 2015; Lussi u. Carvalho 2014; Wang et al. 2014b; Schlueter et al. 2012). Gerade Sportler- und Erfrischungsgetränke besitzen ein hohes erosives Potenzial. Nach einer Einwirkzeit von 20 min können bereits erste Anzeichen einer erosiven Läsion festgestellt werden. Die Oberflächenhärte des Schmelzes verringert sich um 10% bis 30% (Ostrowska et al. 2016; Lussi u. Carvalho 2015; Pasdar et al. 2015). Vitaminpräparate in Form von Brausetabletten oder als Nahrungsergänzungsmittel können ebenso Erosionen verursachen (Wegehaupt et al. 2016; Eriksson u. Angmar-Mansson 1986) wie auch saure Industriedämpfe (Bansal et al. 2018; Raj et al. 2016; Suyama et al. 2010).

Erosionsläsionen sind eine ernstzunehmende Erkrankung des Zahnes mit einer zunehmenden Anzahl betroffener Personen in der Bevölkerung (Shahbaz et al. 2016; Tschammler et al. 2016). Sowohl die Milchzähne als auch die bleibenden Zähne sind betroffen (Mulic et al. 2016; Shahbaz et al. 2016; Salas et al. 2015; Nunn et al. 2003). Vor allem auf der okklusalen Fläche des 1. Molaren sowie den palatinalen Flächen der oberen Frontzähne manifestieren sich Defekte als Erstes (Mulic et al. 2016).

In Deutschland leiden 3,4% der 12-jährigen an leichten Erosionen. Bei den 35- bis 44-jährigen Personen leiden 24,4% unter leichten und 5,1% unter schweren Erosionen. Bei den 65- bis 74-jährigen Personen sind 29,1% von leichten und 10,3% von schweren Erosionsläsionen betroffen (Jordan et al. 2014). Insgesamt hat sich innerhalb eines Jahrzehnts die Anzahl der Personen mit Erosionen verdoppelt.

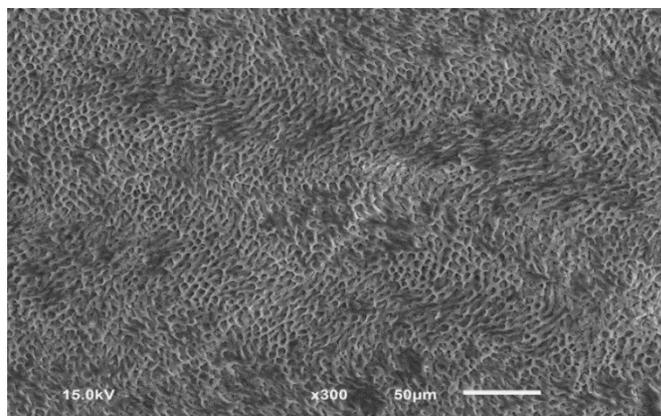
Zusammenfassend lässt sich sagen, dass Erosionen als Zahnerkrankung in allen Altersschichten der Bevölkerung zu finden sind.

Eine Erosionsläsion (Abb. 1; 2) schreitet langsam von außen nach innen voran und ist, im Gegensatz zu einem kariösen Defekt, nicht von einer pseudointakten Deckschicht bedeckt. Es handelt sich vielmehr um eine vollständige Demineralisation eines

## Einleitung

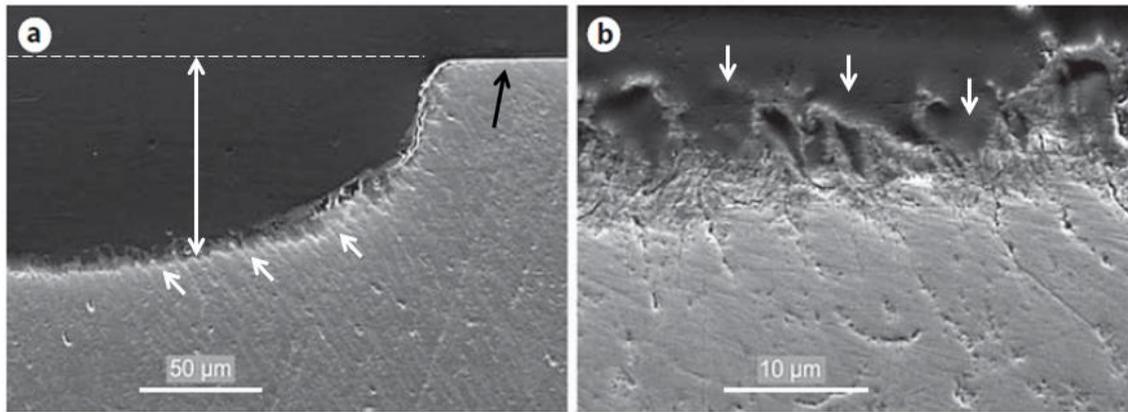
großflächigen Arealen auf der Zahnoberfläche (Ganss et al. 2014a; Voronets et al. 2008), das im Querschnitt ein schmales Band teilweise demineralisierten Schmelzes aufweist (Abb. 2). Häufig sind bereits in frühen Stadien einer Läsion Dentinexpositionen zu finden (Ganss et al. 2006). Durch das Fehlen der Deckschicht ist eine Remineralisation von erosiv demineralisierten Strukturen nicht möglich (Voronets et al. 2008; Eisenburger et al. 2001; Eisenburger et al. 2000). Dadurch kann ein Zahn bei einer schnell voranschreitenden Erosionsläsion durch freigelegte Dentinkanäle mit Hypersensibilitäten reagieren (West et al. 2013; Lussi et al. 2011; Wiegand u. Attin 2007; Ganss 2006).

Wenn die Schmelzoberfläche in Kontakt mit Säuren kommt, entsteht ein Ätzmuster, welches histologisch dem aus der Füllungstherapie bekannten Muster ähnelt (Eisenburger et al. 2004; Meurman u. Cate 1996; Abb. 1). Die  $H^+$ -Ionen der einwirkenden Säure diffundieren über die Hydratationsschalen zu den Kristallen der Hydroxylapatite und können dort große Mengen von Karbonat- sowie Phosphationen herauslösen (Featherstone u. Lussi 2006). Neben den Kristallkernen wird auch die Kristalloberfläche durch die  $H^+$ -Ionen angelöst (Eisenburger et al. 2004).



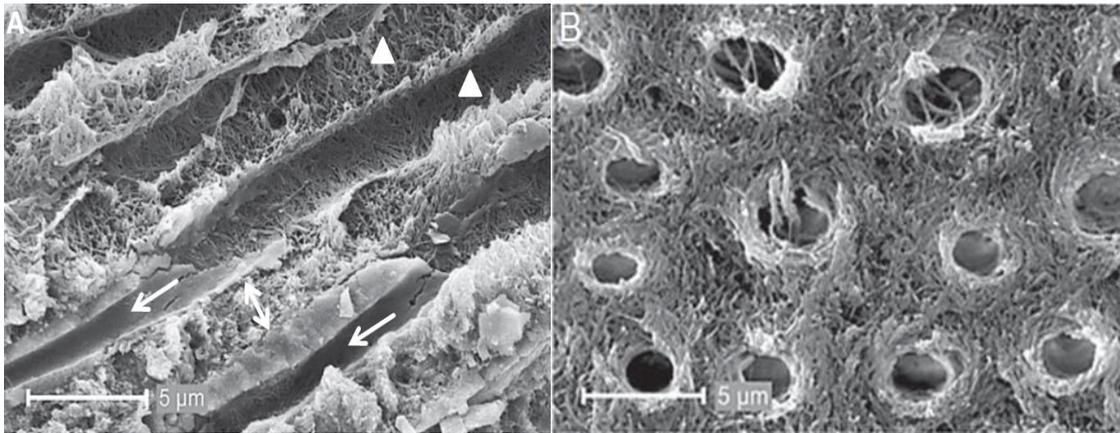
**Abbildung 1** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme (300-fache Vergrößerung) eines durch die Einwirkung von Säure hervorgerufenen Ätzmusters im Schmelz. Die ursprünglich glatte Oberfläche des Schmelzes wird durch Demineralisation aufgelöst und stark vergrößert. (Mit freundlicher Genehmigung von Prof. Dr. Nadine Schlüter, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg)

Bei Erosionen zerstören die immer wieder einwirkenden Säuren die ehemals glatte Oberflächenmorphologie des Zahnes (Abb. 2). Durch Mineralverluste wird die Härte des Schmelzes verringert. Daraus resultiert, dass erosiv demineralisierter Schmelz anfälliger für Substanzverluste (Abb. 2) durch Abrasionen ist (Mahoney et al. 2003).



**Abbildung 2** Das rasterelektronenmikroskopische Bild (a) zeigt eine Querschnittsaufnahme von erosiv demineralisiertem Schmelz. Der säureinduzierte Hartsubstanzverlust (weißer Doppelpfeil) sowie die ursprünglich glatte Oberfläche (schwarzer Pfeil) des Schmelzes sind zu erkennen. Das demineralisierte Areal (weiße Pfeile) erscheint inhomogen. Bei stärkerer Vergrößerung des gleichen Ausschnitts (b) ist die durch Mineralverluste verursachte, inhomogene Oberfläche (weiße Pfeile) noch besser zu erkennen. In tieferen Schichten nimmt die Demineralisation ab bis sich gesunder Schmelz anschließt. (Aus: Lussi A, Schlueter N, Rakhmatullina E, Ganss C, Dental Erosion – An Overview with Emphasis on Chemical and Histopathological Aspects. Caries Res 2011;45 (suppl 1):2-12 (DOI 10.1159/000325915), S.Karger AG, mit Genehmigung des Verlags)

Erosiv demineralisiertes Dentin ist aus histologischer Sicht komplexer aufgebaut. Die  $H^+$ -Ionen der angreifenden Säure demineralisieren zuerst das peritubuläre Dentin, bevor bei weiterem Einwirken der Säure die anorganischen Anteile des intertubulären Dentins herausgelöst werden (Lussi et al. 2011; Kinney et al. 1995; Abb. 3). Auf der Oberfläche bleiben organische Bestandteile zurück, die zu ca. 90% aus Kollagen bestehen und bei Austrocknung kollabieren (Linde 1989; Abb. 3). Diese wirken wie eine physikalische Barriere gegen erneut einwirkende chemische und mechanische Noxen (Ganss et al. 2009a; Ganss et al. 2004). Unterhalb der komplett demineralisierten Schicht liegt eine nur teilweise demineralisierte Zone, welche nicht immer vorhanden ist (Lussi et al. 2011), bevor sich gesundes Dentin anschließt (Kinney et al. 1995). Mechanische Belastungen wie zum Beispiel das Zähneputzen können das zurückbleibende Kollagenflecht allenfalls komprimieren, aber nicht abtragen (Ganss et al. 2009a). Daher verursachen mechanische Bürstbelastungen zumindest bei experimentellen Erosionen deutlich geringere Substanzverluste im Dentin als im Schmelz.



**Abbildung 3** Auf Abbildung A wird die rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines Längsschnittes von erosiv demineralisiertem Dentin gezeigt. Die Dentintubuli (weiße Pfeile) mit peritubulärem Dentin sowie die intertubulären Areale (weißer Doppelpfeil) sind zu erkennen. Außerdem sind die durch vollständige Demineralisation freigelegten organischen Bestandteile (weiße Dreiecke) zu sehen. Die Oberfläche (B) demineralisierten Dentins zeigt die freigelegten organischen Bestandteile sowie die erweiterten Eingänge der Dentintubuli. (Aus: Lussi A, Schlueter N, Rakhmatullina E, Ganss C, Dental Erosion – An Overview with Emphasis on Chemical and Histopathological Aspects. Caries Res 2011;45 (suppl 1):2-12 (DOI 10.1159/000325915), S. Karger AG, mit Genehmigung des Verlags)

Zur Prävention von Erosionen können zwei Ansätze unterschieden werden: Die kausale Therapie hat zum Ziel, Säureeinflüsse auf die Zahnhartsubstanz zu vermeiden. Bei der symptomatischen Therapie wird versucht, eine erhöhte Widerstandsfähigkeit der Zahnhartsubstanz gegenüber Säureangriffen zu erreichen, um die Substanzverluste bei weiterem Einwirken der Noxen möglichst gering zu halten (Donovan 2009).

Für die kausale Therapie ist im ersten Schritt eine sorgfältige Anamnese der zu behandelnden Person zu erheben. Es sollte festgestellt werden, wann und wie oft es zu Säureexpositionen kommt. Als Hilfsmittel kann zum Beispiel eine mehrtägige Dokumentation aller zu sich genommener Lebensmittel angefertigt werden (Hellwig u. Lussi 2014; Lussi u. Hellwig 2014). Die täglichen Mundhygienegewohnheiten sollten ebenso wie die verwendeten Mundhygieneprodukte erfasst werden, um eine Anamnese zu komplettieren.

Im nächsten Schritt wird die Person dazu angehalten, säurehaltige Nahrungsmittel seltener und in geringeren Mengen zu konsumieren. Hilfsmittel wie zum Beispiel das Benutzen eines Trinkhalms, um die Kontaktzeit eines potenziell erosiven Getränkes mit den Zähnen zu senken (Bassiouny 2014), sollten ebenfalls erläutert werden. Zusätzlich sollten erosive Nahrungsmittel in Kombination mit Milchprodukten, die durch ihren hohen Kalzium- und Phosphatgehalt eine Verminderung des erosiven Potenzials bewirken, zu sich genommen werden (Lussi u. Hellwig 2014; Zero u. Lussi 2005). Orangensaft ist kalzium-supplementiert erhältlich und hat nachweislich kein erosives

## Einleitung

Potenzial (Lussi u. Carvalho 2014; Scaramucci et al. 2012; Scaramucci et al. 2011; Hooper et al. 2007). Sollte eine Person unter endogenen Säureexpositionen leiden, ist eine interdisziplinäre Behandlung notwendig und eine entsprechende Überweisung an eine/-n Fachärztin/Facharzt (m/w/d) zu stellen (Pace et al. 2008; Zero u. Lussi 2005; Nunn et al. 2003). Sofern der Grund für Erosionen sich nicht in der Ernährungsgewohnheit der Person befindet und ein schnelles Therapieren von Refluxerkrankungen unmöglich ist, ist es nötig, symptomatische Maßnahmen zu ergreifen.

Eine zentrale Strategie in der symptomatischen Therapie von Erosionen ist die Verwendung von fluoridhaltigen Mundhygieneprodukten. Die Art der Fluoridverbindung spielt dabei eine entscheidende Rolle (Huysmans et al. 2014).

Organische Fluoridverbindungen wie Aminfluorid (AmF), Natriumfluorid (NaF) oder Monofluorphosphat (MFP) sorgen, je nach Anwendung, für einen kalziumfluoridhaltigen ( $\text{CaF}_2$ ) Niederschlag auf der Zahnoberfläche. Da bei Erosionen allerdings starke Säuren auf die Zähne einwirken, haben sich die genannten Fluoridverbindungen als wenig protektiv gegenüber angreifenden erosionsrelevanten Säuren erwiesen (Ganss et al. 2014a).

Zinn ist ein polyvalentes Metallkation, das in Verbindung mit Fluoriden eine Erhöhung der Säure- und Abrasionsresistenz von erodierten Zahnhartsubstanzen bewirkt (O'Toole et al. 2015; Ganss et al. 2014a; Huysmans et al. 2011; Schlueter et al. 2009a; Schlueter et al. 2009b, 2009c; Ganss et al. 2008). Wie bei den anderen Fluoridverbindungen entsteht auch hier ein Niederschlag auf der Zahnoberfläche, der Mineralkomplexe aus Fluorid, Kalzium, Phosphat und zusätzlich Zinn enthält. Diese Präzipitate weisen eine besonders hohe Säureresistenz auf (Schlueter et al. 2009a). Unter erosiven Bedingungen erfolgt die Inkorporation von Zinnionen in die oberen Schichten der Zahnhartsubstanz, wodurch die Säurelöslichkeit der kristallinen Struktur verringert wird (Schlueter et al. 2009a; Schlueter et al. 2009b). Daraus resultiert, dass Zinn vor allem im Zahnschmelz sehr wirksam ist (Huysmans et al. 2014; Schlueter et al. 2011b). In *in-vitro*-Studien konnte eine Verringerung des Hartsubstanzverlustes im Schmelz von ca. 65 - 80% (Eversole et al. 2015; Schlueter et al. 2010) im Vergleich zur Negativkontrolle festgestellt werden. Im Dentin hingegen ist Zinn weniger wirksam. Eine *in-situ*-Studie stellte unter erosiven Bedingungen eine Reduktion des Hartsubstanzverlustes von lediglich ca. 50% fest (Ganss et al. 2011).

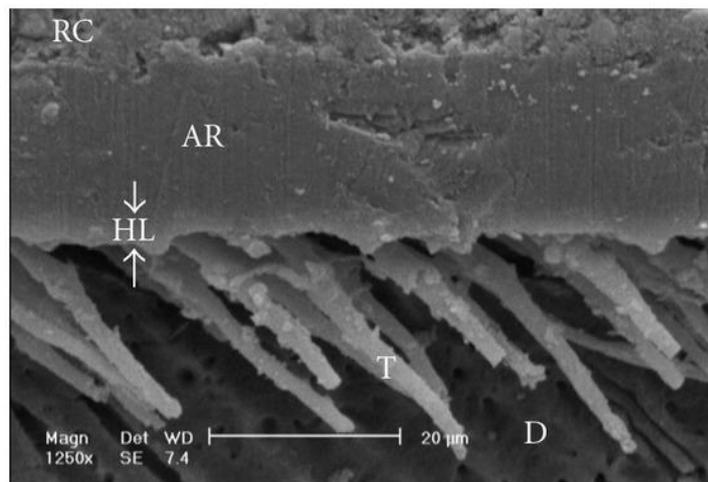
## Einleitung

Bevor Zinnverbindungen zur Prävention von Erosionen in den Fokus wissenschaftlicher Forschungen rückten, wurden bereits in den 90er Jahren erste Versuche unternommen, Erosionsläsionen mit Dentinadhäsiven abzudecken, um sowohl den Schmelz als auch das Dentin vor Demineralisationen und fortschreitenden Hartschubstanzverlusten zu schützen (Bartlett 1997; Lambrechts et al. 1996).

Dentinadhäsive stellen die Verbindung zwischen einem hydrophoben, hoch viskösen bzw. stopfbaren Füllungskunststoff und der Zahnhartschubstanz her (Abb. 4). Je nach verwendetem Adhäsivsystem müssen mehrere aufeinander folgende Schritte unternommen werden, um einen festen Verbund zum Zahn herstellen zu können. In der Regel wird die Zahnhartschubstanz mit Hilfe von starken Säuren, zum Beispiel  $H_3PO_4$  (zwischen 30 - 40%, pH ca. 0,3) selektiv (nur der Schmelz) oder komplett (Schmelz und Dentin) angeätzt und mit Wasser abgespült (Konditionierung). Dadurch werden präparationsbedingte Rückstände organischer und anorganischer Bestandteile (Smear Layer) entfernt (van Meerbeek et al. 2011). Zusätzlich entsteht im Schmelz ein retentives Ätzmuster (Abb. 1), wodurch die Oberfläche stark vergrößert und die Haftwerte vieler Dentinadhäsive am Schmelz verbessert werden (Frankenberger et al. 2008; van Landuyt et al. 2006). Im Dentin werden sowohl organische Bestandteile als auch Dentintubuli (Abb. 3) freigelegt. Ein darauffolgend appliziertes Adhäsivsystem soll diese freigelegten Strukturen infiltrieren, um eine Hybridschicht zu erzeugen (Abb. 4), die das hydrophile Dentin mit dem hydrophoben Füllungsmaterial verbindet. Um dieses suffizient zu erzielen wird im Anschluss an die Konditionierung zunächst ein niedrig visköser, hydrophiler Primer aufgetragen, um speziell das feuchte Dentin zu benetzen. Dabei muss darauf geachtet werden, dass das demineralisierte Dentin in dieser Zeit nicht austrocknet, um ein Kollabieren der organischen Strukturen zu vermeiden (van Meerbeek et al. 2011). Auch wenn verschiedene Primer in der Lage sind ein gewisses Maß an Kollabieren zu kompensieren, so kann durch ein Zusammensinken dieser Strukturen die Haftkraft eines Adhäsivsystems reduziert werden. Diese mit Primer infiltrierten Strukturen dienen dem im nächsten Schritt aufgetragenen Bonding als Haftvermittler (van Meerbeek et al. 2011; van Landuyt et al. 2007). Bei der Verwendung von starken Säuren für die Konditionierung muss sehr genau auf die Einhaltung der Einwirkzeiten (15 - 30 s) geachtet werden, da zu langes Konditionieren der Zahnhartschubstanz, speziell des Dentins, zu einer Überätzung führt. Das hat zur Folge, dass das Dentin sehr tiefgehend demineralisiert wird (Lussi et al.

## Einleitung

2011). Es besteht dann die Gefahr, dass die übermäßig dicke demineralisierte Schicht nicht vollständig infiltriert wird (Zimmerli et al. 2012; van Landuyt et al. 2006).



**Abbildung 4** Rasterelektronische Querschnittsaufnahme von Dentin, auf das ein Dentinadhäsiv aufgetragen wurde. Im Dentin (D) sind einzelne Tags (T) zu erkennen. Zwischen den weißen Pfeilen befindet sich die Hybridschicht (HL), die aus demineralisiertem Dentin sowie funktionellen Monomeren besteht. AR bezeichnet eine Schicht aus reinem Bonding, die die Verbindung zu einem Füllungskunststoff (RC) herstellt. (Aus: Mortazavi V, Fathi M, Ataei E, Khodaeian N, Askari N, Shear Bond Strengths and Morphological Evaluation of Filled and Unfilled Adhesive Interfaces to Enamel and Dentine. *Int J Dent.* 2012, Nov 6. (DOI 810.1155/2012/858459), image 7a, Hindawi, free article)

Der grundsätzliche Haftmechanismus des Bondings besteht darin, die durch herausgelöste Mineralien entstandenen Leerstellen in der Zahnhartsubstanz durch kunstharzmodifizierte Monomere zu ersetzen. Mit Hilfe von Lichtpolymerisation wird eine Kettenreaktion initiiert, wodurch Quervernetzungen zwischen den einzelnen Monomeren entstehen und ein fester Verbund zwischen Bonding und Zahnhartsubstanz zustande kommt (van Meerbeek et al. 2011; van Meerbeek et al. 2003). Der Verbund zum Zahn beruht im Schmelz hauptsächlich auf mechanischer Retention (Verkeilung der Monomere im Ätzmuster). Im Dentin beruht er, neben der mechanischen Retention, auf der vom Primer ermöglichten chemischen Bindung an organische Bestandteile. Die mechanische Verkeilung wird als Hybridisierung bezeichnet, die Schicht der Monomere des Bondings, zwischen den demineralisierten Strukturen der Zahnhartsubstanz, als Hybridschicht (van Meerbeek et al. 2011; Yoshihara et al. 2010; Abb. 4). Eine Besonderheit bei der mechanischen Verkeilung der Monomere im Dentin ist, dass je nach verwendetem Adhäsivsystem sogenannte „Tags“ entstehen können (Mortazavi et al. 2012). Als „Tag“ wird in die Dentinkanäle geflossenes Bonding bezeichnet (Abb. 4). Je nach verwendetem Adhäsivsystem können einzelne der beschriebenen Schritte zusammengefasst werden.

## Einleitung

Einem Behandler stehen verschiedene der vorher beschriebenen Adhäsivsysteme zur Verfügung. Es werden nicht selbstätzende von selbstätzenden Systemen und nach der Anzahl ihrer Anwendungsschritte „Ein-Schritt-Adhäsive“ bis hin zu „Drei-Schritt-Adhäsive“ unterschieden (Sofan et al. 2017; Ozer u. Blatz 2013). Selbstätzende Adhäsive werden zusätzlich nach ihrem pH-Wert in vier verschiedene Gruppen unterteilt (Sofan et al. 2017; Ozer u. Blatz 2013; van Meerbeek et al. 2011; Tab. 1).

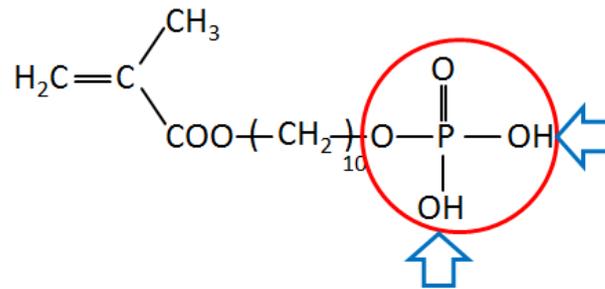
<u>Adhäsiv-Gruppe</u>	<u>pH-Wert</u>
sehr mild	> 2,5
mild	~ 2,0
relativ stark	1 - 2
stark	< 1,0

**Tabelle 1** Gibt die vier unterschiedlichen Adhäsiv-Gruppen sortiert nach dem pH-Wert eines selbstätzenden Dentinadhäsivs an (Sofan et al. 2017).

Je niedriger der pH-Wert des verwendeten Adhäsivs ist, desto tiefer wird die Zahnhartsubstanz demineralisiert und umso dicker ist die Hybridschicht. Die Demineralisationstiefe variiert zwischen 0,3 µm und 4 µm (van Meerbeek et al. 2011). Häufig werden Adhäsive der milden Gruppe verwendet (van Meerbeek et al. 2011). Ihr pH-Wert ist für eine Anätzung der Zahnhartsubstanz zwar ausreichend, aber eine vorherige selektive Konditionierung des Schmelzes wird empfohlen, um ein ausgeprägtes Ätzmuster zu erwirken (Can Say et al. 2014; Frankenberger et al. 2008; van Landuyt et al. 2006). Die selektive Konditionierung der Zahnhartsubstanz schließt eine Überätzung des Dentins sicher aus, da aufgrund des pH-Wertes ein mildes Adhäsiv dazu allein nicht in der Lage ist (Can Say et al. 2014; van Meerbeek et al. 2011).

Durch unterschiedliche Zusammensetzungen der Adhäsive resultieren unterschiedliche Reaktionsmechanismen mit der Zahnhartsubstanz. Der Haftverbund des in der vorliegenden Studie verwendeten mildem selbstätzenden Clearfil™ SE Bond zu Dentin beruht auf dem „10-Methacryloyloxydecyl-dihydrogenphosphat“ Phosphatmonoester (10-MDP; Abb. 5). Das Monomer ist sehr wasserstabil und kann zusätzlich zur mechanischen Verkeilung mit seiner hydrophilen Phosphatgruppe eine chemische Bindung mit den Kalziumionen der Zahnhartsubstanz eingehen (van Meerbeek et al. 2011; Yoshida et al. 2004).

## Einleitung



**Abbildung 5** Zeigt die chemische Strukturformel von MDP. Die hydrophile Phosphatgruppe (roter Kreis) kann auf zwei unterschiedliche Arten mit der Zahnhartsubstanz interagieren. Es können kovalente Bindungen mit Phosphationen des Hydroxylapatits ausgebildet werden oder ionische Bindungen mit Kalziumionen des Hydroxylapatits entstehen. Außerdem kann die Phosphatgruppe jeweils ein  $H^+$ -Ion (blaue Pfeile) der OH-Gruppen abgeben.

Bei der durch Lichtpolymerisation initiierten Aushärtung von 10-MDP entsteht eine einzigartige 4 nm dicke und aus jeweils zwei Monomeren bestehende Schicht. Zwischen den einzelnen Monomeren sind herausgelöste Mineralien der Zahnhartsubstanz eingelagert, was bei keinem anderen Monomer eines Adhäsivsystems zu finden ist (van Meerbeek et al. 2011; Yoshihara et al. 2010). Diese einzigartige Anordnung der Monomere wird als „Nano-Layering“ und die entstehende Schicht als „Nano-Layer“ bezeichnet.

Um Erosionsläsionen von Personen zu therapieren, können Defekte mit einem der beschriebenen Dentinadhäsive abgedeckt werden. Weitere Substanzverluste der geschützten Areale sind dann nicht mehr möglich, da die adhäsive Beschichtung für angreifende Säuren eine unlösliche, physikalische Barriere darstellt. Zusätzlich können Hypersensibilitäten durch Verschließen der freiliegenden Dentinkanäle (West et al. 2013) abgemildert und so der Person häufig eine Schmerzlinderung verschafft werden. Allerdings ist die Haltbarkeit unterschiedlicher Adhäsivsysteme bis heute in der Praxis eher für die Akuttherapie von erosiven Defekten geeignet. Trotz der Weiterentwicklung adhäsiver Systeme in den vergangenen Jahrzehnten müssen Beschichtungen nach ungefähr 3 bis 6 Monaten erneuert werden (Sundaram et al. 2007), da sie regelmäßig verloren gehen. Deshalb werden Versuche unternommen, durch Modifikationen des Haftverbundes die Haltbarkeit von Dentinadhäsiven unter erosiven Bedingungen zu verbessern.

Möglicherweise spielt Zinn hierbei eine Rolle, da es bei Personen mit Erosionen, die aufgrund der symptomatischen Therapie regelmäßig zinnhaltige Erosionsschutzprodukte verwenden, in den obersten Schichten der Zahnhartsubstanz angereichert ist. Vorangegangene Studien der Forschungsgruppe von Schlüter et al. und

## Einleitung

Ganss et al. konnten bereits nachweisen, dass bei Anwendung einer zinnfluoridhaltigen Lösung Zinnionen in die oberflächlichen 10 - 20 µm der Zahnhartsubstanz (Ganss et al. 2010; Schlueter et al. 2009a; Schlueter et al. 2009b) inkorporiert werden. Mit Zinn angereicherte Zahnhartsubstanz wiederum kann Einfluss auf die Haftkraft eines Dentinadhäsivs nehmen (Peutzfeldt et al. 2014; Flury et al. 2013). Der Haftverbund eines nicht selbstätzenden Dentinadhäsivs (Optibond™ FL) verschlechterte sich bei einer mit zinnhaltiger Lösung vorbehandelten, erodierten Zahnhartsubstanz (Peutzfeldt et al. 2014; Schlueter et al. 2013). Bei Clearfil™ SE Bond hingegen konnte nach der Vorbehandlung des Dentins mit einer leicht sauren und niedrig konzentrierten Zinnfluoridlösung (Flury et al. 2013) ein besserer Haftverbund in Relation zur konventionellen Anwendung, festgestellt werden (Ganss et al. 2015). Im Schmelz ließ sich der Haftverbund mit einer stark sauren und hoch konzentrierten Zindichloridlösung (35%) ebenfalls steigern (Schlueter et al. 2013).

