

# Wpływ naturalnych barwników na stabilność barwy kompozytów zawierających HAp, stosowanych w stomatologii zachowawczej

## The effect of natural dyes on the color stability of HAp composites used in conservative dentistry

Zofia Magdalena Kula<sup>1</sup>, Witold Jakubowski<sup>2</sup>, Hieronim Szymanowski<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Zakład Technik Dentystycznych, Uniwersytet Medyczny w Łodzi  
Kierownik: prof. dr hab. Leszek Klimek

<sup>2</sup> Zakład Biofizyki, Instytut Inżynierii Materiałowej, Politechnika Łódzka  
Kierownik: prof. dr hab. Bogdan Walkowiak

<sup>3</sup> Zakład Inżynierii Powłok i Materiałów Niemetalo- wych, Instytut Inżynierii Materiałowej, Politechnika Łódzka  
Kierownik: dr hab. inż. Hieronim Szymanowski

---

HASŁA INDEKSOWE:  
estetyka, barwniki, przebarwienia

---

---

KEY WORDS:  
aesthetics dyes, discoloration

---

### Streszczenie

**Wprowadzenie.** Jednym z najistotniejszych elementów w leczeniu stomatologicznym jest estetyka. Obecnie pomiar koloru jest możliwy przy zastosowaniu szeregu metod, nie tylko poprzez wizualną ocenę z kolornikami, ale także z wykorzystaniem mikroskopu wyposażony w układ do analizy obrazu.

**Cel pracy.** Ze względu na częste pojawiające się przebarwienia wypełnień stomatologicznych przeprowadzono doświadczenie mające na celu zbadanie, czy polimerowe materiały stomatologiczne są podatne na absorpcję barwników spożywczych znajdujących się w wybranych napojach, tj. kawie i czerwonym winie.

**Materiał i metody.** W pracy zostały użyte dwa rodzaje kompozytów na bazie dimetakrylanu uretanu (UDMA) oraz materiał polimerowy typu Flow w kolorach A1. Te dwa rodzaje materiałów wykorzystuje się często w stomatologii zachowawczej. Dodatkowo kompozyty te zostały domieszko- wane hydroksyapatytem. Do badań zastosowano

### Summary

**Introduction.** Aesthetics is one of the most important elements in dental treatment. Currently, colour measurement is possible using a number of methods, not only through visual assessment with shade guides, but also using a microscope equipped with an image analysis system.

**Aim of the study.** Due to frequent discoloration of dental fillings, an experiment was carried out to examine whether polymeric dental materials are susceptible to absorption of food dyes contained in selected beverages, such as coffee and red wine.

**Material and methods.** Two types of composites based on urethane dimethacrylate (UDMA) and polymeric material of the Flow type in A1 colors were used in the work. These two types of filling materials are often used in conservative dentistry. In addition, these composites have been doped with hydroxyapatite of two different sizes: nanometric size of 100-200 nm and a micro size of about 30µm. The powders were added in amounts of 2, 5 and 8%.

HAp o dwóch stopniach rozdrobnienia. Jeden był rozmiarów manometrycznych wynoszących 100-200 nm a drugi o rozmiarach mikro wynoszących ok. 30µm. Proszki dodawano w ilościach 2, 5 oraz 8 % wag.

**Wyniki.** Przeprowadzone testy podatności na przebarwienia kompozytów stomatologicznych wykazały, że kawa i wino powodują istotną zmianę koloru wypełnień dentystycznych w warunkach *in vitro*. Kompozyty typu flow wykazują większą skłonność do przebarwień niż kompozyty hybrydowe. Zaobserwowano tendencję, że wraz ze wzrostem ilości HAp obniża się tendencja do przebarwień. Kompozyty hybrydowe zawierające 2% nHAp cechują się najmniejszą tendencją do przebarwień.

**Wnioski.** Prowadzone badania wykazały zróżnicowany poziom podatności materiałów kompozytowych z hydroksyapatytem na oddziaływanie czynników zewnętrznych powodujących zmianę ich zabarwienia. Hydroksyapatyt zawarty w wypełnieniach stomatologicznych ogranicza przebarwianie się wypełnień. Barwniki zawarte w czerwonym winie barwią dużo mocniej niż garbniki znajdujące się w kawie.

**Results.** Tests carried out to assess the susceptibility to discoloration of dental composites have shown that coffee and wine cause a significant change in the color of dental fillings *in vitro*. It has been observed that the increase in the amount of HAp, decreases the tendency to discoloration. Hybrid composites containing 2% nHAp have the lowest tendency to discoloration.

**Conclusions.** Research has shown a diverse level of susceptibility of composite materials with hydroxyapatite to external factors that change their colour. The hydroxyapatite contained in dental materials reduces discoloration of the fillings. The dyes present in red wine colour much more than the tannins found in coffee.

