

## ZASTOSOWANIE FOSFORANÓW WAPNIA W STOMATOLOGII

ZOFIA KULA , ANNA LASKA , HIERONIM SZYMANOWSKI\*

POLITECHNIKA ŁÓDZKA, INSTYTUT INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ,  
UL. STEFANOWSKIEGO 1/15, 90-924 ŁÓDŹ  
\*E-MAIL: HIERONIM.SZYMANOWSKI@P.LODZ.PL

### Streszczenie

Fosforany wapnia zaliczane są do biomateriałów ceramicznych, resorbowalnych. Kości i zęby kręgowców zbudowane są z fosforanu wapnia, głównie z hydroksyapatytu. Zajmuje on szczególne miejsce wśród fosforanów wapnia, ze względu na wyjątkowe właściwości fizykochemiczne i biologiczne.

Zarówno hydroksyapatyt (HAp), jak i ortofosforan (V) wapnia (TCP) są solami trójzasadowego kwasu ortofosforowego –  $H_3PO_4$ . Dzięki właściwościom użytkowym znalazły szerokie zastosowanie w medycynie i stomatologii. Amorficzny fosforan wapnia dodawany jest do preparatów wybielających, stosowanych do metody nakładkowej oraz metody z wykorzystaniem lampy UV. Badania kliniczne dowodzą, że amorficzny fosforan wapnia (ACP) ma następujące właściwości: odbudowuje szkliwo poprzez wytworzenie nowej powłoki hydroksyapatytowej na powierzchni zębów, zmniejsza nadwrażliwość zębów, przywraca zębom połysk i wygładza ich powierzchnię oraz zmniejsza ryzyko nawrotu przebarwień.

**Słowa kluczowe:** hydroksyapatyt, fosforany wapnia, szkliwo

[Inżynieria Biomateriałów, 128-129, (2014), 54-56]

### Wprowadzenie

Resorbowalne fosforany wapnia (głównie hydroksyapatyt HAp) jako biomateriały ceramiczne już od dawna znalazły swoje miejsce w medycynie i weterynarii. Obecnie coraz częściej pojawiają się także publikacje naukowe dotyczące stosowania HAp w stomatologii. Dotychczas stosowane kompozyty do wypełnień bezpośrednich zawierają napełniacze poprawiające właściwości mechaniczne kompozytów stomatologicznych. Zęby są głównie zbudowane z hydroksyapatytu dlatego bada się kompozyty zawierające ten biomateriał. Uważa się, że mogą one niwelować nadwrażliwość w przypadku głębokich ubytków, zapobiegać próchnicy wtórnej oraz zwiększać estetykę. Prowadzona badania wykazują, że fosforany wapnia posiadają właściwości osteokondukcyjne. Materiały tego typu można podzielić na materiały alloplastyczne i heterogenne pochodzenia zwierzęcego. Najbardziej popularnymi wśród materiałów alloplastycznych są materiały ceramiczne i dzielą się na biozgodne, które nie wywołują szkodliwych reakcji w organizmie (np. tlenek glinu) oraz materiały bioaktywne (wspomagające biologiczne procesy odbudowy kości). O zdolnościach osteokonduktywnych decyduje w głównej mierze struktura powierzchni materiału [9]. Fosforany wapnia są materiałami dobrze tolerowanymi przez organizm. Mają działanie stymulujące procesy odbudowy kości i szybko ulegają osteointegracji.

Fosforany wapnia, które mogą być pochodzenia syntetycznego (HAp, TCP oraz dwufazowe materiały implantacyjne BCP zawierające hydroksyapatyt i ortofosforan (V) wapnia,  $\alpha$  i  $\beta$  TCP) i naturalnego (naturalna kość, szkielety koralowców) [7].

## THE APPLICATIONS OF CALCIUM PHOSPHATES IN DENTISTRY

ZOFIA KULA , ANNA LASKA , HIERONIM SZYMANOWSKI\*

LODZ UNIVERSITY OF TECHNOLOGY,  
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING  
1/15 STEFANOWSKIEGO STREET, 90-924 LODZ, POLAND  
\*E-MAIL: HIERONIM.SZYMANOWSKI@P.LODZ.PL

### Abstract

Calcium phosphates are among the ceramic biomaterials, resorbable. Bones and teeth of vertebrates are composed of calcium phosphate, mainly hydroxyapatite, which occupies a special place among the calcium phosphates, due to the unique physical, chemical and biological properties.

Both the hydroxyapatite (HAp), as well as orthophosphate (V) phosphate (TCP) are salts of tribasic phosphoric acid -  $H_3PO_4$ . Excellent utility properties found wide application in medicine and dentistry. The amorphous calcium phosphate is added to the bleaching preparations used for the overlay method and the method using a UV lamp. Clinical studies show that the amorphous calcium phosphate (ACP) has the following characteristics: recovering, by creating a new enamel hydroxyapatite coating on the surface of the teeth, reduce hypersensitivity of the teeth, the teeth restores the gloss and smooth the surface and reduce the risk of recurrence of discoloration.