### Zielstellung

Dass Zinn Einfluss auf die Haltbarkeit adhäsiver Beschichtungen an erodierten Zahnhartsubstanzen nimmt, konnte bereits nachgewiesen werden (Ganss et al. 2015; Peutzfeldt et al. 2014; Schlueter et al. 2013). Allerdings wurden zum Teil Lösungen untersucht, die aufgrund der hohen Konzentrationen zu Schleimhautirritationen führen können und dadurch zur intraoralen Anwendung ungeeignet sind (Peutzfeldt et al. 2014; Schlueter et al. 2013). Deswegen greift die vorliegende Studie die Ergebnisse einer vorangegangenen Arbeit der Forschungsgruppe von Ganss et al. auf, in der eine Vorbehandlung von Dentinproben mit einer zugelassenen und in der Praxis verwendete Mundspüllösung (Elmex® Erosionsschutz: 125 ppm AmF, 375 ppm NaF, 800 ppm Sn<sup>2+</sup>, pH 4.5) durchgeführt wurde (Ganss et al. 2015). Zusätzlich wurde eine experimentelle Lösung mit identischem Zinn- und Fluoridgehalt (500 ppm F<sup>-</sup>, 800 ppm Sn<sup>2+</sup>, pH 4.5) als Positivkontrollgruppe untersucht. In der Studie von Ganss et al. wurden alle Proben 2760 min erosiven- sowie 2130 min mechanischen-Belastungen alternierend ausgesetzt. Insgesamt waren die mit den zinnhaltigen Lösungen vorbehandelten und anschließend mit Clearfil™ SE Bond beschichteten Dentinproben gegenüber erosiven und mechanischen Alterationen am stabilsten (Ganss et al. 2015).

Aus diesem Grund untersucht die vorliegende Studie den Einfluss der Anwendung der gleichen kommerziellen, sowie der identisch zusammengesetzten experimentellen Zinnfluoridlösung im Schmelz und Dentin auf den Verschleiß von Clearfil™ SE Bond.

## Einleitung

Die experimentelle Zinnfluoridlösung sollte die reinen Stoffeffekte darstellen. Zusätzlich wurde eine Gruppe mit 35%igem Phosphorsäuregel angeätzt, um die standardisierte Vorbehandlung von Zahnhartsubstanzen im klinischen Alltag untersuchen zu können. Im Gegensatz zu den Vorgängerstudien wurde zudem ein verändertes *in-vitro*-Alterungs- und Verschleißmodell verwendet, das eine besonders lange intraorale Verweildauer simulieren sollte. Die Nullhypothese nahm an, dass die Vorbehandlung der Zahnhartsubstanzen mit einer Zinnfluoridlösung keinen negativen Einfluss auf den Verschleiß von Clearfil<sup>TM</sup> SE Bond unter erosiven/abrasiven Bedingungen ausübt.

## 2 Material und Methoden

### 2.1 Auswahl der Zähne, Herstellung der Zahnschnitte

Für die Studie wurden 60 extrahierte, kariesfreie sowie zuvor vollständig impaktierte und seit der Extraktion in einer gesättigten Thymollösung (Chem. 1) gelagerte Molaren ausgewählt.

Zu Beginn erfolgte eine restlose Entfernung der Geweberückstände von den Zähnen. Anschließend wurde unter ständiger Wasserkühlung (50 ml/min) die Wurzel knapp unterhalb der Schmelz-Zement-Grenze mit einem Diamantsägeblatt (Mat. 1) abgetrennt. Aus den verbliebenen Kronen wurden longitudinale Schmelz- und Dentinproben präpariert.

Die Schnittstärke der Dentinproben lag bei ca. 1,0 mm, die der Schmelzproben zwischen 1,0 mm und 1,5 mm. So konnten pro Zahn drei bis vier 4,0 mm x 4,0 mm große Schmelz- und Dentinproben gewonnen werden. Die pulpalen Seiten der Dentinproben sowie die der Zahnmitte zugewandten Seiten der Schmelzproben wurden gekennzeichnet (Mat. 2).

Zuerst wurden alle Dentinproben mit Hilfe des Mikroschleifsystems (Mat. 3) und einem Schleifpapier der Körnung 30  $\mu\text{m}$  (Mat. 4) bearbeitet, bis sie eine Stärke von 850  $\mu\text{m}$  aufwiesen. Anschließend wurden jeweils 50  $\mu\text{m}$  mit einem Schleifpapier der Körnung 15  $\mu\text{m}$  (Mat. 5) und der Körnung 3  $\mu\text{m}$  (Mat. 6) abgetragen. Die Überprüfung der Schichtstärke erfolgte mit einer Mikrometerschraube (Mat. 7). Die Bearbeitung der Schmelzschnitte wurde in der gleichen Reihenfolge vorgenommen. Mit einem Schleifpapier der Körnung 30  $\mu\text{m}$  (Mat. 4) wurde eine ca. 3,0 mm x 3,0 mm große Fläche geschaffen und im Anschluss die Schleif- (Mat. 5) bzw. Polierschritte (Mat. 6) für jeweils 60 s unter stetiger Wasserkühlung (50 ml/min) durchgeführt.

Die Schmelzproben wurden mit Hilfe einer Mikrometerschraube (Mat. 7) nach Schichtdicke sortiert und alle Proben auf 3,0 mm x 3,0 mm zugeschnitten. Jeweils 64 Schmelz- und Dentinproben wurden für den Versuch verwendet.

Bei zehnfacher Vergrößerung wurden alle Proben unter einem Auflichtmikroskop (Mat. 8) auf Rissfreiheit, Unebenheiten, Verschmutzungen sowie Beschädigungen

## Material und Methoden

untersucht. Zusätzlich wurden die Dentinproben auf eventuelle Schmelzreste sowie die Schmelzproben auf Dentinexpositionen kontrolliert.

Anschließend wurden jeweils acht Dentin- bzw. Schmelzproben, die keine größeren Abweichungen als  $\pm 100 \mu\text{m}$  in ihrer Dicke aufwiesen, mit einem lichthärtenden Fixationskleber (Mat. 9) auf einem Probenträger fixiert.

Die Probenträger bestanden aus rostfreiem Edelstahl (Abb. 6) und besaßen an beiden Längsseiten eine unveränderliche Referenzleiste. Auf jeder Referenzleiste befanden sich vier Referenzbohrungen, an denen die Proben mittig ausgerichtet wurden. Die Probenträger wurden nummeriert und den jeweiligen Versuchsgruppen zugeordnet.



**Abbildung 6** Foto eines Probenträgers. Die Referenzbohrungen und die dazu mittig ausgerichteten Proben mit ihrer adhäsiven Beschichtung sind zu erkennen.

Von den Dentinproben wurde durch eine 10-sekündige Immersion in 0,5%iger Zitronensäure (Chem. 2) die präparationsbedingte Schmierschicht entfernt. Die fertig vorbereiteten Probenträger verblieben bis zur weiteren Bearbeitung bei 100% Luftfeuchtigkeit im Kühlschrank ( $6^{\circ}\text{C}$ ).

## 2.2 Herstellung der Lösungen

Für die Studie wurde eine experimentelle  $\text{AmF}/\text{SnCl}_2$ -Lösung (500 ppm  $\text{F}^-$ , 800 ppm  $\text{Sn}^{2+}$ ) hergestellt. Dafür wurden 4 ml Olaflur (Chem. 3) in 200 ml destilliertem Wasser gelöst. Anschließend wurden 0,306 g  $\text{SnCl}_2$  (Chem. 4) mit einer Feinwaage (Mat. 10) abgewogen und hinzu gegeben. Die Lösung wurde gleichmäßig durchmischt, der pH-Wert mit Hilfe eines pH-Meters (Mat. 11) bestimmt und durch Hinzufügen von NaOH

## Material und Methoden

(Chem. 5) auf einen pH-Wert von 4,5 eingestellt. Als Positivkontrolle wurde eine kommerziell erhältliche Mundspüllösung (Elmex<sup>®</sup> Erosionsschutz: 125 ppm AmF, 375 ppm NaF, 800 ppm Sn<sup>2+</sup>, pH 4,5, GABA Int.; Mat. 12) verwendet. Der Name der kommerziell erhältlichen Mundspüllösung wurde unterdessen in Elmex<sup>®</sup> Zahnschmelzschutz Professional<sup>™</sup> geändert. Da zum Zeitpunkt des Versuchs das Produkt jedoch noch anders hieß, wird die alte Bezeichnung beibehalten.

Für die Bürstabrasion wurde eine NaF-haltige Zahnpaste (Mat. 13) verwendet. Aus dieser wurde an jedem Versuchstag eine Suspension (nachfolgend Slurry genannt) im Verhältnis von 1:3 (Zahnpaste zu Aqua dest.) nach Gewicht hergestellt.

Die erosive Demineralisation erfolgte mit 0,5%iger Zitronensäure, die täglich aus 5 g Zitronensäure-Monohydrat (Chem. 2) und 1000 ml destilliertem Wasser hergestellt wurde. Der pH-Wert betrug 2,5.

### 2.3 Versuchsgruppen und Vorbehandlungen

Die Studie umfasste insgesamt vier Gruppen. Jede Gruppe bestand aus 16 Schmelz- und 16 Dentinproben.

Gruppe 1 stellte die Kontrollgruppe dar und wurde ohne zusätzliche Vorbehandlung mit Clearfil<sup>™</sup> SE Bond (Mat. 14) nach den Anwendungsvorgaben des Herstellers beschichtet. Zuerst wurde der Primer 20 s lang mit einem Applikator aufgetragen und vorsichtig verpustet (Multifunktionsspritze einer zahnärztlichen Behandlungseinheit). Anschließend wurde jede Probe mit dem in einer Lichtschutzbox gelagerten Bond bestrichen, ebenfalls verpustet und für 10 s polymerisiert (Mat. 15). Durch regelmäßige Konstanzmessungen der Polymerisationslampe wurde eine Belichtungsintensität von 1000 mW/cm<sup>2</sup> gewährleistet.

Die Proben der Gruppe 2 wurden für 15 s mit 35%igem Phosphorsäuregel (Mat. 16) benetzt, 30 s lang mit Wasser abgespült und vorsichtig getrocknet. Anschließend wurde gleichermaßen wie für Gruppe 1 verfahren und die Proben mit Clearfil<sup>™</sup> SE Bond beschichtet.

Die Oberflächen der Proben aus Gruppe 3 wurden im ersten Schritt für 15 s mithilfe eines mit der experimentellen AmF/SnCl<sub>2</sub>-Lösung getränkten Applikators benetzt,

## Material und Methoden

anschließend 30 s lang mit klarem Wasser abgespült und vorsichtig getrocknet. Abschließend wurden die Proben wie für Gruppe 1 und 2 beschrieben mit Clearfil™ SE Bond beschichtet.

Gruppe 4 wurde für 15 s mit Elmex® Erosionsschutz wie für Gruppe 3 beschrieben vorbehandelt, 30 s abgespült und vorsichtig getrocknet. Anschließend wurde wie für die Gruppen 1, 2 sowie 3 verfahren und die Proben mit Clearfil™ SE Bond beschichtet.

Nach jeweils acht Proben wurden die Applikatoren sowie das Clearfil™ SE Bond erneuert.

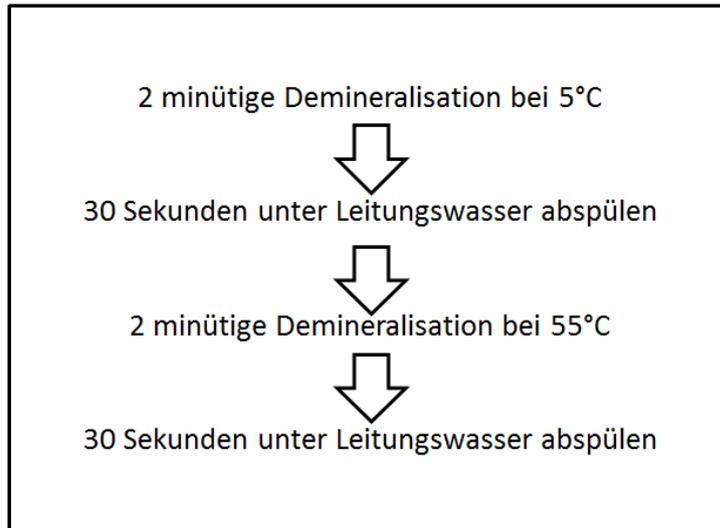
Überschüsse des Adhäsivs wurden von den Referenzleisten entfernt. Alle Proben wurden mit einer in einem Schnelllaufwinkelstück eingespannten diamantierten, spitzen Flamme (Körnung ca. 30 - 50 µm) bei 200.000 U/min und ausreichender Wasserkühlung (50 ml/min) umrandet. Dadurch wurde sichergestellt, dass sich das Dentinadhäsiv nicht mit dem darunterliegenden Fixationskleber (Mat. 9) verbunden hatte. Die Proben wurden anschließend unter einem Auflichtmikroskop (Mat. 8) auf Beschädigungen kontrolliert.

Bei Unterbrechungen in der Herstellung der Proben als auch während des Versuches wurden alle Proben bei 100% Luftfeuchtigkeit im Kühlschrank (6°C) aufbewahrt.

### **2.4 Versuchsdurchführung**

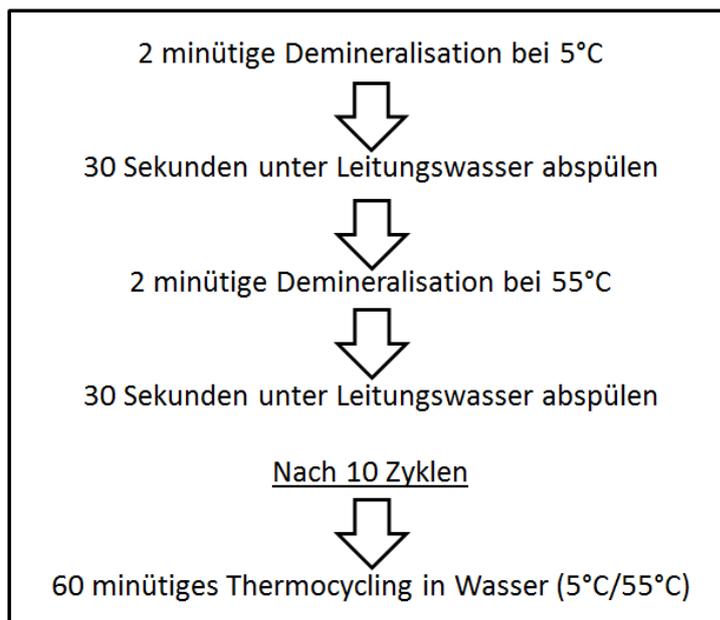
Die Studie wurde in zwei Versuchsteile unterteilt. Im 1. Versuchsteil wurden die Proben einem zyklischen Verfahren von chemo-thermischen und rein thermischen Alterationen ausgesetzt. Im 2. Versuchsteil erfolgte eine mechanische Belastung. Verschleißmessungen erfolgten in regelmäßigen Abständen (Tab. 2).

Ein Zyklus (Abb. 7) bestand aus einer zweiminütigen Demineralisationsphase in 0,5%iger Zitronensäure bei 5°C beziehungsweise 55°C. Nach jeder Inkubation wurden die Proben 30 s lang unter fließendem Leitungswasser abgespült. Dieser Vorgang wurde 420 Mal durchgeführt. Alle Inkubationen erfolgten in einem Schüttelwasserbad (Mat. 17) bei einer Frequenz von 35 horizontalen Bewegungen/min. Alle Proben wurden grundsätzlich parallel zur Oberfläche der Demineralisationslösung ausgerichtet.



**Abbildung 7** Schematische Darstellung der Versuchsdurchführung zweier aufeinanderfolgender Zyklen. Dieses Verfahren wurde während der ersten 420 Zyklen angewandt.

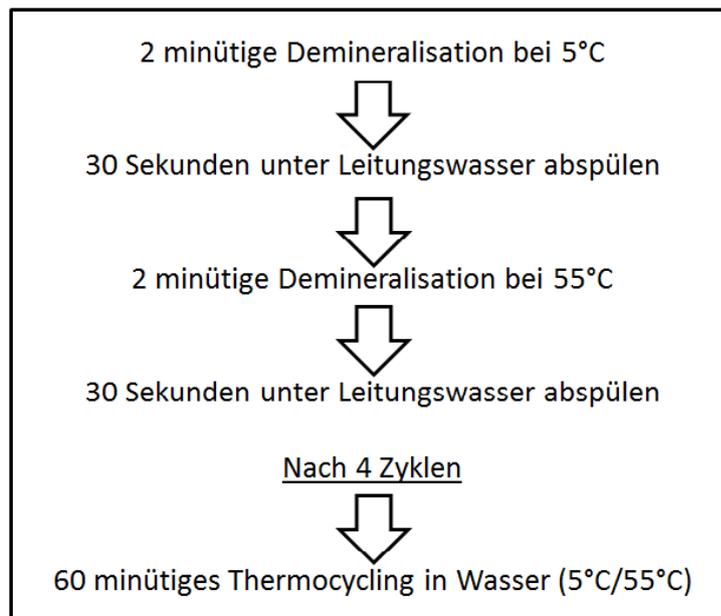
Nach 420 Zyklen erfolgte eine Modifizierung des Versuchsablaufes (Abb. 8). Um eine stärkere thermische Belastung zu simulieren, wurden die Proben aller Gruppen nach jeweils zehn chemischen Zyklen einem 60-minütigen Thermocycling ausgesetzt. Hierfür wurden die Proben abwechselnd eine Minute in 5°C kaltem beziehungsweise 55°C warmen Wasser gelagert. Die zusätzlichen Inkubationen erfolgten ebenfalls in einem Schüttelwasserbad (Mat. 17) bei einer Frequenz von 35 horizontalen Bewegungen/min.



**Abbildung 8** Schematische Darstellung der Versuchsdurchführung ab Zyklus 421 bis Zyklus 540.

## Material und Methoden

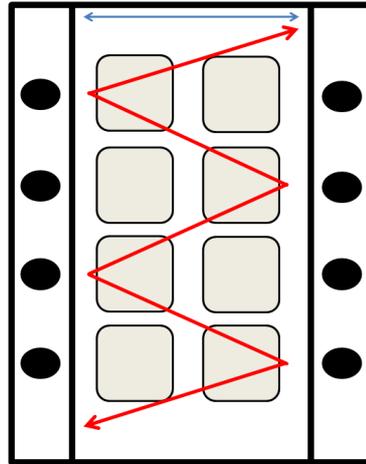
Nach 540 Zyklen wurde der Versuchsablauf abermals modifiziert (Abb. 9). Um die thermischen Belastungen weiter zu verstärken, wurden die Proben aller Gruppen bereits nach vier chemo-thermischen Zyklen einem 60-minütigen Thermocycling ausgesetzt. Die zusätzlichen Inkubationen erfolgten ebenfalls in einem Schüttelwasserbad (Mat. 17) bei einer Frequenz von 35 horizontalen Bewegungen/min.



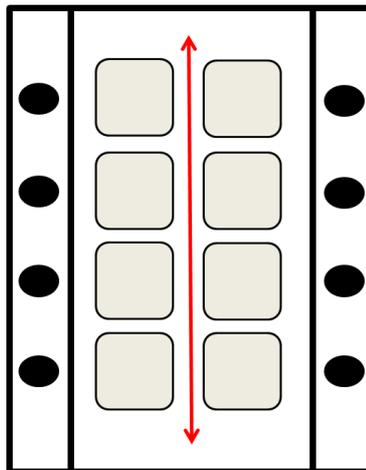
**Abbildung 9** Schematische Darstellung der Versuchsdurchführung ab Zyklus 541 bis Zyklus 700.

Nach 700 Zyklen und insgesamt 1400 min chemo-thermischer Demineralisation in 0,5%iger Zitronensäure und 3120 min thermischer Alterationen in Wasser schloss sich der 2. Versuchsteil an, für den alle Proben mechanischen Belastungen durch einen Bürstsimulator (Mat. 18) ausgesetzt wurden.

Die Proben verweilten für jeweils 30 min mit einem Auflagegewicht von 200 g pro Bürstkopf im Bürstsimulator (Mat. 18). Die Bürstköpfe führten 460x30 min ein diagonales Bürstmuster mit 6 mm horizontaler Auslenkung aus (Abb. 10). Nach 460x30 min wurde das Bürstmuster bis zum Versuchsende auf eine lineare Bewegung mit 10 mm horizontaler Auslenkung umgestellt (Abb. 11). Während der mechanischen Alteration waren die Probenträger allseits von Slurry bedeckt. Nach Beendigung der 30-minütigen Bürstzeit wurden die Proben 30 s mit fließendem Leitungswasser abgespült, getrocknet und unter einem Auflichtmikroskop (Mat. 8) im Hinblick auf Verlust von Adhäsivbeschichtungen begutachtet.



**Abbildung 10** Schematische Darstellung des Bürstmusters während 460x30 min. Der rote Pfeil gibt die Bewegungsrichtung der Bürstköpfe an. Der blaue Pfeil beschreibt die horizontale Auslenkung von insgesamt 6 mm. Die Proben sind in hellbraun dargestellt.



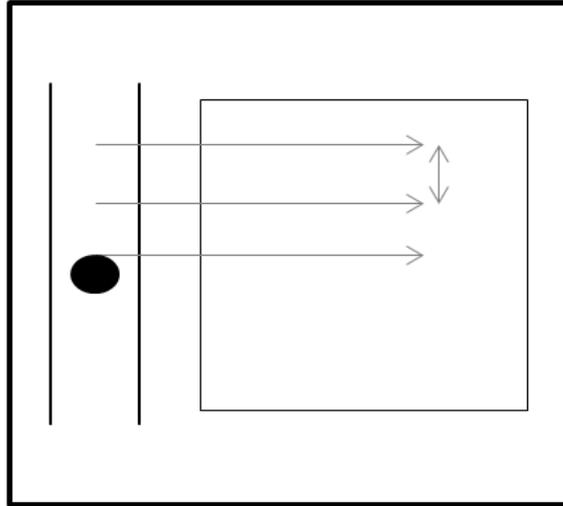
**Abbildung 11** Schematische Darstellung des linearen Bürstmusters mit 10 mm horizontaler Auslenkung. Die Proben sind in hellbraun dargestellt.

Insgesamt dauerte der Versuch 29 Monate. Innerhalb von 24 Monaten wurden die Proben 1400 min chemo-thermischen und 3120 min thermischen Alterationen ausgesetzt. Anschließend wurden die Proben in einem Zeitraum von 5 Monaten mechanisch belastet. Somit wurde zusätzlich eine zeitliche Alterung simuliert. Verschleißmessungen erfolgten wie in Tabelle 2 angegeben.

## 2.5 Messmethode - Optische Profilometrie

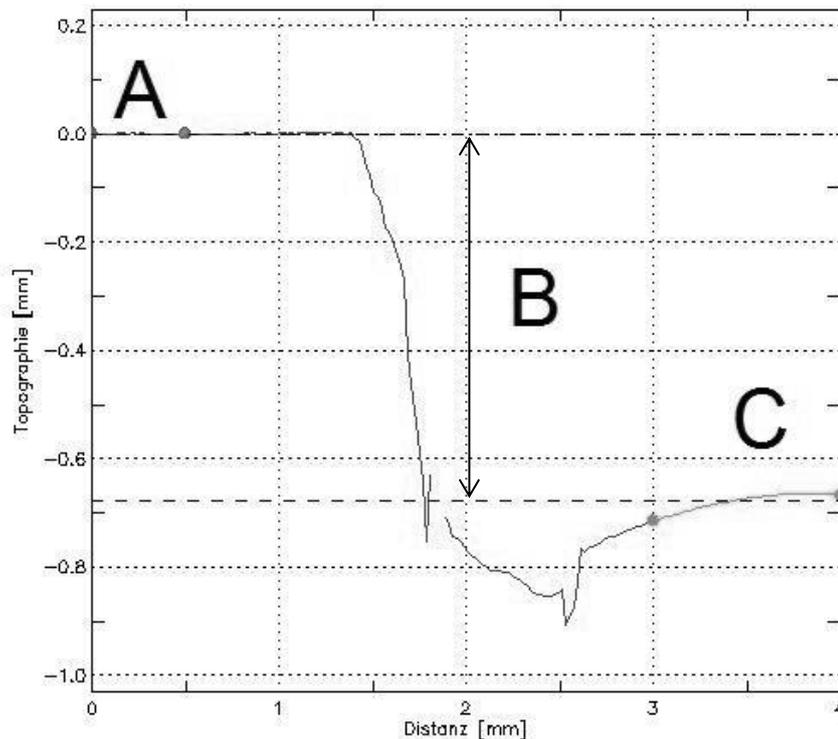
Die Profilometrie ist ein Messsystem, mit dem sowohl zwei- als auch dreidimensional Oberflächenmessungen vorgenommen werden können. Profilometer arbeiten entweder taktil mit einem die Probenoberfläche abtastenden Diamanten bzw. einer Stahlspitze, oder mit optischen Verfahren. Für den Versuch wurde der MicroProf<sup>®</sup> (Mat. 19) verwendet. Das System arbeitet lichtoptisch nach dem Prinzip der chromatischen Abstandsmessung. Dafür wird weißes Licht aus einer im Sensor (Mat. 20) integrierten Hochleistungshalogenlampe mit Hilfe von Linsen in seine Spektralfarben aufgefächert und auf die Oberfläche der Probe fokussiert. Durch die Dispersion des Lichts werden die blauen Lichtanteile näher an der Linse und die roten Lichtanteile weiter entfernt fokussiert. Die Probe reflektiert ein Spektrum an Wellenlängen, das von einem im Sensor integrierten Spektrometer erfasst wird. Durch einen spezifischen Peak (meistreflektierte Wellenlänge) wird der Abstand vom Sensor zur Probe ermittelt. Der vertikale Messbereich des Sensors (Mat. 20) beträgt 3 mm, das vertikale Auflösungsvermögen liegt bei 30 nm und das laterale Auflösungsvermögen bei 6 µm.

Die Messung einer Probe umfasste insgesamt drei Profilschriebe. Dabei wurde jeweils eine 4 mm lange Strecke mit 200 Messpunkten erfasst. Die Schriebe lagen jeweils 200 µm voneinander entfernt (Abb. 12). Der Wert einer einzelnen Probe wurde aus dem Mittelwert aller drei Profilschriebe errechnet. Für eine Messung wurde der Probenträger an einer auf dem Messtisch fest montierten Anschlagsschiene angelegt und mit Knetmasse fixiert. Um die jeweilige Messspur einer Probe wiederzufinden, wurde ein in der Steuerungssoftware (Mat. 21) integriertes Fadenkreuz an die Referenzbohrung (Abb. 6) angelegt. Der Messtisch konnte im Mikrometerbereich verstellt und das Fadenkreuz genau eingestellt werden.



**Abbildung 12** Schematische Darstellung des Messverfahrens. Die Pfeile zeigen die 4 mm langen Messstrecken, die nach der Referenzbohrung ausgerichtet sind. Die Messstrecken erstrecken sich maximal bis in das letzte Drittel der mit Adhäsiv beschichteten Proben. Der Doppelpfeil beschreibt den Abstand von 200 µm zwischen den jeweiligen Profilschrieben.

Die Auswertung der Daten wurde mit der vom Hersteller mitgelieferten Software „FRT Mark III“ (Mat. 22) vorgenommen. Zuerst wurde eine Ausgleichsgerade durch die ersten 0,5 mm der Messspur (A) konstruiert und diese horizontal parallel zur X-Achse des Koordinatensystems ausgerichtet. Anschließend wurde eine zur ersten Ausgleichsgerade parallel liegende zweite Gerade durch den letzten 1 Millimeter der Messspur (C) konstruiert. Abschließend konnte die vertikale Stufenhöhe (B) zwischen der Referenzbohrung und der Probenoberfläche von der Software berechnet werden (Abb. 13).



**Abbildung 13** Beispiel eines mit der Software FRT Mark III ausgewerteten Profilschriebs. Anhand der mit zwei Punkten begrenzten Linie unterhalb des Buchstabens „A“ sowie der Linie unterhalb des Buchstabens „C“ wurden die oben beschriebenen parallelen (gestrichelten) Ausgleichsgeraden konstruiert. Die vertikale Stufenhöhe (Doppelpfeil) „B“ wurde mit der Software bestimmt.

## 2.6 Messzeitpunkte

Nachdem alle Proben auf die Metallträger aufgeklebt worden waren, wurde die erste Messung (Baseline) durchgeführt. Nach der adhäsiven Beschichtung wurde erneut gemessen. Die initiale Adhäsivdicke wurde aus der Differenz zwischen der Baseline-Messung und der Messung nach dem Adhäsivauftrag berechnet. Für Verschleißmessungen wurde die Differenz zwischen den folgenden Messzeitpunkten und der initialen Adhäsivdicke berechnet. Die Messzeitpunkte können Tabelle 2 entnommen werden.

