Aus der Poliklinik für Zahnerhaltung und Parodontologie
Klinikum der Ludwig-Maximilians-Universität München
Direktor: Prof. Dr. Reinhard Hickel

Möglichkeiten der nicht-oxidativen Zahnaufhellung

Dissertation
zum Erwerb des Doktorgrades der Zahnheilkunde
an der Medizinischen Fakultät der
Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt von

Lisa Maria Vorleitner
aus München, Deutschland

2021

Mit Genehmigung der Medizinischen Fakultät
der Universität München

Berichterstatter:	Prof. Dr. Karl-Heinz Kunzelmann
Mitberichterstatter:	Prof. Dr. Franz-Xaver Reichl
	Priv. Doz. Dr. Christine Keul
Dekan:	Prof. Dr. med. Thomas Gudermann

Tag der mündlichen Prüfung: 09.12.2021

Meiner lieben Familie in voller Dankbarkeit

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung und Literaturübersicht ... 1
1.1 Ätiologie von Zahnverfärbungen ... 2
1.2 Strategien der Zahnaufhellung ... 4
1.2.1 Abrasivpartikel zur Entfernung exogener Beläge ... 5
1.2.2 Bleaching ... 6
1.2.3 Whitening ... 12
1.3 Farblehre und Wahrnehmung der Zahnfarbe ... 15
1.3.1 CIE L*a*b*- Farbraum ... 18
1.3.2 Digitale Messung der Zahnaufhellung mithilfe des Spektralphotometers ... 19

2 Zielsetzung ... 21

3 Material und Methode ... 22
3.1 Vorbereitung der Proben ... 22
3.1.1 Färbung in Kaffeelösung ... 22
3.1.2 Einbettung der Proben ... 24
3.2 Übersicht der HAP-Materialien ... 25
3.3 Farbmessung mithilfe des Gretag-Macbeth Spektralphotometers ... 26
3.4 Versuch 1: Konzentrationsabhängigkeit der Aufhellung ... 27
3.4.1 Vorversuch ... 27
3.4.2 Studiendesign des Hauptversuches ... 29
3.4.3 Gruppen und Materialien ... 33
3.4.4 Farbbeurteilung ... 33
3.5 Versuch 2: Aufhellungseffekt bei planen Zahnoberflächen ... 34
3.5.1 Studiendesign ... 34
3.5.2 Herstellung der geschliffenen Zahnproben ... 36
3.6 Versuch 3: Einfluss des menschlichen Speichels ... 36
3.6.1 Studiendesign ... 36
3.6.2 Gewinnung des Speichels und Applikation ... 38
3.7 Visuelle Darstellung und morphologische Charakterisierung der HAP-Partikel im Rasterelektronenmikroskop ... 39
3.8 HAP-Zahnpasta als Whiteningprodukt ... 40
3.9 Statistik ... 42

4 Ergebnisse ... 43

4.1 Versuch 1: Konzentrationsabhängigkeit der Aufhellung ... 43
4.1.1 Vorversuch ... 43
4.1.2 Hauptversuch ... 45
4.2 Versuch 2: Aufhellungseffekt bei planen Zahnoberflächen ... 47
4.3 Versuch 3: Einfluss des menschlichen Speichels ... 51
4.4 Visuelle Darstellung und morphologische Charakterisierung der HAP-Partikel im Rasterelektronenmikroskop ... 56
4.5 HAP-Zahnpasta als Whiteningprodukt ... 60

5 Diskussion ... 64
5.1 Rinderzähne ... 64
5.2 Evian-Mineralwasser ... 65
5.3 Farbbestimmung ... 66
5.4 Dehydrierung der Zähne ... 68
5.5 Versuch 1: Konzentrationsabhängigkeit der Aufhellung ... 68
5.5.1 Vorversuch ... 68
5.5.2 Konzentrationsabhängigkeit ... 69
5.5.3 Partikelgröße ... 70
5.5.4 Anwendungshäufigkeit ... 71
5.6 Versuch 2: geschliffene Oberfläche vs. natürliche Oberfläche ... 72
5.7 Versuch 3: Einfluss des menschlichen Speichels ... 73
5.8 Visuelle Darstellung und morphologische Charakterisierung der HAP-Partikel im Rasterelektronenmikroskop ... 74
5.8.1 Interpretation der morphologischen Aspekte ... 75
5.8.2 Problematik der Sputterbeschichtung bei höheren Vergrößerungen ... 76
5.9 HAP-Zahnpasta als Whiteningprodukt ... 77
5.9.1 Auswahl der Basis-Paste ... 77
5.9.2 Putzvorgang ... 78

6 Zusammenfassung ... 79

7 Tabellenverzeichnis ... 82

8 Abbildungsverzeichnis ... 84

9 Literaturverzeichnis ... 87

10 Danksagung ... 95

Abkürzungsverzeichnis

°C	= Grad Celsius
%	= Prozent
bar	= Bar
bzw.	= Beziehungsweise
ca.	= circa
CIE	= Commission Internationale de l'E´clairage
d.h.	= das heißt
et al.	= und andere (lat.)
h	= Stunde
HAP	= Hydroxylapatit
max.	= maximal
min.	= Minute
ml	= Milliliter
mm	= Millimeter
µm	= Mikrometer
M	= Mittelwert
nm	= Nanometer
Nr.	= Nummer
REM	= Rasterelektronenmikroskop
σ	= Standardabweichung
vgl.	vergleiche

1 Einleitung und Literaturübersicht

Viele soziale und psychologische Studien zeigen, dass das physische Erscheinungsbild einer Person die Qualität ihrer Interaktionen mit anderen Menschen erheblich beeinflusst. Wie Menschen aussehen, ist eine wichtige Komponente der nonverbalen Kommunikation (Thornton and Ryckman 1991). Darüber hinaus hat sich gezeigt, dass Personen, die von der Gesellschaft als attraktiv empfunden werden, gegenüber "weniger attraktiven Menschen" klare Vorteile in verschiedenen Bereichen des Lebens erfahren (Goldstein 1993). Infolgedessen werden verschiedene kosmetische Produkte und Verfahren angeboten, um das persönliche Aussehen zu verbessern.

Die Augen folgen bei der Wahrnehmung eines anderen Gesichtes einem dreieckigem Abtastmuster. Der Schwerpunkt liegt auf den Augen, der Nase und dem Mund des Gegenübers. Daraus kann man schließen, dass der Mund und damit die Zähne bei der Beurteilung des Aussehens nicht unbedeutend sind. Ein verbessertes dento-faziales Erscheinungsbild beeinflusst nicht nur die Attraktivität positiv, sondern vermittelt auch Attribute wie Stärke oder Durchsetzungskraft (Höfel et al. 2007). Nicht ohne Grund gibt es Redewendungen wie „sich Durchbeißen“ oder „dem anderen die Zähne zeigen“. Studien von De Baets et al. (2012) oder Jenny et al. (1990) bestätigen einen Zusammenhang zwischen Zahnästhetik und den daraus folgenden Auswirkungen auf das eigene Selbstbewusstsein.

Ein Lächeln erzeugt Sympathie, gilt als eine der wichtigsten interaktiven Kommunikationsfähigkeiten eines Menschen und spielt eine herausragende Rolle bei der Bewertung eines Gesichts. Das Ziel der ästhetischen Zahnmedizin ist es, ein schönes Lächeln zu schaffen, mit Zähnen von angenehmen Proportionen zueinander und einer gefälligen Zahnanordnung, in Harmonie mit dem Zahnfleisch, den Lippen und dem Gesicht des Patienten (Joiner 2004).

Allgemein gesprochen umfasst die ästhetische Zahnmedizin jede Handlung, die das Aussehen der Zähne und des Zahnfleisches einer Person verbessert. Dazu zählt auch die Korrektur der Zahnfarbe. Das Aufhellen der Zähne und das Erreichen eines ästhetisch idealen Ergebnisses, wird in der modernen kosmetischen Zahnarztpraxis zu einem immer wichtigeren Thema (Carey 2014). Laut der American Academy of Cosmetic Dentistry (AACD) zählt die Zahnaufhellung, zu einem der beliebtesten und häufigsten Verfahren der ästhetischen Zahnmedizin (American Academy of Cosmetic Dentistry 2015). Kim et al. (2011) berichten, dass 28% der Erwachsenen in Großbritannien, 34% der Erwachsenen in

den USA und 56% der Erwachsenen in China mit dem Aussehen oder der Farbe ihrer Zähne unzufrieden sind.

1.1 Ätiologie von Zahnverfärbungen

Die Ursachen von Zahnverfärbungen, welche im Laufe des Lebens entstehen, können vielfältig sein und das später anzuwendende Aufhellungsverfahren bestimmen (Freccia et al. 1982). Die Eigenfarbe eines Zahnes wird dadurch bestimmt, wie das Licht an der Oberfläche und innerhalb der Strukturen des Zahnes gestreut und absorbiert wird. Die transluzenten Eigenschaften des Schmelzes führen dazu, dass vor allem das Dentin mit seiner Pigmentierung und Opazität die natürliche Zahnfarbe beeinflusst (Joiner and Luo 2017).

Eine altersbedingte Veränderung der Zahnfarbe kann aufgrund einer Reduktion der Schmelzdicke, beispielsweise durch Abrasion oder Attrition, erfolgen (Jacker-Guhr 2015). Aber auch zu abrasive Zahnputztechniken oder Erosionen, durch Fehlernährung, saure Refluxkrankheit sowie durch bestimmte Essstörungen (z. B. Bulimia nervosa) verursacht, können die Schmelzdicke reduzieren. Der Zahnschmelz wird dünner und infolgedessen schimmert das darunter liegende Dentin stärker durch (Dynesen et al. 2008; Moazzez et al. 2000; Picos et al. 2018; Rosten and Newton 2017). Auch die lebenslange Bildung des Sekundärdentins, welches im Vergleich zum Primärdentin dunkler ist, spielt eine bedeutende Rolle. Das Dentin wird also im Laufe des Lebens immer deutlicher sichtbar (Watts and Addy 2001).

Neben den altersbedingten Veränderungen wird die Zahnfarbe auch durch eine Kombination aus intrinsischen und extrinsischen Verfärbungen beeinflusst. Intrinsische Verfärbungen sind im Inneren des Zahnes lokalisiert, entweder im Zahnschmelz oder im darunter liegenden Dentin. Sie werden durch den Einbau von Chromophoren in Dentin und Schmelz während der Odontogenese oder nach der Eruption, also prä- oder posteruptiv verursacht (siehe Tabelle 1). Präeruptive Farbveränderungen können zum Beispiel durch Erbkrankheiten, Tetracyclin-Medikation, übermäßige Fluoridaufnahme oder hohes Fieber im Zusammenhang mit Erkrankungen im frühen Kindesalter verursacht werden (Dabanoglu et al. 2009). Kritisch für die Entstehung solcher Veränderungen werden die Phasen zwischen 15. und 24. Schwangerschaftswoche für das Milchgebiss und zwischen 3. und 6. Lebensjahr für das bleibende Gebiss angesehen (Jacker-Guhr 2015). Auch kann der Verlust der Blutversorgung

beispielsweise durch ein Zahntrauma zu einer Verfärbung des Zahnes führen, wenn Abbauprodukte der Pulpa in die Dentintubuli diffundieren (Dabanoglu et al. 2009).

Als posteruptive Veränderungen sind beispielsweise Wurzelkanalbehandlungen zu nennen. Im Rahmen dieser kann Eisensulfid aus in den Dentintubuli befindlichen Blutresten als bakterielles Stoffwechselprodukt entstehen. Dieses Eisensulfid führt optisch zu einer Grauverfärbung der Zähne. Jacker-Guhr (2015), Van der Burgt et al. (1986) und Haywood (2002) diskutierten Zahnverfärbungen im Zusammenhang mit endodontischen und restaurativen Behandlungen. Ihren Studien zufolge sind auch einige Wurzelkanalversiegler mit metallischen Komponenten, medikamentöse Einlagen auf Jodoformbasis und bestimmte Zahnfüllungsmaterialien in der Lage, messbare koronale Zahnverfärbungen zu verursachen.