## Wstęp

Jednym z najistotniejszych elementów w leczeniu stomatologicznym jest estetyka. W celu spełnienia oczekiwań pacjenta należy zwracać również uwagę m.in. na kształt zębów, ustawienie w łuku i barwę. Na ocenę koloru zębów w sposób obiektywny pozwala rozwój różnych urządzeń dokonany w ostatnich latach. Obecnie pomiar koloru jest możliwy przy zastosowaniu szeregu metod, nie tylko poprzez wizualną ocenę z kolornikami, ale także z wykorzystaniem mikroskopu wyposażonego w układ do analizy obrazu.

Ze względu na częste pojawiające się przebarwienia wypełnień stomatologicznych przeprowadzono doświadczenie mające na celu

zbadanie, czy polimerowe materiały stomatologiczne są podatne na absorpcję barwników spożywczych znajdujących się w wybranych napojach, tj. kawie i czerwonym winie. Dodatkowo sprawdzono czy domieszkowanie hydroksyapatytem materiałów polimerowych, może ograniczyć zjawisko przebarwień.

Hydroksyapatyt (HAp) jest nieorganicznym związkem wchodzącym w skład kości i zębów. Ze względu na swoją wysoką biogodność z twardymi tkankami ludzkimi hydroksyapatyt znalazł szerokie zastosowanie w medycynie oraz stomatologii. Doniesienia literaturowe, wskazują na wpływ hydroksyapatytu na stabilność barwy kompozytów stomatologicznych.<sup>1</sup>

Spożywając różnorodne pokarmy zęby

są narażone na kontakt z szeregiem substancji mogących powodować przebarwienia. Wyróżnia się dwa rodzaje przebarwień – zewnętrzne i wewnętrzne. Przebarwienia zewnętrzne to przebarwienia na powierzchni zębów, powstające najczęściej w wyniku picia kawy czy herbaty. Przebarwienia wewnętrzne pojawiają się we wnętrzu zęba i powodowane są systematycznym przyjmowaniem antybiotyków, zbyt dużą ilością fluoru, także próchnicą. Testy stabilności koloru dotyczą wpływu przebarwień zewnętrznych, które powodowane są przez środowisko naturalnych barwników i antocyjanów. Są to związki organiczne będące pochodnymi fenoli i skondensowanych układów pierścieniowych. Pośród spożywanych pokarmów należy wyróżnić kawę i herbatę, które są niezwykle bogate w garbniki. Garbniki obecne w pokarmach roślinnych najczęściej przebarwiają szkliwo na kolor lekko żółtawy.<sup>2</sup> Drugą grupę stanowią antocyjany – barwniki obecne w czerwonym winie, a także w ciemnych owocach: wiśniach, jagodach, jeżynach. W dużej mierze powodują ciemne przebarwienia, najczęściej w przestrzeniach trudno dostępnych i niedokładnie oczyszczanych.<sup>3-5</sup>

## Cel pracy

Celem pracy było określenie wpływu naturalnych barwników na stabilność barwy kompozytów zawierających HAp, stosowanych w stomatologii zachowawczej.

## Materialy i metody

Badania przeprowadzono na dwóch rodzajach kompozytów: na bazie dimetakrylanu uretanu (UDMA) (GC, Gradia Direct, Japonia) oraz materiale polimerowym typu Flow-(Arkona, Flow Art, Polska) w kolorach A1. Te dwa rodzaje materiałów wykorzystuje się często w stomatologii zachowawczej.

Dodatkowo kompozyty te zostały domieszko- wane hydroksyapatytem. Do badań zastosowano HAp o dwóch stopniach rozdrobnienia. Jeden o rozmiarach nanometrycznych wynoszących 100-200 nm, a drugi o rozmiarach mikro wynoszących ok. 30  $\mu\text{m}$ . Proszki dodawano w ilościach 2,5 oraz 8% wag. Próbkę kompozytowe umieszczono w silikonowych formach w celu uformowania pastylek o średnicy 5 mm i następnie utwardzono przy pomocy lampy UV. Czas naświetlania dla 2-5 milimetrowej warstwy kompozytu wynosił 20 sekund. Długość fali stosowanej lampy wynosił ok. 480 nm. Do przeprowadzenia badania użyto 6 próbek z każdej serii badawczej w kształcie pastylki o średnicy 5 mm.