Messzeitpunkte Versuchsteil 1	Demineralisationszeit (chemo-thermisch) & Thermocycling in Wasser
Baseline	/
Adhäsivaufrag	/
20 Zyklen	40 min Demineralisation
180 Zyklen	360 min Demineralisation
540 Zyklen	1080 min Demineralisation 720 min Thermocycling
620 Zyklen	1240 min Demineralisation 1920 min Thermocycling
700 Zyklen	1400 min Demineralisation 3120 min Thermocycling
Messzeitpunkte Versuchsteil 2	Gesamte Bürstzeit
4 x 30 min	120 min $\triangleq$ 2 h
12 x 30 min	360 min $\triangleq$ 6 h
24 x 30 min	720 min $\triangleq$ 12 h
42 x 30 min	1260 min $\triangleq$ 21h
66 x 30 min	1980 min $\triangleq$ 33 h
258 x 30 min	7740 min $\triangleq$ 129 h
316 x 30 min	9480 min $\triangleq$ 158 h
364 x 30 min	10920 min $\triangleq$ 182 h
460 x 30 min	13800 min $\triangleq$ 230 h
556 x 30 min	16680 min $\triangleq$ 278 h

**Tabelle 2** Messzeitpunkte während des gesamten Versuchs.

## 2.7 Bestimmung der Reproduzierbarkeit der Messmethode

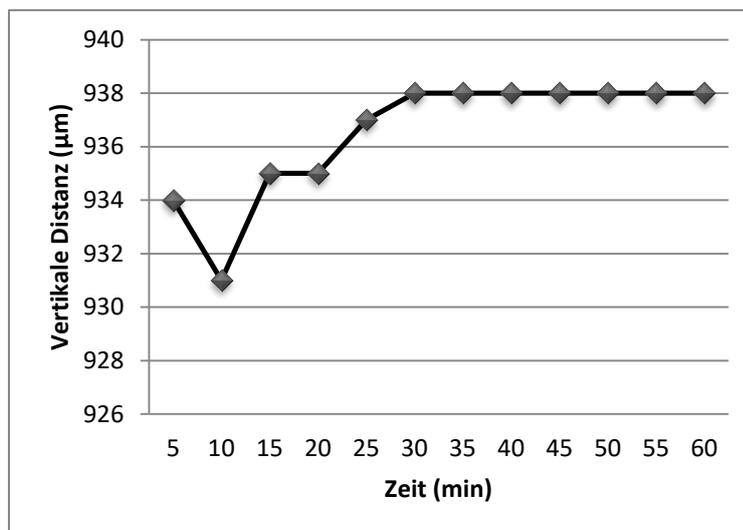
Um die Reproduzierbarkeit der Messmethode zu bestimmen, wurden nacheinander mehrere Messungen an einer Probe durchgeführt.

Dafür wurde zehnmal hintereinander die Referenzbohrung derselben Probe angesteuert, nachdem der Sensor und der Messtisch in ihre Ausgangsposition zurückversetzt worden

## Material und Methoden

waren, und eine Messung durchgeführt. Bei einem Mittelwert von 936,9  $\mu\text{m}$  betrug die Standardabweichung  $\pm 6,29 \mu\text{m}$ .

Da die Proben auf Metallträgern aufgebracht waren, die sich durch eine Lagerung im Kühlschrank auf 6°C abkühlten, wurde eine weitere Messreihe mit zwölf Messungen im Abstand von jeweils 5 min (Abb. 14) über insgesamt 60 min durchgeführt. Der Messtisch wurde nach einer Messung nicht in die Ausgangsposition zurückversetzt, sondern von der identischen Startposition ausgehend erneut gemessen, um Messungenauigkeiten durch Neuansteuerung der Referenzbohrung zu vermeiden. Ziel war es festzustellen, ob die Messergebnisse einer einzelnen Probe bei einer Erwärmung des Probenträgers von Kühlschrank- auf Raumtemperatur Schwankungen unterlagen. Es zeigte sich, dass innerhalb der ersten 30 min messbare Veränderungen bei der gleichen Probe auftraten. Aufgrund dessen wurde nach Entnahme aus dem Kühlschrank eine Ruhezeit der Probenträger bei Raumtemperatur von mindesten 30 min vor jeder Messung eingehalten.



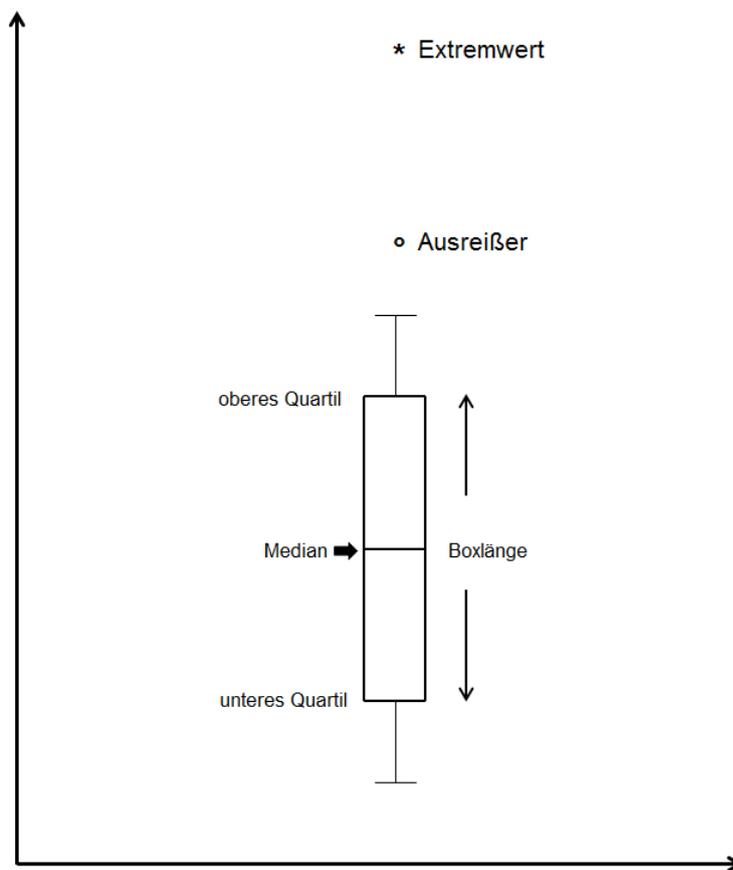
**Abbildung 14** Graphische Darstellung der Messschwankungen eines Probenträgers über 60 min nach Entnahme aus dem Kühlschrank. Es erfolgten zwölf Messungen im Abstand von jeweils 5 min.

In vorherigen Untersuchungen der Arbeitsgruppe wurde festgestellt, dass sich Dentinproben bei Dehydratation verformen können. Deshalb wurde jede Dentinprobe vor der Messung für 30 s mit destilliertem Wasser aus einer Einmalspritze benetzt, Überschüsse vorsichtig mit einem Papiertuch entfernt und erst im Anschluss die Messung durchgeführt. Bei Schmelz ist aufgrund des geringeren Wasseranteils ein Verformen der Proben nicht beobachtet worden, folglich wurden die Schmelzproben nicht angefeuchtet.

## 2.8 Statistik

Die statische Auswertung der Daten wurde mit der Software SPSS, Version 24.0 (Mat. 23) für Windows vorgenommen. Neben tabellarischen Übersichten werden die Ergebnisse auch in Boxplot Diagrammen dargestellt.

Eine Boxlänge entspricht dem Bereich, in dem die mittleren 50% der erhobenen Daten liegen. Innerhalb einer Box wird der Median durch einen Strich gekennzeichnet. Die aus der Box ragenden Antennen erstrecken sich bis zum Maximal- und Minimalwert, sofern sie nicht Ausreißer oder Extremwerte sind. Messwerte, die zwischen dem 1,5- und 3-fachen der Boxlänge liegen werden als Ausreißer (°), Messwerte die über dem 3-fachen der Boxlänge liegen als Extremwerte (\*) bezeichnet.



**Abbildung 15** Skizze eines Boxplots mit Angabe des Median, oberen/unteren Quartil, Ausreißer und Extremwert.

Die Daten wurden getrennt für den 1. und 2. Versuchsteil ausgewertet und als Median (Minimum/Maximum) in  $\mu\text{m}$  angegeben.

## 2.8.1 Chemische und thermische Alterationen, Versuchsteil 1

Für den 1. Versuchsteil der Studie wurden die Daten der adhäsiven Schichtdicken der Proben ausgewertet.

Zuerst wurden die Daten mit Hilfe des Shapiro-Wilk Tests auf Abweichungen von der Normalverteilung hin überprüft. Aufgrund signifikanter Abweichungen schlossen sich nachfolgend nicht parametrische Tests an.

Der Kruskal-Wallis (Globaltest) untersuchte unabhängige Stichproben zwischen den einzelnen Gruppen der adhäsiven Schichtdicke vor Versuchsbeginn, im Vergleich zu einem bestimmten Zeitpunkt. Als Anschlussstest wurde der Mann-Whitney Test durchgeführt. Der Vergleich der beiden Substrate Schmelz und Dentin zu einem Messzeitpunkt erfolgte ebenfalls mit dem Mann-Whitney Test.

Für abhängige Stichproben wurde der Friedmann-Test angewendet, an den sich der Wilcoxon-Signed Rank Test anschloss. Diese Vergleiche dienten dem Nachweis unterschiedlicher Adhäsivdicken innerhalb einer Gruppe zu verschiedenen Zeitpunkten.

Das Signifikanzniveau wurde je nach Fragestellung mit Hilfe der Bonferroni Korrektur für den jeweiligen Test angepasst und kann Tabelle 3 entnommen werden.

<u>Test</u>	<u>Fragestellung</u>	<u>Signifikanzniveau</u>
Shapiro-Wilk	Normalverteilung der Daten	$p \leq 0,05$
Kruskal-Wallis	Unterschiede in der Adhäsivdicke zwischen mehreren Gruppen zu bestimmten Zeitpunkten (Globaltest) <sup>+</sup>	$p \leq 0,05$
Mann-Whitney	Unterschiede in der Adhäsivdicke zwischen 2 Gruppen zu einem bestimmten Zeitpunkt (Anschlussstest) <sup>+</sup>	$p \leq 0,008^*$
Friedmann-Test	Unterschiede in der Adhäsivdicke innerhalb einer Gruppe zu einem bestimmten Zeitpunkt (Globaltest) <sup>#</sup>	$p \leq 0,05$
Wilcoxon-Signed Rank	Unterschiede der Adhäsivdicke innerhalb welcher Gruppe zu welchem Zeitpunkt im Vergleich zum initialen Wert der Adhäsivdicke (Anschlussstest) <sup>#</sup>	$p \leq 0,01^*$
Mann-Whitney	Unterschiede in der Adhäsivdicke zwischen Schmelz und Dentin (Vergleich zweier unabhängiger Gruppen) <sup>+</sup>	$p \leq 0,008^*$

**Tabelle 3** Auflistung des Signifikanzniveaus und der Fragestellung des jeweiligen Tests. Für die mit einem Stern (\*) markierten Werte wurde das Signifikanzniveau mit Hilfe der Bonferroni Korrektur an den jeweiligen Versuch angepasst. Die mit einem Kreuz (+) gekennzeichneten Tests untersuchen unabhängige, die mit einer Raute (#) gekennzeichneten Tests untersuchen abhängige Stichproben.

## 2.8.2 Mechanische Alterationen, Versuchsteil 2

Für den 2. Versuchsteil der Studie wurden die Daten des Verschleißes der Proben ausgewertet. Auch hier lagen signifikante Abweichungen von der Normalverteilung (Shapiro-Wilk Test) vor, weswegen sich die gleichen Tests wie für den 1. Versuchsteil der Auswertung anschlossen. Es erfolgte ebenfalls eine Bonferroni Korrektur zur Handhabung des Problems des Multiplen Testens. Die Signifikanzniveaus können Tabelle 4 entnommen werden.

<u>Test</u>	<u>Fragestellung</u>	<u>Signifikanzniveau</u>
Shapiro-Wilk	Normalverteilung der Daten	$p \leq 0,05$
Kruskal-Wallis	Unterschiede des Verschleißes zwischen mehreren Gruppen zu bestimmten Zeitpunkten (Globaltest) <sup>+</sup>	$p \leq 0,05$
Mann-Whitney	Unterschiede des Verschleißes zwischen 2 Gruppen zu einem bestimmten Zeitpunkt (Anschlussstest) <sup>+</sup>	$p \leq 0,008^*$
Friedmann-Test	Unterschiede in der Adhäsivdicke innerhalb einer Gruppe zu einem bestimmten Zeitpunkt (Globaltest) <sup>#</sup>	$p \leq 0,05$
Wilcoxon-Signed Rank	Unterschiede des Verschleißes innerhalb einer Gruppe zu einem bestimmten Zeitpunkt im Vergleich zum Endwert nach Versuchsteil 1 (Anschlussstest) <sup>#</sup>	$p \leq 0,005^*$
Mann-Whitney	Unterschiede des Verschleißes zwischen Schmelz und Dentin (Vergleich zweier unabhängiger Gruppen) <sup>+</sup>	$p \leq 0,008^*$

**Tabelle 4** Auflistung des Signifikanzniveaus und der Fragestellung des jeweiligen Tests. Für die mit einem Stern (\*) markierten Werte wurde das Signifikanzniveau mit Hilfe der Bonferroni Korrektur an den jeweiligen Versuch angepasst. Die mit einem Kreuz (+) gekennzeichneten Tests untersuchen unabhängige, die mit einer Raute (#) gekennzeichneten Tests untersuchen abhängige Stichproben.

## 2.9 Materialien

- Material 01: Diamantsäge, Exact Apparatebau, Otto Hermann, Norderstedt, Deutschland
- Material 02: Permanentmarker – Edding® 140 S, ohp marker permanent  
Edding International GmbH, Ahrensburg, Deutschland
- Material 03: Exact Mikroschleifsystem, Exact Apparatebau, Otto Hermann, Norderstedt, Deutschland
- Material 04: Apex® Diamond Grinding Discs, Buehler, USA (847) 295 – 6500,  
Part No: 41 - 5412
- Material 05: Apex® Diamond Grinding Discs, Buehler, USA (847) 295 – 6500,  
Part No: 41 - 5512
- Material 06: Apex® Diamond Grinding Discs, Buehler, USA (847) 295 – 6500,  
Part No: 41 - 5812
- Material 07: Mikrometerschraube, Mitutoyo, Tokio, Japan
- Material 08: Intralux® 5000, Volpi AG, Schlieren, Schweiz  
Auflichtmikroskop Nikon SMZ-2T, Vergrößerung 10x, Tokio, Japan
- Material 09: Lichthärtender Fixationskleber – Technovit 7230 VLC  
Heraeus-Kulzer GmbH, Wehrheim/Taunus, Deutschland
- Material 10: Mettler H20T Feinwaage, Mettler Waagen GmbH, Gießen, Deutschland
- Material 11: pH – Meter 761 Calimatic, Knick Elektronische Messgeräte GmbH & Co. KG, Berlin, Deutschland

## Material und Methoden

- Material 12: Elmex<sup>®</sup> Erosionsschutz, Charge: 3100CHG11B, MHD 10 – 2015, Gaba Int., Lörrach, Deutschland
- Material 13: Dentagard, Colgate – Palmolive CP GABA GmbH, Hamburg, Deutschland
- Material 14: Clearfil LOT 000093, Ref# 1970-EU, MHD 08 – 2016, Kuraray medical inc. 1621 Sakazu, Kurashiki, Okayama, 780-0801, Japan
- Material 15: Optilux 501, Kerr GmbH, Rastatt, Deutschland
- Material 16: iBond Etch 35 Gel, Heraeus Kulzer GmbH, Hanau, Deutschland
- Material 17: Schüttelbad GFL 1083, Gesellschaft für Labortechnik mbH, Burgwedel, Deutschland
- Material 18: Zahnbürstsimulator ZM – 3, SD Mechatronik GmbH, Feldkirchen – Westerham, Deutschland
- Material 19: MicroProf<sup>®</sup>, Fries Research & Technology GmbH, Bergisch Gladbach, Deutschland
- Material 20: 3 mm CWL F Messkopf, Fries Research & Technology GmbH, Bergisch Gladbach, Deutschland
- Material 21: Acquire Version 1.42, Fries Research & Technology GmbH, Bergisch Gladbach, Deutschland
- Material 22: FRT Mark III, Fries Research & Technology GmbH, Bergisch Gladbach, Deutschland
- Material 23: SPSS 24.0 für Windows, Armonk, New York, USA

## 2.10 Chemikalien

- Chemikalie 1: Thymol Pulver, LOT#SLBH2348V, Sigma – Aldrich Chemie  
GmbH, Steinheim, Deutschland
- Chemikalie 2: Zitronensäure-Monohydrat, Charge: 091168602, Carl Roth®  
GmbH + Co. KG, Karlsruhe Deutschland
- Chemikalie 3: Rona Care® Olaflur, Charge: L012033580304, Merck KGaA,  
Darmstadt, Deutschland
- Chemikalie 4: Zinn(II)-Chlorid-Dihydrat, Charge: B0315815852, Merck KGaA,  
Darmstadt, Deutschland
- Chemikalie 5: Natronlauge, TitriPUR®, Charge: HC089243, Merck KGaA,  
Darmstadt, Deutschland

### 3 Ergebnisse

Nach Beendigung des 1. Versuchsteils zeigten sich die Referenzleisten der metallischen Probenträger glatt und glänzend. Bei Betrachtung aller Proben im luftgetrockneten Zustand erschienen die Probenoberflächen glasklar, sowie freiliegende Probenränder durch die Farbe der Slurry grünlich verfärbt. Auflagerungen oder Verunreinigungen konnten nicht festgestellt werden. Unter 10-facher Vergrößerung konnte ausschließlich bei den Schmelzproben ein deutlicher Substanzverlust der Areale beobachtet werden, welche nicht durch das Dentinadhäsiv gegen die Demineralisationslösung geschützt waren.

Nach Abschluss des 2. Versuchsteils zeigten sich die Referenzleisten der metallischen Probenträger unverändert. Auf den Probenoberflächen hingegen zeichneten sich deutliche Veränderungen ab. Im luftgetrockneten Zustand konnte eine leichte Eintrübung der Probenoberfläche festgestellt werden. Bei 10-facher Vergrößerung zeigten sich deutliche horizontale „Rillen“, die parallel zur Seitwärtsbewegung der Bürstköpfe ausgerichtet waren (Abb. 22). Dieses Phänomen war gleichermaßen im Schmelz wie im Dentin zu erkennen. Zusätzlich zeigte sich bei der Schmelz-Kontrollgruppe, dass im Randbereich der Proben Teile des Dentinadhäsives ausgebrochen waren. Auflagerungen konnten weder im Schmelz noch im Dentin gefunden werden.

Da bereits kurz nach Beginn des Versuches bei einzelnen Proben Teile der adhäsiven Beschichtung im Messbereich verloren gegangen waren, wurden 10 Proben komplett sowie von einer Probe die Werte der 3. Messspur (siehe 2.5) von der statistischen Auswertung ausgeschlossen. Die betroffenen Proben sind nach ihrer Gruppenzugehörigkeit in Tabelle 5 aufgelistet.

## Ergebnisse

<u>Substrat + Vorbehandlung</u>	<u>Anzahl der nicht berücksichtigten Proben</u>
Schmelz - Kontrolle	2
Schmelz - AmF/SnCl <sub>2</sub>	1
Schmelz - Elmex <sup>®</sup> Erosionsschutz	Die 3. Messspur einer Probe
Dentin - Kontrolle	2
Dentin - H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	2
Dentin - AmF/SnCl <sub>2</sub>	3

**Tabelle 5** Auflistung der von der Auswertung ausgeschlossenen Proben sowie deren Gruppenzugehörigkeit.

### 3.1 Chemische und thermische Alterationen, Versuchsteil 1

Die Auswertung der Adhäsivdicken für den Schmelz ergab, dass sowohl in der Kontroll-Gruppe, als auch der AmF/SnCl<sub>2</sub>-Gruppe zu keinem Messzeitpunkt signifikante Unterschiede der Adhäsivdicke im Vergleich zur initialen Adhäsivdicke festgestellt werden konnten.

In der H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-Gruppe hingegen konnten nach 180 und 700 Zyklen, in der Elmex<sup>®</sup> Erosionsschutz-Gruppe nach 540, 620 und 700 Zyklen signifikante Unterschiede in Relation zur initialen Adhäsivdicke gemessen werden (Tab. 6; Abb. 16). Nach 700 Zyklen hatte die H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-Gruppe 3,5 µm (48,3/176,7) und die Elmex<sup>®</sup> Erosionsschutz-Gruppe 4,1 µm (-177,7/140,3) an Schichtstärke verloren ( $p \leq 0,01$ ; Tab. 6).

Beim Vergleich der Adhäsivdicken zwischen den Gruppen konnten signifikante Unterschiede zwischen der Kontroll- und H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-Gruppe zu Versuchsbeginn sowie nach 20, 180 und 540 Zyklen festgestellt werden, ebenso zwischen der H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>- und der Elmex<sup>®</sup> Erosionsschutz-Gruppe nach 540 Zyklen (Abb. 16). Zu den genannten Messzeitpunkten (Initial, 20, 180, 540 Zyklen) war die Adhäsivdicke der H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-Gruppe im Vergleich zur Kontroll-Gruppe ca. 60% und im Vergleich zur Elmex<sup>®</sup> Erosionsschutz-Gruppe (540 Zyklen) ca. 33% größer ( $p \leq 0,008$ ).

Bis zum Ende des 1. Versuchsteils ging keine komplette Beschichtung einer Schmelz-Gruppe verloren. Durch partielle Adhäsivverluste im Messbereich einzelner Proben entstanden Ausreißer und Extremwerte (Abb. 16).

## Ergebnisse

Im Dentin zeigte sich, dass in der Kontroll-Gruppe und Elmex<sup>®</sup> Erosionsschutz-Gruppe nach 540 Zyklen signifikante Unterschiede der Adhäsivdicke im Vergleich zur initialen Adhäsivdicke gemessen werden konnten. Die Kontroll-Gruppe hatte nach 540 Zyklen 4,1 µm (19,7/93,0), die Elmex<sup>®</sup> Erosionsschutz-Gruppe 2,8 µm (38,0/116,0) Schichtstärke verloren ( $p \leq 0,01$ ; Tab. 6). Außerdem konnten in der H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-Gruppe nach 20 und 700 Zyklen sowie innerhalb der AmF/SnCl<sub>2</sub>-Gruppe nach 180, 540 und 620 Zyklen signifikante Unterschiede zur initialen Adhäsivdicke gemessen werden (Tab. 6; Abb. 17). In der H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-Gruppe war die Schichtstärke nach 700 Zyklen 6,5 µm (43,3/153,0) dicker als zu Versuchsbeginn ( $p \leq 0,01$ ). Die AmF/SnCl<sub>2</sub>-Gruppe hatte nach 620 Zyklen 7,7 µm (42,7/116,0) verloren ( $p \leq 0,01$ ; Tab. 6).

Beim Vergleich der Adhäsivdicken zwischen den untersuchten Gruppen konnten weder zu Beginn des Versuchs noch zu einem bestimmten Messzeitpunkt signifikante Unterschiede gefunden werden (Abb. 17). Im Dentin ging weder partielle Stücke noch komplette Beschichtungen bis zum Ende des 1. Versuchsteils verloren.

Signifikante Unterschiede der Adhäsivdicken innerhalb einer Gruppe im Vergleich zwischen Schmelz und Dentin konnten weder zu Beginn des Versuches noch zu einem einzelnen Messzeitpunkt gemessen werden.

## Ergebnisse

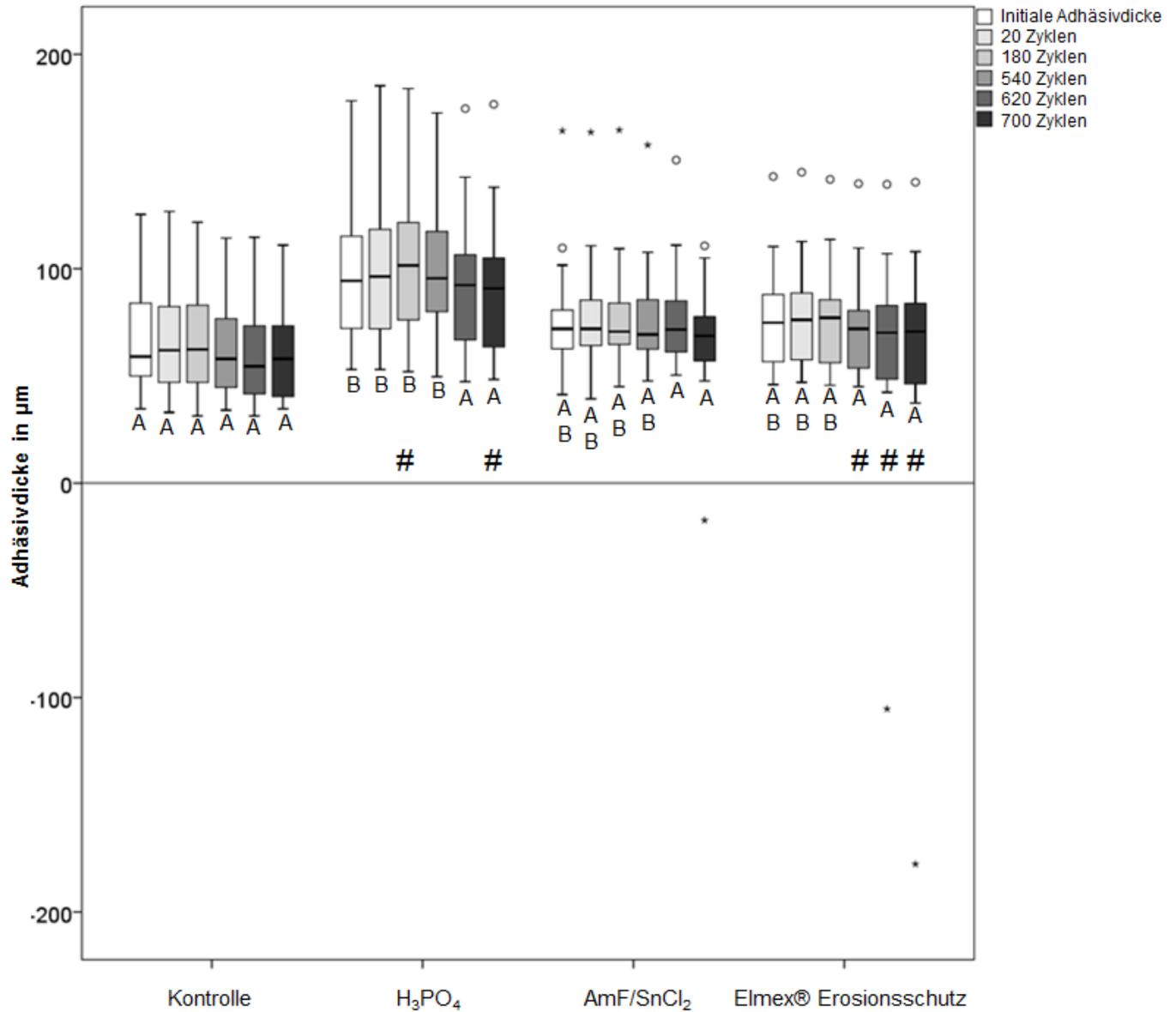
		<u>Adhäsivauftrag</u>	<u>20 Zyklen</u>	<u>180 Zyklen</u>	<u>540 Zyklen</u>	<u>620 Zyklen</u>	<u>700 Zyklen</u>
Schmelz Kontrolle	Median (Minimum/Maximum)	59,0 (34,7/125,3)	62,0 (33,0/126,7)	62,3 (31,3/121,7)	58,0 (34,0/114,3)	54,5 (31,3/114,7)	58,0 (34,7/111,0)
Dentin Kontrolle	Median (Minimum/Maximum)	58,3 (27,7/96,7)	59,5 (23,0/100,3)	57,8 (21,0/98,0)	54,2 # (19,7/93,0)	55,0 (24,0/90,3)	61,2 (36,3/103,3)
Schmelz H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Median (Minimum/Maximum)	94,3 (53,0/178,3)	96,3 (53,0/185,3)	101,5 # (52,0/184,0)	95,5 (49,7/172,7)	92,3 (47,3/174,7)	90,8 # (48,3/176,7)
Dentin H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Median (Minimum/Maximum)	100,8 (37,3/149,7)	104,7 # (35,7/151,0)	103,7 (35,7/148,7)	100,2 (35,7/146,3)	101,5 (35,3/146,3)	107,3 # (43,3/153,0)
Schmelz AmF/SnCl <sub>2</sub>	Median (Minimum/Maximum)	72,0 (41,3/164,3)	72,0 (39,3/163,7)	70,7 (45,0/164,7)	69,3 (47,7/157,7)	71,7 (50,3/150,7)	68,7 (-17,3/110,7)
Dentin AmF/SnCl <sub>2</sub>	Median (Minimum/Maximum)	78,0 (48,7/120,3)	79,0 (50,0/118,7)	77,7 # (48,0/116,7)	70,7 # (41,0/112,3)	70,3 # (42,7/116,0)	73,7 (41,3/118,0)
Schmelz Elmex <sup>®</sup> Erosionsschutz	Median (Minimum/Maximum)	74,8 (46,0/143,0)	76,2 (47,0/145,0)	77,2 (45,7/141,7)	72,0 # (45,0/139,7)	70,2 # (-105,3/139,3)	70,7 # (-177,7/140,3)
Dentin Elmex <sup>®</sup> Erosionsschutz	Median (Minimum/Maximum)	85,8 (41,3/121,3)	89,5 (40,0/119,0)	86,7 (40,0/121,0)	83,0 # (38,0/116,0)	84,2 (40,3/119,0)	83,8 (42,0/117,3)

**Tabelle 6** Enthält den Median sowie das Minimum/Maximum der Adhäsivdicke in µm für die einzelnen Schmelz und Dentin Gruppen vor Versuchsbeginn und zu den einzelnen Messzeitpunkten. Signifikante Unterschiede der Adhäsivdicke innerhalb einer Gruppe im Vergleich zur initialen Adhäsivdicke sind mit einer Raute (#) markiert. Das Signifikanzniveau wurde auf  $p \leq 0,01$  definiert.