**Keywords:** hydroxyapatite, calcium phosphates, enamel

[Engineering of Biomaterials, 128-129, (2014), 54-56]

### Introduction

Resorbable calcium phosphates (mainly hydroxyapatite HAp) as ceramic biomaterials are commonly used in medicine and veterinary for some time. Recently, scientific publications about HAp usage in dentistry appear more frequently. Composites currently used in direct dental fillings contain fillers which improve mechanical properties of dental composites. Teeth consist mainly of hydroxyapatite, therefore composites containing it are under investigation. It is thought that such composites may eliminate hypersensitivity in case of deep cavity, prevent secondary caries and improve aesthetics. According to carried out tests calcium phosphates possess osteoconductive properties. Among that type materials can be distinguished two categories – alloplastic materials and heterogenous animal origin materials. The most popular of alloplastic materials are ceramics that are divided into groups – biocompatible materials that present non-toxic reaction in human organism (e.g. aluminium oxide) and bioactive materials (they support biological processes in bone regeneration). Osteoconductivity of material depends mostly on material surface structure [9]. Calcium phosphates are well-tolerated materials in living organisms. They stimulate bone regeneration processes and integrate fast with tissue (fast osteointegration).

Calcium phosphates can be either synthetic (HAp, TCP and two-phased implanted materials BCP which contain hydroxyapatite and calcium orthophosphate,  $\alpha$ - and  $\beta$ -TCP) or natural (natural bone, skeletons of corals) [7].

## Hydroksyapatyt

Oznaczany jest w literaturze symbolami HAp, HAP, HA lub OHAp [3,4]. W strukturze HAp jony wapniowe i fosforanowe układają się na płaszczyźnie sześciokąta, wokół położonej w środku grupy hydroksylowej OH<sup>-</sup>. W obrazie trójwymiarowym kolumna jonów hydroksylowych wyznacza długą oś (oś c) powstającego kryształu. Ca<sup>1+</sup> oznacza jony wapnia leżące bliżej, Ca<sup>2+</sup> jony wapnia leżące dalej od osi c [1]. Opisana struktura jest schematycznie przedstawiona na RYS. 1.

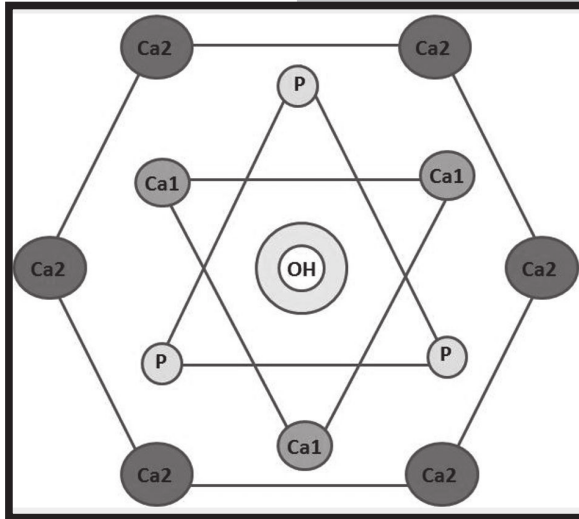
Wprowadzenie jonów fluoru przyspiesza powstawanie kryształów hydroksyapatytu oraz zwiększa ich stabilność poprzez zmniejszenie ich rozpuszczalności w środowisku kwasowym. Hydroksyapatyt jest związkami nieorganicznym wchodzącym w skład naszych zębów. TABELA 1 przedstawia skład szkliwa i zębiny.

Syntetyczny hydroksyapatyt znalazł szerokie zastosowanie w leczeniu schorzeń tkanki kostnej. W stomatologii wykorzystuje się go do znoszenia nadwrażliwości zębiny w okolicach obnażonych szyjek zębowych, do leczenia biologicznego miazgi zębowej oraz ubytków hipoplastycznych szkliwa. Dodawany jest również

## Hydroxyapatite

In the literature it is abbreviated HAp, HAP, HA or OHAp [3,4]. In the structure of HAp calcium and phosphate ions are arranged on hexagon plane, where hydroxyl group OH<sup>-</sup> is in the centre. In three-dimensional image column of hydroxyl ions outlines long axis (axis c) of created crystal. Ca<sup>1+</sup> means calcium ions that are closer to axis c, Ca<sup>2+</sup> – calcium ions located further away from that axis [1].