Tabelle 1 Ätiologie von Zahnverfärbungen basierend auf Jacker-Guhr (2015)

Intrinsische Ursachen	
Präeruptiv	
	Medikamente (Tetracykline)
	Zahntrauma
	Metabolismus (Fluorose)
	Genetik (z. B. Hyperbilirubinämie)
Posteruptiv	
	Intrapulpale Blutung
	Pulpanekrose
	Reste des Pulpagewebes
	Medikamentöse Einlage
	Wurzelkanalfüllmaterialien
	Wurzelresorption
	Alterungsprozess
Extrinsische Ursachen	
	Externe Auflagerung von Farbpigmenten
	z. B. Genussmittel (Rotwein, Tabak, Kaffee)

Neben den Chromophoren, welche in die Zahnhartsubstanz diffundieren, gibt es auch Verfärbungen, die oberflächlicher Natur sind und als extrinsische Verfärbungen bezeichnet werden. Diese sind das Ergebnis von metallischen oder nicht-metallischen Farbpartikeln, die an der Zahnoberfläche, meist innerhalb des erworbenen Pellikels, haften. Natürliche Färbemittel wie Kaffee, Tee, Tabak oder Rotwein werden dabei als potentielle Quellen dieser Chromophore gesehen (Dabanoglu et al. 2009). Extrinsische Verfärbungen bilden sich vor allem in Bereichen des Gebisses, die für das Zähneputzen und die abrasive Wirkung einer Zahnpasta durch Schleifpartikel weniger zugänglich sind. Sie werden begünstigt durch eine insuffiziente Mundhygiene und schlecht ausgearbeitete, überstehende Restaurationen. Auch kleine Defekte der Schmelzoberfläche begünstigen die Anlagerung von Farbpartikeln und verändern gleichzeitig die optischen Eigenschaften, das heißt das Streuungs- und Absorptionsverhalten des Zahnes. Dies führt zu dunkleren Zähnen (Li 2017).

Externe Beläge können aber weitestgehend durch eine professionelle Zahnreinigung entfernt werden (Joiner et al. 2008a). Zu den präventiven Maßnahmen, oberflächliche Verfärbungen zu vermeiden, zählt das Ausspülen des Mundes nach dem Konsumieren von Wein oder Kaffee oder das Putzen der Zähne nach jeder Mahlzeit mit einer wirksamen Zahnpasta (Joiner 2004).

Bei hartnäckigeren Verfärbungen, die durch eine professionelle Zahnreinigung nicht entfernt werden können, bieten sich andere Möglichkeiten an, welche im Folgenden aufgeführt werden.

1.2 Strategien der Zahnaufhellung

Bevor nun auf die einzelnen Techniken der Zahnaufhellung eingegangen wird, sollten zunächst die Begriffe Whitening und Bleaching voneinander abgegrenzt werden. Obwohl diese sowohl in der Literatur als auch in der klinischen Praxis oft synonym verwendet werden, sind sie technisch gesehen nicht gleichbedeutend. Der Begriff Bleaching, also das Bleichen, beschreibt die Verwendung von oxidativen Materialien (z. B. Peroxiden) zur Aufhellung der Zähne. Die "International Organization for Standardization" definiert Bleaching als die Entfernung erworbener Verfärbungen der natürlichen Zähne durch den Einsatz von Chemikalien, manchmal in Kombination mit der Anwendung von anderen Hilfsmitteln.

Mit anderen Worten, das Bleichen ist ein oxidativer, chemischer Prozess, der durch die Veränderung der lichtreflektierenden und lichtabsorbierenden Natur eines Zahnes zu einer Erhöhung der Wahrnehmung von Weißheit führt (Li 2017). Unter Whitening wird hingegen die schonendere Variante der Aufhellung verstanden. Es kommen nicht-oxidative Materialien wie beispielsweise Hydroxylapatit zum Einsatz.

Auch optische Mittel, wie Fluoreszenzverstärker oder die Verwendung von Lichtreflexen, welche zu einer Wahrnehmungsverschiebung der Helligkeit führen, gehören zur Kategorie der Whitening-Produkte. Beim Whitening wird versucht, vor allem die Farbkomponente zu erhöhen, die in der Farbmetrik oft als "heller" bezeichnet wird (Dabanoglu et al. 2009). Die Entfernung exogener Beläge durch Schleifpartikel zählt allerdings nicht zu Whitening. Wir interessieren uns vor allem für Chromophore, die in die Zahnhartsubstanz eindiffundieren und nicht durch eine professionelle Zahnreinigung entfernt werden können.

1.2.1 Abrasivpartikel zur Entfernung exogener Beläge

Bisherigen Erkenntnissen zufolge sind Schleifpartikel immer noch der wichtigste funktionelle Bestandteil der Zahnweißpasten (Hilgenberg et al. 2011). Schleifpartikel sind die unlösliche Komponente der Zahnpasta, die der mechanischen Entfernung von Flecken, Plaque und Speiseresten dienen. In modernen Zahnpasten werden unter anderem wasserhaltige Kieselsäure, Kalziumkarbonat, Dicalciumphosphat-Dihydrat, Kalzium-pyrphosphat, Aluminiumoxid, Perlit und Natriumbicarbonat verwendet. Es hat sich gezeigt, dass Schleifmittel extrinsische Verfärbungen wirksam entfernen, aber auch dazu beitragen können, die Reformierung von Zahnverfärbungen zu verhindern (Shamel et al. 2019). Da das Schleifmittel physikalisch härter ist als die Verfärbung, kann die exogene Verfärbung entfernt werden und eine gereinigte Zahnoberfläche hinterlassen (Lippert 2013).

Die abrasive Reinigung kann durch die Zugänglichkeit der Zahnbürste zu verfärbten Zahnbereichen, insbesondere in interproximalen Bereichen, Zahnfleischbereichen und Malokklusionsstellen eingeschränkt sein. Je höher der Abrieb eines Produkts, desto höher ist der Aufhellungseffekt, aber auch die Zahnhartsubstanzabnutzung (Li 2017). Die Zähne sollen zum einen durch die Entfernung exogener Verfärbungen aufgehellt werden, gleichzeitig soll aber auch der Verschleiß von Zahnhartgewebe minimal sein. Aus dem Mechanismus der Schleifpartikel geht hervor, dass die abrasive Reinigung in erster Linie nur extrinsische Verfärbungen beeinflusst und keine wesentlichen Auswirkungen auf die

zugrunde liegende intrinsische Verfärbung oder die natürliche Farbe des Zahnes hat (Joiner 2010).

Deshalb sollen im Folgenden Bleaching- und Whiteningverfahren aufgeführt werden, die sich vor allem mit der Entfernung bzw. Kaschierung intrinsischer Verfärbungen beschäftigen.

1.2.2 Bleaching

Schon 1864 beschrieb Truman das Bleichen verfärbter, pulpenloser Zähne (Dabanoglu et al. 2009). Allgemein kann man das interne von dem externen Bleichverfahren unterschieden. Bei dem internen Bleichen werden ausschließlich pulpaavitale, suffizient wurzelkanal-behandelte Zähne therapiert. Das externe Bleichen kommt vor allem bei der Behandlung von vitalen, verfärbten Zähnen zum Einsatz. Auch die Kombination der beiden Techniken ist möglich (Jacker-Guhr 2015). Eine Vielzahl an Verbindungen wie Chlorid, Natriumhypochlorit, Natriumperborat und Wasserstoffperoxid wurde bereits allein oder in Kombination mit Wärmeaktivierung verwendet. In letzter Zeit verwenden die meisten Bleichtechniken für vitale und nicht vitale Zähne eine Form oder ein Derivat von Wasserstoffperoxid in verschiedenen Konzentrationen und Anwendungstechniken (Dabanoglu et al. 2009).

Chemisch gesehen verändert das Bleichen direkt die Chromophore, welche die Verfärbung verursachen. Kurz gesagt, das Bleichen mit Peroxiden führt zur Oxidation von organischen Chromophoren zu ungefärbten organischen Verbindungen. Peroxide diffundieren in Zahnschmelz, bzw. Dentin und zerfallen in instabile freie Radikale (vgl. Abbildung 1). Die oxidierenden Bleichmittel brechen die Chromophor-Moleküle meist an den C-C-Doppelbindungen auf. Dies führt zu einem kürzeren Molekül, das kein sichtbares Licht absorbiert, oder zu einem Molekül, dessen chromophorer Anteil entweder kürzer oder nicht mehr vorhanden ist. Ein kürzerer chromophorer Teil absorbiert Licht mit einer kürzeren

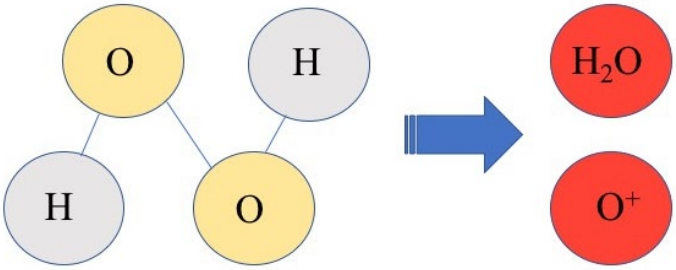

Abbildung 1 Zersetzung von Hydrogenperoxid in freie Radikale

Wellenlänge als sichtbares Licht (z. B. ultraviolettes Licht) und die Zähne scheinen nicht mehr verfärbt zu sein. Außerdem wird angenommen, dass die organischen Verbindungen durch nachfolgende Waschschritte von der Zahnoberfläche entfernt werden (Dabanoglu et al. 2009; Epple et al. 2019).

1.2.2.1 Externes Bleaching

Das externe Bleichen basiert auf der direkten Anwendung des Bleichmittels auf dem Zahnschmelz von meist vitalen Zähnen (Derdilopoulou et al. 2005). In der Literatur wird eine Reihe von Methoden und Ansätzen beschrieben. Diese verwenden verschiedene Bleichmittel, Konzentrationen, Anwendungszeiten oder Produktformate. Es gibt jedoch drei grundlegende Bleichansätze: Das "In-Office-Bleaching", das zahnärztlich überwachte "Home-Bleaching" und das "Over-The-Counter-Bleaching" (OTC), also das Bleichen mit rezeptfreien Bleichmitteln (Lima et al. 2012).

In-Office-Bleaching

Die Zahnaufhellung in der Praxis wird von Zahnärzten oder Dentalfachleuten mit hochkonzentrierten Bleichmitteln durchgeführt, z. B. mit Produkten, die Wasserstoffperoxid (H_2O_2) mit einer Konzentration von 25 – 40 % enthalten (Kihn 2007). Tatsächlich findet das Bleichen in der Praxis unter sorgfältig überwachten Bedingungen statt, die eine sichere und effektive Verwendung von Bleichmitteln ermöglichen. Häufig wird die Technik mit der thermodynamischen Komponente einer Lichtquelle kombiniert. Es gibt mehrere verschiedene Arten von Licht-Aktivierungsquellen. Zu den neuesten Lichtquellen gehören Laser, Leuchtdioden (LEDs), Plasmabogenlampen (PAC) und Halogenlampen. Der theoretische Vorteil einer Lichtquelle ist ihre Fähigkeit, das Wasserstoffperoxid zu erwärmen und dadurch die Zersetzungsgeschwindigkeit von Sauerstoff unter Bildung von freien Sauerstoffradikalen zu erhöhen (Gurgan et al. 2010; Sulieman 2004). Die In-Office-Behandlung kann zu einer signifikanten Aufhellung nach nur einem Behandlungsbesuch führen, kann aber für eine optimale Aufhellung mehrere Behandlungstermine erfordern (Kugel and Ferreira 2005).

Um Zahnfleischirritationen zu vermeiden und die Mundschleimhaut zu schützen, kann ein Kofferdam, Schutzgel oder Vaseline zu Hilfe genommen werden (Wiesel 2000).

Home-Bleaching

Bei der von Haywood und Heymann (1989) eingeführten Technik werden typischerweise Bleichmittel in niedriger Konzentration verwendet (10 bis 20 % Carbamidperoxid (CP), das entspricht 3,5 bis 6,5 % Wasserstoffperoxid (WP)). Diese Mittel werden mithilfe einer angepassten Schiene, die über Nacht für ein oder zwei Wochen getragen wird, auf die Zahnoberfläche aufgetragen (Alqahtani 2014). Bei dieser Therapie handelt es sich um eine do-it-yourself-Bleichmethode, die jedoch zahnärztlich überwacht wird (Sulieman 2004). Der Hauptnachteil besteht darin, dass für optimale Ergebnisse eine hohe Patientencompliance erforderlich ist (Kihn 2007).

Over-The-Counter-Bleaching

Die steigende Zahl der Patienten, die eine Bleichbehandlung wünschen, haben die Vermarktung von sogenannten Over-The-Counter-Produkten (OTC-Produkten) erhöht. Diese freiverkäuflichen Produkte versprechen das einfache Bleichen der Zähne (Greenwall-Cohen et al. 2019).