## Ergebnisse

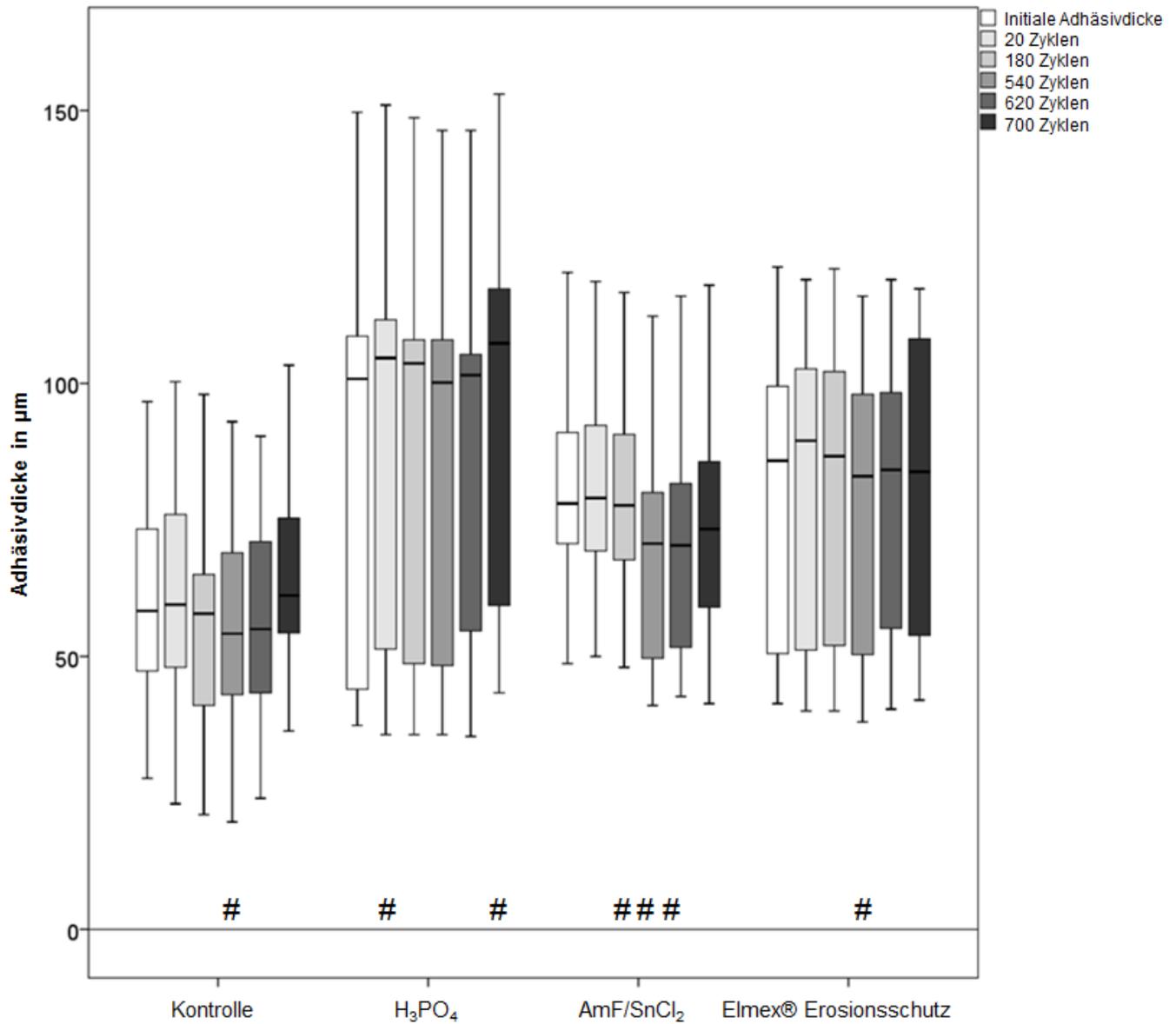
Die Boxplots stellen die Messergebnisse der Adhäsivdicken jeder Gruppe zu den ausgewerteten Messzeitpunkten des 1. Versuchsteils dar. Die Ergebnisse der Schmelzproben sind in Abbildung 16, die der Dentinproben in Abbildung 17 dargestellt. Signifikante Unterschiede der Adhäsivdicke im Vergleich zur initialen Adhäsivdicke innerhalb einer Gruppe sind als Rauten dargestellt. Unterschiedliche Großbuchstaben bedeuten signifikante Unterschiede, gleiche Großbuchstaben hingegen keine signifikante Unterschiede der Adhäsivdicken zwischen den Gruppen zum dargestellten Zeitpunkt (Abb. 16; 17). Unterschiede in der Adhäsivdicke (in %) der einzelnen Gruppen im Schmelz und Dentin im Vergleich zur initialen Adhäsivdicke zu verschiedenen Messzeitpunkten sind in Tabelle 7 dargestellt.

## Ergebnisse



**Abbildung 16** Adhäsivdicken jeder Gruppe im **Schmelz** in  $\mu\text{m}$ . Eine Raute (#) unterhalb eines Boxplots bedeutet, dass signifikante Unterschiede der Adhäsivdicke zu dem dargestellten Messzeitpunkt im Vergleich zur initialen Adhäsivdicke festgestellt werden konnten ( $p \leq 0,01$ ).

Gleiche Großbuchstaben unterhalb eines Boxplots zu einem Messzeitpunkt bedeuten, dass kein signifikanter Unterschied der Adhäsivdicke zwischen den Gruppen gefunden werden konnte. Unterschiedliche Großbuchstaben stehen für signifikante Unterschiede zwischen den Gruppen ( $p \leq 0,008$ ). Ausreißer sind als Kreise, Extremwerte als Sterne dargestellt.



**Abbildung 17** Adhäsivdicken jeder Gruppe des **Dentins** in µm. Eine Raute (#) unterhalb eines Boxplots zu einem bestimmten Messzeitpunkt bedeutet, dass signifikante Unterschiede der Adhäsivdicke zu dem dargestellten Messzeitpunkt im Vergleich zur initialen Adhäsivdicke festgestellt werden konnten ( $p \leq 0,01$ ). Im Dentin konnten zu keinem Zeitpunkt signifikante Unterschiede der Adhäsivdicke zwischen den Gruppen festgestellt werden. Folglich wurde auf die Darstellung der Großbuchstaben verzichtet.

## Ergebnisse

		<u>20 Zyklen</u>	<u>180 Zyklen</u>	<u>540 Zyklen</u>	<u>620 Zyklen</u>	<u>700 Zyklen</u>
Schmelz	Kontrolle	+5,0%	+5,6%	-1,7%	-8,4%	-1,7%
	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	+2,1%	+7,6%	+1,3%	-2,1%	-3,7%
	AmF/SnCl <sub>2</sub>	0,0%	-1,8%	-3,7%	-0,4%	-4,6%
	Elmex <sup>®</sup> Erosionsschutz	+1,9%	+3,2%	-3,7%	-6,1%	-5,5%
Dentin	Kontrolle	+2,1%	-0,9%	-7,0%	-5,7%	+5,0%
	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	+3,9%	+2,9%	-0,6%	+0,7%	+6,4%
	AmF/SnCl <sub>2</sub>	+1,3%	-0,4%	-9,4%	-9,9%	-6,0%
	Elmex <sup>®</sup> Erosionsschutz	+4,3%	+1,0%	-3,3%	-1,9%	-2,3%

**Tabelle 7** Unterschiede (%) der Adhäsivdicke einzelner Gruppen im Schmelz und Dentin in Relation zur initialen Adhäsivdicke.

### 3.2 Mechanische Alterationen, Versuchsteil 2

Für den 2. Versuchsteil wurde der durch die Bürstabrasion verursachte Verschleiß der Proben ausgewertet.

Im Schmelz fanden sich in der Kontroll-Gruppe ab 66x30 min zu jedem weiteren Messzeitpunkt ein signifikanter Verschleiß in Relation zur Schichtdicke nach Abschluss des 1. Versuchsteils. In der H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-Gruppe konnten nach 12x30 min sowie ab 42x30 min zu allen weiteren Zeitpunkten, in der AmF/SnCl<sub>2</sub>-Gruppe nach 12x30 min und ab 258x30 min ebenfalls zu allen weiteren Messzeitpunkten sowie in der Elmex<sup>®</sup> Erosionsschutz-Gruppe bereits nach 12x30 min signifikante Unterschiede bis zum Versuchsende gefunden werden (Tab. 8; Abb. 18). Der Verschleiß nach Abschluss des gesamten Versuches (700 Zyklen + 556x30 min) betrug in der Kontroll-Gruppe 29,0 µm (16,7/53,3), in der H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-Gruppe 31,8 µm (14,0/91,3), in der AmF/SnCl<sub>2</sub>-Gruppe 67,7 µm (17,3/185,7) und in der Elmex<sup>®</sup> Erosionsschutz-Gruppe 29,7 µm (20,0/313,0; p≤0,005; Tab. 8).

## Ergebnisse

Beim Vergleich des Verschleißes der Gruppen zu einem bestimmten Messzeitpunkt konnten zwischen der  $\text{H}_3\text{PO}_4$ - und der  $\text{AmF/SnCl}_2$ -Gruppe nach 42x30 min und 66x30 min sowie zwischen der  $\text{AmF/SnCl}_2$ - und der Elmex<sup>®</sup> Erosionsschutz-Gruppe nach 24x30 min, 42x30 min und 66x30 min signifikante Unterschiede gefunden werden (Abb. 18). Die  $\text{H}_3\text{PO}_4$ -Gruppe verschliss bis 42x30 min ca. achtmal stärker und bis 66x30 min sogar zehnmal stärker als die  $\text{AmF/SnCl}_2$ -Gruppe ( $p \leq 0,008$ ). Die  $\text{AmF/SnCl}_2$ -Gruppe wies zu den oben genannten Zeitpunkten (24x30/42x30/66x30 min) im Vergleich zur Elmex<sup>®</sup> Erosionsschutz-Gruppe ca. elfmal weniger Verschleiß auf ( $p \leq 0,008$ ; Tab. 8).

Insgesamt zeigten die Kontroll-, die  $\text{H}_3\text{PO}_4$ - und die Elmex<sup>®</sup> Erosionsschutz-Gruppe bessere Ergebnisse als die  $\text{AmF/SnCl}_2$ -Gruppe. Während des gesamten Versuches blieben bei den drei zuerst genannten Gruppen alle Beschichtungen erhalten.

Die  $\text{H}_3\text{PO}_4$ -Gruppe verlor insgesamt ca. 7% mehr Adhäsiv als die Elmex<sup>®</sup> Erosionsschutz- (n.s.) und weniger als halb so viel Adhäsiv wie die  $\text{AmF/SnCl}_2$ -Gruppe (n.s. außer nach 42x30/66x30 min;  $p \leq 0,008$ ). Bis zu einer Bürstzeit von 316x30 min war der Verschleiß in der  $\text{H}_3\text{PO}_4$ -Gruppe ca. doppelt so hoch (22,2  $\mu\text{m}$ ; 6,7/81,3) wie in der  $\text{AmF/SnCl}_2$ -Gruppe (12,0  $\mu\text{m}$ ; 4,0/188,0) bevor sich das Verhältnis nach 364x30 min. umkehrte ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ : 24,3  $\mu\text{m}$ ; (16,0/92,7) zu  $\text{AmF/SnCl}_2$ : 58,3  $\mu\text{m}$ ; (8,33/187,7; n.s.; Abb. 18).

Bei den zinnhaltigen Lösungen war der größte Verschleiß nach Versuchsende in der  $\text{AmF/SnCl}_2$ -Gruppe zu messen. Insgesamt verschliss die  $\text{AmF/SnCl}_2$ -Gruppe mehr als doppelt so stark wie die Elmex<sup>®</sup> Erosionsschutz-Gruppe, obwohl sie bis zur Gesamtbürstzeit von 316x30 min ca. 90% weniger Verschleiß aufwies (n.s. außer nach 24x30/42x30/66x30 min;  $p \leq 0,008$ ). Grund hierfür war, dass bis zur nächsten profilometrischen Messung (364x30 min) ca. 81% der Beschichtungen in der  $\text{AmF/SnCl}_2$ -Gruppe verloren gingen. Bis zum Versuchsende (556x30 min) fielen bis auf wenige Reststücke alle Beschichtungen ab, weswegen die  $\text{AmF/SnCl}_2$ -Gruppe den größten Verschleiß in Relation zu allen anderen Gruppen aufwies (Tab. 8; 9; Abb. 18). In den restlichen Gruppen blieben die adhäsiven Beschichtungen bis zum Versuchsende erhalten. Allerdings begannen sich in der Kontroll- und der Elmex<sup>®</sup> Erosionsschutz-Gruppe die Randbereiche der Beschichtungen zu lösen (Abb. 21).

## Ergebnisse

Im Dentin konnten innerhalb der Kontroll-Gruppe nach 12x30 min und ab 66x30 min zu allen weiteren Messzeitpunkten signifikante Unterschiede des Verschleißes im Vergleich zum Verschleiß nach Abschluss des 1. Versuchsteils gefunden werden. Ebenso in der H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-Gruppe nach 66x30 min bis zum Versuchsende, der AmF/SnCl<sub>2</sub>-Gruppe nach 24x30 min und ab 66x30 min bis zum Versuchsende sowie der Elmex<sup>®</sup> Erosionsschutz-Gruppe nach 24x30 min bis zum Versuchsende (Tab. 8; Abb. 19). Der Verschleiß nach Abschluss des gesamten Versuches (700 Zyklen + 556x30 min) betrug in der Kontroll-Gruppe 25,3 µm (5,7 /133,0), in der H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-Gruppe 17,3 µm (10,7/31,3), in der AmF/SnCl<sub>2</sub>-Gruppe 24,3 µm (18,7/117,3) und in der Elmex<sup>®</sup> Erosionsschutz-Gruppe 23,0 µm (11,3/34,0; p≤0,005; Tab. 8).

Beim Vergleich des Verschleißes zweier Gruppen zu einem bestimmten Messzeitpunkt konnten zwischen der Kontroll- und der AmF/SnCl<sub>2</sub>-Gruppe nach 24x30 min und 42x30 min, zwischen der H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>- und AmF/SnCl<sub>2</sub>-Gruppe zu allen Messzeitpunkten (4x30 min bis 556x30 min) sowie zwischen der H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-Gruppe und der Elmex<sup>®</sup> Erosionsschutz-Gruppe nach 12x30/42x30/66x30/258x30/364x30 und nach 460x30 min signifikante Unterschiede gefunden werden (Abb. 19).

Die Kontroll-Gruppe wies nach 24x30 min ca. sechsmal weniger und nach 42x30 min ca. siebenmal weniger Verschleiß auf als die AmF/SnCl<sub>2</sub>-Gruppe (p≤0,008). Nach Abschluss des Versuches lag der Unterschied lediglich noch bei ca. 4% (n.s.). Bis zu einer Gesamtbürstzeit von 258x30 min wies die H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-Gruppe ca. viermal weniger und nach Versuchsende einen um insgesamt ca. 40% geringeren Verschleiß auf als die AmF/SnCl<sub>2</sub>-Gruppe (p≤0,008). Im Vergleich zur Elmex<sup>®</sup> Erosionsschutz-Gruppe war der Verschleiß der H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-Gruppe nach 460x30 min ca. 71% (p≤0,008) und nach Versuchsende ca. 33% (n.s.) geringer (Tab. 8).

Im Gegensatz zum Schmelz gingen im Dentin keine Beschichtungen verloren und ein Ablösen der Proben im Randbereich konnte nicht beobachtet werden.

Beim Vergleich des Verschleißes beider im Versuch untersuchter Substrate Schmelz und Dentin, konnten zwischen den Kontroll-Gruppen nach 4x30 min, 42x30 min und 364x30 min signifikante Unterschiede gemessen werden (p≤0,005). Zwischen den H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-Gruppen konnten zu allen Zeitpunkten, zwischen den AmF/SnCl<sub>2</sub>-Gruppen zu keinem Zeitpunkt und zwischen den Elmex<sup>®</sup> Erosionsschutz-Gruppen nach 4x30/12x30/24x30/42x30/66x30/316x30/364x30 und 460x30 min signifikante Unterschiede gefunden werden (p≤0,005).

## Ergebnisse

Der Substanzverlust (Median) durch die Bürstabrasion betrug für die Schmelz-Kontrollgruppe ca. 2,9  $\mu\text{m}$  und für die Dentin-Kontrollgruppe ca. 2,5  $\mu\text{m}$  im Durchschnitt zwischen zwei Messzeitpunkten. Die Schmelz- $\text{H}_3\text{PO}_4$ -Gruppe verlor im Schnitt pro Messung ca. 3,2  $\mu\text{m}$  und die des Dentins ca. 1,7  $\mu\text{m}$ . Die Schmelz-AmF/ $\text{SnCl}_2$ -Gruppe wies im Durchschnitt einen Substanzverlust von ca. 6,8  $\mu\text{m}$  und die Dentin-AmF/ $\text{SnCl}_2$ -Gruppe einen Substanzverlust von ca. 2,4  $\mu\text{m}$  auf. Abschließend verlor die Schmelz-Elmex<sup>®</sup> Erosionsschutz-Gruppe im Schnitt ca. 2,9  $\mu\text{m}$  Adhäsiv und die des Dentins ca. 2,3  $\mu\text{m}$ .

Der Verschleiß in der Schmelz- Kontrollgruppe war ca. 13% höher als in der des Dentins (n.s. außer nach 4x30/42x30/364x30 min;  $p \leq 0,005$ ). Die Schmelz- $\text{H}_3\text{PO}_4$ -Gruppe verlor ca. 46% mehr Adhäsiv als die des Dentins ( $p \leq 0,005$ ). Die Schmelz-AmF/ $\text{SnCl}_2$ -Gruppe verlor fast dreimal mehr Adhäsiv als die AmF/ $\text{SnCl}_2$ -Gruppe des Dentins (n.s.). Die Elmex<sup>®</sup> Erosionsschutz-Gruppe des Schmelzes unterschied sich ebenfalls mit einem ca. 23% höheren Verschleiß von der des Dentins (n.s. außer nach 4x30/12x30/24x30/42x30/66x30/316x30/364x30/460x30 min;  $p \leq 0,005$ ).

Insgesamt verloren im Schmelz die Kontroll-Gruppe ca. 49%, die  $\text{H}_3\text{PO}_4$ -Gruppe ca. 34%, die AmF/ $\text{SnCl}_2$ -Gruppe ca. 94% und die Elmex<sup>®</sup> Erosionsschutz-Gruppe ca. 40% ihres gesamten initialen Adhäsivauftrages (Tab. 9).

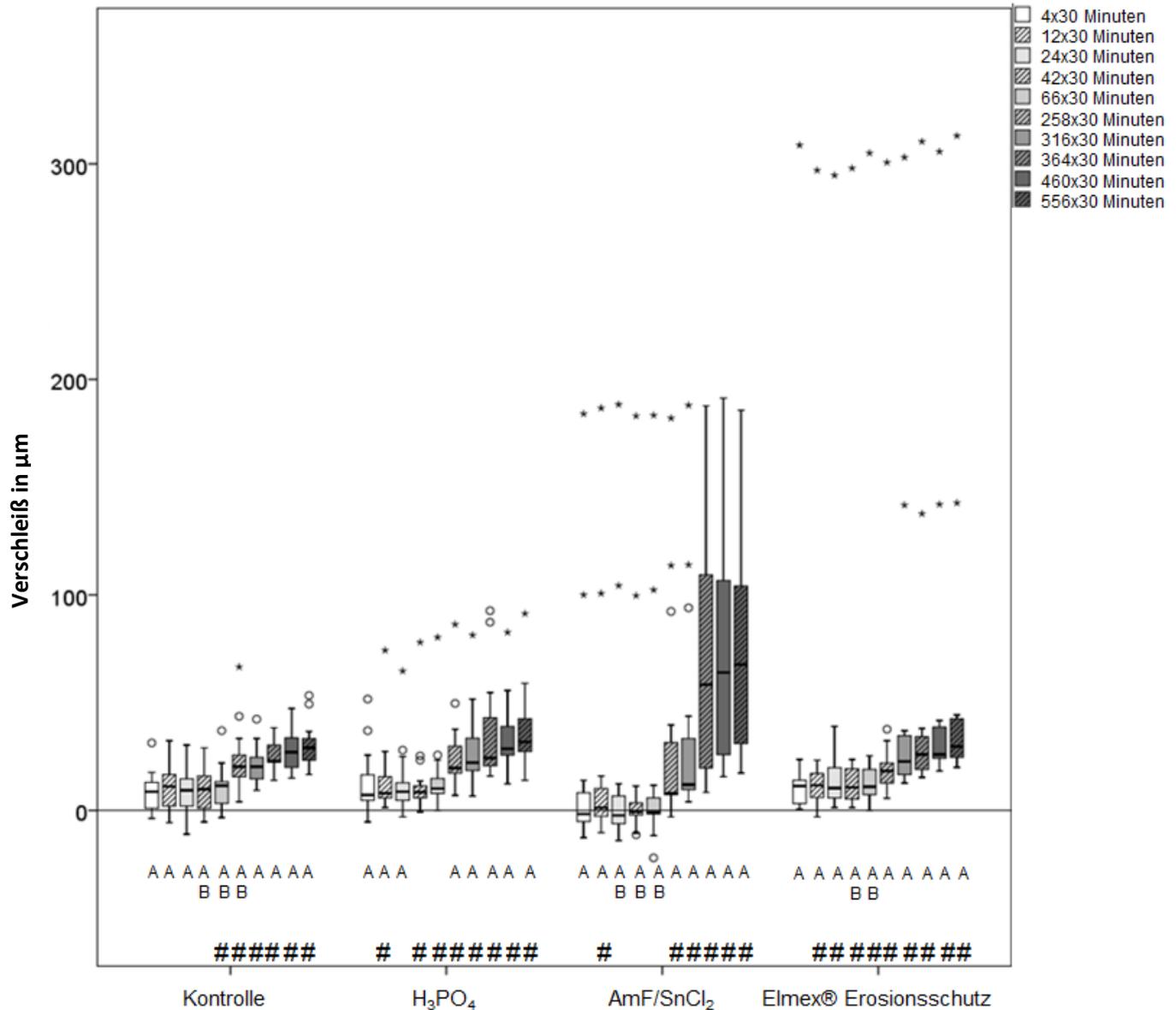
Im Dentin verlor die Kontroll-Gruppe ca. 43%, die  $\text{H}_3\text{PO}_4$ -Gruppe ca. 17%, die AmF/ $\text{SnCl}_2$ -Gruppe ca. 31% und die Elmex<sup>®</sup> Erosionsschutz-Gruppe ca. 27% ihrer initialen Adhäsivdicke (Tab. 9).

## Ergebnisse

		<u>700</u> <u>Zyklen</u>	<u>4x30</u> <u>min</u>	<u>12x30</u> <u>min</u>	<u>24x30</u> <u>min</u>	<u>42x30</u> <u>min</u>	<u>66x30</u> <u>min</u>	<u>258x30</u> <u>min</u>	<u>316x30</u> <u>min</u>	<u>364x30</u> <u>min</u>	<u>460x30</u> <u>min</u>	<u>556x30</u> <u>min</u>
Schmelz Kontrolle	Median (Minimum/Maximum)	6,0 (-12,7/179,7)	8,7 (-3,7/31,3)	11,2 (-5,7/32,3)	9,3 (-11,0/30,3)	9,8 (-5,3/29,0)	11,5 # (-3,3/37,0)	20,3 # (4,0/66,6)	20,3 # (9,3/42,3)	23,0 # (14,0/38,3)	27,0 # (15,0/47,3)	29,0 # (16,7/53,3)
Dentin Kontrolle	Median (Minimum/Maximum)	-4,7 (-27,7/6,33)	-1,0 (-12,7/7,7)	-0,2 # (-14,3/7,0)	-0,3 (-13,7/8,3)	-0,5 (-17,7/6,0)	2,7 # (-14,3/11,3)	7,8 # (-11,3/29,0)	11,7 # (-4,0/56,7)	12,2 # (-2,3/81,0)	17,5 # (2,33/116,0)	25,3 # (5,7/133,0)
Schmelz H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Median (Minimum/Maximum)	4,2 (-0,3/74,7)	7,2 (-5,3/51,7)	8,0 # (1,3/74,3)	8,7 (-3,0/64,7)	8,5 # (-0,7/78,0)	10,2 # (0,0/80,3)	19,7 # (7,0/86,3)	22,2 # (6,7/81,3)	24,3 # (16,0/92,7)	28,7 # (12,3/82,7)	31,8 # (14,0/91,3)
Dentin H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Median (Minimum/Maximum)	-5,3 (-38,0/3,7)	-6,0 (-16,3/6,7)	-6,3 (-17,7/5,0)	-4,2 (-19,7/4,7)	-4,8 (-22,7/7,0)	-2,8 # (-13,0/8,7)	5,2 # (-5,3/14,7)	4,5 # (-4,7/17,0)	6,8 # (-4,0/17,7)	11,3 # (3,7/24,3)	17,3 # (10,7/31,3)
Schmelz AmF/SnCl <sub>2</sub>	Median (Minimum/Maximum)	-3,5 (-9,0/181,7)	-1,7 (-12,7/184,0)	1,3 # (-10,3/186,7)	-2,3 (-14,0/188,3)	-0,7 (-11,3/183,0)	-1,0 (-22,0/183,3)	8,0 # (-3,0/182,0)	12,0 # (4,0/188,0)	58,3 # (8,3/187,7)	64,0 # (15,7/191,3)	67,7 # (17,3/185,7)
Dentin AmF/SnCl <sub>2</sub>	Median (Minimum/Maximum)	2,0 (-42,3/66,7)	4,0 (-6,7/64,0)	5,3 (-2,0/68,7)	6,3 # (-4,7/68,0)	7,0 (-2,0/64,7)	8,3 # (-1,7/69,7)	13,3 # (6,3/84,0)	17,3 # (-0,7/89,7)	17,7 # (7,0/101,3)	20,0 # (11,0/112,7)	24,3 # (18,7/117,3)
Schmelz Elmex® Erosionsschutz	Median (Minimum/Maximum)	5,0 (-2,3/252,0)	10,2 (0,7/308,7)	11,7 # (-3,0/297,0)	10,8 # (1,3/294,7)	11,8 # (1,3/298,0)	11,2 # (0,0/305,0)	18,3 # (5,7/300,7)	22,8 # (12,7/303,0)	26,0 # (15,3/310,3)	27,3 # (18,3/305,7)	29,7 # (20,0/313,0)
Dentin Elmex® Erosionsschutz	Median (Minimum/Maximum)	-0,2 (-9,3/4,0)	0,5 (-7,7/9,3)	0,7 (-4,3/8,7)	2,3 # (-8,7/12,0)	3,3 # (-5,7/11,0)	4,8 # (-1,3/13,7)	11,5 # (1,3/23,0)	12,0 # (4,0/21,0)	15,5 # (6,3/23,3)	19,3 # (11,7/40,0)	23,0 # (11,3/34,0)

**Tabelle 8** Enthält den Median sowie das Minimum/Maximum des Verschleißes in µm für die einzelnen Schmelz und Dentin Gruppen nach Ende des 1. Versuchsteils sowie den einzelnen Messzeitpunkten des 2. Versuchsteils. Signifikante Unterschiede des Verschleißes innerhalb einer Gruppe zu einem bestimmten Zeitpunkt im Vergleich zum Verschleiß nach dem Ende des 1. Versuchsteils (700 Zyklen) sind mit einer Raute (#) markiert. Das Signifikanzniveau wurde auf  $p \leq 0,005$  definiert.