Insertion of fluorine ions accelerates formation of hydroxyapatite crystals and increases their stability by decrease of solubility in acid environment. Hydroxyapatite is inorganic compound occurring in human teeth composition (in the TABLE 1 composition of enamel and dentin is presented). Synthetic hydroxyapatite has found a wide range of application in the treatment of bone tissue diseases. In dentistry it is used to reduce the sensitivity of exposed tooth necks, in biological healing of dental pulp and hypoplastic loss of enamel. It is also added to dental cements and toothpaste as tooth cleaning and polishing agent. Dental cements are applied in reconstruction and reconstruction of hard tissue of teeth as temporary fillings or



RYS. 1. Element struktury kryształu HAp.  
FIG. 1. Element of crystal structure of HAp.

TABELA 1. / TABLE 1.

Skład Composition	Szkliwo Enamel		Zębina Dentin	
	Masa Mass	Objętość Volume	Masa Mass	Objętość Volume
Związki nieorganiczne Inorganic Compounds	96%	89%	70%	47%
Związki organiczne Organic Compounds	1%	2%	20%	32%
Woda /Water	3%	9%	10%	21%
Składniki organiczne  Organic Compounds	Enameliny  Enamelins		Kolagen typ I, fosfoproteiny glikoproteiny, proteoglikany, fosforaza zasadowa, metaloproteinazy białka surowicy krwi, fosfolipidy, kwas cytrynowy  Type I collagen, phosphoproteins and another acidic glycoproteins, proteoglycans, growth factors, alkaline phosphatase, protein metalloproteinases of blood serum, phospholipids, citric acid	
Składniki nieorganiczne Inorganic Compounds	Fosforan wapnia (duże kryształy hydroksyapatytu, węglan wapnia, magnez, potas, sód, fluor Calcium phosphate (large crystals of HAp), calcium carbonate, magnesium, potassium, sodium, fluorine)		Fosforan wapnia (małe kryształy hydroksyapatytu) śladowe ilości jonów fluorowych i węglanowych Calcium phosphate (small crystals of HAp), trace quantities of fluorine and sodium ions	

do cementów dentystycznych i past do zębów jako środek oczyszczający i polerujący zęby. Cementy stomatologiczne są stosowane do rekonstrukcji i odbudowy twardych tkanek zęba jako wypełnienia czasowe lub ostateczne ich ubytków. Proszek w cementach fosforanowo wapniowych składa się zwykle z amorficznego fosforanu wapnia (ACP), α-trójfosforanu wapnia (α-TCP), difosforanu wapnia (DCP) dziewięciotlenku difosforu (V) tetrawapnia (TTCP), jednowodnego fosforanu jednowapniowego (MCPM) i węglanu wapnia (CC).

final fillings of cavities. Powder in calcium phosphate cements consists of amorphous calcium phosphate (ACP), α-tricalcium phosphate (TCP), dicalcium phosphate (DCP), tetracalcium diphosphate 10-oxide (TTCP), monohydrate calcium phosphate (MCPM) and calcium carbonate (CC).

Amorphous calcium phosphate is added to tooth whitening agents used in the overlay method or the method with UV lamps. Clinical research indicates that amorphous calcium phosphate (ACP) has such properties as: it rebuilds and reinforces tooth enamel by creating new layer of hydroxyapatite on tooth surface, it restores tooth gloss, smoothes tooth surface and reduces the risk of relapses of tooth discolouration.

Amorficzny fosforan wapnia dodawany jest do preparatów wybielających, stosowanych do metody nakładkowej oraz metody z wykorzystaniem lampy UV. Badania kliniczne dowodzą, że amorficzny fosforan wapnia (ACP) ma następujące właściwości: odbudowuje szkliwo poprzez wytworzenie nowej powłoki hydroksyapatytowej na powierzchni zębów, przywraca zębom połysk i wygładza ich powierzchnię oraz zmniejsza ryzyko nawrotu przebarwień.

Hydroksyapatyt jest stosowany do uzupełniania ubytków kostnych po hemisekcji, radektomii czy amputacji korzenia zębowego, a także w chirurgii szczękowo-twarzaowej, aby wypełnić ubytki po usuniętych torbielach lub guzach. Hydroksyapatyt jest dielektrykiem, co ma ogromne znaczenie w przypadku produkcji z niego implantów. Nie nagrzewają się w czasie wykonywanych zabiegów fizykoterapeutycznych i nie zaburzają w organizmie sygnałów elektrycznych za pośrednictwem systemu nerwowego [8].

Po zabiegu ekstrakcji wprowadzony do zębodołu, powoduje zmniejszenie krwawienia i objętości skrzepu, przez co przyspiesza regenerację i zapobiega powikłaniom zapalnym. W przypadku implantologii zwiększa zdolność tolerancji ciała obcego i przyspiesza gojenie po wymieszaniu z krwią pacjenta, szpikiem kostnym i solą fizjologiczną.