Zu den verschiedenen Handelsformen gehören Gele, Spülungen, Zahnputzmittel und Bleichstreifen. Mundspüllösungen sind aufgrund der einfachen Anwendung, der niedrigen Kosten und ihrer breiten Verfügbarkeit zu einem sehr beliebten OTC-Bleichprodukt geworden. Alle Produkte enthalten geringe Konzentrationen der Bleichagenzien, und können leicht in Apotheken, Supermärkten oder über das Internet erworben werden. Allerdings mangelt es an klinischen Studien, die einen substanziellen, wissenschaftlichen Hintergrund zu diesen Bleichmitteln liefern. Außerdem scheint der Bleicheffekt im Vergleich zu einer zahnmedizinisch orientierten Behandlung geringer auszufallen (Lima et al. 2012).

1.2.2.2 Internes Bleaching

Das interne Bleichen wird bei einem nicht-vitalen, endodontisch behandelten Zahn durchgeführt, der sich beispielsweise durch die Ablagerung von Blutabbauprodukten in den Dentintubuli verfärbt hat (Wray and Welbury 2001).

Die Entfernung intrinsischer Verfärbungen im Dentin ist von außen mit chemischen oder mechanischen Mitteln fast unmöglich. Aufgrund der mikroporösen Beschaffenheit des Dentins, haften Flecken besonders stark daran. Interne Behandlungen sind durch

endodontisches Bleichen mit Peroxiden möglich. Häufig wird diese invasive Behandlung in Kliniken durchgeführt (Abbott and Heah 2009; Epple et al. 2019). Vor Beginn eines internen Bleachings ist die vollständige, suffiziente endodontische Versorgung eines avitalen Zahnes Voraussetzung (Yogha-Padhma et al. 2018).

Zu den gängigsten internen Bleichtechniken zählen die "Walking-Bleach-Technik", das "In-Office-Bleaching" und das "Inside-Outside-Bleaching"

Walking-Bleach-Technik

Bei dem von Spasser (1961) eingeführten Walking-Bleach-Verfahren wird eine Paste aus Natriumperborat, gemischt mit Wasser, in die Pulpahöhle eines nicht vitalen Zahnes eingebracht und versiegelt. Diese Technik wurde später von Nutting und Poe (1967) modifiziert, die die natriumperborathaltige Paste mit 30 % Wasserstoffperoxid kombinierten (Freccia et al. 1982; Zimmerli et al. 2010). Die Bleicheinlage verbleibt für zirka 3 – 5 Tage in der Kavität. Wichtig ist dabei ein dichter temporärer Verschluss. Heute zählt die Walking-Bleach-Technik zu den gängigsten Methoden. Ist die gewünschte Zahnfarbe nach der 1. Anwendung nicht erreicht, kann ein Wechsel der Bleicheinlage erfolgen. Der Ergebnisverlauf des Bleichvorgangs kann durch Fotodokumentation festgehalten werden (Jacker-Guhr 2015).

In-Office-Bleaching

Diese Methode ist bereits vom Bleichen vitaler Zähne bekannt, kann aber auch bei nicht vitalen Zähnen zum Einsatz kommen. Sie wird im Vergleich zur Walking-Bleach-Technik jedoch seltener angewandt und findet am Behandlungsstuhl statt. Es wird ein Kofferdam angelegt und 30 % Wasserstoffperoxid auf und in den Zahn appliziert. Die Präparation der Zugangskavität und die Versiegelung des Wurzelkanals wird wie bei der Walking-Bleach-Technik durchgeführt. Nach einer Anwendungszeit von 15 – 20 Minuten wird das Gel abgespült und der Vorgang gegebenenfalls wiederholt. Bedauerlicherweise ist der gewünschte Bleicheffekt oft nur von kurzer Dauer, da die Farbaufhellung überwiegend durch die Dehydrierung des Zahnes unter dem Kofferdam entsteht. Dies stimmt mit den Erfahrungen beim Bleichen vitaler Zähne überein (Zimmerli et al. 2010).

Inside-Outside-Bleaching

Bei der Inside-Outside-Technik, die ursprünglich von Settembrini et al. (1997) beschrieben wurde, wird der Zahn – wie der Name schon sagt – gleichzeitig von innen und außen gebleicht. 10 % Carbamidperoxid-Gel ist die am häufigsten verwendete und am besten erforschte Konzentration (Leith et al. 2009). Die Zugangshöhle wird während der Behandlung offengelassen, sodass das Carbamidperoxid leicht und regelmäßig gewechselt werden kann. Über eine individuell angefertigte Bleichschiene wird das Bleichmittel innen und außen aufgetragen (Poyser et al. 2004).

1.2.2.3 Nachteile des Bleichens

Das Bleichen der Zähne erzielt zwar meist einen sehr guten Aufhellungseffekt, hat jedoch auch erhebliche negative Auswirkungen. Viele klinische Studien, wie beispielsweise von Auschill et al. (2005), diskutieren diese kritisch. Die Studien umfassen Zell-, Human- und Tierversuche sowohl für vitale als auch für avitale Bleichtherapien. Wasserstoffperoxid ist eine hochreaktive Sauerstoffspezies. Reaktive Sauerstoffradikale können über mehrere Mechanismen, wie z. B. DNA-Strangbrüche, schwere Zellschäden verursachen und sind gen- und zytotoxisch (Hanks et al. 1993; Tredwin et al. 2006). Überschreitet also die Konzentration von Wasserstoffperoxid die Toleranz der zellulären Abwehrmechanismen, verursacht es ein kritisches Gesundheitsrisiko (DeSesso et al. 2000). Ein weiterer Nachteil der Bleichtherapie ist eine Häufung von zervikalen Wurzelresorptionen in Zusammenhang mit internen Zahnbleichverfahren. Eine von Tredwin et al. (2006) vorgestellte Übersicht von Fallstudien bestätigt die Existenz dieser Korrelation.

Die häufigsten Nebenwirkungen des Zahnaufhellens sind jedoch Dentinüberempfindlichkeiten sowie Gingivairritationen, welche für den Verbraucher erhebliche Beschwerden verursachen. Die durch das Aufhellen induzierte Empfindlichkeit des Dentins ist teilweise darauf zurückzuführen, dass Peroxid in die Pulpakammer eindringt und Schmerzen auslöst. Auch bilden sie Poren innerhalb der Schmelzstruktur, die Überempfindlichkeiten auf Reize wie süß, sauer, heiß und kalt verursachen (Bommer et al. 2018; Firat et al. 2011). Um Gingivaerosionen zu vermeiden, sollte der direkte Kontakt des Bleichagens mit dem Zahnfleisch verhindert werden. Zu diesem Zweck verwenden Zahnärzte in der Regel einen Kofferdam oder andere Isolationsmaterialien (z. B. Vaseline). Allerdings zeigt sich in der Praxis, dass diese Mittel meist keinen hundertprozentig sicheren Schutz bieten, wenn beispielsweise der Kofferdam nur schlecht platziert werden kann (Wray and Welbury 2001).

Verbraucherbeschwerden über die durch Bleichmittel verursachte Zahnempfindlichkeit, haben zu Veränderungen der gesetzlichen Rahmenbedingungen in Europa geführt. Seit 2009 dürfen peroxidbasierte Produkte mit mehr als 0,5 % Peroxid nicht mehr als Kosmetika in Drogerien verkauft werden (Bommer et al. 2018; European Parliament 2009).

Neben makroskopisch sichtbaren Defekten verursachen sie auch mikrostrukturelle Veränderungen der Zahnhartsubstanz, insbesondere wenn Peroxide in hohen Konzentrationen angewendet werden. Einem Experiment von Rotstein et al. (1996) zufolge dringt Wasserstoffperoxid, wenn es in die Pulpahöhle eingebracht wird, in das Dentin des Zahnes ein und macht es mechanisch instabiler. Es wird argumentiert, dass die Verwendung von Carbamid oder Wasserstoff-peroxid Schmelzmineralien (Kalzium- und Phosphationen) auflösen kann. Die Oberflächenveränderungen, die rasterelektronenmikroskopisch erkannt werden können, führen zu einer Abnahme der Oberflächenmikrohärte und Bruchzähigkeit von Zahnhartsubstanzgewebe (Bitter 1992; Rotstein et al. 1996). Abbildung 2 zeigt die erhöhte Porosität der gebleichten Schmelzstruktur.

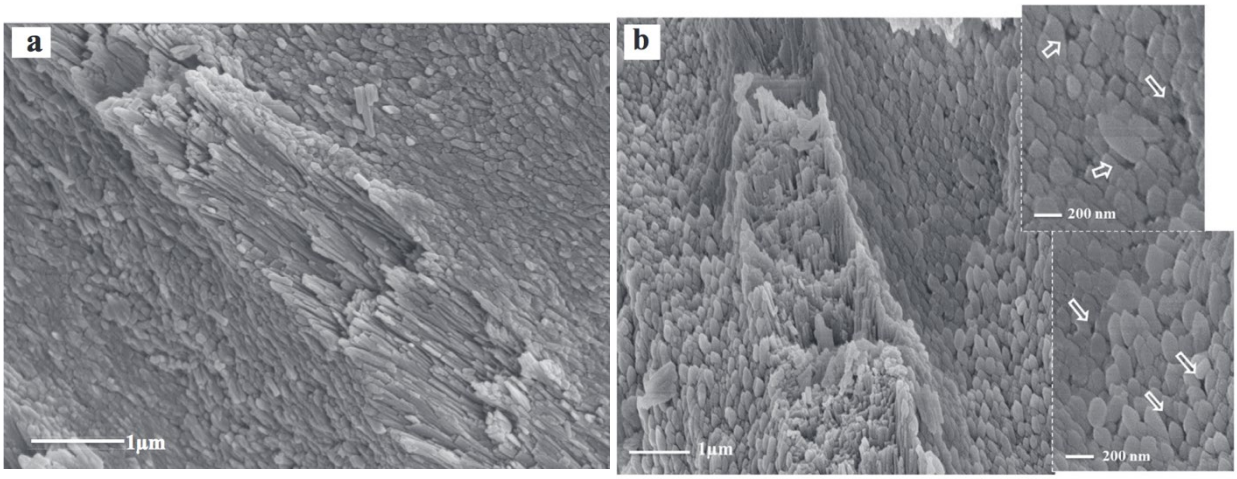

Abbildung 2 Vergrößerung der Schmelzstruktur a) zeigt dicht gepackte Hydroxylapatit-Kristalle, die Stabstruktur bilden. b) zeigt gebleichten Schmelz mit erhöhter Porosität und Abstände zwischen den Kristallen, sogenannte Inserts (Elfallah et al. 2015).

Auch die Verklebung von adhäsiv befestigten Restaurationen auf vorgebleichter Zahnhartsubstanz kann deutlich reduziert werden. Daher wird empfohlen, die Platzierung von Restaurationen nach Beendigung der Bleichtherapie um mindestens 1 – 3 Wochen zu verschieben (Dabanoglu et al. 2009). Freigesetzte Sauerstoffradikale können die

Kompositpolymerisation inhibieren und folglich die Haftfestigkeit des Komposits verringern (García-Godoy et al. 1993; Lai et al. 2002). Darüber hinaus können Bleichtherapien mit Wasserstoffperoxid einen negativen Einfluss auf bereits bestehende Restaurationen und Füllungsmaterialien haben (Dabanoglu et al. 2009). Ein weiterer Nachteil von Wasserstoffperoxid betrifft die Wirksamkeit der Zahnaufhellung. Oft sprechen Verfärbungen, die durch Medikamente hervorgerufen werden, nicht auf eine Bleichtherapie an (Kihn 2007).

Diese Vielzahl an Nebenwirkungen unterstreicht die Notwendigkeit, sich mit Alternativen der Zahnaufhellung zu beschäftigen, die schonender zur Zahnhartsubstanz sind.

1.2.3 Whitening

Die unerwünschten Nebenwirkungen des konventionellen oxidativen Bleichens und der Verschleiß an Zahnhartsubstanz bei der Verwendung von Schleifkörpern motivierten die Untersuchung anderer Alternativen zur Zahnaufhellung. Eine breite Palette von Zahnweißpasten wird von verschiedenen Herstellern auf der ganzen Welt ständig weiterentwickelt. Nach Angaben des globalen Marktes beliefen sich die Verkäufe von aufhellenden Zahnpasten allein im Jahr 2016 auf fast 3,2 Millionen Dollar und werden 2021 voraussichtlich 3,7 Millionen Dollar übersteigen (Technavio, 2016). All diese Whitening-Produkte nutzen verschiedenste Methoden oder optische Effekte, um die Zähne weißer erscheinen zu lassen.