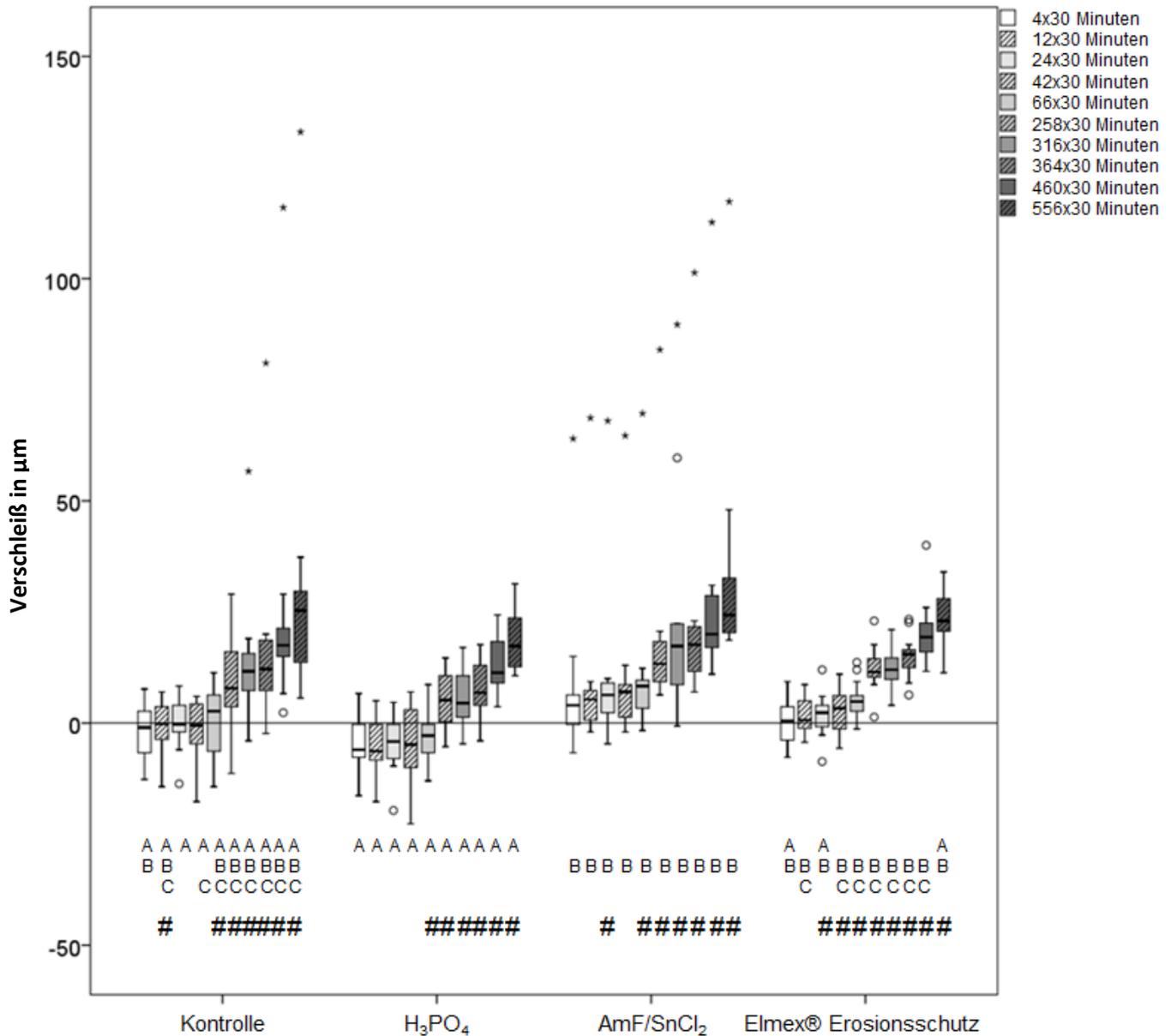
## Ergebnisse



**Abbildung 18** Das Boxplot Diagramm stellt den Verschleiß jeder Gruppe im **Schmelz** in µm dar. Der ansteigende Median verdeutlicht den Anstieg des Verschleißes. Die größer werdenden Boxplots bedeuten eine größer werdende Streuung der erhobenen Daten. Jeder in die Auswertung eingeschlossene Messzeitpunkt ist als separater Boxplot abgebildet. Eine Raute (#) unterhalb eines Boxplots bedeutet, dass signifikante Unterschiede des Verschleißes zu dem dargestellten Messzeitpunkt in Relation zum Verschleiß nach Abschluss des 1. Versuchsteils festgestellt werden konnten ( $p \leq 0,005$ ).

Gleiche Großbuchstaben unterhalb eines Boxplots zu einem bestimmten Messzeitpunkt bedeuten, dass kein signifikanter Unterschied der Adhäsivdicke zwischen den Gruppen gefunden werden konnte. Unterschiedliche Großbuchstaben stehen für signifikante Unterschiede zwischen den Gruppen ( $p \leq 0,008$ ). Der größte Verschleiß wurde in der AmF/SnCl<sub>2</sub>-Gruppe gemessen. Der sprunghafte Anstieg nach 364x30 min ist besonders gut zu erkennen. Ausreißer sind als Kreise, Extremwerte als Sterne dargestellt.

## Ergebnisse



**Abbildung 19** Das Boxplot Diagramm stellt den Verschleiß jeder Gruppe im **Dentin** in µm dar. Der ansteigende Median verdeutlicht den Anstieg des Verschleißes. Die Streuung der Daten (größer werdende Boxplots) fällt weniger stark aus als im Schmelz. Jeder in die Auswertung eingeschlossene Messzeitpunkt ist als separater Boxplot abgebildet. Eine Raute (#) unterhalb eines Boxplots bedeutet, dass signifikante Unterschiede des Verschleißes zu dem dargestellten Messzeitpunkt in Relation zum Verschleiß nach Abschluss des 1. Versuchsteils festgestellt werden konnten ( $p \leq 0,005$ ).

Gleiche Großbuchstaben unterhalb eines Boxplots zu einem bestimmten Messzeitpunkt bedeuten, dass kein signifikanter Unterschied der Adhäsivdicke zwischen den Gruppen gefunden werden konnte. Unterschiedliche Großbuchstaben stehen für signifikante Unterschiede zwischen den Gruppen ( $p \leq 0,008$ ). Die Unterschiede im Gesamtverschleiß zwischen den einzelnen Gruppen fallen weniger deutlich aus als im Schmelz. Ausreißer sind als Kreise, Extremwerte als Sterne dargestellt.

## Ergebnisse

		<u>700</u> <u>Zyklen</u>	<u>4x30</u> <u>min</u>	<u>12x30</u> <u>min</u>	<u>24x30</u> <u>min</u>	<u>42x30</u> <u>min</u>	<u>66x30</u> <u>min</u>	<u>258x30</u> <u>min</u>	<u>316x30</u> <u>min</u>	<u>364x30</u> <u>min</u>	<u>460x30</u> <u>min</u>	<u>556x30</u> <u>min</u>
Schmelz	Kontrolle	-10,2%	-14,7%	-19,0%	-15,8%	-16,6%	-19,5%	-34,4%	-24,4%	-39,0%	-45,8%	-49,2%
	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	-4,5%	-7,6%	-8,5%	-9,2%	-9,0%	-10,8%	-20,9%	-23,5%	-25,8%	-30,4%	-33,7%
	AmF/SnCl <sub>2</sub>	+4,7%	+2,4%	-0,1%	+3,2%	+1,0%	+1,4%	-11,1%	-16,7%	-81,0%	-88,9%	-94,0%
	Elmex <sup>®</sup> Erosionsschutz	-6,7%	-13,6%	-15,6%	-14,4%	-15,8%	-15,0%	-24,5%	-30,5%	-34,8%	-36,5%	-39,7%
Dentin	Kontrolle	+8,1%	+1,7%	+0,3%	+0,5%	+0,9%	-4,6%	-13,4%	-20,1%	-28,3%	-30,0%	-43,4%
	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	+5,3%	+6,0%	+6,3%	+4,2%	+4,8%	+2,8%	-5,2%	-4,5%	-6,7%	-11,2%	-17,2%
	AmF/SnCl <sub>2</sub>	-2,6%	-5,1%	-6,8%	-8,1%	-9,0%	-10,6%	-17,1%	-22,2%	-22,7%	-25,6%	-31,2%
	Elmex <sup>®</sup> Erosionsschutz	+0,2%	-0,6%	-0,8%	-2,7%	-3,8%	-5,6%	-13,4%	-14,0%	-18,1%	-22,5%	-26,8%

**Tabelle 9** Auflistung des Gesamtverschleißes (Median) bezogen auf die initialen adhäsiven Beschichtungen jeder Gruppe (%) nach Ende des 1. Versuchsteils (700 Zyklen) sowie zum jeweiligen Messzeitpunkt des 2. Versuchsteils.

## 4 Diskussion

### 4.1 Diskussion der Methode

#### Probenmaterial

Für die vorliegende Studie wurden ausschließlich unversehrte, retinierte und vorab vollständig impaktierte humane dritte Molaren verwendet. Dadurch konnte sichergestellt werden, dass die Proben weder dem Einfluss des Speichels ausgesetzt, noch in Kontakt mit Zahnpflegeprodukten, speziell polyvalenten Metallkationen und Fluoriden, gekommen waren. Nach dem Durchbruch eines Zahnes in die Mundhöhle kann sich der Mineralgehalt verändern (Driessens et al. 1985), weswegen strukturelle Unterschiede der Zahnhartsubstanz bei unvollständig impaktierten Zähnen nicht hätten ausgeschlossen werden können.

Bovines Probenmaterial hätte ebenfalls für die Studie verwendet werden können. Es ist in deutlich größeren Mengen vorhanden und einfacher zu erhalten. Eine Übersichtsarbeit von Laurance-Young et al. hat die Eigenschaften von humanen und bovinen Zahnhartsubstanzen sowie deren Verhalten unter erosiven Einflüssen zusammengefasst. Die Ergebnisse zeigten, dass es keinen optimalen Ersatz für humanes Probenmaterial gibt (Laurance-Young et al. 2011), da humaner Schmelz im Vergleich zu bovinem Schmelz rasterelektronenmikroskopisch kleinere Kristallite aufweist (Arends u. Jongebloed 1978) und sich unter erosiven Bedingungen durch eine signifikant höhere Härte auszeichnet (Rios et al. 2006). Daher sollte, wenn möglich, humanes Probenmaterial für Erosions-/Abrasionsstudien verwendet werden (Laurance-Young et al. 2011). Eine andere Übersichtsarbeit von Yassen et al. zeigte außerdem, dass die Ergebnisse verschiedener *in-vitro*-Studien bezüglich Erosionen und Abrasionen sowie zur Haftkraft unterschiedlicher Adhäsivsysteme sehr konträr sein können (Yassen et al. 2011). Dabei spielt es eine nicht unerhebliche Rolle, ob humanes oder bovinus Probenmaterial untersucht wird. In der vorliegenden Studie wurden humane Proben verwendet, um die Vergleichbarkeit sowohl zu vorangegangenen Arbeiten (Ganss et al. 2015; Schlueter et al. 2014) als auch weiteren Studien in der Literatur zu ermöglichen.

### Vorbehandlung der Zahnschnitte

Bevor die Dentinproben vorbehandelt und mit dem Adhäsivsystem beschichtet wurden, lagerten sie für 10 s in 0,5%iger Zitronensäure. Dadurch wurde selektiv die herstellungsbedingte Schmierschicht entfernt, jedoch keine tiefgehenden Demineralisationen im Dentin verursacht (Ganss et al. 2015). Eine ausgeprägte Freilegung organischer Strukturen ist klinisch bei Dentinerosionen vermutlich nicht vorhanden, kann aber unter Laborbedingungen zu einer Reduktion der Haftkraftwerte von selbstätzenden Dentinadhäsiven führen (Zimmerli et al. 2012; van Landuyt et al. 2007). Mit der selektiven Entfernung der herstellungsbedingten Rückstände konnte sich so der Oberflächenbeschaffenheit einer erosiv geschädigten Zahnhartsubstanz angenähert werden.

### Kommerzielle und experimentelle Zinnfluoridlösung

Für die vorliegende Arbeit wurde eine kommerzielle (Elmex<sup>®</sup> Erosionsschutz) und eine experimentelle zinnhaltige Lösung verwendet. Sowohl die Zinn- und Fluorid-Konzentration (500 ppm F<sup>-</sup>, 800 ppm Sn<sup>2+</sup>) als auch der pH-Wert (4,5) waren identisch. Bei der kommerziellen Lösung kann ein Einfluss von Zusatzstoffen in der Lösung, wie zum Beispiel Aromen oder Stabilisatoren auf die Ergebnisse nicht ausgeschlossen werden. Die prozentualen Anteile aller Bestandteile sind auf dem Produkt nicht angegeben. Aufgrund dessen sollte mit einer selbst hergestellten Lösung die Wirkstoffeffekte dargestellt und mögliche Effekte von Zusätzen ausgeschlossen werden. Es konnte bereits festgestellt werden, dass zinnhaltige Mundspüllösungen bei einem pH-Wert von 4,5 sehr instabil sind (Schlueter et al. 2009a). Daher werden zinnhaltigen Lösungen Amine in Verbindung mit Fluoridionen (AmF) zugesetzt. Sie halten Zinnionen in Lösung, indem die Oxidation von Sn<sup>2+</sup> zu Sn<sup>4+</sup> (Zumstein et al. 2018) verhindert und damit deren Inaktivierung vermieden wird. Um das Risiko von Ausfällungen noch weiter zu minimieren wurde die zinnhaltige Lösung am Tag der Anwendung frisch angesetzt und direkt verwendet.

### Studiendesign

Die Studie wurde unter standardisierten Bedingungen durchgeführt, die sich an Empfehlungen für Erosions-/Abrasionsstudien orientierten (Wiegand u. Attin 2011). Generell können zur Untersuchung von adhäsiven Beschichtungen unter erosiven Bedingungen sowohl *in-vitro*- als auch *in-situ*-Versuche durchgeführt werden. Der Vorteil von *in-vitro*-Studien liegt darin, standardisierte Verfahren anwenden zu können, die patientenabhängige Variablen ausschließen (West et al. 2011). Zusätzlich kann eine wesentlich größere Menge an Proben gleichzeitig untersucht werden. Physiologische Einflüsse, wie die Zusammensetzung und das Vorhandensein des Speichels oder die Bildung eines erosionsinhibierenden Pellikels auf der Zahnoberfläche (Wiegand et al. 2008), wie sie bei *in-situ*-Versuchen entstehen, werden hingegen nicht dargestellt (Young u. Tenuta 2011). Durch konstanten Bürstdruck, eine gleichbleibende Bewegungsrichtung der Bürstköpfe und alternierende Temperaturen der Demineralisationslösung lässt sich der Versuch bestmöglich reproduzieren. Insgesamt wurden die mit Adhäsiv beschichteten Proben gleichermaßen chemischen, thermischen und mechanischen Belastungen ausgesetzt.

### Messmethode

Basierend auf den Ergebnissen der vorangegangenen Studie (Ganss et al. 2015) wurden in der vorliegenden Studie Adhäsivdicken zwischen 80 µm und 250 µm erwartet. Folglich war es wichtig eine Messmethode zu wählen, die einen Materialabtrag messen und Unterschiede im µm Bereich zuverlässig erfassen konnte. Zusätzlich sollten reproduzierbare, mehrfache Messungen einer Probe möglich sein.

In Erosions-/Abrasionsstudien wird häufig die Profilometrie als Messmethode verwendet (Joshi et al. 2016; Schlueter et al. 2016; Zhao et al. 2016; Attin u. Wegehaupt 2014; Souza et al. 2014; Schlueter et al. 2011a; Hooper et al. 2003). Die Profilometrie kann entweder taktile über einen mechanischen Taster oder optisch, also berührungsfrei, arbeiten (Schlueter et al. 2016). Die Probenoberfläche kann sowohl zwei- als auch dreidimensional gemessen werden (Schlueter et al. 2011a).

Die taktile Profilometrie arbeitet mit einem/-r die Probenoberfläche abtastenden Diamanten/Stahlspitze. Dadurch kann ein Taster in eine durch Erosionen geschädigte Oberfläche einsinken (Barbour u. Rees 2004). Auch Beschädigungen der mit Adhäsiv

beschichteten Oberflächen hätten nicht ausgeschlossen werden können. Folglich wären reproduzierbare Mehrfachmessungen einer Probe nicht möglich gewesen, weswegen die taktile Profilometrie die an die Messmethode gestellten Ansprüche nicht erfüllte.

Die optische Profilometrie hingegen arbeitet berührungsfrei. Verschiedene Sensoren ermöglichen große vertikale Messungen bis zu 10 mm (Schlueter et al. 2011a). Es können sowohl Substanzverluste als auch Auflagerungen von weniger als 1 µm sicher dargestellt werden (Schlueter et al. 2016). Damit erfüllte die optische Profilometrie alle an die Messmethode gestellten Ansprüche. Beschädigungsfreies, mehrfaches Messen einer Probe konnte gleichermaßen sichergestellt werden wie auch die zuverlässige Reproduzierbarkeit einer Messung.

## 4.2 Demineralisationslösung

### Art und Konzentration des erosiven Mediums

Für Erosionsstudien können unterschiedliche Säuren verwendet werden. In der vorliegenden Arbeit wurde 0,5%ige Zitronensäure ausgewählt, da diese zum einen in vielen Lebensmitteln natürlich enthalten ist, zum anderen Nahrungsmitteln industriell zugesetzt wird. Außerdem war die Konzentration mit der von vorausgegangenen Studien identisch (Ganss et al. 2015; Schlueter et al. 2014). Effekte von Inhaltsstoffen oder künstlichen Puffermedien handelsüblicher Getränke (Larsen u. Nyvad 1999), die in verschiedenen Studien ebenfalls häufig verwendet werden (Carvalho et al. 2017; Wegehaupt et al. 2011), wurden somit ausgeschlossen. Aus den genannten Gründen lassen sich Erosionsversuche mit Zitronensäure sehr gut standardisieren und reproduzieren.

### Temperatur und Dauer der Demineralisation

Neben dem pH-Wert und der Konzentration kann auch die Temperatur einer Demineralisationslösung Einfluss auf ihr Erosionspotenzial nehmen (West et al. 2000). Verschiedene Studien haben den Zusammenhang zwischen der Temperatur eines erosiven Mediums und den resultierenden Substanzverlusten bei gleichbleibender Einwirkzeit untersucht. Es wurde festgestellt, dass der Substanzverlust bei ansteigender Temperatur zunimmt (Barbour u. Lussi 2014; Amaechi et al. 1999). In Bezug auf

Erosionsstudien liegen typische Demineralisationstemperaturen des Thermocyclings bei 5°C bzw. 55°C (Wiegand u. Attin 2011). Die unterschiedlichen Temperaturen sollen beispielsweise den Konsum erosiver Nahrungsmittel, wie kalter Erfrischungs-/Sportgetränke oder heißen Früchtetees, simulieren.

### 4.3 Diskussion der Ergebnisse Versuchsteil 1 - chemische und thermische Alterationen -Schmelz und Dentin-

Es ist schon häufig beschrieben worden, dass adhäsive Beschichtungen die Zahnhartsubstanz wirksam vor einwirkenden Säuren schützen können (Sundaram et al. 2007; Gernhardt et al. 2004; Hahn et al. 1999; Lambrechts et al. 1996; Grogono u. Mayo 1994; Swift et al. 1994). Es spielt dabei keine Rolle, ob zum Beispiel ein ätzendes Gel (Gernhardt et al. 2004; Hahn et al. 1999) oder eine Flüssigkeit (Grogono u. Mayo 1994) als erosives Medium auf das Adhäsiv einwirkt. Da Dentinadhäsive nicht säurelöslich sind, stellen sie für angreifende Säuren eine mechanische Barriere dar und verhindern erosive Substanzverluste geschützter Areale (Lambrechts et al. 1996). Dieser Effekt wurde bei den Schmelzproben besonders deutlich.

Dadurch, dass vor Versuchsbeginn jede der Proben mit einem rotierenden, flammenförmigen und diamantierten Präparationsinstrument umrandet worden war, lag ein kleiner Teil der Probenoberfläche frei. Diese ungeschützten Randbereiche wurden durch die zyklisch einwirkende Zitronensäure demineralisiert wodurch Zahnhartsubstanz verloren ging. Bei der regelmäßigen Betrachtung durch das Mikroskop konnte im Verlauf des Versuches eine kontinuierliche Zunahme des Abstandes von der ungeschützten Probenoberfläche zur Adhäsivschicht beobachtet werden (Abb. 20, schwarze Doppelpfeile). Daher kann von einer ausreichenden Erosivität des Mediums und damit des Demineralisationsmodells ausgegangen werden.



**Abbildung 20** Schematische Querschnittsdarstellung einer Schmelzprobe nach Abschluss des 1. Versuchsteils. Das blaue Oval soll das aufgetragene Clearfil™ SE Bond darstellen. Die schwarzen Doppelpfeile geben den vertikalen Abstand der ungeschützten Probenoberfläche zur Adhäsivschicht an. Die weißen Doppelpfeile sollen die zurückbleibenden Überhänge des Adhäsivs verdeutlichen, die durch die unterminierende Demineralisation verursacht wurden.

## Diskussion

Es konnten für die Schmelzproben signifikante Unterschiede innerhalb der H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-Gruppe nach 180 und 700 Zyklen sowie innerhalb der Elmex<sup>®</sup> Erosionsschutz-Gruppe nach 540, 620 und 700 Zyklen im Vergleich zur initialen Adhäsivdicke festgestellt werden (Tab. 6). Außerdem zeigten sich initial nach 20, 180 und 540 Zyklen signifikante Unterschiede zwischen der Kontroll- und H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-Gruppe sowie nach 540 Zyklen zwischen der H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>- und Elmex<sup>®</sup> Erosionsschutz-Gruppe (Abb. 16). Allerdings lagen die Verluste der Adhäsivdicken im Median zwischen 1 µm und 4 µm (Tab. 6), was nicht als klinisch relevant angesehen werden kann und wahrscheinlich eher im Bereich der Messungenauigkeit anzusiedeln ist.

Im Dentin konnten ausschließlich signifikante Unterschiede innerhalb der Gruppen beim Vergleich der aktuellen zur initialen Adhäsivdicke festgestellt werden (Kontroll-Gruppe: 540 Zyklen; H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-Gruppe: 20 und 700 Zyklen; AmF/SnCl<sub>2</sub>-Gruppe 180, 540 und 620 Zyklen; Elmex<sup>®</sup> Erosionsschutz-Gruppe 540 Zyklen; Tab. 6). Die signifikanten Unterschiede sind gleichermaßen als zufällig beziehungsweise klinisch nicht relevant einzuordnen. Generell ist es möglich, dass sich das Volumen adhäsiver Beschichtungen durch Wasseraufnahme verändert. Solche Volumenveränderungen werden auch als „Quellphänomene“ bezeichnet (Malacarne et al. 2006; Tanaka et al. 1999). Da die Schichtstärken in der H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-Gruppe am dicksten waren, konnten diese vermutlich am meisten Flüssigkeit aufnehmen. Folglich stellen die gefundenen Signifikanzen Ergebnisse dar, die mit Vorsicht interpretiert oder sogar als klinisch nicht relevant eingestuft werden sollten.

Unabhängig von den geringfügigen Unterschieden in den Schichtstärken müssen aber andere mögliche Veränderungen diskutiert werden. Dass die Belastungen aus kombinierten chemischen, thermischen und zeitlichen Alterationen Einfluss auf den Verbund eines Dentinadhäsivs zur Zahnhartsubstanz nimmt, konnte bereits nachgewiesen werden (Ganss et al. 2015; Peutzfeldt et al. 2014; Flury et al. 2013; Schlueter et al. 2013). Jedoch gibt es für die vorliegende Arbeit in der Literatur kaum direkt zu vergleichende Studien, die zur Beurteilung der Ergebnisse herangezogen werden können. Anhand der ausgewählten Quellen, die meistens den Einfluss von unterschiedlichen Alterationen auf die Haftkraft adhäsiver Beschichtungen unter erosiv-abrasiven Bedingungen untersuchten, wird versucht die Ergebnisse bestmöglich zu interpretieren. Nichtsdestotrotz soll an dieser Stelle darauf hingewiesen werden, dass in

## Diskussion

der vorliegenden Studie nicht die Haftkraft selbst, sondern der Verschleiß von adhäsiven Beschichtungen untersucht wurde.

Eine *in-vitro*-Studie von Marchesi et al. hat die Haftkraft verschiedener Adhäsive, darunter auch Clearfil™ SE Bond, an gesundem Dentin zu verschiedenen Zeitpunkten (Versuchsbeginn / 6 Monate / 12 Monate) untersucht. Die Proben wurden während dieser Zeit in künstlichem Speichel bei 37,5°C gelagert. Die Haftkraft von Clearfil™ SE Bond verringerte sich nach 6 Monaten um ca. 8,5% und nach 12 Monaten um ca. 25% (Marchesi et al. 2013). Zusätzlich stellten Zimmerli et al. fest, dass sich dieser Effekt verstärkt, wenn das Dentin erosiv vorgeschädigt ist (Zimmerli et al. 2012), sodass, im Gegensatz zur vorliegenden Studie, eine ausgeprägte demineralisierte organische Matrix auf der Zahnoberfläche vorhanden war. Mit insgesamt 24 Monaten war die zeitliche Alterung in der vorliegenden Arbeit doppelt so lang wie in der Vergleichsstudie. In welchem Ausmaß sie die Haftkraft verändert hat, kann nicht beantwortet werden. Zudem kann anhand des 1. Versuchsteils nicht beantwortet werden, ob die Vorbehandlung mit Zinn einen Einfluss auf die Ergebnisse genommen hat, da keine signifikanten Unterschiede zwischen den Gruppen in der Beständigkeit der Beschichtungen festgestellt werden konnten. Die zinnhaltige Vorbehandlung hat die Beständigkeit zumindest nicht verschlechtert.

In einer weiteren Studie wurden Schmelzproben mit Clearfil™ SE Bond beschichtet. Anschließend wurden die Proben ebenfalls für insgesamt 12 Monate einem Alterungsprozess in 37,5°C warmen Wasser ausgesetzt. Eine Verringerung der Haftkraft konnte nach diesem Zeitraum nicht festgestellt werden (Reis et al. 2009). Daraus lässt sich ableiten, dass ein geschwächter Haftverbund des Adhäsivs an Schmelz durch reine Alterung nach Abschluss des 1. Versuchsteils eher unwahrscheinlich ist. Insgesamt verdeutlichen die Studien, dass die mit Adhäsiv beschichteten Zahnhartsubstanzen, Dentin und Schmelz, unterschiedlich auf zeitliche Alterationen reagieren. Ein wesentlicher Faktor spielt hierbei die Präsenz der organischen Strukturen im Dentin. Dentinhärente Enzyme, die bei der milden Demineralisation mit dem Primer des Adhäsivsystems aktiviert wurden, können die organischen Strukturen im Lauf der Zeit degradieren, was zu einer Reduktion der Haftkraft führen kann (Mazzoni et al. 2015).

Zusätzlich zur zeitlichen Alterung müssen auch die Auswirkungen der chemothermischen Alterationen auf das Adhäsiv bewertet werden. Eine Arbeit von Xie et al.

## Diskussion

hat die Haftkraft von Clearfil™ SE Bond an gesundem und sklerotischem Dentin nach 5000 ( $\pm$  2500 min) und 10000 ( $\pm$  5000 min) Zyklen Thermocycling in Wasser untersucht. Bereits vor Versuchsbeginn war die Haftkraft von Clearfil™ SE Bond an sklerotischem Dentin ca. 33% geringer. Insgesamt nahm die Haftkraft im gesunden Dentin nach 2500 min um ca. 14% und nach 5000 min Thermocycling um ca. 32% ab. Im sklerotischem Dentin nahm die Haftkraft nach 2500 min ebenfalls um ca. 14%, nach 5000 min Thermocycling um ca. 63% und damit signifikant stärker ab (Xie et al. 2010). Dass die Haftkraft von Dentinadhäsiven an erosiv geschädigtem Dentin grundsätzlich schlechter ist, wurde bereits beschrieben (Zimmerli et al. 2012; van Landuyt et al. 2007). Aus dem genannten Grund sowie des vergleichbaren Thermocyclings (4520 min) von Xie et al. konnte nach Abschluss des 1. Versuchsteils von reduzierten Haftkraftwerten von Clearfil™ SE Bond ausgegangen werden. Eine ähnliche prozentuale Abnahme ist vorstellbar. Allerdings ging keine Beschichtung bis zum Ende des 1. Versuchsteils verloren. Die Haftkraft scheint demnach für eine Retention hoch genug gewesen zu sein.

Im Schmelz hat eine Studie der Forschungsgruppe von Schlueter et al. die Haftkraft von Clearfil™ SE Bond nach insgesamt 4250 min Thermocycling in Wasser untersucht. Dabei wurden unterschiedliche Vorbehandlungen mit  $H_3PO_4$  und einer 35%igen Zinn(II)-Chlorid Lösung vorgenommen. In der mit  $H_3PO_4$  vorbehandelten Gruppe konnte keine und in der mit Zinn vorbehandelten Gruppe eine ca. 14%ige Abnahme der Haftkraft (Beginn:  $25.1 \pm 5.2$  MPa; Ende:  $21.0 \pm 3.8$  MPa) festgestellt werden (Schlueter et al. 2013). Aufgrund der geringeren Zinn-Konzentration in der vorliegenden Studie (800 ppm  $Sn^{2+}$ ), lassen sich die Ergebnisse nicht direkt miteinander vergleichen. Wegen des annähernd gleichen Thermocyclings (4520 zu 4250 min) und der Alterung von insgesamt 24 Monaten kann aber von einer ähnlichen Haftkraftreduktion ausgegangen werden. Im Schmelz gingen gleichermaßen wie im Dentin keine Beschichtungen bis zum Ende des 1. Versuchsteils verloren. Dennoch deuten die verschiedenen Studien darauf hin, dass der Verbund des Adhäsivs nach Abschluss des 1. Versuchsteils wahrscheinlich geschwächt war. Das unterschiedliche Verhalten von Schmelz und Dentin auf chemo-thermische Alterationen, speziell die Zunahme mancher Adhäsivdicken im Dentin, kann durch Wasseraufnahme des Adhäsivs erklärt werden. Weshalb sich diese messbare Änderung allerdings auf wenige Ausnahmen beschränkt, kann derzeit nicht abschließend beantwortet werden.

Der Versuchszeitraum von 24 Monaten standardisierter, chemo-thermischer und thermischer Alterationen überschreitet einen Großteil vergleichbarer Arbeiten in der Literatur. Trotzdem waren die unterschiedlichen Gruppen, unabhängig ob Schmelz oder Dentin, gleichermaßen widerstandsfähig. Schlussendlich konnte festgestellt werden, dass die zinnhaltige Vorbehandlung der Zahnhartsubstanzen die Beständigkeit von Clearfil™ SE Bond unter chemo-thermischen Bedingungen nicht negativ beeinflusst hat. Die sich anschließenden mechanischen Belastungen auf zeitlich stark gealterte und chemo-thermisch gestresste Proben ist bisher, soweit bekannt, nicht beschrieben worden. Inwieweit die Kombination aus thermischen, chemischen und zusätzlich mechanischen Alterationen ein Problem für die dauerhafte Beständigkeit von adhäsiven Beschichtungen darstellt, wurde im 2. Versuchsteil untersucht.