Do przeprowadzenia testu stabilności koloru użyto naturalnych barwników zawartych w kawie i czerwonym winie. Roztwór kawy został uzyskany przez zalanie 15 g zmielonej kawy dejonizowaną wodą o temperaturze 100°C do końcowej objętości 150 ml. Roztwór został pozostawiony do osiągnięcia temperatury pokojowej, a następnie zdekantowany w celu uzyskania klarownego roztworu. W przypadku wina wykorzystano czerwone wino wytrawne. Próbkę badanego materiału umieszczono w 4 ml klarownego płynu w osobnych pojemnikach i pozostawiono na 24 godziny w temperaturze pokojowej. Po zakończeniu czasu inkubacji próbki przemyto w wodzie destylowanej, osuszono strumieniem powietrza i wykonano zdjęcia z użyciem mikroskopu optycznego Olympus GX 70 wyposażonego w kamerę cyfrową Olympus DP70. Następnie dokonano analizy barwy przy użyciu programu ImageJ. Zdjęcia zapisane w formacie bezstratnym typu tif zostały poddane obróbce z zastosowaniem oprogramowania „Measure RGB” pozwalającego na rozkład składowych obrazu na Czerwoną/Zieloną/Niebieską. Do analizy wykorzystano uśrednioną wartość tych składowych uzyskanych dla całego obszaru zdjęcia.

## Wyniki

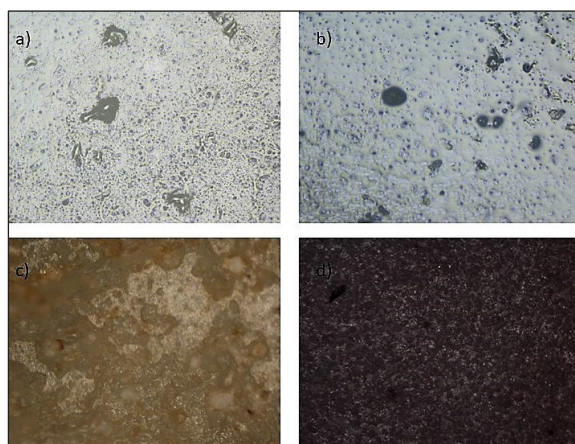
Na rycinie 1 przedstawiono przykładowe obrazy z mikroskopu optycznego próbek po inkubacji w płynach spożywczych, które obrazują stopień przebarwienia próbek hybrydowych inkubowanych w kawie i winie przez 24h. W celu porównawczym zestawiono je z próbkami niebarwionymi.

Na rycinie 2 przedstawiono wyniki badania podatności poszczególnych kompozytów na powstawanie przebarwień w efekcie inkubacji w roztworze kawy. Kompozyt płynny posiada większą tendencję do przebarwień płynami spożywczymi niż kompozyt hybrydowy. Może to wynikać z zastosowania macierzy bis-GMA w tych kompozytach. Otrzymane wyniki wskazują, że zawartość HAp w kompozytach stomatologicznych może ograniczać tendencję do przebarwień wypełnień stomatologicznych.

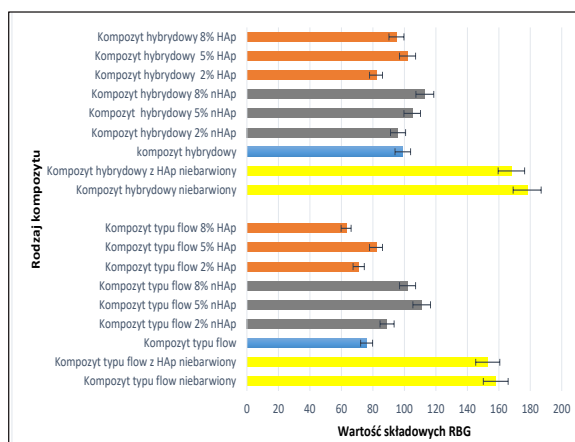
Rycina 3 przedstawia wykres dotyczący wyników stabilności koloru inkubowanych kompozytów w winie. Z otrzymanych danych wynika, że wino dużo bardziej przebarwia wypełnienia stomatologiczne.<sup>1</sup> Kompozyty posiadające w swoim składzie HAp cechują się mniejszą tendencją do przebarwień.<sup>1</sup> Wypełnienia stomatologiczne, które zawierają nHAp wykazują się niższą skłonnością zabarwiania się niż  $\mu$ HAp. Kompozyt płynny oraz hybrydowy o zawartości 8% nHAp odznacza się największą stabilnością koloru.