Zahnpasten, die Hydroxylapatit (HAP) enthalten, gehören zu einem der heutigen Whitening-Trends. Einige Studien (z. B. Niwa et al. (2001)) behaupteten, dass HAP-haltige Zahnpasten den Weißgrad und die Helligkeit der Zähne erhöhen können. Die Intensität ihrer Wirksamkeit hängt jedoch von der Menge des HAP in der Zahnpasta ab. Roveri et al. (2009) berichten, dass nach der 10-minütigen Behandlung eines demineralisierten Zahnschmelzes eine neue homogene dicke Hydroxylapatitschicht die Zahnoberfläche bedeckt. Dies trägt zu einer zunehmend diffusen Reflexion des Lichts bei, was zu einer messbaren Verbesserung der Zahnhelligkeit führt.

1.2.3.1 Optische Aufhellungsmethoden

Whitening-Zahnpasten nutzten häufig die optische Wirkung bläulicher Farbstoffe wie Blue-Coverin. Dieses lässt aufgrund eines dünnen Films auf der Zahnoberfläche die Zähne heller erscheinen (Bergesch et al. 2017). Laut Joiner et al. (2008b) und Philpotts et al. (2017) lagert sich das Blue-Coverin als optisches Mittel auf der Oberfläche des Zahnschmelzes ab und bewirkt durch eine gelb-blaue Farbverschiebung die optische Zahnaufhellung. Mehrere in vitro Studien bestätigen die messbare und wahrnehmbare Verbesserung der Zahnhelligkeit. Es hat sich gezeigt, dass bereits eine einmalige Verwendung einer Zahnpasta mit Blue-Coverin eine signifikante und sofortige Verringerung der Zahnvergilbung und eine Erhöhung des Zahnweißgrades (WIO-Index) im Vergleich zu einer Kontroll-Zahnpasta bewirken kann. So ist eine Zahnpasta auf Kieselsäurebasis mit Blue-Coverin nicht nur wirksam bei der Entfernung von extrinsischen Flecken, sondern auch bei der signifikanten Aufhellung der Eigenfarbe der Zähne (Joiner 2010).

Die veränderte visuelle Wahrnehmung der Zahnhartsubstanzfarbe, verursacht durch Verschiebung der Achse b* von gelb nach blau, erzielt die Illusion höherer Leuchtkraft und Bleiche (Dantas et al. 2015). Schon vor 200 Jahren wurden Fluoreszenzverstärker wie Äsculin, der Extrakt der Rosskastanie, entdeckt und eingesetzt, um den Weißgrad von Leinen zu verbessern. Auf diesem Prinzip basiert auch der Effekt des Blue-Coverin. Blauviolett fluoreszierende Farbstoffe mit einer Absorptionsbande im ultravioletten Bereich, sogenannte optische Aufheller, emittieren zusätzlich blaues Licht. Damit steigern sie die Farbsättigung, das heißt die Remission über 100 % und das Grundmaterial erscheint heller, in unserem Fall weißer (Wagner 1968). Trotz der positiven Ergebnisse in Labor- und klinischen Studien ist es noch nicht bewiesen, dass dieser Aufhellungseffekt auch in Situationen höherer ästhetischer Herausforderung, wie beispielsweise bei sehr gelben oder grauen Zähnen, über die eigentliche Farbe der Zahnstruktur siegen kann. Auch muss gewährleistet werden, dass die gewünschte Zahnfarbe entsteht und es nicht zu grau-blauen Verfärbungen in der Gesamtwahrnehmung der Zahnfarbe kommt. Darüber hinaus ist die Wirksamkeit dieser bleichenden Zahnpasta noch nicht mit herkömmlichen Bleichtechniken vergleichbar (Dantas et al. 2015; Tao et al. 2017).

Es gibt einige andere Zahnpasten auf dem Markt, deren Hersteller behaupten, dass diese den Remineralisierungsprozess fördern und damit die Oberflächenstruktur verbessern (Niwa et al. 2001). Denn die resultierende Glättung der Oberfläche führe durch die Erhöhung der Lichtreflexionsrate zu einer Erhöhung des Weißgrades und der Helligkeit der Zähne (Pedreira De Freitas et al. 2011).

1.2.3.2 Hydroxylapatit

Hydroxylapatit ($Ca_5(OH)(PO_4)_3$) ist die zweitstabilste Verbindung unter den Kalziumorthophosphaten. Es ist als biomimetisches Material in verschiedenen Bereichen der Zahnmedizin weit verbreitet. Mehrere Studien zeigen die Fähigkeit von HAP zur Remineralisierung von frühkindlichen Kariesläsionen. Außerdem wird es auch bei der Behandlung von Dentinüberempfindlichkeiten oder der Prävention von Parodontal-erkrankungen eingesetzt (Najibfard et al. 2011).

Die hohe chemische und strukturelle Ähnlichkeit mit natürlichen Schmelzkristalliten qualifizieren HAP als ein vielversprechendes, präventives Mittel für die Mundgesundheit (Enax et al. 2019). In jüngster Zeit wurden einige auf Hydroxylapatit basierende Zahnaufhellungsmethoden entwickelt. Ziel dieser Entwicklung war es, die Vorteile der weißen Hydroxylapatit-Materialien beim Zahnaufhellungsprozess zu nutzen (Dabanoglu et al. 2009). Hydroxylapatit ist ein Mineral aus der Gruppe der Phosphate, Arsenate und Vanadate und seine große biologische Bedeutung erwächst aus dem Vorkommen in Hartgeweben wie Knochen oder Zähnen. Gerade dem Zahnschmelz verleiht das Hydroxylapatit seine Härte als mechanische Schutzschicht. Sie weisen meist eine hexagonale Kristallstruktur auf und kommen in der Natur häufig als Bestandteil von Kalkgesteinen vor (siehe Abbildung 3).

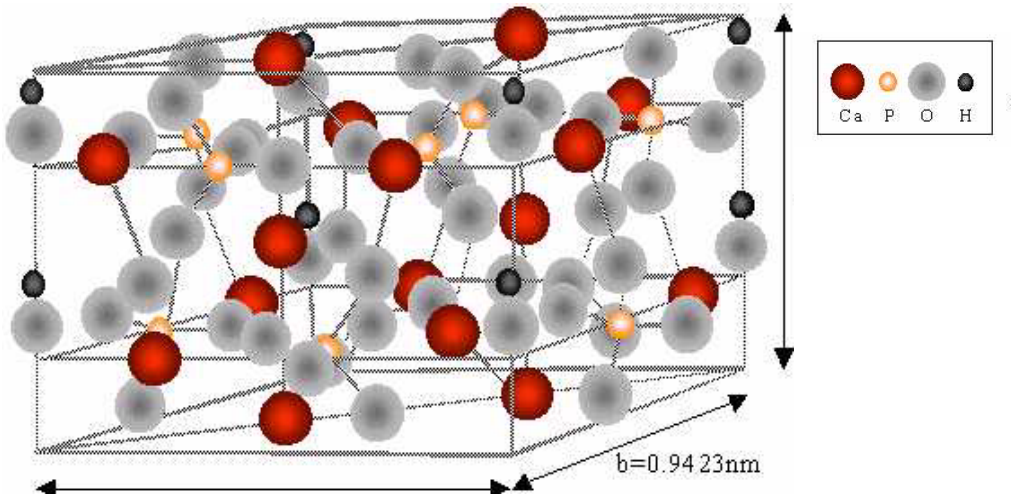

Abbildung 3 Atomare Struktur des hexagonalen Hydroxylapatits, bestehend aus Kalzium-, Phosphat und Hydroxid-Ionen (Burki et al. 2013)

Für das Mineral existieren auch zahlreiche artifizielle nass- und trockenchemische sowie hydrothermale Synthesewege (Zeitz 2013). Zur Aufhellung genutztes Hydroxylapatit haftet an der Zahnoberfläche, ohne das tieferes Zahngewebe zu beeinträchtigen oder chemisch zu verändern. Das Mineral selbst ist weiß und es wird angenommen, dass es als dünne Oberflächenschicht mehr Licht reflektiert als der transparentere natürliche Schmelz. Die Transparenz des Schmelzes führt in der Regel zu einem Verlust an reflektiertem Licht durch Transmission oder Streuung in andere Richtungen als das Auge des Betrachters (Dabanoglu et al. 2009). Früheren Ansätzen zufolge induzieren Hydroxylapatit-(HA) -Partikel entweder eine glänzende Reflexion oder eine diffuse Reflexion der Lichtstreuung, die dazu führt, dass Zähne weißer wahrgenommen werden (Bommer et al. 2018). Ob als saure Hydroxylapatitlösung oder in Zusammenhang mit einem Polymer – in allen Gruppen verschiedenster Studien erfolgte ein Aufhellungseffekt (Dabanoglu et al. 2009). Hydroxylapatit hat eine ausgezeichnete Biokompatibilität. Folglich ist die applizierbare Dosis von HAP nicht quantitativ begrenzt und es besteht kein Fluoroserisiko wie bei Fluoriden (Enax et al. 2019). Die Intensität der Wirksamkeit hängt jedoch von der Menge des HAP in dem Zahnpflegeprodukt ab. Es ist bekannt, dass die Konzentration von HAP eine wichtige Rolle bei der Remineralisation spielt, es gibt jedoch nur wenige Informationen über den genauen Einfluss der HAP-Konzentration auf den Aufhellungseffekt. Dabanoglu et al. (2009) erwähnen, dass die Helligkeit der Zahnoberflächen mit zunehmender HAP-Dosis zunahm. Dies gilt es zu überprüfen.

1.3 Farblehre und Wahrnehmung der Zahnfarbe

In der Zahnmedizin gibt es mehrere in der Literatur beschriebene Methoden, um die Zahnfarbe zu beurteilen und die Wirksamkeit von Zahnaufhellungsansätzen zu bewerten. Allgemein ist das Phänomen Farbe eine psychophysische Reaktion auf die physikalische Wechselwirkung der Lichtenergie mit einem Objekt und die subjektive Erfahrung eines einzelnen Beobachters (Joiner et al. 2008a). Auch wenn der Reiz, der in unsere Augen eindringt und eine Wahrnehmung hervorruft, physikalisch beschreibbar und messbar ist, ist die tatsächliche Farbe, die wir wahrnehmen, das Ergebnis einer komplexen Reihe von Prozessen im menschlichen Sehsystem (Robertson 1992).

Laut der Young-Helmholz-Farbentheorie umfasst die Netzhaut des menschlichen Auges drei Arten von Farbrezeptoren, für die Farben rot, grün und blau, mit jeweils unterschiedlicher spektraler Empfindlichkeit. Sichtbares Licht, mit einer bestimmten Wellenlänge, erregt die drei Rezeptorsysteme der Netzhaut auf unterschiedliche Weise und das jeweilige Aktivitätsmuster in den drei Systemen führt zur Wahrnehmung eines spezifischen Farbeindrucks (Hecht 2017; Jacobs 2014; Johnston 2009). Die Farbwahrnehmung bezeichnet also ein subjektives Empfinden von Licht im sichtbaren Bereich und kann von der physikalischen Farbe abweichen (Robertson 1992). Die wahrnehmbare Zahnfarbe ist für den Patienten um einiges entscheidender als die physikalische Farbe (Pan and Westland 2018).

Das Munsell-Farbsystem, das im frühen zwanzigsten Jahrhundert entwickelt wurde, beeinflusst die Farbwissenschaft bis heute. Es war das Erste, das die Farbwahrnehmung genau und quantitativ beschrieb und die Farben im dreidimensionalen Raum illustrierte (Kuehni 2002). Im Munsell-System kann jede mögliche Farbwahrnehmung durch die drei Variablen Farbton (der Farbname), Wertigkeit (Helligkeit oder Dunkelheit) und Sättigung (Reinheit) beschrieben werden (Cochrane 2014). Der Farbton ist das Attribut einer Farbe, das es ermöglicht, zwischen verschiedenen Farbfamilien zu unterscheiden, z. B. rot, blau und grün. Grundsätzlich können drei Grundfarbtöne gemischt werden und ergeben alle anderen Farbtöne. Die Wertigkeit gibt die Helligkeit einer Farbe an, die von reinem Schwarz bis zu reinem Weiß reicht. Die Farbsättigung beschreibt die Stärke, Intensität oder Lebendigkeit einer Farbe (Chang et al. 2012; Wetter et al. 2004).