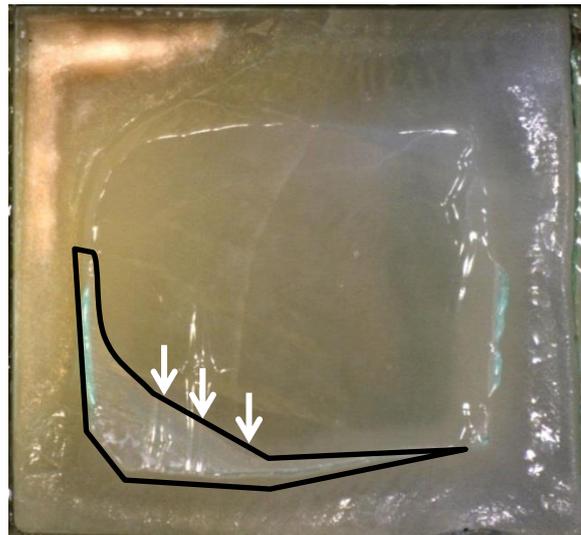
#### **4.4 Diskussion der Ergebnisse Versuchsteil 2 - mechanische Alterationen -Schmelz-**

Die Haftkraft unterschiedlicher Adhäsivsysteme an Schmelz kann durch vorherige Konditionierung der Zahnhartsubstanz mit starken Säuren wie zum Beispiel 35%igem Phosphorsäuregel ( $H_3PO_4$ ), verbessert werden (Antoniazzi et al. 2016; Wang et al. 2014a; Peumans et al. 2010; Frankenberger et al. 2008; Rotta et al. 2007; van Landuyt et al. 2006). Obwohl der Primer von Clearfil™ SE Bond zwar grundsätzlich auch demineralisierend wirkt, ist diese Wirkung nicht stark genug, um die hoch organisierte Prismenstruktur der Schmelzoberfläche ausreichend freizulegen. Das Anätzen mit 35%igem Phosphorsäuregel hingegen vergrößert durch Herauslösen von Mineralien großflächig die Oberfläche des Schmelzes (Abb. 1) und legt seine Prismenstruktur frei (Ganss et al. 2009b; Eisenburger et al. 2004). Dadurch verändert sich das Anfließverhalten des Adhäsivsystems und durch verbesserte mikromechanische Retention (Hybridisierung) entsteht ein stärkerer Verbund zur Zahnhartsubstanz. Folglich konnte erwartet werden, dass die  $H_3PO_4$ -Gruppe den geringsten Verschleiß an Schichtdicke aufweisen würde, was sich im Verlauf der Arbeit auch bestätigte. Verluste kompletter adhäsiver Beschichtungen konnten nicht festgestellt werden.

Die Vermutung liegt nahe, dass neben dem stärkeren Verbund vor allem ein suffizienter Randschluss entscheidenden Einfluss auf die Langlebigkeit adhäsiver Beschichtungen unter erosiv-abrasiven Bedingungen hat. Aller Wahrscheinlichkeit nach üben die

## Diskussion

Borsten einer Zahnbürste Hebelkräfte auf ein teilweise gelöstes und abstehendes Adhäsivstück aus. Gestützt wird diese Theorie durch entsprechende Beobachtungen vor allem in der AmF/SnCl<sub>2</sub>-Gruppe. Dort lösten sich nach 316x30 min Teile des Adhäsivs im Randbereich von der Probenoberfläche ab (Abb. 21). Im Anschluss gingen bis zur nächsten Messung nach 364x30 min 81,0% der Beschichtungen verloren (Tab. 9). Lediglich in der H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-Gruppe konnten nach Abschluss des Versuches intakte Randbereiche der Proben und kein Verlust einer adhäsiven Beschichtung festgestellt werden.



**Abbildung 21** Zeigt eine Probe aus der AmF/SnCl<sub>2</sub>-Gruppe nach Abschluss des 2. Versuchsteils. Die schwarze Linie umrandet den Teil des Adhäsivs, der sich vom darunterliegenden Schmelz gelöst hat und leicht absteht. Die weißen Pfeile zeigen den Übergang zum intakten Verbund von Schmelz und Adhäsiv.

Neben dem suffizienten Randschluss könnte zusätzlich die Dicke der adhäsiven Beschichtung das Ergebnis beeinflusst haben. Üblicherweise resultieren aufgrund des veränderten Anfließverhaltens des Adhäsivs bei mit H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> konditioniertem Schmelz die dünnsten Schichtdicken (Schlueter et al. 2013). Wider Erwarten waren die Schichtstärken in den H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-Gruppe im Median um ca. 26 µm dicker als in allen anderen Gruppen. Im Vergleich zur Kontrollgruppe entsprach dies 60% und im Vergleich zur Elmex<sup>®</sup> Erosionsschutz-Gruppe 33% mehr Schichtstärke. Aufgrund der dickeren Schichtstärken ist es vorstellbar, dass diese Beschichtungen die mechanischen Belastungen besser absorbiert haben.

Die guten Ergebnisse der H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-Gruppe verdeutlichen, dass die Therapie von erosiven Schmelzläsionen kein spezielles Problem für Adhäsivsysteme darstellt, da die Oberflächenmorphologie von erosiv geschädigtem Schmelz (Abb. 2) der Oberfläche

## Diskussion

nach Anätzung mit starken Säuren ähnelt (Abb. 1). Die vorliegende Arbeit konnte die Ergebnisse der Vergleichsarbeit von Schlueter et al. insofern bestätigen, dass sich die Beständigkeit von Clearfil™ SE Bond unter erosiv-abrasiven Bedingungen durch Konditionierung mit H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> nicht verschlechtert (Tab. 8; Schlueter et al. 2013).

Die Ergebnisse der mit Zinn vorbehandelten Schmelzgruppen unterschieden sich sehr stark voneinander (Gesamtverlust in Prozent: Elmex® Erosionsschutz: -39,7% AmF/SnCl<sub>2</sub>: -94,0%). Die Elmex® Erosionsschutz-Gruppe schnitt besser, die AmF/SnCl<sub>2</sub>-Gruppe schlechter als die Kontroll-Gruppe ab (-49,2%). In der AmF/SnCl<sub>2</sub>-Gruppe gingen nahezu alle Beschichtungen komplett verloren wohingegen in der Elmex® Erosionsschutz-Gruppe nur ein Verschleiß der Schichtdicke beziehungsweise partielle Adhäsivverluste festgestellt werden konnten. Zum Vergleich der Ergebnisse gibt es bis jetzt nur wenige Veröffentlichungen, die herangezogen werden können (Ganss et al. 2015; Peutzfeldt et al. 2014; Flury et al. 2013; Schlueter et al. 2013). Speziell für Untersuchungen von mit Zinn vorbehandelten und im Anschluss mit Adhäsiv beschichteten Schmelzproben lässt sich nur eine Arbeit finden (Schlueter et al. 2013). In der bereits erwähnten Studie von Schlueter et al. wurde allerdings eine 35%ige SnCl<sub>2</sub>-Lösung verwendet, deren Zinngehalt höher und deren pH-Wert (pH<1) deutlich niedriger war als in der vorliegenden Arbeit. Wegen der unterschiedlichen Zusammensetzung der Lösung ist ein Vergleich nur bedingt möglich.

Generell ist bekannt, dass Zinnionen mit den Hydroxylapatitkristallen der Zahnhartsubstanz interagieren. In früheren Studien wurde bereits nachgewiesen, dass abhängig vom pH-Wert und der Einwirkzeit einer zinnhaltigen Lösung zahlreiche verschiedene Produkte entstehen. Es handelt sich dabei unter anderem um Niederschläge aus CaF<sub>2</sub>, Sn<sub>3</sub>F<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, Sn<sub>2</sub>OHPO<sub>4</sub> oder Ca(SnF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (Babcock et al. 1978; Jordan et al. 1971). Neben der Formation zinnhaltiger Niederschläge (Ganss et al. 2008) bewirkt eine Zinnapplikation auch, dass Zinnionen unter erosiven Bedingungen in die Kristallgitterstruktur des Zahnes inkorporiert werden können (Schlueter et al. 2013). Je nach verwendeter Konzentration kann Zinn bis zu einer Tiefe von 20 µm nachgewiesen werden. Daraus resultieren eine verringerte Säurelöslichkeit der Zahnhartsubstanz und geringere Substanzverluste durch rein erosive und erosiv-abrasive Belastungen (Schlueter et al. 2011b; Schlueter et al. 2009a). Dieser unter erosiven Bedingungen eintretende Effekt kann durch die Erhöhung der Zinn-Konzentration jedoch nicht

## Diskussion

beliebig gesteigert werden, da die Aufnahmefähigkeit von Zinnionen in den Schmelz natürlich limitiert zu sein scheint (Schlueter et al. 2009a).

Auch wenn nicht vollständig geklärt ist, welche Verbindungen genau auf der Zahnoberfläche entstehen, ist die Wahrscheinlichkeit groß, dass darunter auch nennenswerte Mengen  $\text{Sn}_3\text{F}_3\text{PO}_4$  oder strukturell ähnliche Präzipitate vorhanden sind. Das gute Abschneiden der Elmex<sup>®</sup> Erosionsschutz-Gruppe könnte gegebenenfalls dadurch erklärt werden. Die trianguläre Form von  $\text{Sn}_3\text{F}_3\text{PO}_4$  (Jordan et al. 1971) könnte dem funktionellen Monomer MDP des Adhäsivsystems mehr Bindungsfläche bieten als die hexagonalen, hoch organisierten Hydroxylapatitkristalle der Zahnhartsubstanz (Jordan et al. 1971). Folglich würde eine stärkere Bindung an den Zahn die Widerstandsfähigkeit von Clearfil<sup>™</sup> SE Bond steigern.

Neben den zinnhaltigen Komplexen sind auch mögliche Einflüsse des Zinnions selbst zum Beispiel auf das funktionelle Monomer MDP nicht auszuschließen. Zinnionen, die in die Kristallgitterstruktur des Schmelzes integriert sind, könnten eine ionische Bindung mit MDP eingehen und dadurch eine stärkere Bindung entwickeln als MDP zu Kalzium. Zusätzlich könnten freie Ionen den Verbund zwischen MDP und Kalzium weiter stabilisieren. Da das selbstätzende Clearfil<sup>™</sup> SE Bond kein ausreichend retentives Ätzmuster, wie es bei der Konditionierung mit Phosphorsäuregel (Abb. 1) entsteht, im Schmelz bewirken kann und der Haftverbund primär durch die Hybridisierung entsteht ist es denkbar, dass Zinnionen zusätzlich den durch Lichtpolymerisation initiierten Aushärtungsprozess von MDP direkt beeinflussen. Normalerweise entsteht bei diesem Vorgang eine 4 nm dicke und aus jeweils zwei Monomeren bestehende Schicht (Nano Layer). Die exakte Anordnung der einzelnen Monomere wird auch als „Nano-Layering“ bezeichnet. Das Besondere an dieser Schicht ist, dass zwischen den einzelnen Monomeren herausgelöste Kalziumionen der Zahnhartsubstanz eingelagert sind (van Meerbeek et al. 2011; Yoshihara et al. 2010). Dieses Phänomen ist ausschließlich bei MDP und keinem anderen funktionellen Monomer eines Adhäsivsystems zu finden. An dieser Stelle ist es vorstellbar, dass anstatt der Kalziumionen zwischen den einzelnen MDP Monomeren Zinnionen inkorporiert werden. Dadurch könnte der Verbund der Monomere untereinander gestärkt und die dauerhafte Beständigkeit der Beschichtungen verbessert werden. Es liegen jedoch keine Vergleichsstudien zur Überprüfung der Hypothese vor. Ob es andere Interaktionen zwischen Zinnionen und weiteren Bestandteilen des

## Diskussion

Adhäsivsystems gibt, kann nicht sicher ausgeschlossen werden. Sowohl der Primer als auch das Adhäsiv enthalten neben MDP, das Monomer „2-Hydroxyethyl Methacrylat“, kurz HEMA genannt (van Meerbeek et al. 2011). HEMA wird wegen seiner guten Biokompatibilität nicht nur in zahnmedizinischen, sondern auch in vielen anderen medizinischen Produkten verwendet. Darüber hinaus besitzt HEMA ausgeprägte hydrophile Eigenschaften (Burrow et al. 1999; Nakabayashi u. Takarada 1992), weswegen es gleichermaßen wie MDP zur Vorbereitung des Dentins zur Aufnahme eines Bondings geeignet ist (Nakabayashi u. Takarada 1992). Im Gegensatz zu MDP kann HEMA aber keine ionische Bindung mit Hydroxylapatit eingehen (Yoshida et al. 2012). Zusätzlich inhibiert HEMA die Ausbildung von MDP-Kalzium-Verbindungen (Yoshida et al. 2012). Daher ist es vorstellbar, dass Zinnionen die Interaktion der beiden Moleküle beeinflussen und die Reaktionsfähigkeit von MDP in Anwesenheit von HEMA erhöhen. Daraus könnte ein verbesserter Haftverbund des Adhäsivs an die Zahnhartsubstanz resultieren.

Es könnte außerdem angenommen werden, dass der leicht saure pH-Wert der beiden zur Vorbehandlung verwendeten zinnhaltigen Lösungen (pH 4,5) den Haftverbund von Clearfil™ SE Bond durch oberflächliche Demineralisation beeinflusst hat. Diese Hypothese wurde jedoch vorab von der Forschungsgruppe um Schlueter et al. untersucht und widerlegt, da bei kurzer Einwirkzeit in Kombination mit Fluorid und bei einem pH-Wert von 4,5 kein retentives Ätzmuster entsteht (Schlueter et al. 2013). Dafür sind deutlich niedrigere pH-Werte nötig (Skartveit et al. 1991). Somit lässt sich ausschließen, dass die Haltbarkeit von Clearfil™ SE Bond durch eine vergrößerte mikromechanische Retentionsfläche gesteigert wird.

Neben Zinn muss auch ein potenzieller Einfluss der in der Lösung enthaltenen Fluoride, sowie der Fluoridverbindungen in Erwägung gezogen werden. In der vorliegenden Studie wurde Aminfluorid (AmF) verwendet. Eine Studie von Ganss et al. konnte keinen negativen Einfluss von Aminfluorid auf die Stabilität von adhäsiven Beschichtungen nachweisen (Ganss et al. 2015). Zumstein et al. konnte analog in humanen sowie Nakamoto et al. in bovinen Dentin ebenfalls keinen negativen Einfluss des Fluoridions auf die Haftkraft von Adhäsiven feststellen, sodass der Effekt von Fluorid in der vorliegenden Studie vernachlässigt werden kann (Nakamoto et al. 2019; Zumstein et al. 2018).

## Diskussion

Das sehr viel schlechtere Abschneiden der mit der experimentellen AmF/SnCl<sub>2</sub>-Lösung vorbehandelten Gruppe widerspricht den Ergebnissen der Vergleichsstudie (Schlueter et al. 2013). Es ist möglich, dass es trotz der Kombination von Aminfluorid und Zinnchlorid zur Oxidation von Sn<sup>2+</sup> zu Sn<sup>4+</sup> gekommen ist, sodass nur das deutlich weniger aktive Sn<sup>4+</sup> zu Verfügung gestanden hat. Eine andere Möglichkeit ist, dass die Sn<sup>2+</sup>-Ionen mit dem Sauerstoff des Wassers reagiert haben, unlösliches SnO entstanden ist und es damit zu einer Ausfällung und Inaktivierung der Zinnionen gekommen ist. Dadurch hätten diese für eine Modifikation der Zahnhartsubstanz nicht zur Verfügung gestanden und keinen Einfluss auf die Interaktion des Adhäsivsystems mit Schmelz und Dentin nehmen können.

Trotz der statistisch signifikanten Unterschiede beim Verschleiß zwischen den Gruppen sind bei Betrachtung des Verlustes kompletter adhäsiver Beschichtungen nahezu alle, die Beschichtungen der AmF/SnCl<sub>2</sub>-Gruppe ausgenommen, im Schmelz erhalten geblieben. Die Konstanz der Gruppen lässt sich mit den Ergebnissen der Studie von Schlueter et al. vergleichen. Die Fragestellung lautete, welche Auswirkung unterschiedliche Vorbehandlungen von Schmelzproben auf die Haftkraft von Clearfil™ SE Bond mit einem darauf aufgetragenen Füllungsmaterial hatten. Dafür wurden die Proben nach einer Woche Alterung im Kühlschrank sowie 4250 min Thermocycling untersucht. Im Vergleich zur Kontrollgruppe steigerte die Vorbehandlung mit H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> die Haftkraft vor/nach dem Thermocycling um +46%/+70% sowie die Vorbehandlung mit der zinnhaltigen Lösung um +51%/+42% im Vergleich zur Kontrollgruppe (Schlueter et al. 2013). Durch das veränderte *in-vitro*-Alterungs- und Verschleißmodell der vorliegenden Arbeit kann zwar keine Aussage über die Haftkraft an sich aber darüber gegeben werden, dass die Haftkraft in allen Schmelz-Gruppen ausreichend war, um einer Alterung von insgesamt 29 Monaten, 4520 min Thermocycling und 16680 min mechanischer Belastungen zuverlässig zu widerstehen. Um die diskutierten denkbaren Interaktionen der Zinnionen mit der Zahnhartsubstanz oder funktionellen Bestandteilen des Adhäsivsystems Clearfil™ SE Bond weiter zu erforschen sind aufbauende Studien notwendig.

#### **4.5 Diskussion der Ergebnisse Versuchsteil 2 - mechanische Alterationen -Dentin-**

Im Gegensatz zu Schmelz ist der Haftverbund eines Adhäsivsystems zu Dentin wesentlich komplexer, vor allem wenn die Versorgung von erosiv geschädigtem Dentin angestrebt wird. Die exakte klinische Histologie aktiver Erosionsläsionen ist nicht bekannt. Generell kann davon ausgegangen werden, dass *in vitro* bei Dentin, welches durch Erosionen demineralisiert wurde, die Dentinmatrix großflächig und tiefgehend freigelegt ist (Ganss et al. 2014b; Lussi et al. 2011). Aller Wahrscheinlichkeit nach werden die zurückbleibenden organischen Bestandteile *in vivo* durch proteolytische Enzyme fortwährend abgebaut (Ganss et al. 2014b). Wie schnell dieser Vorgang abläuft und ob die organischen Bestandteile überall gleichmäßig abgebaut werden, kann nicht gesagt werden. Ob eine Schmierschicht wie sie bei einer Kavitätenpräparation entsteht vorhanden ist, ist ebenfalls unklar. Sollte die Schmierschicht fehlen, könnte dies neben den chemo-mechanischen Belastungen das größte Problem bei der Versorgung von Erosionsläsionen mit Adhäsivsystemen sein. Dentinadhäsive sind speziell für die Haftung an präparierte, mit einer Schmierschicht belegten Zahnhartsubstanz konzipiert worden (Oliveira et al. 2003). Selbstätzende Adhäsive wie Clearfil™ SE Bond lösen die Schmierschicht entweder komplett auf oder modifizieren sie. Durch die Vorbehandlung mit konzentrierten, meist 35 - 37%igen, Phosphorsäuregelen ( $H_3PO_4$ ) wird die Schmierschicht von Zahnhartsubstanzen entfernt. In der Literatur sind unterschiedliche Studien zu finden die zeigen, dass sich nach Entfernung der Schmierschicht die Haftwerte von Adhäsivsystemen verschlechtern (Takamizawa et al. 2016), wovon Clearfil™ SE Bond nicht ausgenommen ist (van Landuyt et al. 2006). Aus diesem Grund wird sowohl bei Clearfil™ SE Bond (Peumans et al. 2015), als auch anderen Adhäsiven empfohlen (Takamizawa et al. 2016), die Zahnhartsubstanz entweder selektiv (nur den Schmelz) zu konditionieren oder aber das Phosphorsäuregel nicht länger als 15 s auf das Dentin einwirken zu lassen (Takamizawa et al. 2016; Peumans et al. 2015; van Landuyt et al. 2006). Eine *in-vivo*-Studie konnte bei Einwirkzeiten von 3 und 10 s bessere, bei 15 s Konditionierung wiederum schlechtere Haftwerte von unterschiedlichen selbstätzenden Ein- und Zwei-Schritt-Adhäsivsystemen im Vergleich zur Kontrollgruppe feststellen (Takamizawa et al. 2016). Längere Einwirkzeiten von Phosphorsäuregelen verursachen im Dentin sogenannte Überätzungen, wodurch die organische Matrix tiefgehend freigelegt wird. Die funktionellen Monomere des im

## Diskussion

Anschluss aufgetragenen Adhäsivsystems sind dann nicht mehr in der Lage, die organischen Strukturen vollständig und gleichmäßig zu penetrieren. Daraus resultiert eine inhomogene Hybridschicht (Abb. 4) und ein schlechterer Haftverbund (Takamizawa et al. 2016). Zusätzlich verstärken die leicht sauren Primer der selbstätzenden Ein- und Zwei-Schritt-Adhäsive den Effekt der Überätzung noch weiter. Die Studie von Takamizawa et al. verdeutlicht die Sensibilität selbstätzender Adhäsive gegenüber vorab konditioniertem Dentin (Takamizawa et al. 2016). Aufgrund dessen wurde erwartet, dass die  $H_3PO_4$ -Gruppe schlechter als die zinnhaltigen-Gruppen und die Kontroll-Gruppe abschneiden würde. Am Ende wies sie aber von allen untersuchten Gruppen den geringsten Verschleiß sowie keine Verluste kompletter adhäsiver Beschichtungen auf.

Grund dafür könnten, wie auch im Schmelz, die im Median um ca. 34  $\mu m$  dickeren adhäsiven Beschichtungen gewesen sein. Es ist denkbar, dass sie die mechanischen Belastungen besser absorbiert haben. Zusätzlich könnte die Absorptionsfähigkeit durch den höheren organischen Anteil sowie die geringere Härte des Dentins weiter gesteigert worden sein (Gwinnett 1992).

Die zinnhaltigen Gruppen verschlissen stärker als die  $H_3PO_4$ -Gruppe und weniger stark als die Kontroll-Gruppe (Gesamtverlust in Prozent:  $H_3PO_4$ : -17,2%, Elmex<sup>®</sup> Erosionsschutz: -26,8%, AmF/SnCl<sub>2</sub>: -31,2%, Kontrolle: -43,4%; Tab. 9). Im Gegensatz zum Schmelz blieben in den mit Zinn vorbehandelten Dentinegruppen alle Beschichtungen bis zum Versuchsende erhalten. Die Vorbehandlung mit den beiden zinnhaltigen Lösungen scheint demnach den Verschleiß der adhäsiven Beschichtungen nicht negativ beeinflusst zu haben und damit die Nullhypothese zu widerlegen.

Der anorganische Anteil des Dentins ist geringer (70 Gew% zu 95 Gew%) und der organische Anteil höher (20 Gew% zu 1 Gew%) als der des Schmelzes (Gwinnett 1992). Damit stehen den MDP Monomeren weniger Kalziumionen und kleinere Hydroxylapatitkristalle als Bindungspartner zur Verfügung. Das im Dentin vorhandene organische Material besteht zu einem großen Teil aus Kollagen Typ 1 Fibrillen. Typ 1 Fibrillen besitzen eine gewundene Tripelhelix-Struktur, an die MDP auf zwei unterschiedliche Arten bindet. Die dabei entstehenden Verbindungen unterscheiden sich sowohl in ihrer Form als auch in ihrer Stabilität. Entweder legt sich das MDP Monomer in die Windungen der Tripelhelix hinein und bildet eine Vielzahl direkter Kollagen-Liganden Verbindungen aus oder aber es entsteht eine einfache MDP-Ca-Kollagen

## Diskussion

Verbindung, die von außen an die Tripelhelix bindet. Für die Kollagen-Liganden Bindungen wird weniger Energie ( $-4,7$  bis  $-7,4$  kcal mol<sup>-1</sup>) als für die einfachen MDP-Ca-Kollagen Bindungen ( $-5,84$  bis  $-8,55$  kcal mol<sup>-1</sup>) benötigt (Vaidyanathan et al. 2007).

Zinnionen könnten an dieser Stelle die Entstehung von Kollagen-Liganden oder der MDP-Ca-Kollagen Verbindungen katalysieren, gleichzeitig aber auch bereits bestehende Verbindungen stabilisieren. Dass Zinnionen tatsächlich sowohl in gesundes Dentin als auch demineralisierte Teile des Dentin inkorporiert werden können, konnte bereits nachgewiesen werden (Ganss et al. 2014a). Da der Ionenradius von Zinnionen nur leicht kleiner ( $0,71$  Å) als der der Kalziumionen ( $0,99$  Å) ist (Ghahremani et al. 2017), könnten durch die zinnhaltigen Vorbehandlungen innerhalb der organischen Matrix Kalziumionen durch Zinnionen ersetzt worden sein. Eine daraus resultierende Entstehung zusätzlicher MDP-Zinn Verbindungen ist genauso vorstellbar wie die Verstärkung der wenigen MDP-Hydroxylapatit Verbindungen.

Zuletzt soll der mögliche Einfluss des sauren pH-Wertes von Clearfil™ SE Bond auf die Ergebnisse diskutiert werden. Mit einem pH-Wert von  $<2,5$  gehört das Adhäsivsystem zu den milden selbstätzenden Dentinadhäsiven (Tab. 1). Eine Übersichtsarbeit von Mazzoni et al. hat die Eigenschaften von den bereits kurz erwähnten dentineigenen Enzymen untersucht und festgestellt, dass unter sauren Bedingungen sogenannte Matrixmetalloproteinasen (MMP) aktiviert werden (Mazzoni et al. 2015). MMP bauen im aktivierten Zustand unter anderem organische Bestandteile ab (Perdigao et al. 2013). Bis heute sind 23 unterschiedliche MMPs bekannt, die in fünf Gruppen unterteilt werden (Araki u. Mimura 2017). In Bezug auf Zahnhartsubstanzen sind die Gruppen der Kollagenasen (MMP-1/-8/-13) und der Gelatinasen (MMP-2/-9) besonders relevant. Hinsichtlich Erosionen ist eine durch säurehaltige Nahrungsmittel oder die im Adhäsivsystem enthaltenen sauren Monomere induzierte Aktivierung dieser Enzyme denkbar. Im Laufe der Zeit würde durch den Abbau des inner- und unterhalb der Hybridschicht enthaltenen Kollagens der Verbund des Adhäsivs zum Dentin geschwächt. Gestützt wird diese Theorie durch *in-vitro*-Langzeitstudien von Zumstein et al. und Zimmerli et al., die die Haftkraft unterschiedlicher Adhäsive an erodiertem Dentin nach 24 Stunden und nach einem Jahr untersucht haben. Die Haftwerte nahmen nach einem Jahr signifikant ab (Zumstein et al. 2018; Zimmerli et al. 2012). Das gleiche Phänomen konnte auch bei gesundem Dentin beobachtet werden (Zumstein et al. 2018; Marchesi et al. 2013). Es ist denkbar, dass durch die vorherige Anwendung einer

## Diskussion

zinnhaltigen Lösung die Zinnionen die Enzyme in ihrer Aktivität hemmen oder deren Aktivierung gänzlich verhindern. Matrixmetalloproteinasen enthalten eine zinkhaltige ( $\text{Zn}^{2+}$ ) katalytische Domäne, die für die Aktivierung des Enzyms verantwortlich ist (Araki u. Mimura 2017). Es ist durchaus vorstellbar, dass das zweifach positiv geladene Zinkion von einem Zinnion ersetzt wird und das Enzym durch die ultrastrukturelle Veränderung nicht mehr aktivierbar ist. Dass MMPs, in diesem Fall MMP-2 und MMP-8, tatsächlich in ihrer Aktivität gehemmt werden können, konnte kürzlich gezeigt werden (Cvikl et al. 2018). Zusätzlich könnte die durch das Zinnion veränderte Oberflächenladung der organischen Strukturen eine Bindung aktivierter MMPs blockieren und dadurch den Abbau von Kollagen verhindern. Allerdings konnten diese Thesen bisher nicht nachgewiesen werden. Jedoch kann in Anbetracht der zeitlichen Alterung von mehr als 2 Jahren in der vorliegenden Studie und den gewonnenen Ergebnissen, von einem Einfluss auf diese Enzyme ausgegangen werden.

Im Dentin konnten wie bereits erwähnt trotz statistisch signifikanter Unterschiede im Verschleiß, keine Verluste kompletter adhäsiver Beschichtungen bis Versuchsende festgestellt werden. Damit decken sich die Beobachtungen der vorliegenden Studie nicht mit den Ergebnissen der Vergleichsstudie von Ganss et al.. Dort blieben nach 2760 min Thermocycling und 2130 min mechanischen Bürstabrasionen lediglich die Beschichtungen der experimentellen (500 ppm  $\text{F}^-$ , 800 ppm  $\text{Sn}^{2+}$ ) sowie der kommerziellen zinnhaltigen Gruppe (125 ppm AmF, 375 ppm NaF, 800 ppm  $\text{Sn}^{2+}$ ) erhalten. In allen anderen Gruppen gingen die adhäsiven Beschichtungen komplett verloren (Ganss et al. 2015). Die vorliegende Studie konnte zeigen, dass Clearfil<sup>TM</sup> SE Bond das Potenzial besitzt, zumindest unter standardisierten *in-vitro* Bedingungen, erosive Dentinläsionen zuverlässig und langfristig zu schützen. Allerdings kann zum jetzigen Zeitpunkt nicht abschließend geklärt werden, weshalb sich die Ergebnisse so stark voneinander unterscheiden. Es erscheint so, dass unterschiedliche *in-vitro*-Modelle einen großen Einfluss auf die Ergebnisse einer Studie nehmen können. Es wäre denkbar, durch die Wiederaufnahme des Versuchs mit dem vorhandenen Probenmaterial das weitere Langzeitverhalten mit potenziell deutlicheren Ergebnissen beim Verschleiß von Clearfil<sup>TM</sup> SE Bond zu beobachten.