## Dyskusja

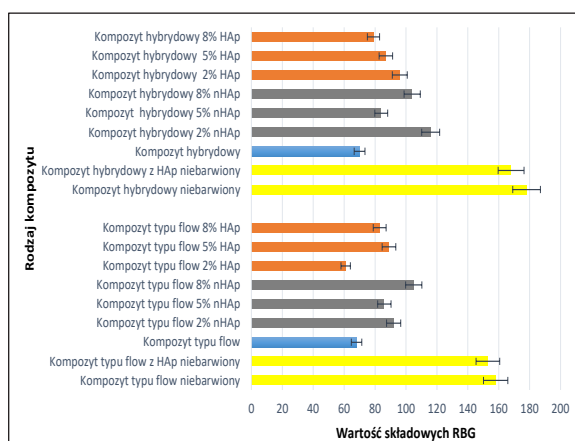
Stabilność koloru jest bardzo ważna pod względem estetycznym wypełnienia stomatologicznego. Przebarwienia powstają w zależności od zdolności materiału do sorpcji pigmentów i barwników. Przeprowadzone testy podatności na przebarwienia kompozytów stomatologicznych wykazały, że kawa i wino powodują istotną zmianę koloru



**Ryc. 1.** Powierzchnie struktury kompozytów: a) kompozyt hybrydowy, b) kompozyt hybrydowy z HAp, c) kompozyt hybrydowy z HAp, umieszczony na 24h w kawie, d) kompozyt hybrydowy z HAp, umieszczony na 24h w winie.



**Ryc. 2.** Stabilność koloru kompozytów inkubowanych w kawie.



**Ryc. 3.** Stabilność koloru kompozytów inkubowanych w winie.



wypełnień dentystycznych w warunkach *in vitro*. Kompozyty typu flow wykazują się większą skłonnością do przebarwień niż kompozyty hybrydowe. Zaobserwowano tendencję, że wraz ze wzrostem ilości HAp wzrasta tendencja do przebarwień. Kompozyty hybrydowe zawierające 2% nHAp cechują się najmniejszą tendencją do przebarwień. Wpływ mogą tu mieć właściwości hydrofilowe, chropowatość powierzchni materiału oraz ilość napełniacza i rozmiar cząstek zawartych w kompozycie. Czas inkubacji próbki w roztworze również ma wpływ na powstawanie przebarwień.<sup>6,7</sup> Aktualna literatura potwierdza, że hydroksyapatyt może posiadać właściwości ograniczające podatność na przebarwienia kompozytów stomatologicznych.<sup>8</sup>

Analizując otrzymane wyniki należy zauważyć, że obecne w środowisku jamy ustnej materiały złożone nie są narażone na tak długotrwały i ciągły kontakt z badanymi barwnikami jak podany czas 24h w eksperymencie. Wydłużony czas miał na celu symulację długoczasowego użytkowania wypełnienia stomatologicznego. Przepływ śliny, picie wody, zabiegi higieniczne, spożywanie niektórych pokarmów znakomicie spowalniają proces powstawania przebarwień, a także częściowo usuwają je z powierzchni zębów. Obecność płytki bakteryjnej i kamienia nazębnego sprzyja odkładaniu się barwników na powierzchni struktury materiałów wypełniających. Badania własne są innowacyjne, więc trudno jest podjąć dyskusję z innymi autorami.

## Podsumowanie

Przeprowadzone badania wykazały zróżnicowany poziom podatności materiałów kompozytowych zawierających hydroksyapatyt na oddziaływanie czynników zewnętrznych

powodujących zmianę ich zabarwienia. Hydroksyapatyt zawarty w wypełnieniach stomatologicznych ogranicza przebarwienie wypełnień. Barwniki zawarte w czerwonym winie barwią znacznie mocniej niż garbniki znajdujące się w kawie.

## Piśmiennictwo

1. *Malkiewicz K, Gładkowska M*: Zmiana kolorystyki materiałów złożonych pod wpływem barwników spożywczych, *Nowa Stomatologia* 2008, 3: 97-102.
2. <http://wybielaniezebrow-olsztyn.pl/tag/przebarwienia/> styczeń 2016.
3. *Piątkowska E, Kopeć A, Leszczyńska T*: Antocyjany – charakterystyka, występowanie i oddziaływanie na organizm człowieka, *Żywność, Nauka. Technologia. Jakość*, 2011, 4 (77): 24-35.
4. *Lewicki P*: Flawonoidy w żywności. *Wiadomości Chemiczne*, 1966, 20: 47-57.
5. *Sikorski Z*: Barwniki. Chemiczne i funkcjonalne właściwości składników żywności, WNT 1996: 414-422.
6. *Gonulol N, Ozer S, Sen Tunc E*: Water Sorption, Solubility, and Color Stability of Giomer Restoratives, *J Esthet Restor Dent* 2015, 27: 300-306.
7. *Uchimura JYT, Sato F, Bianchi G, Baesso ML, Santana RG, Pascotto RC*: Color Stability Over Time of Three Resin-Based Restorative Materials Stored Dry and in Artificial Saliva, *J Esthet Restor Dent* 2014, 26: 279-287.
8. *Knychalska-Karwan Z, Ślusarczyk A*: Hydroksyapatyt w stomatologii, Kraków 1994.

Zaakceptowano do druku: 7.12.2020 r.

Adres autorów: 92-213 Łódź, ul. Pomorska 251.

© Zarząd Główny PTS 2020.