Bei der Zahnfarberkennung ist eine Zunahme des Weißgrades mit einer Zunahme der Helligkeit und einer Verringerung der Sättigung verbunden, während eine Abnahme des Weißgrades das Ergebnis von Veränderungen bei der Streuung von Dentin und Schmelz und der Absorption ist (Watts and Addy 2001). Die Farbe eines Zahnes wird durch eine Kombination seiner optischen Eigenschaften bestimmt. Wenn Licht auf einen Zahn trifft, können vier Phänomene beschrieben werden, die vor allem mit dem Lichtfluss durch den Zahn zusammenhängen: die spiegelnde Transmission des Lichts durch den Zahn, die spiegelnde Reflexion an der Oberfläche, die diffuse Lichtreflexion an der Oberfläche und die Absorption und Streuung von Licht innerhalb des Zahngewebes. Es hat sich gezeigt, dass die Zahnfarbe aus der Volumenstreuung des Lichts resultiert, was bedeutet: Das Beleuchtungslicht folgt stark unregelmäßigen Lichtpfaden durch den Zahn, bevor es an der Einfallsfläche austritt und das Auge des Beobachters erreicht. Die nicht-weiße Farbe ist vorwiegend ein Ergebnis der Absorption entlang dieser Pfadlängen und des

Absorptionskoeffizienten der Zahngewebe. Das heißt, durch mehr oder weniger starke Absorption des eingestrahlten Lichtes in bestimmten Spektralbereichen kommt Farbigkeit zustande. Weiß ist ein Körper, in diesem Fall der Zahn, der das eingestrahlte Licht im sichtbaren Bereich, also zwischen 400 und 700 nm, vollständig remittiert (Joiner 2004; Kwon and Wertz 2015).

Um die Effektivität der verschiedenen Zahnaufhellungsvarianten zu beurteilen, gibt es viele Messmethoden. Eine Reihe dieser Farbmesstechniken, wie beispielsweise Zahnfarbschlüssel, tragbare Spektralphotometer oder digitale Bilder, werden häufig in klinischen Studien beschrieben (Pan and Westland 2018). Traditionell kommt das menschliche Auge zum Einsatz und die Farbe der Zähne wird durch visuellen Vergleich mit einem Referenzstandard, einem Farbschlüssel bestimmt. Es werden der Zahn und der Farbschlüssel unter gleichen Lichtverhältnissen gleichzeitig beobachtet. Mit dem visuellen System des Menschen ist auch die Erkennung kleiner Farbunterschiede zwischen Objekten effizient möglich. Jedoch handelt es sich um einen subjektiven Prozess, bei dem Schwankungen in Beleuchtung, Erfahrung, Alter, Müdigkeit des menschlichen Auges und Farbenblindheit zu Widersprüchen und Verzerrungen führen können (Lehmann et al. 2017; Yılmaz et al. 2019).

Da die visuelle Beurteilung der Farbe inhärente Ungenauigkeiten aufweist und von der Beleuchtung bzw. der Umgebung des Zahnes beeinflusst werden kann, ist die digitale Farberkennung die bevorzugte Methode (Hammad 2003; Paravina 2009). Diese kann außerdem quantitative und objektive Daten liefern. Die digitale Farberkennung (z. B. mithilfe von Spektralphotometern) leidet jedoch unter Schwierigkeiten bei der Kalibrierung und Einrichtung der Geräte (Jahangiri et al. 2002). Basierend auf einer klinischen Studie aus dem Jahr 2014 war die Qualität der Farbtonanpassung mittels Spektralphotometer signifikant besser als bei der konventionellen visuellen Methode. Nach dieser Studie wurde der adäquate Farbton nur zu 36,3 % mit visuellen Techniken und zu 80,4 % mit einem Spektralphotometer ausgewählt (Bahannan 2014)

1.3.1 CIE L*a*b*- Farbraum

Die Internationale Kommission für Illumination oder die Commission Internationale de l'E´clairage (CIE), definierte 1931 eine Standardlichtquelle, entwickelte einen Standardbeobachter und ermöglichte die Berechnung von Tristimuluswerten, die darstellen, wie das menschliche visuelle System auf eine bestimmte Farbe reagiert.

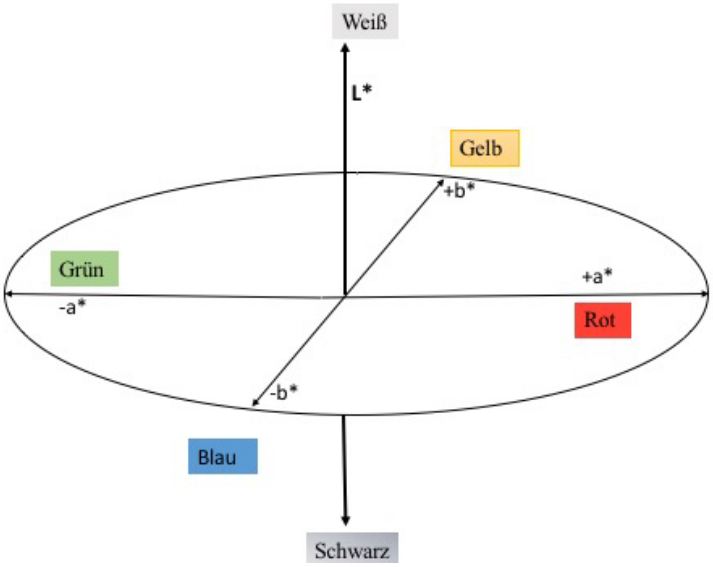

Abbildung 4 L*a*b*-Farbsystem in Anlehnung an Joiner (2004)

1976 definierte die CIE den CIE-L*a*b* einen Farbraum, der die Theorie der Farbwahrnehmung unterstützt, die auf drei separaten Farbrezeptoren (rot, grün und blau) im Auge basiert (Joiner 2004). CIE-Lab ist derzeit einer der beliebtesten Farbräume und ist ein geräte-unabhängiges Modell. Der L*a*b*-Farbraum stellt einen einheitlichen Farbraum dar, wobei gleiche Abstände gleichen wahrgenommenen Farbunterschieden entsprechen. In diesem dreidimensionalen Farbraum (Abbildung 4) sind die drei Achsen L*; a* und b*.

Der L*-Wert ist ein Maß für die Helligkeit eines Objekts und wird auf einer Skala quantifiziert, so dass ein perfektes Schwarz einen L*-Wert von 0 und ein perfekter reflektierender Diffusor einen L*-Wert von 100 hat. Der a*-Wert ist ein Maß für die Rötung (positives a*) oder den Grünanteil (negatives a*). Der b*-Wert ist ein Maß für den Gelbanteil (positives b*) oder Blauanteil (negatives b*). Die a*- und b*-Koordinaten nähern sich bei neutralen Farben (weiß, grau) dem Nullpunkt und nehmen bei gesättigteren oder intensiveren Farben in der Größenordnung zu. Jede Farbe im Farbraum ist also durch einen einzigen Farbort mit den kartesischen Koordinaten (L*, a*, b*) definiert (Joiner et al. 2008a).

Wenn L*a*b* als Vektor betrachtet wird, kann die Differenz der Farborte einer Probe vor und nach Behandlung durch vektorielle Berechnung als ΔE* angegeben werden. ΔE*wird als euklidischer Abstand zwischen den verschiedenen Messungen unter Verwendung der folgenden Gleichung berechnet:

$$\Delta E^* = \sqrt{\Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2}}$$

Daher quantifiziert ΔE* die Differenz zwischen zwei Farben, also den Farbunterschied. Einer Studie zufolge ist ein Farbunterschied von ΔE > 2 für trainierte Augen immer nachweisbar, während der Wert von ΔE*, der fast gleich eins ist, nur in 50 % der Fälle visuell nachweisbar ist. Laut Yannikakis et al. (1998) werden ΔE* Werte unter eins von dem Betrachter als identisch empfunden. Der Vorteil des CIE-Lab-Systems besteht darin, dass Farbunterschiede in Einheiten ausgedrückt werden können, die sich auf die visuelle Wahrnehmung und die klinische Bedeutung beziehen können.

1.3.2 Digitale Messung der Zahnaufhellung mithilfe des Spektralphotometers

Ein Spektralphotometer beschreibt eine speziellere Variante eines Photometers und wird heute häufig zur Bestimmung von Farbunterschieden und Messung von Farbreferenzen eingesetzt. Durch eine Reflexionsmessung im Spektralbereich des sichtbaren Lichts, also zwischen 400 und 700 nm Wellenlänge, bestimmt das Spektralphotometer die Remissionswerte einer Messfläche (Stevenson 2009). In kleinen Abständen von 10 bzw. 20 nm wird der Reflexionsgrad von der zu bestimmenden Objektoberfläche gemessen. Vereinfacht ergibt sich bei 100 % Reflexion ein absolutes Weiß und bei 0 % ein absolutes Schwarz.

Durch die einzelnen Messwerte wird die Spektralkurve oder Reflexionskurve erstellt, die als farblicher Fingerabdruck gesehen werden kann. Durch das Spektralverfahren können der genaue Farbort einer Farbe definiert und Farbabweichungen zwischen zwei Messpunkten berechnet werden (Sarkar and Haldar 2005). Vor der Farbmessung ist eine Kalibrierung auf Weiß- und Schwarzstandards nötig, da ein vollkommener Weißstandard technisch nicht

realisierbar ist und daher ein Reflexionsnormal bestimmt werden muss. Zur Messung wird polychromatisches Licht in monochromatisches Licht zerlegt. Ein Photoelement ermittelt die vom Standard und der Probe reflektierten Lichtmengen und wertet ihr Verhältnis aus. Aus den Farbmaßzahlen können die zugehörigen CIELAB-Werte errechnet werden (HunterLab).

2 Zielsetzung

Aufgrund der Tatsache, dass die Zahnaufhellung in der heutigen Gesellschaft zunehmend an Bedeutung gewinnt und die Nachteile der Bleachingprodukte nicht zu unterschätzen sind, soll in dieser in vitro Studie der Whiteningeffekt von Hydroxylapatit (HAP) genauer untersucht werden.

Dabei untersuchten wir hydroxylapatithaltige Zahnpflegeprodukte unterschiedlicher Partikelgröße, Konzentration und Darreichungsform im Vergleich zu alternativen Produkten mit ähnlichem Aufhellungsanspruch.

In den ersten Versuchsabschnitten wurde das HAP in Form eines Whitening-Mundwassers getestet. Auf der Grundlage des aktuellen Wissensstandes wollten wir den Einfluss der HAP-Dosis und Partikelgröße auf den Aufhellungseffekt von HAP bewerten.

Außerdem soll diese Studie Informationen über die Rolle des menschlichen Speichels im Aufhellungsprozess liefern. Aus der Perspektive der Zahnaufhellung wäre es von Vorteil, wenn Speichel den Aufhellungseffekt von HAP nicht negativ beeinflussen würde. In früheren Studien von Jin et al. (2013) oder Dabanoglu et al. (2009) wurde der HAP-Whiteningeffekt auf sauberen Schmelzoberflächen ohne die Anwendung von menschlichem Speichel analysiert. Neben der Untersuchung des Einflusses auf das Ergebnis wurde in diesem Versuchsteil aber auch die klinische Realität genauer simuliert und Gegebenheiten geschaffen, die der Mundhöhle ähneln.

Die rasterelektronenmikroskopischen Bilder, eines weiteren Versuchsabschnittes, visualisieren die HAP-Schicht und lassen eine gewisse Interpretation auf den Aufhellungseffekt zu.

Im letzten Teil unserer Studie versuchten wir, eine HAP-Zahnpasta zu entwickeln, die als festes Whiteningprodukt in die tägliche Mundhygieneroutine eingebunden werden könnte.

3 Material und Methode

3.1 Vorbereitung der Proben

Für unsere in vitro Studie nutzten wir ausschließlich Rinderzähne. Die insgesamt 300 extrahierten Rinderschneidezähne wurden nach dem Zufallsprinzip den Gruppen, bestehend aus jeweils 10 Proben (n=10 für jede Gruppe), zugeteilt. Zähne, die heller als die Farbe A3 waren, wurden von der Studie ausgeschlossen.

Zu Beginn wurden die Zähne mit schallgetriebenen, oszillierenden Instrumenten gereinigt und sorgfältig poliert, um das unerwünschte Bindegewebe und extrinsische Verfärbungen zu entfernen. Nach gründlicher Reinigung unter fließendem Leitungswasser wurden die Zähne vorübergehend in Mineralwasser (Evian, Danone Waters Deutschland, Frankfurt, Deutschland) gelagert. Es gibt verschiedene Gründe für die Wahl von Evian-Wasser als Aufbewahrungs-medium (Jin et al. 2013). Im Prinzip hat Evian-Wasser einen geringen Einfluss auf die spätere HAP-Haftung und ist weltweit in einer einheitlichen Zusammensetzung erhältlich.