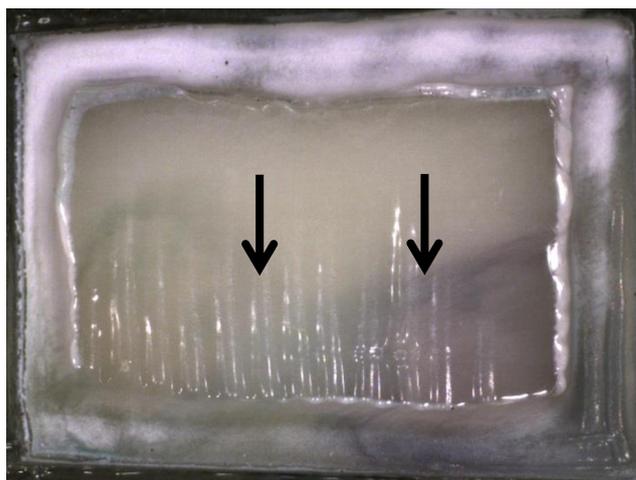
Insgesamt konnten die diskutierten möglichen Interaktionen zwischen Zinnionen, organischen Strukturen, körpereigenen Enzymen und Bestandteilen des Adhäsivsystems

verdeutlichen, dass komplexe Voraussetzungen für eine suffiziente Verankerung von Adhäsivsystemen an erosiv geschädigtem Dentin vorliegen.

### 4.6 Vergleich Schmelz und Dentin

Ein makroskopischer Vergleich der Proben beider Substrate Schmelz und Dentin brachte Unterschiede zwischen den Proben zu Tage. An den ungeschützten Probenrändern zeigten die Schmelzproben ausgeprägte unterminierende, erosiv bedingte Zahnhartsubstanzverluste (Abb. 20). Zusätzlich konnten in einigen Gruppen insuffiziente Randbereiche beobachtet werden, an denen sich das Adhäsiv von dem darunterliegenden Probenmaterial löste (Abb. 21). Im Dentin zeigten sich bei allen Proben suffiziente Randbereiche. Allerdings konnten dafür andere Strukturen auf einzelnen Probenoberflächen gefunden werden. Parallel zur Bewegung der Bürstköpfe lagen im Adhäsiv Vertiefungen vor (Abb. 22), die vermutlich durch die gewählten Bürstbewegungen entstanden. Bis zum Ende des Gesamtversuches, vertieften sich diese kleinen Führungsrillen in Bürstrichtung immer weiter. Damit wurde ein gleichförmiger Verschleiß verursacht.

Nach Versuchsende konnten ausschließlich im Schmelz sowohl komplette als auch partielle Verluste adhäsiver Beschichtungen festgestellt werden. Im Dentin konnten lediglich abnehmende Schichtdicken gemessen werden.



**Abbildung 22** Zeigt eine Dentinprobe der Kontrollgruppe nach Abschluss des 2. Versuchsteils. Die beiden schwarzen Pfeile zeigen auf die parallel zur Bewegungsrichtung der Bürstköpfe ausgerichteten Vertiefungen im Adhäsiv. Im Vergleich zu den Schmelzproben sind die Ränder überall intakt und das Adhäsiv nicht vom darunterliegenden Dentin gelöst.

## Diskussion

Unterminierende Demineralisationen, wie sie im Schmelz gefunden werden konnten, waren im Dentin nicht nachweisbar. Dieser Umstand lässt sich am ehesten durch die unterschiedliche Zusammensetzung der beiden Substrate erklären. Wie bereits erwähnt, besteht Schmelz zu 1 Gew% aus H<sub>2</sub>O, zu 95 Gew% aus anorganischem und zu 4 Gew% aus organischem Material (Gwinnett 1992). Deswegen kann durch den Säureeinfluss das Mineral am Rand der Beschichtung, im Bereich der geschaffenen Umrandung, leicht herausgelöst und damit die muldenförmige Vertiefung der Umrandung verstärkt werden. Dentin dagegen besteht zu 10 Gew% aus H<sub>2</sub>O, zu 70 Gew% aus anorganischem und 20 Gew% aus organischem Material (Gwinnett 1992). Wenn die ungeschützten Stellen im Bereich der Umrandung im Dentin durch erosive Säureeinflüsse demineralisiert werden, wird das anorganische Material entfernt und die organischen Strukturen freigelegt. Das organische Material bleibt zurück und wirkt für weiter angreifende Säuren als Barriere (Ganss et al. 2009a; Ganss et al. 2004). Es konnte gezeigt werden, dass die demineralisierten organischen Strukturen sowohl gegenüber den verwendeten Säuren als auch gegenüber mechanischen Einflüssen, wie Bürsten mit bis zu 400 g Auflagegewicht, sehr stabil sind (Ganss et al. 2009a) und durch diese Maßnahmen nicht entfernt werden können. Daher konnten dauerhaft fortschreitende Substanzverluste im Randbereich der Dentinproben nicht beobachtet werden. Diese Unterschiede sowohl in Histologie als auch in Folge der Anfälligkeit für Demineralisation und mechanischen Verschleiß bieten Erklärungsansätze für die unterschiedlichen Effekte im Hinblick auf die vollständigen Verluste der adhäsiven Beschichtungen. Auf der einen Seite können diese Effekte als Artefakt des *in-vitro*-Versuchs verstanden werden. Auf der anderen Seite lassen sich aber auch Rückschlüsse auf die klinische Situation ziehen. Es fällt auf, dass bei unzureichender Verankerung vor allem im Randbereich im Schmelz Imperfektionen entstehen können. Zudem fallen im Schmelz bei voranschreitenden Erosionsläsionen oft abstehende Füllungsråder auf, die im Dentin weniger zu finden sind.

## 5 Fazit und Ausblick

Die vorliegende Studie konnte zeigen, dass unter standardisierten erosiven Bedingungen zinnhaltige Lösungen, angewandt zur Modifikation von Zahnhartsubstanzen, durchaus Einfluss auf den Verschleiß von Beschichtungen mit dem Dentinadhäsiv Clearfil™ SE Bond nehmen können. Auch wenn bei rein chemo-thermischen Alterationen keine Effekte festgestellt werden konnten, so zeigten sich jedoch bei zusätzlichen mechanischen Alterationen auf den vorab gealterten Proben statistisch signifikante Unterschiede im Verschleiß in Abhängigkeit der Vorbehandlung. Unter *in-vitro*-Bedingungen verschlissen die Beschichtungen auf den mit einer kommerziellen zinnhaltigen Lösung vorbehandelten Proben im Vergleich zu den Kontroll-Gruppen meist weniger stark. Im Bezug zur Vergleichsstudie von Ganss et al. konnten jedoch trotz der signifikanten Unterschiede im Verschleiß, keine totalen Verluste adhäsiver Beschichtungen im Dentin beobachtet werden (Ganss et al. 2015). Im Schmelz gingen, abgesehen von der AmF/SnCl<sub>2</sub>-Gruppe, ebenfalls keine Beschichtungen vollständig verloren. Die Ergebnisse sind dadurch nicht so eindeutig wie in der Vorgängerstudie ausgefallen aber trotzdem vielversprechend. Die Retention aller Beschichtungen war unabhängig von deren Vorbehandlung groß genug um den Alterungsprozessen, den thermischen, den chemischen und mechanischen Belastungen des *in-vitro*-Versuchs zu widerstehen. Die Vorbehandlung mit einer kommerziellen zinnhaltigen Mundspüllösung, wie sie Personen mit Erosionen standardmäßig anwenden sollten, hat demnach die Langzeitstabilität von Clearfil™ SE Bond weder im Dentin noch im Schmelz negativ beeinflusst wie es beispielsweise bei Optibond™ FL beobachtet worden ist (Peutzfeldt et al. 2014; Schlueter et al. 2013).

Da in der vorliegenden Studie unter standardisierten *in-vitro*-Bedingungen natürliche Einflüsse wie zum Beispiel der Speichelfluss sowie dessen Zusammensetzung oder andersartige mechanische Belastungen nicht berücksichtigt wurden, sollten zukünftige Studien deshalb diese Einflüsse mit einbeziehen. Dies ist wichtig um den vollständigen Reaktionsmechanismus von zinnhaltigen Lösungen auch unter *in-vivo*-Bedingungen zu verstehen. Außerdem wären Versuche mit unterschiedlichen Adhäsivdicken aufschlussreich, da deren genauer Einfluss auf die Absorption von mechanischen Belastungen bisher nur unzureichend erforscht ist. Insgesamt lassen die Ergebnisse darauf hoffen, dass in Zukunft Zahnhartsubstanzverluste bei Personen, die unter Erosionsläsionen leiden, durch geeignete Oberflächenmodifikationen mit polyvalenten

## Fazit und Ausblick

Metallionen in Kombination mit Adhäsivsystemen verringert oder gar gestoppt werden können. Um die genauen Interaktionen zwischen zinnhaltigen Zahnhartsubstanzen und Dentinadhäsiven zu verstehen, sollten Zinnverbindungen zentraler Bestandteil der Erosions-Forschung bleiben. Perspektivisch gesehen könnte eine Verbesserung der Haltbarkeit eines Adhäsivs an erodierten Zahnhartsubstanzen dazu führen, dass die Überschichtung von Erosionsläsionen mit Dentinadhäsiven, zumindest bei freigelegtem Dentin, zur Therapieoption erster Wahl wird. Das könnte vor allem bei Personen mit stark progredienten Defekten von Bedeutung sein, die gehäuft im Rahmen einer Essstörung in Kombination mit Erbrechen und einem therapieresistenten Reflux auftreten.

## 6 Zusammenfassung

Fluoride in Kombination mit Zinnionen haben sich als effektive Therapie für erosive Schmelzläsionen erwiesen. Im Dentin hingegen ist ihre Effektivität eingeschränkt. Als ergänzende Therapie können im Dentin kompositbasierte Materialien verwendet werden, mit denen Dentinläsionen zumindest zeitweilig abgedeckt werden können. Es zeigte sich, dass mit Zinn angereicherte Zahnhartsubstanzen einen besonders stabilen Verbund mit einem Dentinadhäsiv, das ein funktionales Monomer (MDP) enthält (Clearfil™ SE Bond, Kurashiki, Okayama, Japan) eingehen können, sodass Füllungen suffizient verankert werden. Ob jedoch auch einfache Beschichtungen mit diesem Adhäsiv von mit Zinn angereicherten Schmelz- und Dentinoberflächen auch unter erosiven und erosiv-abrasiven Bedingungen stabil und damit für eine symptomatische Therapie von Erosionen geeignet sind, konnte bisher nur für das Substrat Dentin in Kurzzeitversuchen gezeigt werden.

Die vorliegende *in-vitro*-Studie sollte daher untersuchen, ob Beschichtungen mit dem MDP-haltigen Adhäsiv sowohl am Schmelz als auch am Dentin auch unter erosiven und erosiv-abrasiven *in vitro* Langzeitbedingungen stabil sind. Dabei wurden verschiedene Vorbehandlungen vor Applikation des Adhäsivs miteinander verglichen (keine Vorbehandlung (Kontrolle), konditionieren mit 35%igem Phosphorsäuregel ( $H_3PO_4$ ), Applikation einer kommerziell erhältlichen zinnhaltigen Mundspüllösung (125 ppm AmF, 375 ppm NaF, 800 ppm  $Sn^{2+}$ , pH 4.5; Elmex® Erosionsschutz) und Applikation einer zusatzstofffreien experimentellen F/Sn Lösung (500 ppm  $F^-$ , 800 ppm  $Sn^{2+}$ , pH 4.5; F/Sn-Lösung). Die Nullhypothese lautete, dass keine der Vorbehandlungen negativen Einfluss auf den Verschleiß von adhäsiven Beschichtungen unter erosiven und erosiv-abrasiven Bedingungen ausübte.

Aus 60 vollständig impaktierten und unbeschädigten humanen Molaren wurden insgesamt 64 Schmelz- und 64 Dentinproben standardisiert präpariert. Das Probenmaterial wurde nach Schichtdicken sortiert und zufällig auf die Kontroll-, die  $H_3PO_4$ -, die F/Sn- und die Elmex® Erosionsschutz-Gruppe verteilt (n = 16 pro Gruppe) und auf Probenträger für eine Bürstmaschine montiert. Von den Dentinproben wurde durch eine 10 sekundige Immersion, in 0,5%iger Zitronensäure, die präparationsbedingte Schmierschicht entfernt. Die Proben der Kontroll-Gruppe wurden nach Herstellervorgaben mit Clearfil™ SE Bond beschichtet und lichtgehärtet. Die

## Zusammenfassung

Proben der H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-Gruppe wurden für 15 s mit 35%igem Phosphorsäuregel benetzt, 30 s lang mit Wasser abgespült und mit Clearfil™ SE Bond beschichtet. Die Proben der experimentellen F/Sn-Gruppe (500 ppm F<sup>-</sup>, 800 ppm Sn<sup>2+</sup>, pH 4.5) und der Elmex® Erosionsschutz-Gruppe (125 ppm AmF, 375 ppm NaF, 800 ppm Sn<sup>2+</sup>, pH 4.5 GABA Int.) wurden für 15 s mit den Lösungen vorbehandelt, im Anschluss 30 s lang mit Wasser abgespült und ebenfalls nach Herstellervorgaben mit Clearfil™ SE Bond beschichtet und lichtgehärtet.

Der Versuch teilte sich in zwei Teile auf. Im 1. Versuchsteil wurden die Proben über 24 Monate zweiminütigen Zyklen aus alternierenden thermischen (1560 Zyklen in H<sub>2</sub>O, 5°C oder 55°C,  $\cong$  3120 min) und erosiven (700 Zyklen in 0,5%iger Zitronensäure, 5°C oder 55°C,  $\cong$  1400 min) Wechselbelastungen ausgesetzt. Messungen der Substanzverluste erfolgten profilometrisch nach 20, 180, 540, 620 und 700 Zyklen.

Im 2. Versuchsteil wurden die Proben 5 Monate lang automatisierten Bürstabrasionen mit einer NaF-Zahnpastenslurry und einem Auflagegewicht von 200 g unterzogen. Nach 556x30 min ( $\cong$  16680 min) wurde der Versuch abgeschlossen. Beschichtungsdicke, Auflagerungen oder Substanzverluste wurden nach 4x30, 12x30, 24x30, 42x30, 66x30, 258x30, 316x30, 364x30, 460x30 und 556x30 min quantifiziert. Alle Werte werden als Median (Min/Max) angegeben.

Im 1. Versuchsteil konnten nur geringfügige Veränderungen der Adhäsivaufträge festgestellt werden. In der Dentin H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-Gruppe nahmen die Dicken um 6,6  $\mu$ m vermutlich durch Quelleffekte zu. In allen anderen Gruppen nahm die Adhäsivdicke im Vergleich zur initialen Adhäsivdicke zwischen 3  $\mu$ m und 4  $\mu$ m ab. Bis zum Abschluss des 1. Versuchsteils ging keine der Beschichtungen verloren.

Im 2. Versuchsteil betrug der Gesamtverschleiß, bezogen auf die initialen adhäsiven Schichtdicken, in der Schmelz Kontroll-Gruppe 49%, in der H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-Gruppe 34%, in der F/Sn-Gruppe 94% und in der Elmex® Erosionsschutz-Gruppe 40%. Im Dentin konnte in der Kontroll-Gruppe eine Reduktion von 43%, in der H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-Gruppe um 17%, in der F/Sn-Gruppe um 31% und in der Elmex® Erosionsschutz-Gruppe um 27% gemessen werden. Im Dentin konnte lediglich ein Verschleiß, aber kein Verlust der Beschichtungen gemessen werden. Im Schmelz lag eine Kombination aus Verschleiß und partiellen bzw. vollständigen Verlusten vor.

## Zusammenfassung

Die genauen Interaktionen von Zinnionen, Zahnhartsubstanz und Bestandteilen des Adhäsivs, vor allem hier des funktionellen Monomeres sind nicht bekannt. Allerdings konnte die vorliegende *in-vitro*-Studie feststellen, dass zinnhaltige Lösungen, die Ergebnisse der experimentellen Schmelz AmF/SnCl<sub>2</sub>-Gruppe ausgenommen, scheinbar keinen negativen Einfluss auf den Verschleiß adhäsiver Beschichtungen nehmen. Das stark unterschiedliche Abschneiden der zinnhaltigen Lösungen im Schmelz kann als Artefakt des *in-vitro*-Versuchs verstanden werden, zeitgleich lassen die Ergebnisse aber auch Rückschlüsse auf die klinische Situation zu. Um die genauen Einflüsse besser verstehen zu können sind sowohl weitere ultrastrukturelle Analysen von Zinn modifizierten Zahnhartsubstanzen als auch *in-vivo*-Studien notwendig. Klinische Variablen wie den Speichel, das Pellikel oder andersartige mechanische Alterationen werden bei *in-vitro*-Versuchen nicht berücksichtigt. Das langfristige Ziel zukünftiger Erosionsforschungen sollte es sein, Personen mit erosiven Läsionen eine wirksame symptomatische Therapie zu ermöglichen.

## 7 Summary

Fluorides in combination with tin ions have proven to be an effective therapy for erosive enamel lesions. In dentin, however, their effectiveness is limited. Composite-based materials can be used as a complementary therapy in dentin, with which dentin lesions can be covered at least temporarily. It was shown that dental hard tissues enriched with tin can form a particularly stable bond with a dentin adhesive containing a functional monomer (MDP; Clearfil™ SE Bond, Kurashiki, Okayama, Japan), so that fillings are sufficiently bonded. Whether even simple coatings with this adhesive on enamel and dentin surfaces enriched with tin are stable even under erosive and erosive-abrasive conditions and thus potentially suitable for symptomatic therapy of erosion has so far only been shown for dentin in short-term experiments.

The present *in-vitro*-study was therefore intended to investigate whether coatings with the adhesive containing MDP are stable on both, enamel and dentin, even under erosive and erosive-abrasive *in-vitro*-long-term conditions. Different pretreatments were compared before application of the adhesive (no pretreatment (control), etching with 35% phosphoric acid gel (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>), application of a commercially available tin-containing mouth rinse (125 ppm AmF, 375 ppm NaF, 800 ppm Sn<sup>2+</sup>, pH 4.5; Elmex® erosion protection) and application of an additive-free experimental F/Sn solution (500 ppm F<sup>-</sup>, 800 ppm Sn<sup>2+</sup>, pH 4.5; F/Sn solution). The null hypothesis was that none of the pretreatments had a negative effect on the wear of adhesive coatings under erosive and erosive-abrasive conditions.

From 60 fully impacted and undamaged human third molars, a total of 64 enamel and 64 dentin samples were prepared in a standardized manner. The sample material was sorted by sample thickness and randomly distributed to the control, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, F/Sn and Elmex® erosion groups (n = 16 per group) and mounted on sample holders for a brushing machine. The preparation-related smear layer was removed from the dentin samples by immersion for 10 s in 0.5% citric acid. The samples of the control group were coated with Clearfil™ SE Bond and light-cured according to the manufacturer's specifications. The H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> group samples were treated with 35% phosphoric acid gel for 15 s, rinsed with water for 30 s and coated with Clearfil™ SE Bond. The samples from the experimental F/Sn group (500 ppm F<sup>-</sup>, 800 ppm Sn<sup>2+</sup>, pH 4.5) and the Elmex® erosion group (125 ppm AmF, 375 ppm NaF, 800 ppm Sn<sup>2+</sup>, pH 4.5, GABA Int.) were

## Summary

pretreated with the solutions for 15 s, rinsed with water for 30 s and coated with Clearfil™ SE Bond and light cured according to the manufacturer's specifications.

The experiment was divided into two parts. In the first part, the samples were subjected to alternating thermal (1560 cycles in H<sub>2</sub>O, 5°C or 55°C,  $\cong$  3120 min) and erosive (700 cycles in 0.5% citric acid, 5°C or 55°C,  $\cong$  1400 min) cycles of alternating thermal (1560 cycles in H<sub>2</sub>O, 5°C or 55°C,  $\cong$  3120 min) and erosive (700 cycles in 0.5% citric acid, 5°C or 55°C,  $\cong$  1400 min) stress for 24 months. Measurements of substance losses were performed profilometrically after 20, 180, 540, 620 and 700 cycles.

In the second part of the experiment, the samples were subjected to 5 months of automated brush abrasions with a NaF toothpaste slurry and a coating weight of 200g. After 556x30 min ( $\cong$  16680 min) the experiment was completed. Coating thickness, buildup or substance loss were quantified after 4x30, 12x30, 24x30, 42x30, 66x30, 258x30, 316x30, 364x30, 460x30 and 556x30 min. All values are given as median (min/max).

In the 1st part of the experiment, only minor changes of the adhesive applications could be detected. In the dentin H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> group the thicknesses increased by 6  $\mu$ m probably due to swelling effects. In all other groups, the adhesive thickness decreased between 3  $\mu$ m and 4  $\mu$ m compared to the initial adhesive thickness. None of the coatings were lost until the first part of the trial was completed.

In the second part of the experiment, the total wear in relation to the initial adhesive layer thicknesses was 49% in the enamel control group, 34% in the H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> group, 94% in the F/Sn group and 40% in the Elmex® erosion control group. In dentin, a reduction of 43% could be measured in the control group, 17% in the H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> group, 31% in the F/Sn group and 27% in the Elmex® erosion control group. In dentin, only wear was measured, but no loss of coatings. In enamel there was a combination of wear and partial or complete losses of coatings.

The exact interactions of tin ions, tooth structure and components of the adhesive, especially the functional monomer, are not known. However, this *in-vitro*-study showed that tin-containing solutions, with the exception of the results of the experimental enamel AmF/SnCl<sub>2</sub> group, do not seem to have a negative influence on the long-term stability of adhesive coatings. The strongly varying performance of the tin-containing solutions in enamel can be understood as an artefact of the *in-vitro*-experiment, but the

## Summary

results also allow conclusions to be made about the clinical situation. In order to better understand the exact influences, further ultrastructural analyses of tin-modified tooth hard substances as well as *in-vivo*-studies are necessary. Clinical variables such as saliva, pellicle or other mechanical alterations are not considered in in vitro studies. The long-term goal of future erosion research should be to provide erosion patients with effective symptomatic therapy.

## 8 Literaturverzeichnis

1. Amaechi BT, Higham SM, Edgar WM. Factors influencing the development of dental erosion in vitro: enamel type, temperature and exposure time. *J Oral Rehabil* 1999; 26(8): 624–630.
2. Amaechi BT, Higham SM, Edgar WM. Influence of abrasion in clinical manifestation of human dental erosion. *J Oral Rehabil* 2003; 30(4): 407–413.
3. Antoniazzi BF, Nicoloso GF, Lenzi TL, Soares FZ, Rocha RdO. Selective acid etching improves the bond strength of universal adhesive to sound and demineralized enamel of primary teeth. *J Adhes Dent* 2016; 18(4): 311–316.
4. Araki Y, Mimura T. Matrix metalloproteinase gene activation resulting from disordered epigenetic mechanisms in rheumatoid arthritis. *Int J Mol Sci* 2017; 18(5).
5. Arends J, Jongebloed WL. Crystallites dimensions of enamel. *J Biol Buccale* 1978; 6(3): 161–171.
6. Attin T, Wegehaupt FJ. Methods for assessment of dental erosion. *Monogr Oral Sci* 2014; 25: 123–142.
7. Babcock FD, King JC, Jordan TH. The reaction of stannous fluoride and hydroxyapatite. *J Dent Res* 1978; 57(9-10): 933–938.
8. Bansal M, Singh S, Bector A, Dogra M. Effect of dental erosion on oral health among employees of battery-manufacturing units in Baddi, Himachal Pradesh, India. *J Educ Health Promot* 2018; 7: 26.
9. Barbour ME, Lussi A. Erosion in relation to nutrition and the environment. *Monogr Oral Sci* 2014; 25: 143–154.
10. Barbour ME, Rees JS. The laboratory assessment of enamel erosion: a review. *J Dent* 2004; 32(8): 591–602.
11. Bartlett DW. The causes of dental erosion. *Oral Dis* 1997; 3(4): 209–211.
12. Bartlett DW, Coward PY. Comparison of the erosive potential of gastric juice and a carbonated drink in vitro. *J Oral Rehabil* 2001; 28(11): 1045–1047.

13. Bassiouny MA. Clinical observations of dental erosion associated with citrus diet and intake methods. *Gen Dent* 2014; 62(1): 49–55.
14. Bodecker CF. Local acidity; a cause of dental erosion-abrasion; progress report of the Erosion-Abrasion Committee of the New York Academy of Dentistry. *Ann Dent* 1945; 4: 50–55.
15. Bodecker CF. Clinical research needed for erosion-abrasion. *J Periodontol* 1951; 22(4): 241–243.
16. Burrow MF, Inokoshi S, Tagami J. Water sorption of several bonding resins. *Am J Dent* 1999; 12(6): 295–298.
17. Can Say E, Ozel E, Yurdagüven H, Soyman M. Three-year clinical evaluation of a two-step self-etch adhesive with or without selective enamel etching in non-carious cervical sclerotic lesions. *Clin Oral Investig* 2014; 18(5): 1427–1433.
18. Carvalho TS, Colon P, Ganss C, Huysmans M-C, Lussi A, Schlueter N, Schmalz G, Shellis PR, Bjorg Tveit A, Wiegand A. Consensus report of the European Federation of Conservative Dentistry: erosive tooth wear diagnosis and management. *Swiss Dent J* 2016; 126(4): 342–346.
19. Carvalho TS, Schmid TM, Baumann T, Lussi A. Erosive effect of different dietary substances on deciduous and permanent teeth. *Clin Oral Investig* 2017; 21(5): 1519–1526.
20. Cvikl B, Lussi A, Carvalho TS, Moritz A, Gruber R. Stannous chloride and stannous fluoride are inhibitors of matrix metalloproteinases. *J Dent* 2018; 78: 51–58.
21. Donovan T. Dental erosion. *J Esthet Restor Dent* 2009; 21(6): 359–364.
22. Driessens FC, Heijligers HJ, Borggreven JM, Woltgens JH. Post-eruptive maturation of tooth enamel studied with the electron microprobe. *Caries Res* 1985; 19(5): 390–395.
23. Eisenburger M, Addy M, Hughes JA, Shellis RP. Effect of time on the remineralisation of enamel by synthetic saliva after citric acid erosion. *Caries Res* 2001; 35(3): 211–215.

## Literaturverzeichnis

24. Eisenburger M, Hughes J, West NX, Jandt KD, Addy M. Ultrasonication as a method to study enamel demineralisation during acid erosion. *Caries Res* 2000; 34(4): 289–294.
25. Eisenburger M, Shellis RP, Addy M. Comparative study of wear of enamel induced by alternating and simultaneous combinations of abrasion and erosion in vitro. *Caries Res* 2003; 37(6): 450–455.
26. Eisenburger M, Shellis RP, Addy M. Scanning electron microscopy of softened enamel. *Caries Res* 2004; 38(1): 67–74.
27. Eriksson JH, Angmar-Mansson B. Erosion due to vitamin C tablets. *Tandlakartidningen* 1986; 78(10): 541–544.
28. Eversole SL, Saunders-Burkhardt K, Faller RV. Erosion prevention potential of an over-the-counter stabilized SnF<sub>2</sub> dentifrice compared to 5000 ppm F prescription-strength products. *J Clin Dent* 2015; 26(2): 44–49.
29. Featherstone JD, Lussi A. Understanding the chemistry of dental erosion. *Monogr Oral Sci* 2006; 20: 66–76.
30. Flury S, Koch T, Peutzfeldt A, Lussi A, Ganss C. The effect of a tin-containing fluoride mouth rinse on the bond between resin composite and erosively demineralised dentin. *Clin Oral Investig* 2013; 17(1): 217–225.
31. Frankenberger R, Lohbauer U, Roggendorf MJ, Naumann M, Taschner M. Selective enamel etching reconsidered: better than etch-and-rinse and self-etch? *J Adhes Dent* 2008; 10(5): 339–344.
32. Ganss C. Definition of erosion and links to tooth wear. *Monogr Oral Sci* 2006; 20: 9–16.
33. Ganss C, Hardt M, Blazek D, Klimek J, Schlueter N. Effects of toothbrushing force on the mineral content and demineralized organic matrix of eroded dentine. *Eur J Oral Sci* 2009a; 117(3): 255–260.
34. Ganss C, Hardt M, Lussi A, Cocks AK, Klimek J, Schlueter N. Mechanism of action of tin-containing fluoride solutions as anti-erosive agents in dentine - an in vitro tin-uptake, tissue loss, and scanning electron microscopy study. *Eur J Oral Sci* 2010; 118(4): 376–384.

35. Ganss C, Klimek J, Lussi A. Accuracy and consistency of the visual diagnosis of exposed dentine on worn occlusal/incisal surfaces. *Caries Res* 2006; 40(3): 208–212.
36. Ganss C, Klimek J, Schlueter N. Erosion/abrasion-preventing potential of NaF and F/Sn/chitosan toothpastes in dentine and impact of the organic matrix. *Caries Res* 2014a; 48(2): 163–169.
37. Ganss C, Klimek J, Starck C. Quantitative analysis of the impact of the organic matrix on the fluoride effect on erosion progression in human dentine using longitudinal microradiography. *Arch Oral Biol* 2004; 49(11): 931–935.
38. Ganss C, Lussi A, Grunau O, Klimek J, Schlueter N. Conventional and anti-erosion fluoride toothpastes: effect on enamel erosion and erosion-abrasion. *Caries Res* 2011; 45(6): 581–589.
39. Ganss C, Lussi A, Peutzfeldt A, Naguib Attia N, Schlueter N. Impact of Sn/F pre-treatments on the durability of protective coatings against dentine erosion/abrasion. *Plos One* 2015; 10(6): e0123889.
40. Ganss C, Lussi A, Schlueter N. The histological features and physical properties of eroded dental hard tissues. *Monogr Oral Sci* 2014b; 25: 99–107.
41. Ganss C, Schlueter N, Hardt M, Schattenberg P, Klimek J. Effect of fluoride compounds on enamel erosion in vitro: a comparison of amine, sodium and stannous fluoride. *Caries Res* 2008; 42(1): 2–7.
42. Ganss C, Schlueter N, Preiss S, Klimek J. Tooth brushing habits in uninstructed adults--frequency, technique, duration and force. *Clin Oral Investig* 2009b; 13(2): 203–208.
43. Gernhardt CR, Koravu T, Gerlach R, Schaller HG. The influence of dentin adhesives on the demineralization of irradiated and non-irradiated human root dentin. *Oper Dent* 2004; 29(4): 454–461.
44. Ghahremani D, Mobasherpour I, Salahi E, Ebrahimi M, Manafi S, Keramatpour L. Potential of nano crystalline calcium hydroxyapatite for tin(II) removal from aqueous solutions. Equilibria and kinetic processes. *Arabian Journal of Chemistry* 2017; 10: S461-S471.