### Fosforan (V) wapnia – TCP

TCP jest syntetycznym dwuortofosforanem trójwapnia. Charakteryzuje się barwą białą i występuje w dwóch odmianach polimorficznych wysokotemperaturowej  $\alpha$  i niskotemperaturowej  $\beta$ . Odmiana wysokotemperaturowa  $\alpha$  TCP odznacza się lepszą rozpuszczalnością i większą szybkością rozpuszczania w stosunku do niskotemperaturowej  $\beta$  TCP, co przyczyniło się do szerszego zastosowania w medycynie i stomatologii w porównaniu z wysokotemperaturową [7].

Chemiczne i mineralogiczne podobieństwo do tkanki kostnej sprawia, że jest on biozgodny i posiada właściwości osteokondukcyjne. Cechuje się dobrą tolerancją, brakiem odczynów zapalnych ze strony tkanek gospodarza i co najważniejsze brakiem ryzyka związanego z infekcją wirusem HIV, żółtaczką oraz prionami. [6] Stosowany jest głównie do odbudowy ubytków kostnych, przed zabiegiem zakładania implantu zębowego.

### Wnioski

Hydroksyapatyt i fosforan (V) wapnia – TCP ze względu na korzystne właściwości biomechaniczne, bardzo dobre właściwości fizyko-chemiczne, wysoką biozgodność z tkanką kostną oraz osteokondukcyjność są materiałami budzącymi duże zainteresowanie inżynierów pracujących nad nowymi biomateriałami, które można zastosować w stomatologii. Obecnie jest prowadzony szereg różnych badań nad fosforanami wapnia, w celu poszukiwania nowych zastosowań, które przyczynią się do dalszego rozwoju dziedzin medycznych.

Hydroksyapatite is used in filling bone cavities after hemisection, radectomy or root amputation, but also in maxillofacial surgery in order to fill loss after removed cysts and tumours. Hydroksyapatite is a dielectric, which plays a crucial role in production process of HAp-containing implants. The implants do not heat during physiotherapy treatments and do not influence electric signals via nervous system [8].

After extraction procedure hydroksyapatite can be inserted in the alveolus (tooth socket) in order to alleviate bleeding and reduce the volume of clot, which accelerates the regeneration and prevents inflammatory complications. In the case of implantology, HAp improves tolerance of foreign object in human body and promotes the healing after mixing with patient blood, bone marrow and physiological saline.

### Tricalcium Phosphate – TCP

TCP is synthetic tricalcium diorthophosphate. TCP has white colour and exists in two polymorphs – high-temperature  $\alpha$  and low-temperature  $\beta$ . High-temperature form  $\alpha$ -TCP is characterised by better solubility and higher dissolution rate in comparison to low-temperature  $\beta$ -TCP, which contributed to wider range of application in medicine and dentistry [7].

Close chemical and mineralogical (crystal) resemblance to bone tissue causes that TCP is biocompatible and possesses osteoconductive properties. It presents good tolerance, the lack of inflammatory response from host tissues and, most importantly, the lack of risk related to HIV infection, jaundice and prions [6]. TCP is mainly used in bone tissue regeneration before insertion of dental implant.

### Conclusion

Hydroksyapatite and tricalcium phosphate TCP are particularly attractive as new biomaterials used in dental applications due to their favourable biomechanical properties, very good physical-chemical properties, high biocompatibility with bone tissue and osteoconduction. Currently, a series of studies under calcium phosphates are conducted to find new applications and contribute to the further development in medical sciences.

### Piśmiennictwo

- [1] Kmieć Z. „Histologia i Cytofizjologia Zęba i Jamy Ustnej” 2007
- [2] Wiglusz R. „Nano-hydroksyapatyty w zastosowaniach biomedycznych” Postępy Farmacji 1-2/2012
- [3] Ślósarczyk A „Bioceramika hydroksyapatytowa” Biuletyn Ceramiczny nr13, Ceramika 51, Polskie Towarzystwo Ceramiczne, Kraków 1997
- [4] <http://geology.com/minerals/apatite.shtml>
- [5] Zima A. „Wpływ dodatków modyfikujących na właściwości hydroksyapatytowych wielofunkcyjnych tworzyw implantacyjnych przeznaczonych na nośniki leków” Akademia Górniczo-Hutnicza Kraków 2007

### References

- [6] Puchała P. „Przegląd biomateriałów na podstawie piśmiennictwa” Elamed TPS 10/2008
- [7] Sobczak-Kupiec A. „Właściwości fizyko-chemiczne ortofosforanów wapnia istotnych dla medycyny TCP i HAp” Kraków Technical Chemistry 1/2010
- [8] Błażewicz S „Biocybernetyka i inżynieria biomedyczna 2000” Tom 4, EXIT Warszawa 2003
- [9] Szyszkowska A. „Materiały stosowane do odbudowy ubytków kostnych w stomatologii – praca pogładowa” Implantoprotetyka, Kraków 4/2008