3.1.1 Färbung in Kaffeelösung

Um einen späteren Aufhellungseffekt besser beurteilen zu können, sollten unsere Zahnproben intrinsische Verfärbungen aufweisen. Besonders interessant waren dabei Verfärbungen, hervorgerufen durch Chromophore natürlicher Lebensmittel. In vielen anderen Studien kamen dafür Färbelösungen unterschiedlicher Zusammensetzung zum Einsatz. Meist enthielten diese Lösungen Genussmittel wie Kaffee, Tee oder Rotwein. Bis heute gibt es keine Standardfärbelösung, allerdings scheinen vor allem Lösungen mit Kaffee den größten Verfärbungseffekt zu erzielen (Karadas and Seven 2014; Mousavi Sahar et al. 2016). Deshalb verwandten wir in unserer Studie nur Kaffee als Färbemittel.

Für die Zubereitung wählten wir Nescafé Espresso (Nescafé Espresso, Nestlé AG, Deutschland). Im Vergleich zu frisch zubereitetem Espresso ist löslicher Instantkaffee weltweit auch in standardisierter Form erhältlich und enthält alle färbenden Bestandteile. Bei frisch zubereitetem Espresso variiert der Anteil an gelösten Fetten und Ölen je nach

Espressomaschinentyp erheblich, und es gibt Partikel, die sich auf der Oberfläche der Zähne ablagern und zu ungleichmäßigen Verfärbungen führen können. Solche Partikel treten allerdings auch bei Instantmischungen auf. Durch Zentrifugieren lagerten sich jene Partikel ab und lediglich der Überstand diente als Färbelösung (siehe Abbildung 5).

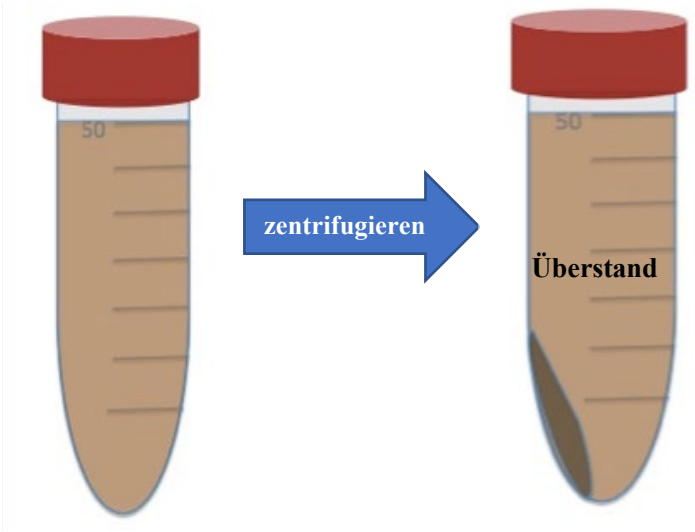

Abbildung 5 Das Zentrifugieren der Kaffeelösung führt zu einer Ablagerung der größeren Partikel. Diese würden unregelmäßige Verfärbungen hervorrufen. Die Färbung unserer Proben fand lediglich im Überstand der Lösung statt.

Nach Angaben des Herstellers können mit 100 g 55 Tassen Kaffeelösung zubereitet werden, wobei für jede einzelne Dosis 60 ml heißes Wasser benötigt werden. Der Verbrauch einer Portion Kaffee dauert etwa 15 Minuten. Wenn man bedenkt, dass ein typischer Kaffeetrinker durchschnittlich 3,2 Portionen täglich konsumiert, simuliert eine 24-stündige Färbezeit einen Monat Kaffeekonsum. Dementsprechend stellten wir die Kaffeefärbelösung durch Auflösen von 6 g Kaffee (3,2 * (100 g / 55) = 5,81 g ≈ 6 g) in 200 ml kochendem Wasser (3,2×60 ml = 192 ml ≈ 200 ml) her (Guler et al. 2005).

Nach diesem Rezept wurde auch unsere Färbelösung durch Auflösen von 6 g Instantkaffee in 200 ml destilliertem kochendem Wasser hergestellt. Die Kaffeelösung wurde dann bei 2000×g/min für 10 min zentrifugiert (ROTIXA/A, Hettlich, Deutschland). Im Überstand der Lösung inkubierten die Rinderzähne für 24 h bei 37°C im Wärmeschrank. Nach dem Färbeprozess reinigten wir die Zähne 5 min lang mit Ultraschall, um sie von extrinsischen,

oberflächlichen Verfärbungen zu befreien. Zwischenzeitlich wurden die Zähne in Evian-Mineralwasser gelagert.

3.1.2 Einbettung der Proben

Im Verlauf der Vorversuche galt es einen Weg zu finden, die Zahnproben reproduzierbar und stabil im Spektralphotometer einzuspannen. Dadurch soll gewährleistet werden, dass stets dieselbe zu untersuchende Stelle gemessen wird. Die Lösung war ein 3D-gedruckter Probenhalter mit einer Länge und Breite von 16 mm und einem Messfenster von 10 mm Länge und 8 mm Breite. Eine Kante des quadratischen Halters ist abgerundet und diente als Orientierungshilfe.

Jede Probe wurde darin mit einem selbsthärtenden, farblosen Polyestermaterial (Technovit 4000, Kulzer Technik, Deutschland) eingebettet.

Abbildung 6 zeigt den genauen Ablauf des Einbettvorgangs. Zu Beginn wurde das Fenster des Probenhalters mit einem Klebestreifen verschlossen und der Rinderzahn mithilfe eines Silikons (Mesomil 2, Kulzer Technik, Deutschland) primär darin fixiert. Dies gewährleistete, dass das Technovit nicht in das Messfenster läuft und die Zahnfläche bedeckt. Anfänglich diente dafür Boxing-Wachs, dieses war jedoch nachträglich schwer zu entfernen und wurde daher ersetzt. Nach der primären Fixierung erfolgte die Einbettung mit Technovit 4004. Nach 15-minütiger Aushärtezeit konnte das Messfenster mit einem Skalpell von dem Klebesteifen und dem darunter liegenden Silikon befreit werden und die zu messende Oberfläche der Rinderzahns kam zum Vorschein. Die Proben wurden während des gesamten Versuchszeitraumes in Evian-Wasser zwischengelagert.

a) b) c)

Abbildung 6 Vorgang des Einbettens. a) zeigt die primäre Fixierung vor dem Messfenster mit Mesomil 2; b) eingebettete Zähne mit Technovit 4004 c) Frontalansicht:fertig eingebettete Zähne

3.2 Übersicht der HAP-Materialien

In der vorliegenden Studie verwendeten wir hauptsächlich zwei verschiedene HAP-Materialien: Ein chemisch reines HAP-Pulver (DP-PC-BIO-2018-004, Budenheim, Deutschland) und eine kommerzielle Suspension (D06-006, NanoXIM CarePaste, Fluidinova, Portugal). Die Materialien stellten die beiden Unternehmen kostenlos zur Verfügung. Um die Zusammensetzung unserer HAP-Färbesuspension so gut wie möglich zu bestimmen, wurde mit dem Produkt von Budenheim ein chemisch und morphologisch geeignetes Rohmaterial verwendet, das außer Wasser keine Zusätze enthält.

Neben den reinen Wirkstoffen werden kommerziellen Produkten in der Regel Aromen, Konservierungsmittel und Rheologiemodifikatoren zugesetzt. Die mittlere Partikelgröße von Budenheim beträgt laut Herstellerangaben 3 µm, während die Partikelgröße des Produktes von Fluidinova weniger als 50 nm beträgt. Die Partikelgröße hat meist einen großen Einfluss auf die Eigenschaften eines Materials. Daher wurden bewusst diese beiden HAP-Materialien in Mikro- und Nanogröße ausgewählt, um zu beobachten, ob die HAP-Partikelgröße den Zahnaufhellungseffekt beeinflusst.

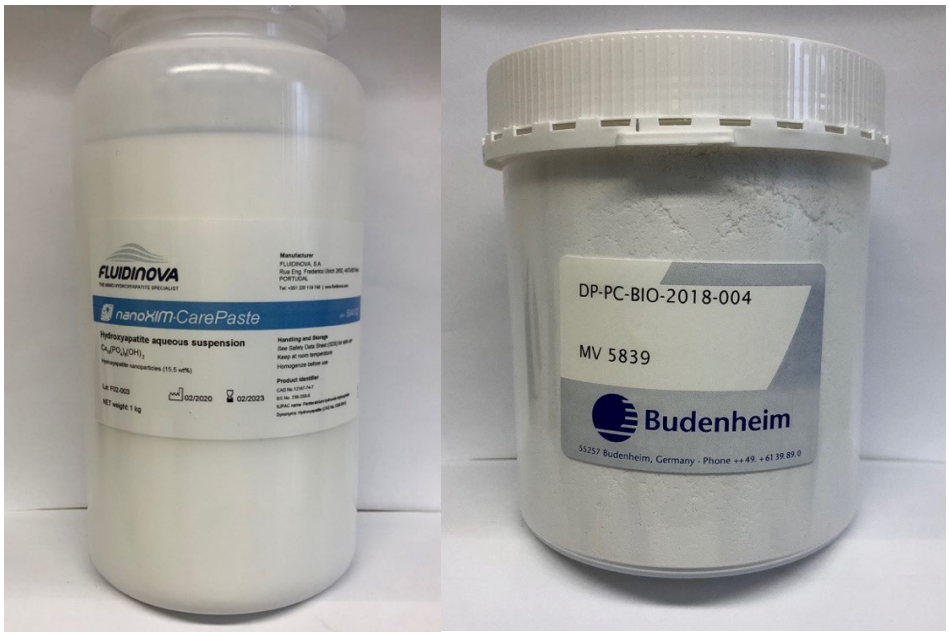

Abbildung 7 Die Materialien der Experimente; links: Fluidinova-NanoXIM-CarePaste Suspension, rechts: Budenheim-Pulver

Aus den beiden Produkten wurden vier experimentelle HAP-Wassersuspensionen mit unterschiedlichen Konzentrationen ohne jegliche Zusätze hergestellt. Die Konzentrationen der HAP-Suspensionen von Budenheim betrugen 1 und 10 Gew.-%, während die von Fluidinova 1,55 und 15,5 Gew.-% betrugen. Die Details der Materialien sind in Abbildung 7 und Tabelle 2 zusammengefasst.

Tabelle 2 HAP-Materialen im Überblick

Material	Aktiver Bestandteil	Lot No.
Fluidinova NanoXIM CarePaste, **15.5 Gew. -%** (Suspension)	Nano-Hydroxylapatit	D06-006
Fluidinova NanoXIM CarePaste, **1.55 Gew. -%** (Suspension)	Nano-Hydroxylapatit	D06-006
Budenheim, 10 Gew.-%	Tricalciumphosphat	DP-PC-BIO-2018-004
Budenheim, 1 Gew.-%	Tricalciumphosphat	DP-PC-BIO-2018-004

3.3 Farbmessung mithilfe des Gretag-Macbeth Spektralphotometers

In vielen Studien, die sich mit Veränderungen der Zahnfarbe befassen, gelangte das Gretag-Macbeth Color Eye 7000A Spektralphotometer zum Einsatz. Auch wir nutzten dieses zur Messung der Zahnfarbe.

Abbildung 8 zeigt eine schematische Zeichnung des Color Eye Spektralphotometers. Bei diesem Gerät handelt es sich um ein Instrument mit 8° diffuser Kugel, das mit einer diffus weiß reflektierenden Beschichtung ausgekleidet ist und einen Spektralbereich von 360 bis 750 nm aufweist. Die Lichtquelle befindet sich auf der Rückseite der Kugel und sorgt für eine diffuse Beleuchtung. Dieser sphärische Hohlraum enthält im vorderen Teil eine kleine Öffnung. Das Spektralphotometer muss vor der Messung mit einer Schwarzfalle und einer weißen Kalibrierkachel als Standard kalibriert werden. Um mit Licht verbundene Fehler zu

eliminieren, wurde das Experiment in Dunkelheit durchgeführt. Dazu wurde der gesamte Raum während der Messung abgedunkelt, wie es die Anweisung des Spektralphotometers empfiehlt. (Al-Nahedh and Awliya 2013; Swift et al. 2009).