45. Grogono AL, Mayo JA. Prevention of root caries with dentin adhesives. *Am J Dent* 1994; 7(2): 89–90.
46. Gwinnett AJ. Structure and composition of enamel. *Oper Dent* 1992; Suppl 5: 10–17.
47. Hahn P, Schaller HG, Gernhardt C, Hellwig E. Influence of two dentin bonding systems on the demineralization of the root surface. *Oper Dent* 1999; 24(6): 344–350.
48. Hellwig E, Lussi A. Oral hygiene products, medications and drugs - hidden aetiological factors for dental erosion. *Monogr Oral Sci* 2014; 25: 155–162.
49. Hermont AP, Pordeus IA, Paiva SM, Abreu MH, Auad SM. Eating disorder risk behavior and dental implications among adolescents. *Int J Eat Disord* 2013; 46(7): 677–683.
50. Hooper S, Hughes J, Parker D, Finke M, Newcombe RG, Addy M, West N. A clinical study in situ to assess the effect of a food approved polymer on the erosion potential of drinks. *J Dent* 2007; 35(6): 541–546.
51. Hooper S, West NX, Pickles MJ, Joiner A, Newcombe RG, Addy M. Investigation of erosion and abrasion on enamel and dentine: a model in situ using toothpastes of different abrasivity. *J Clin Periodontol* 2003; 30(9): 802–808.
52. Huysmans MC, Jager DH, Ruben JL, Unk DE, Klijjn AH, Vieira AM. Reduction of erosive wear in situ by stannous fluoride-containing toothpaste. *Caries Res* 2011; 45(6): 518–523.
53. Huysmans MC, Young A, Ganss C. The role of fluoride in erosion therapy. *Monogr Oral Sci* 2014; 25: 230–243.
54. Jaeggi T, Lussi A. Prevalence, incidence and distribution of erosion. *Monogr Oral Sci* 2014; 25: 55–73.
55. Jordan RA, Bodechtel C, Hertrampf K, Hoffmann T, Kocher T, Nitschke I, Schiffner U, Stark H, Zimmer S, Micheelis W. The fifth German oral health study (Fünfte Deutsche Mundgesundheitsstudie, DMS V) - rationale, design, and methods. *BMC Oral Health* 2014; 14: 161.

56. Jordan TH, Wei SH, Bromberger SH, King JC. Sn<sup>3+</sup>-F<sup>3-</sup>-PO<sub>4</sub>: the product of the reaction between stannous fluoride and hydroxyapatite. *Arch Oral Biol* 1971; 16(3): 241–246.
57. Joshi M, Joshi N, Kathariya R, Angadi P, Raikar S. Techniques to evaluate dental erosion: a systematic review of literature. *J Clin Diagn Res* 2016; 10(10): ZE01-ZE07.
58. Kinney JH, Balooch M, Haupt DL JR., Marshall SJ, Marshall GW JR. Mineral distribution and dimensional changes in human dentin during demineralization. *J Dent Res* 1995; 74(5): 1179–1184.
59. Lambrechts P, van Meerbeek B, Perdigao J, Gladys S, Braem M, Vanherle G. Restorative therapy for erosive lesions. *Eur J Oral Sci* 1996; 104(2 (Pt 2)): 229–240.
60. Larsen MJ, Nyvad B. Enamel erosion by some soft drinks and orange juices relative to their pH, buffering effect and contents of calcium phosphate. *Caries Res* 1999; 33(1): 81–87.
61. Laurance-Young P, Bozec L, Gracia L, Rees G, Lippert F, Lynch RJ, Knowles JC. A review of the structure of human and bovine dental hard tissues and their physicochemical behaviour in relation to erosive challenge and remineralisation. *J Dent* 2011; 39(4): 266–272.
62. Li W, Liu J, Chen S, Wang Y, Zhang Z. Prevalence of dental erosion among people with gastroesophageal reflux disease in China. *J Prosthet Dent* 2017; 117(1): 48–54.
63. Linde A. Dentin matrix proteins: composition and possible functions in calcification. *Anat Rec* 1989; 224(2): 154–166.
64. Lussi A, Carvalho TS. Erosive tooth wear: a multifactorial condition of growing concern and increasing knowledge. *Monogr Oral Sci* 2014; 25: 1–15.
65. Lussi A, Carvalho TS. Analyses of the erosive effect of dietary substances and medications on deciduous teeth. *Plos One* 2015; 10(12): e0143957.
66. Lussi A, Hellwig E. Risk assessment and causal preventive measures. *Monogr Oral Sci* 2014; 25: 220–229.

## Literaturverzeichnis

67. Lussi A, Jaeggi T. Erosion--diagnosis and risk factors. *Clin Oral Investig* 2008; 12 Suppl 1: S5-13.
68. Lussi A, Jaeggi T, Schaffner M. Diet and dental erosion. *Nutrition* 2002; 18(9): 780–781.
69. Lussi A, Schlueter N, Rakhmatullina E, Ganss C. Dental erosion--an overview with emphasis on chemical and histopathological aspects. *Caries Res* 2011; 45 Suppl 1: 2–12.
70. Lussi A, Strub M, Schurch E, Schaffner M, Burgin W, Jaeggi T. Erosive tooth wear and wedge-shaped defects in 1996 and 2006: cross-sectional surveys of Swiss army recruits. *Swiss Dent J* 2015; 125(1): 13–27.
71. Mahoney E, Beattie J, Swain M, Kilpatrick N. Preliminary in vitro assessment of erosive potential using the ultra-micro-indentation system. *Caries Res* 2003; 37(3): 218–224.
72. Malacarne J, Carvalho RM, de Goes MF, Svizero N, Pashley DH, Tay FR, Yiu CK, Carrilho M RdO. Water sorption/solubility of dental adhesive resins. *Dent Mater* 2006; 22(10): 973–980.
73. Marchesi G, Frassetto A, Visintini E, Diolosa M, Turco G, Salgarello S, di Lenarda R, Cadenaro M, Breschi L. Influence of ageing on self-etch adhesives. One-step vs. two-step systems. *Eur J Oral Sci* 2013; 121(1): 43–49.
74. Marthaler TM. Changes in dental caries 1953-2003. *Caries Res* 2004; 38(3): 173–181.
75. Mazzoni A, Tjaderhane L, Checchi V, di Lenarda R, Salo T, Tay FR, Pashley DH, Breschi L. Role of dentin MMPs in caries progression and bond stability. *J Dent Res* 2015; 94(2): 241–251.
76. Meurman JH, ten Cate JM. Pathogenesis and modifying factors of dental erosion. *Eur J Oral Sci* 1996; 104(2 (Pt 2)): 199–206.
77. Moazzez R, Bartlett D. Intrinsic causes of erosion. *Monogr Oral Sci* 2014; 25: 180–196.

78. Mortazavi V, Fathi M, Ataei E, Khodaeian N, Askari N. Shear bond strengths and morphological evaluation of filled and unfilled adhesive interfaces to enamel and dentine. *Int J Dent* 2012; 2012: 858459.
79. Mulic A, Fredriksen O, Jacobsen ID, Tveit AB, Espelid I, Crossner CG. Dental erosion: prevalence and severity among 16-year-old adolescents in Troms, Norway. *Eur J Paediatr Dent* 2016; 17(3): 197–201.
80. Nakabayashi N, Takarada K. Effect of HEMA on bonding to dentin. *Dent Mater* 1992; 8(2): 125–130.
81. Nakamoto A, Sato T, Matsui N, Ikeda M, Nikaido T, Burrow MF, Tagami J. Effect of fluoride mouthrinse and fluoride concentration on bonding of a one-step self-etch adhesive to bovine root dentin. *J Oral Sci* 2019; 61(1): 125–132.
82. Nunn JH, Gordon PH, Morris AJ, Pine CM, Walker A. Dental erosion -- changing prevalence? A review of British National childrens' surveys. *Int J Paediatr Dent* 2003; 13(2): 98–105.
83. de Oliveira PA, Paiva SM, de Abreu MH, Auad SM. Dental erosion in children with gastroesophageal reflux disease. *Pediatr Dent* 2016; 38(3): 246–250.
84. Oliveira SS, Pugach MK, Hilton JF, Watanabe LG, Marshall SJ, Marshall GW JR. The influence of the dentin smear layer on adhesion: a self-etching primer vs. a total-etch system. *Dent Mater* 2003; 19(8): 758–767.
85. Ostrowska A, Szymanski W, Kolodziejczyk L, Boltacz-Rzepkowska E. Evaluation of the erosive potential of selected isotonic drinks: In vitro studies. *Adv Clin Exp Med* 2016; 25(6): 1313–1319.
86. O'Toole S, Mistry M, Mutahar M, Moazzez R, Bartlett D. Sequence of stannous and sodium fluoride solutions to prevent enamel erosion. *J Dent* 2015; 43(12): 1498–1503.
87. Otsu M, Hamura A, Ishikawa Y, Karibe H, Ichijyo T, Yoshinaga Y. Factors affecting the dental erosion severity of patients with eating disorders. *Biopsychosoc Med* 2014; 8: 25.
88. Ozer F, Blatz MB. Self-etch and etch-and-rinse adhesive systems in clinical dentistry. *Compend Contin Educ Dent* 2013; 34(1): 12-4, 16, 18; quiz 20, 30.

89. Pace F, Pallotta S, Tonini M, Vakil N, Bianchi Porro G. Systematic review: gastro-oesophageal reflux disease and dental lesions. *Aliment Pharmacol Ther* 2008; 27(12): 1179–1186.
90. Pasdar N, Alaghehmand H, Mottaghi F, Tavassoli M. Experimental study of iron and multivitamin drops on enamel microhardness of primary tooth. *J Int Soc Prev Community Dent* 2015; 5(6): 518–524.
91. Perdigao J, Reis A, Loguercio AD. Dentin adhesion and MMPs: a comprehensive review. *J Esthet Restor Dent* 2013; 25(4): 219–241.
92. Peumans M, de Munck J, van Landuyt KL, van Meerbeek B. Thirteen-year randomized controlled clinical trial of a two-step self-etch adhesive in non-cariou cervical lesions. *Dent Mater* 2015; 31(3): 308–314.
93. Peumans M, de Munck J, van Landuyt KL, Poitevin A, Lambrechts P, van Meerbeek B. Eight-year clinical evaluation of a 2-step self-etch adhesive with and without selective enamel etching. *Dent Mater* 2010; 26(12): 1176–1184.
94. Peutzfeldt A, Koch T, Ganss C, Flury S, Lussi A. Effect of tin-chloride pretreatment on bond strength of two adhesive systems to dentin. *Clin Oral Investig* 2014; 18(2): 535–543.
95. Raj JB, Gokulraj S, Sulochana K, Tripathi V, Ronanki S, Sharma P. A cross-sectional study on oral health status of battery factory workers in Chennai city. *J Int Soc Prev Community Dent* 2016; 6(2): 149–153.
96. Reis A, Moura K, Pellizzaro A, Dal-Bianco K, de Andrade AM, Loguercio AD. Durability of enamel bonding using one-step self-etch systems on ground and unground enamel. *Oper Dent* 2009; 34(2): 181–191.
97. Rios D, Honorio HM, Magalhaes AC, Delbem AC, Machado MA, Silva SM, Buzalaf MA. Effect of salivary stimulation on erosion of human and bovine enamel subjected or not to subsequent abrasion. An in situ/ex vivo study. *Caries Res* 2006; 40(3): 218–223.
98. Rotta M, Bresciani P, Moura SK, Grande RH, Hilgert LA, Baratieri LN, Loguercio AD, Reis A. Effects of phosphoric acid pretreatment and substitution of bonding resin on bonding effectiveness of self-etching systems to enamel. *J Adhes Dent* 2007; 9(6): 537–545.

99. Salas MM, Nascimento GG, Huysmans MC, Demarco FF. Estimated prevalence of erosive tooth wear in permanent teeth of children and adolescents: an epidemiological systematic review and meta-regression analysis. *J Dent* 2015; 43(1): 42–50.
100. Scaramucci T, Hara AT, Zero DT, Ferreira SS, Aoki IV, Sobral MA. In vitro evaluation of the erosive potential of orange juice modified by food additives in enamel and dentine. *J Dent* 2011; 39(12): 841–848.
101. Scaramucci T, Sobral MA, Eckert GJ, Zero DT, Hara AT. In situ evaluation of the erosive potential of orange juice modified by food additives. *Caries Res* 2012; 46(1): 55–61.
102. Schierz O, Dommel S, Hirsch C, Reissmann DR. Occlusal tooth wear in the general population of Germany: effects of age, sex, and location of teeth. *J Prosthet Dent* 2014; 112(3): 465–471.
103. Schlueter N, Gressbach C, Ziemann C, Winterfeld T, Ganß C. Resin-based coatings for preventing dentine erosion. *DZZ* 2014; 59(10): 564–572.
104. Schlueter N, Hara A, Shellis RP, Ganss C. Methods for the measurement and characterization of erosion in enamel and dentine. *Caries Res* 2011a; 45 Suppl 1: 13–23.
105. Schlueter N, Hardt M, Lussi A, Engelmann F, Klimek J, Ganss C. Tin-containing fluoride solutions as anti-erosive agents in enamel: an in vitro tin-uptake, tissue-loss, and scanning electron micrograph study. *Eur J Oral Sci* 2009a; 117(4): 427–434.
106. Schlueter N, Jaeggi T, Lussi A. Is dental erosion really a problem? *Adv Dent Res* 2012; 24(2): 68–71.
107. Schlueter N, Jung K, Ganss C. Profilometric quantification of erosive tissue loss in dentine: a systematic evaluation of the method. *Caries Res* 2016; 50(5): 443–454.
108. Schlueter N, Klimek J, Ganss C. Effect of stannous and fluoride concentration in a mouth rinse on erosive tissue loss in enamel in vitro. *Arch Oral Biol* 2009b; 54(5): 432–436.

109. Schlueter N, Klimek J, Ganss C. In vitro efficacy of experimental tin- and fluoride-containing mouth rinses as anti-erosive agents in enamel. *J Dent* 2009c; 37(12): 944–948.
110. Schlueter N, Klimek J, Ganss C. Efficacy of tin-containing solutions on erosive mineral loss in enamel and dentine in situ. *Clin Oral Investig* 2011b; 15(3): 361–367.
111. Schlueter N, Neutard L, von Hinckeldey J, Klimek J, Ganss C. Tin and fluoride as anti-erosive agents in enamel and dentine in vitro. *Acta Odontol Scand* 2010; 68(3): 180–184.
112. Schlueter N, Peutzfeldt A, Ganss C, Lussi A. Does tin pre-treatment enhance the bond strength of adhesive systems to enamel? *J Dent* 2013; 41(7): 642–652.
113. Shahbaz U, Quadir F, Hosein T. Determination of prevalence of dental erosion in 12 - 14 years school children and its relationship with dietary habits. *J Coll Physicians Surg Pak* 2016; 26(7): 553–556.
114. Shellis RP, Featherstone JD, Lussi A. Understanding the chemistry of dental erosion. *Monogr Oral Sci* 2014; 25: 163–179.
115. Skartveit L, Selvig KA, Tveit AB. Root surface reactions to TiF<sub>4</sub> and SnF<sub>2</sub> solutions in vitro. An ultrastructural study. *Acta Odontol Scand* 1991; 49(3): 183–190.
116. Sofan E, Sofan A, Palaia G, Tenore G, Romeo U, Migliau G. Classification review of dental adhesive systems: from the IV generation to the universal type. *Ann Stomatol (Roma)* 2017; 8(1): 1–17.
117. Souza BM, Lima LL, Comar LP, Buzalaf MA, Magalhaes AC. Effect of experimental mouthrinses containing the combination of NaF and TiF<sub>4</sub> on enamel erosive wear in vitro. *Arch Oral Biol* 2014; 59(6): 621–624.
118. Sundaram G, Wilson R, Watson TF, Bartlett D. Clinical measurement of palatal tooth wear following coating by a resin sealing system. *Oper Dent* 2007; 32(6): 539–543.
119. Suyama Y, Takaku S, Okawa Y, Matsukubo T. Dental erosion in workers exposed to sulfuric acid in lead storage battery manufacturing facility. *Bull Tokyo Dent Coll* 2010; 51(2): 77–83.

120. Swift EJ, Hammel SA, Perdigao J, Wefel JS. Prevention of root surface caries using a dental adhesive. *J Am Dent Assoc* 1994; 125(5): 571–576.
121. Takamizawa T, Barkmeier WW, Tsujimoto A, Suzuki T, Scheidel DD, Erickson RL, Latta MA, Miyazaki M. Influence of different pre-etching times on fatigue strength of self-etch adhesives to dentin. *Eur J Oral Sci* 2016; 124(2): 210–218.
122. Tanaka J, Ishikawa K, Yatani H, Yamashita A, Suzuki K. Correlation of dentin bond durability with water absorption of bonding layer. *Dent Mater J* 1999; 18(1): 11–18.
123. Tschammler C, Muller-Pflanz C, Attin T, Muller J, Wiegand A. Prevalence and risk factors of erosive tooth wear in 3-6 year old German kindergarten children-a comparison between 2004/05 and 2014/15. *J Dent* 2016; 52: 45–49.
124. Vaidyanathan J, Vaidyanathan TK, Kerrigan JE. Evaluation of intermolecular interactions of self-etch dentin adhesive primer molecules with type 1 collagen. Computer modeling and in vitro binding analysis. *Acta Biomater* 2007; 3(5): 705–714.
125. van Landuyt KL, Kanumilli P, de Munck J, Peumans M, Lambrechts P, van Meerbeek B. Bond strength of a mild self-etch adhesive with and without prior acid-etching. *J Dent* 2006; 34(1): 77–85.
126. van Landuyt KL, Snauwaert J, de Munck J, Peumans M, Yoshida Y, Poitevin A, Coutinho E, Suzuki K, Lambrechts P, van Meerbeek B. Systematic review of the chemical composition of contemporary dental adhesives. *Biomaterials* 2007; 28(26): 3757–3785.
127. van Meerbeek B, de Munck J, Yoshida Y, Inoue S, Vargas M, Vijay P, van Landuyt KL, Lambrechts P, Vanherle G. Adhesion to enamel and dentin: current status and future challenges. *Oper Dent* 2003; 28(3): 215–235.
128. van Meerbeek B, Yoshihara K, Yoshida Y, Mine A, de Munck J, van Landuyt KL. State of the art of self-etch adhesives. *Dent Mater* 2011; 27(1): 17–28.
129. Vinesh E, Masthan K, Kumar MS, Jeyapriya SM, Babu A, Thinakaran M. A clinicopathologic study of oral changes in gastroesophageal reflux disease, gastritis, and ulcerative colitis. *J Contemp Dent Pract* 2016; 17(11): 943–947.

130. Voronets J, Jaeggi T, Buergin W, Lussi A. Controlled toothbrush abrasion of softened human enamel. *Caries Res* 2008; 42(4): 286–290.
131. Wang L, Casas-Apayco LC, Hipolito AC, Dreibi VM, Giacomini MC, Bim Junior O, Rios D, Magalhaes AC. Effect of simulated intraoral erosion and/or abrasion effects on etch-and-rinse bonding to enamel. *Am J Dent* 2014a; 27(1): 29–34.
132. Wang Y-L, Chang C-C, Chi C-W, Chang H-H, Chiang Y-C, Chuang Y-C, Chang H-H, Huang G-F, Liao Y-S, Lin C-P. Erosive potential of soft drinks on human enamel: an in vitro study. *J Formos Med Assoc* 2014b; 113(11): 850–856.
133. Wegehaupt F, Gunthart N, Sener B, Attin T. Prevention of erosive/abrasive enamel wear due to orange juice modified with dietary supplements. *Oral Dis* 2011; 17(5): 508–514.
134. Wegehaupt FJ, Lunghi N, Hogger VM, Attin T. Erosive potential of vitamin and vitamin+mineral effervescent tablets. *Swiss Dent J* 2016; 126(5): 457–465.
135. West NX, Davies M, Amaechi BT. In vitro and in situ erosion models for evaluating tooth substance loss. *Caries Res* 2011; 45 Suppl 1: 43–52.
136. West NX, Hughes JA, Addy M. Erosion of dentine and enamel in vitro by dietary acids: the effect of temperature, acid character, concentration and exposure time. *J Oral Rehabil* 2000; 27(10): 875–880.
137. West NX, Lussi A, Seong J, Hellwig E. Dentin hypersensitivity: pain mechanisms and aetiology of exposed cervical dentin. *Clin Oral Investig* 2013; 17 Suppl 1: S9–19.
138. Wiegand A, Attin T. Occupational dental erosion from exposure to acids: a review. *Occup Med* 2007; 57(3): 169–176.
139. Wiegand A, Attin T. Design of erosion/abrasion studies--insights and rational concepts. *Caries Res* 2011; 45 Suppl 1: 53–59.
140. Wiegand A, Bliggenstorfer S, Magalhaes AC, Sener B, Attin T. Impact of the in situ formed salivary pellicle on enamel and dentine erosion induced by different acids. *Acta Odontol Scand* 2008; 66(4): 225–230.

141. Xie C, Han Y, Zhao X-Y, Wang Z-Y, He H-M. Microtensile bond strength of one- and two-step self-etching adhesives on sclerotic dentin. The effects of thermocycling. *Oper Dent* 2010; 35(5): 547–555.
142. Yassen GH, Platt JA, Hara AT. Bovine teeth as substitute for human teeth in dental research. A review of literature. *J Oral Sci* 2011; 53(3): 273–282.
143. Yoshida Y, Nagakane K, Fukuda R, Nakayama Y, Okazaki M, Shintani H, Inoue S, Tagawa Y, Suzuki K, de Munck J, van Meerbeek B. Comparative study on adhesive performance of functional monomers. *J Dent Res* 2004; 83(6): 454–458.
144. Yoshida Y, Yoshihara K, Hayakawa S, Nagaoka N, Okihara T, Matsumoto T, Minagi S, Osaka A, van Landuyt KL, van Meerbeek B. HEMA inhibits interfacial nano-layering of the functional monomer MDP. *J Dent Res* 2012; 91(11): 1060–1065.
145. Yoshihara K, Yoshida Y, Nagaoka N, Fukegawa D, Hayakawa S, Mine A, Nakamura M, Minagi S, Osaka A, Suzuki K, van Meerbeek B. Nano-controlled molecular interaction at adhesive interfaces for hard tissue reconstruction. *Acta Biomater* 2010; 6(9): 3573–3582.
146. Young A, Tenuta LM. Initial erosion models. *Caries Res* 2011; 45 Suppl 1: 33–42.
147. Zero DT. Etiology of dental erosion--extrinsic factors. *Eur J Oral Sci* 1996; 104(2 (Pt 2)): 162–177.
148. Zero DT, Lussi A. Erosion--chemical and biological factors of importance to the dental practitioner. *Int Dent J* 2005; 55(4 Suppl 1): 285–290.
149. Zhao X, Pan J, Malmstrom HS, Ren Y-F. Protective effects of resin sealant and flowable composite coatings against erosive and abrasive wear of dental hard tissues. *J Dent* 2016; 49: 68–74.
150. Zimmerli B, de Munck J, Lussi A, Lambrechts P, van Meerbeek B. Long-term bonding to eroded dentin requires superficial bur preparation. *Clin Oral Investig* 2012; 16(5): 1451–1461.
151. Zumstein K, Peutzfeldt A, Lussi A, Flury S. The effect of SnCl<sub>2</sub>/AmF pretreatment on short- and long-term bond strength to eroded dentin. *Biomed Res Int* 2018; 2018: 3895356.

## 9 Anhang

### 9.1 Erklärung zur Dissertation

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig und ohne unzulässige Hilfe oder Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Alle Textstellen, die wörtlich oder sinngemäß aus veröffentlichten oder nichtveröffentlichten Schriften entnommen sind, und alle Angaben, die auf mündlichen Auskünften beruhen, sind als solche kenntlich gemacht. Bei den von mir durchgeführten und in der Dissertation erwähnten Untersuchungen habe ich die Grundsätze guter wissenschaftlicher Praxis, wie sie in der „Satzung der Justus-Liebig-Universität Gießen zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis“ niedergelegt sind, eingehalten. Ich versichere, dass Dritte von mir weder unmittelbar noch mittelbar geldwerte Leistungen für Arbeiten erhalten haben, die im Zusammenhang mit dem Inhalt der vorgelegten Dissertation stehen und dass die vorgelegte Arbeit weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde zum Zweck einer Promotion oder eines anderen Prüfungsverfahrens vorgelegt wurde. Alles aus anderen Quellen und von anderen Personen übernommene Material, das in der Arbeit verwendet wurde oder auf das direkt Bezug genommen wird, wurde als solches kenntlich gemacht. Insbesondere wurden alle Personen genannt, die direkt und indirekt an der Entstehung der vorliegenden Arbeit beteiligt waren. Mit der Überprüfung meiner Arbeit durch eine Plagiatserkennungssoftware bzw. ein internetbasiertes Softwareprogramm erkläre ich mich einverstanden.

---

Ort, Datum

---

Unterschrift

Anhang

## 9.2 Genehmigungen der Verlage

**Von:** "Rights and Permissions" <permission@karger.com>

**An:** "klein\_heiko@gmx.de" <klein\_heiko@gmx.de>

**CC:** "Welge, Patrick" <p.welge@karger.com>

**Datum:** 29.11.2017 16:37:57

Sehr geehrter Herr Klein,

Besten Dank für Ihre Anfrage. Diesbezüglich freut es uns, Ihnen hiermit die Genehmigung zu erteilen, die gewünschten Abbildungen aus dem Artikel

**Lussi A, Schlueter N, Rakhmatullina E, Ganss C, Dental Erosion – An Overview with Emphasis on Chemical and Histopathological Aspects. Caries Res 2011;45(suppl 1):2-12 (DOI 10.1159/000325915)**

im Rahmen Ihrer Dissertation verwenden zu dürfen. Die Genehmigung erfolgt unter der Voraussetzung, dass die Originalquelle sowie S. Karger AG entsprechend erwähnt werden.

Bitte beachten Sie, dass diese Genehmigung ausschliesslich für die oben genannte Veröffentlichung Geltung haben wird. Jede weitergehende Nutzung oder Vervielfältigung, sei es in gedruckter oder elektronischer Form, bedarf wiederum einer schriftlichen Genehmigungsanfrage. Vielen Dank für Ihr Verständnis.

Bei allfälligen Fragen stehen wir Ihnen gerne zur Verfügung.

Freundliche Grüsse

David Schaub

Legal Advisor

S. Karger AG

+41 61 306 12 55

[permission@karger.com](mailto:permission@karger.com)

**KARGER**

S. Karger AG, Medical and Scientific Publishers, Allschwilerstrasse 10, 4009 Basel, Switzerland

t +41 61 306 11 11, f +41 61 306 12 34, [www.karger.com](http://www.karger.com)

Anhang

**Von:** "Jonico Dela Cruz" <ijd@hindawi.com>

**An:** klein\_heiko@gmx.de

**Datum:** 08.05.2019 09:04:50

Dear Dr. Klein,

Thank you for contacting Hindawi.

Please be informed that articles published in Hindawi's journals are made freely available on our website. They are distributed under the Creative Commons Attribution License, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

You can download the full-text PDF by clicking on the link in the right-hand menu on the side of the article page. Additionally, if you go to the home page of any of our published articles, you will see a small menu in the top right corner of the page that includes a heading titled "How to Cite this Article." Click on this link to display the correct format for citation.

If you would like to order reprints of this article, please get in touch with our dedicated reprints team for a quote at [reprints@hindawi.com](mailto:reprints@hindawi.com).

You are welcome to contact me if I can be of further assistance.

Best regards,

Jonico

---

**Jonico Dela Cruz**

Customer Service Representative



Hindawi

[Hindawi.com](http://Hindawi.com) | [Twitter](https://twitter.com/Hindawi) | [FaceBook](https://www.facebook.com/Hindawi) | [LinkedIn](https://www.linkedin.com/company/Hindawi) | [YouTube](https://www.youtube.com/channel/UC8vUdK1Iu1U1U1U1U1U1U1U)

### **9.3 Danksagung**

Mein Dank gilt Frau Prof. Dr. Carolina Ganss, Oberärztin in der Poliklinik für Zahnerhaltungskunde und Präventive Zahnheilkunde Gießen, für die Überlassung des Dissertationsthemas.

Ganz besonders möchte ich mich bei Frau Prof. Dr. Nadine Schlüter, Inhaberin der Professur für Kariesforschung an der Klinik für Zahnerhaltungskunde und Parodontologie des Departments für Zahn-, Mund- u. Kieferheilkunde des Universitätsklinikums Freiburg bedanken. Trotz einiger Schwierigkeiten haben Sie nie die Geduld mit mir verloren und durch Ihre immer freundliche, kompetente und gleichzeitig kritische Betreuung diese Dissertation möglich gemacht.

Frau Birgit Meier danke ich für die Unterstützung bei der Versuchsdurchführung, für die Bereitstellung der Geräte und die wertvollen Tipps, Anregungen und die unzähligen Stunden in den Laboratorien.

Bei meiner Cousine Frau Mag. art. Katrin Rosenthal möchte ich mich ganz herzlich für die Korrekturen der Grammatik und Kommasetzung meiner Dissertation bedanken.

Von ganzem Herzen möchte ich mich bei meiner Frau, meiner Familie, Kommilitonen und Freunden bedanken. Ohne euch hätte ich diesen mit vielen Höhen und Tiefen gespickten Weg nicht geschafft. Meinen Eltern danke ich für die Begleitung auf meinem Lebens- und Berufsweg und dafür, dass ich heute dort stehe wo ich bin.