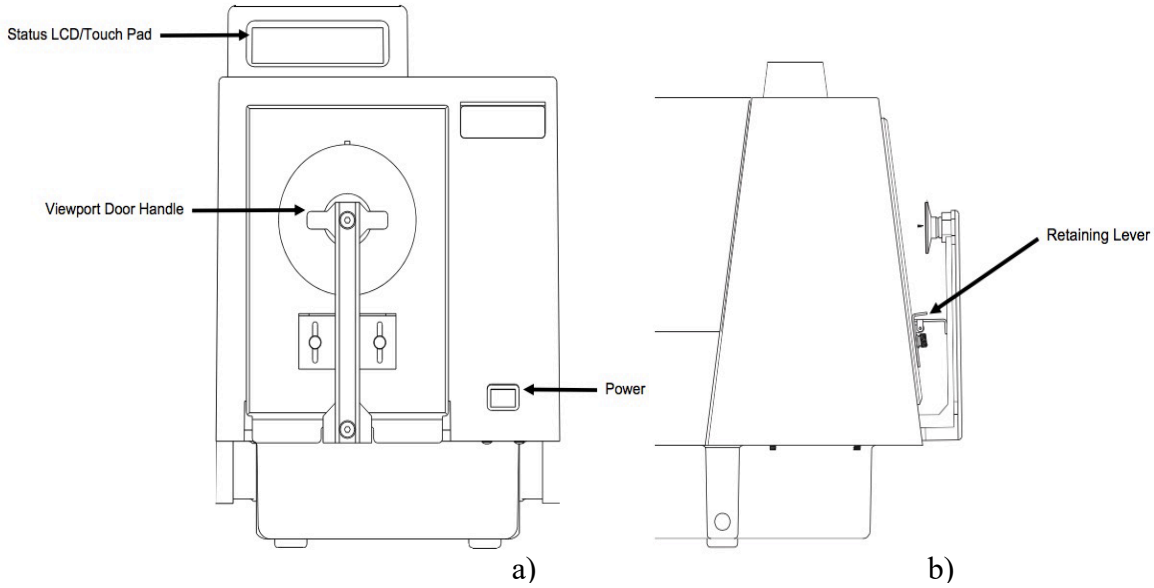

Abbildung 8 Aufbau des Gretag-Macbeth Colour Eye 7000A Spektralphotometer a) Frontalansicht; b) Seitenansicht

3.4 Versuch 1: Konzentrationsabhängigkeit der Aufhellung

3.4.1 Vorversuch

Im Rahmen des Vorversuchs wurden neben den Hauptmaterialien von Budenheim und Fluidinova auch zwei handelsübliche Mundspülungen verwendet. Zum einen "Biorepair-Zahn-Milch" Suspension (Dr. Kurt Wolff, Deutschland) und "LISTERINE-ADVANCED-WHITE" Mundspülung (Johnson & Johnson Consumer Health Care, Switzerland) (vgl. Tabelle 3).

Abbildung 9 links: "Biorepair-Zahn-Milch" ; rechts: "LISTERINE-ADVANCED-WHITE"

Tabelle 3 Zusätzliche Materialien der Vorversuche

Material	Aktive Bestandteile	Lot No.
Biorepair-Zahn-Milch	Zinc Hydroxyapatite	B01MF91LK1
LISTERINE-ADVANCED-WHITE	Tetrapotassium Pyrophosphate, Pentasodium Triphosphate,	B01310R5M6

Wir verglichen also den Aufhellungseffekt von insgesamt 6 Whitening Produkten (vgl. Tabelle 4) auf den natürlichen Rinderzahnoberflächen und den Einfluss hydrodynamischer Scherkräfte. Der Vorversuch diente zum einen dazu, einen Aufhellungseffekt der Produkte nachzuweisen, aber auch, um sich mit den Materialien und Konzentrationsmischungen vertraut zu machen.

Tabelle 4 HAP-Suspensionen und die jeweilige Anzahl der Proben

Gruppen	Anzahl der Proben
Fluidinova, 15.5 Gew.-%	
natürliche Oberfläche	10
Fluidinova, 1.55 Gew.-%	
natürliche Oberfläche	10
Budenheim, 10 Gew.-%	
natürliche Oberfläche	10
Budenheim, 1 Gew.-%	
natürliche Oberfläche	10
Biorepair-Zahn-Milch	
natürliche Oberfläche	10
LISTERINE-ADVANCED-WHITE	
natürliche Oberfläche	10

Der Versuchsaufbau ähnelt dem des Hauptversuches. Siehe hierzu 3.4.2. Studiendesign des Hauptversuches. Der Unterschied war, dass eine Anwendung der HAP-Suspension nicht auf dem Magnetrührer stattfand, sondern die Proben lediglich in die Suspensionen unterschiedlicher Konzentration eingelegt wurden. Eine Zwischenlagerung erfolgte in destilliertem Wasser, statt in Evian-Mineralwasser. Außerdem wurde bei dem Test der hydrodynamischen Scherbelastung die elektrische Zahnbürste per Hand in einem Abstand von etwa 1 mm gehalten. Eine feste Haltekonstruktion fand erst zu einem späteren Zeitpunkt Anwendung. Der Versuchsaufbau war zu diesem Zeitpunkt noch nicht vollends ausgereift und wurde erst zu den Hauptversuchen optimiert.

3.4.2 Studiendesign des Hauptversuches

Im Hauptteil versuchten wir, unter exakteren und standardisierten Versuchsbedingungen herauszufinden, ob die Anwendung eines HAP-Produktes zu einem Aufhellungseffekt führt und inwiefern die Konzentration des Hydroxylapatits den Aufhellungseffekt beeinflusst.

Die Rinderzähne wurden dafür, wie oben beschrieben, erst in Kaffeelösung gefärbt, anschließend gereinigt und in den Probenhaltern eingebettet. Zu Beginn des Versuches erfolgte eine erste Spektralmessung mithilfe des Gretag-Macbeth Colour Eye 7000A Spektralphotometers, um die Ausgangsfarbe oder Grundlinienfarbe der Zahnproben zu bestimmen. Diese wird mit T1 beschrieben. Für die HAP-Anwendung montierten wir die Proben in einem 400-ml-Becherglas mithilfe von Optosil P plus (Polysiloxan-Präzisionsabformmaterial, Kulzer, Deutschland) und befüllten dieses mit der Testsuspension. Um das Anwendungsverfahren einer handelsüblichen Mundspülung zu simulieren, blieb jede Probe eine Minute in der Testsuspension. Dies erfolgte unter Rühren bei 100 U/min auf einem Magnetrührer (Schott Instruments, Deutschland), was den Spülprozess im Mund nachahmen sollte (siehe Abbildung 10).

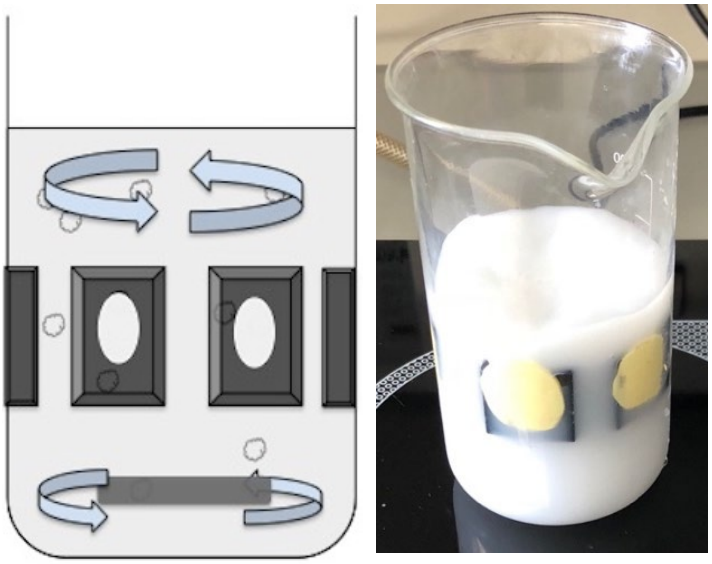

Abbildung 10 Becherglas mit fixierten Proben während der HAP-Anwendung auf einem Magnetrührer

Die Proben wurden dann vorsichtig unter fließendem Leitungswasser abgespült und bei 37°C für 24 h in Mineralwasser (Evian, Danone Waters Deutschland, Deutschland) gelagert. Dieses HAP-Anwendungsverfahren wurde dreimalig wiederholt. Eine Erhebung der Farbveränderungen erfolgte jeweils 24 h nach jeder Anwendung. Die Werte T2, T3 und T4 beschreiben diese. Die Proben blieben durch den 3D-gedruckten Probenhalter als Positionslokalisierer immer in der gleichen Position. Dabei waren die Proben immer so in das Spektralphotometer eingespannt, dass sich die abgerundete Kante oben links befand.

Dadurch deckte sich die Zahnoberfläche exakt mit dem Messfenster des Spektralphotometers. Die Bedingungen waren damit reproduzierbar (Abbildung 11).

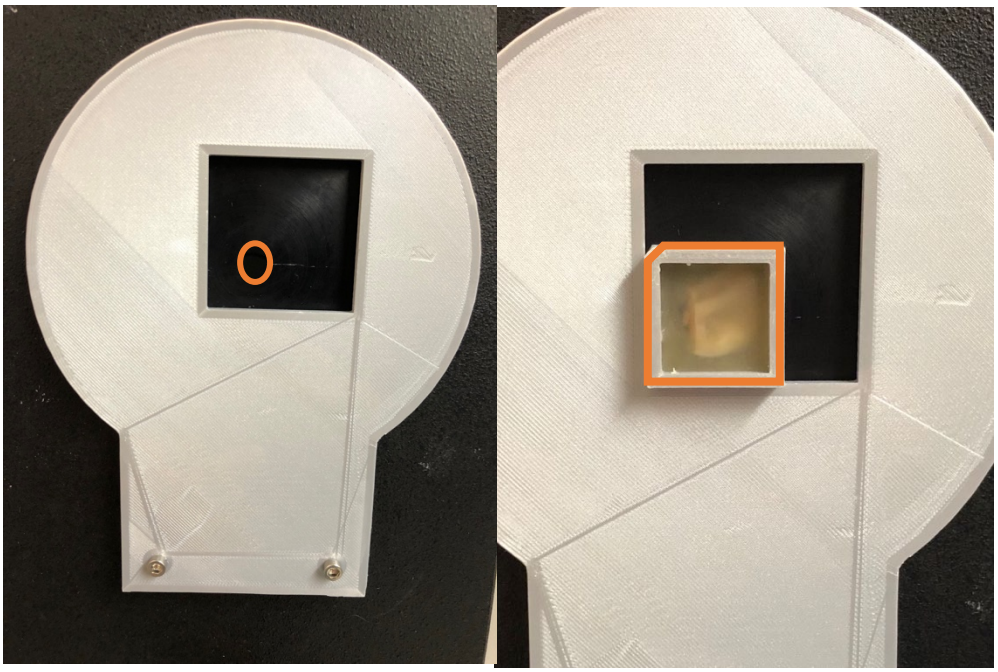

Abbildung 11 Positionierung der Proben im Spektralphotometer. Links: markierter Bereich entspricht dem Messbereich des Spektralphotometers. Rechts: Positionslokalisierer eingespannt in das Spektralphotometer mit abgerundeter Kante oben links.

Nach dreimaliger Anwendung der HAP-Suspension und Messung des Wertes T4 sollte nun die Stabilität der HAP-Haftung an der Schmelzoberfläche beurteilt werden.

Dazu wurde mit einer Schallzahnbürste (Sonicare PL-1, Philips Oral Healthcare, Hamburg, Deutschland) eine hydrodynamische Scherkraft erzeugt, welche 2 Minuten auf jede Oberfläche einwirkte (siehe Abbildung 12).

Wir montierten den Bürstenkopf mithilfe einer Haltekonstruktion in einem festen Abstand von 1 mm zur Zahnoberfläche, um reproduzierbare Bedingungen zu gewährleisten. Gemäß der Arbeit von Hope et al. (2003) vibriert der Bürstenkopf mit einer hohen Frequenz und wird von der Schwingung der Borsten begleitet. Mit Wasser als Immersionsflüssigkeit entsteht durch die Flüssigkeitsbewegung eine hydrodynamische Scherkraft um die Borstenspitzen.

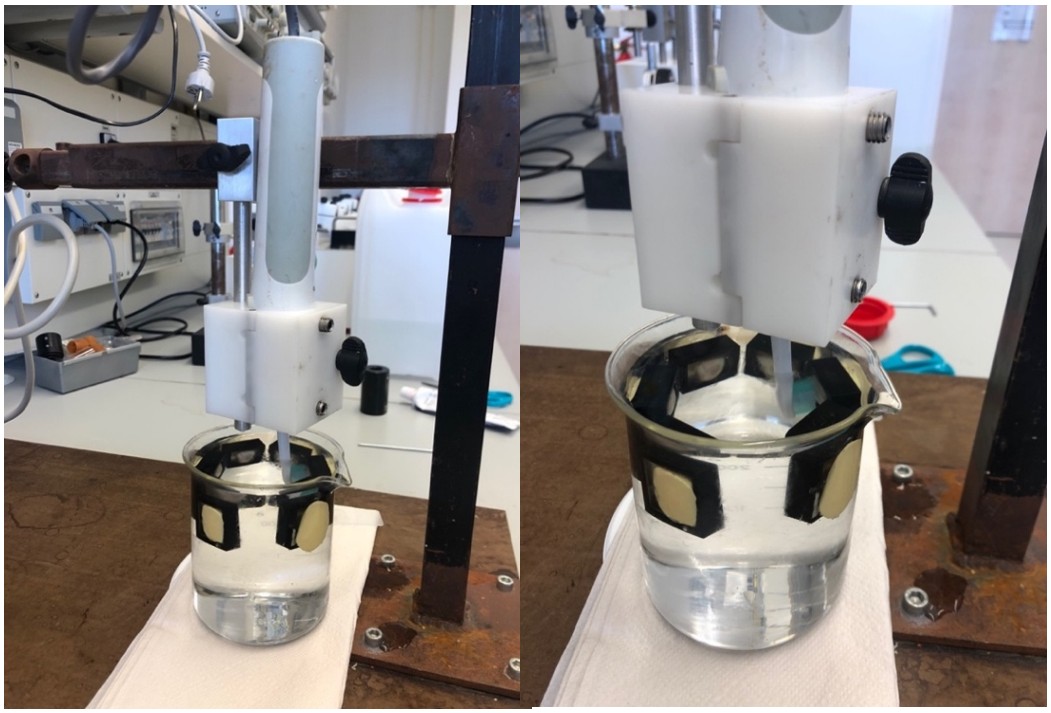

Abbildung 12 Versuchsaufbau bei der Anwendung hydrodynamischer Scherkräfte. Die Konstruktion sorgt für einen festen Abstand von 1 mm zur Zahnoberfläche

Die letzte Farbmessung (T5) erfolgte 24 h nach Anwendung der hydrodynamischen Kraft. Die einzelnen Messzeitpunkte sind nochmals in Tabelle 5 aufgeführt.

Tabelle 5 Messzeitpunkte des Versuches

Messungszeitpunkte	Beschreibung
T1	Ausgangswert, ohne jegliche Behandlung
T2	24 h nach der ersten HAP-Anwendung
T3	24 h nach der zweiten HAP-Anwendung
T4	24 h nach der dritten HAP- Anwendung
T5	24 h nach Einwirkung hydrodynamischer Scherkräfte

3.4.3 Gruppen und Materialien

Im Hauptversuch konzentrierten wir uns vor allem auf den Aufhellungseffekt der reinen HAP-Materialen (Budenheim und Fluidinova) in verschiedenen Konzentrationen und beurteilten den Einfluss der hydrodynamischen Scherkräfte. Probleme der Vorversuche wurden korrigiert und führten zu genaueren Versuchsergebnissen.

Tabelle 6 HAP-Suspensionen des ersten Versuchs und die zugehörige Anzahl der Proben

Gruppen	Anzahl der Proben
Fluidinova, 15.5 Gew.-%	
natürliche Oberfläche	10
Fluidinova, 1.55 Gew.-%	
natürliche Oberfläche	10
Budenheim, 10 Gew.-%	
natürliche Oberfläche	10
Budenheim, 1 Gew.-%	
natürliche Oberfläche	10

3.4.4 Farbbeurteilung

Vor jeder Anwendung des Spektralphotometers erfolgte die Kalibrierung gemäß den Herstellervorgaben. Die Messung fand im abgedunkelten Raum statt. Für jeden T-Wert bestimmte das Spektralphotometer wiederum drei Werte: L*, a* und b*.

Die durchschnittlichen Werte der Farbänderung △E wurden als euklidischer Abstand zwischen den verschiedenen Messungen im dreidimensionalen L*a*b*-Farbraum unter Verwendung der folgenden Gleichung (CIE 1976 L*a*b-Farbskala) berechnet:

$$\Delta E^* = \sqrt{\Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2}}$$

Dabei beschreibt L* die Achse der Helligkeit von schwarz (0) bis weiß (100), a* die Achse von grün (-) bis rot (+) und b* die Achse von blau (-) bis gelb (+).

Die Mittelwerte und die Standardabweichungen (SD) von △E wurden zur deskriptiven Statistik der Daten angegeben. Für die analytische Statistik wurde eine Varianzanalyse (ANOVA) durchgeführt. Anpassungen fanden mit der Bonferroni-Korrektur statt, um verschiedene Gruppen und verschiedene Zeitpunkte zu vergleichen. Im Anschluss an die ANOVA wurden Vergleiche zwischen zwei beliebigen Gruppen oder Zeitpunkten durch t-Tests durchgeführt. Die statistische Signifikanz lag bei $P<0,05$.

3.5 Versuch 2: Aufhellungseffekt bei planen Zahnoberflächen

3.5.1 Studiendesign

Aufgrund unterschiedlicher Oberflächenkrümmung der natürlichen Rinderzahnproben kann es bei der Farbmessung zu einer Streuung der Messwerte kommen. Deshalb wurden in diesem Teil der Studie die natürlichen, unbearbeiteten Zahnschmelzoberflächen im Vergleich zu den plangeschliffenen untersucht (vgl. Abbildung 13).

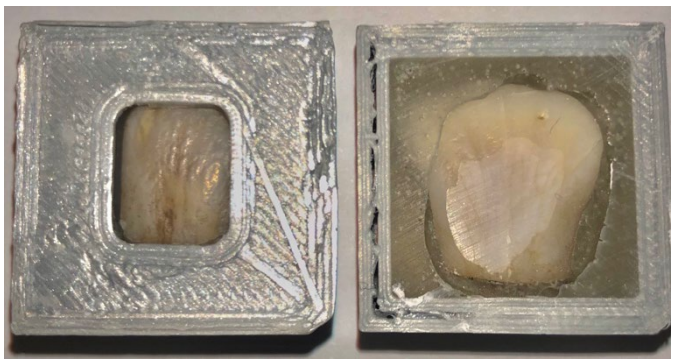

Abbildung 13 links: natürliche, unbearbeitete Oberfläche; rechts: geschliffene, plane Oberfläche

Wie in Versuchsteil 1 wurden die zuvor in Kaffee gefärbten, eingebetteten, diesmal plangeschliffenen Proben mit den HAP-Materialen von Budenheim und Fluidinova behandelt. Tabelle 7 zeigt die verschiedenen Gruppen.

Tabelle 7 Anzahl der Gruppen und Proben für Versuchsteil 2

Gruppen	Anzahl der Proben
Fluidinova, 15.5 Gew.-%	
geschliffene Oberfläche	10
Fluidinova, 1.55 Gew.-%	
geschliffene Oberfläche	10
Budenheim, 10 Gew.-%	
geschliffene Oberfläche	10
Budenheim, 1 Gew.-%	
geschliffene Oberfläche	10

Der weitere Ablauf entspricht dem ersten Versuchsteil. Es erfolgte eine dreimalige Anwendung der HAP-Materialien mit jeweiliger Spektralmessung 24 h nach der Behandlung (T2 – T4). Zuletzt wurde die Oberfläche hydrodynamischen Scherkräften ausgesetzt (T5).

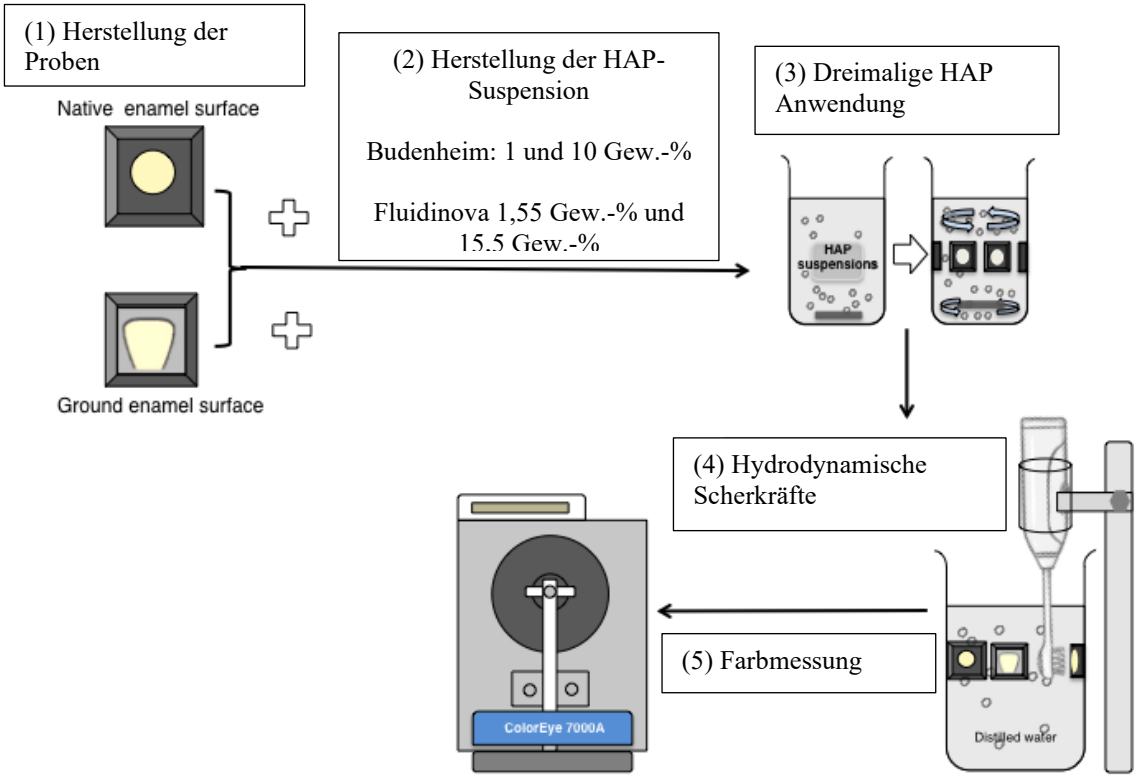

Abbildung 14 Schematische Darstellung des Workflows von Versuchsteil 2

3.5.2 Herstellung der geschliffenen Zahnproben

Die Auswahl der Zahnproben für den Schleifprozess erfolgte aus allen eingebetteten Proben nach dem Zufallsprinzip. Die labiale Oberfläche des Zahnschmelzes (0,5 mm) wurde unter Wasserkühlung auf einer abrasiven Poliermaschine (Struers Pedemin DAP-7, Roper Technologies, Inc., USA) abgeschliffen. Hierfür kam ein SiC-Schleifpapier der Körnung 180 (Bühler, ITW, USA) zum Einsatz. Die Proben wurden dann poliert, unter fließendem Leitungswasser abgespült und wieder in Evian-Mineralwasser bei 37°C zwischengelagert.

3.6 Versuch 3: Einfluss des menschlichen Speichels

3.6.1 Studiendesign

In Versuchsteil 3 versuchten wir herauszufinden, wie Speichel den Whiteningeffekt der Hydroxylapatit-Produkte beeinflusst und ob sich dadurch die bisher gewonnen Ergebnisse aus Versuchsteil 1 und 2 verändern. Dieser Teil der in vitro Studie trägt dazu bei, realere Umstände zu schaffen, da die Applikation von Speichel und die damit verbundene Pellikelbildung auf der Zahnoberfläche natürliche Prozesse der Mundhöhle simuliert. Speichel besteht aus sauren, prolinreichen Proteinen, Glykoproteinen, Serumproteinen, Enzymen und Immunglobulinen. Eine Benetzung der Zahnoberfläche führt zur Ausbildung einer dünnen (0,1 – 1 µm) elektronendichten Pellikelschicht. Durch ihre Eigenladungen wird die Pellikel an die Kalzium- und Phosphatgruppen der Apatitkristalle und damit an die Zahnhartsubstanz elektrostatisch festgebunden (Ellen et al. 1997). Der Versuchsaufbau entspricht dem von Versuchsteil 1 und 2, allerdings unter der zusätzlichen Applikation von Speichel vor jeder HAP-Anwendung (Abbildung 15)

Die Speichelapplikation erfolgte sowohl auf den Proben mit natürlicher als auch mit geschliffener Oberfläche. Die Whitening Produkte sind wieder von Budenheim (1 Gew.-% und 10 Gew.-%) und Fluidinova (1,55 Gew.-% und 15,5 Gew.-%). Die Versuchsgruppen sind in Tabelle 8 aufgeführt.

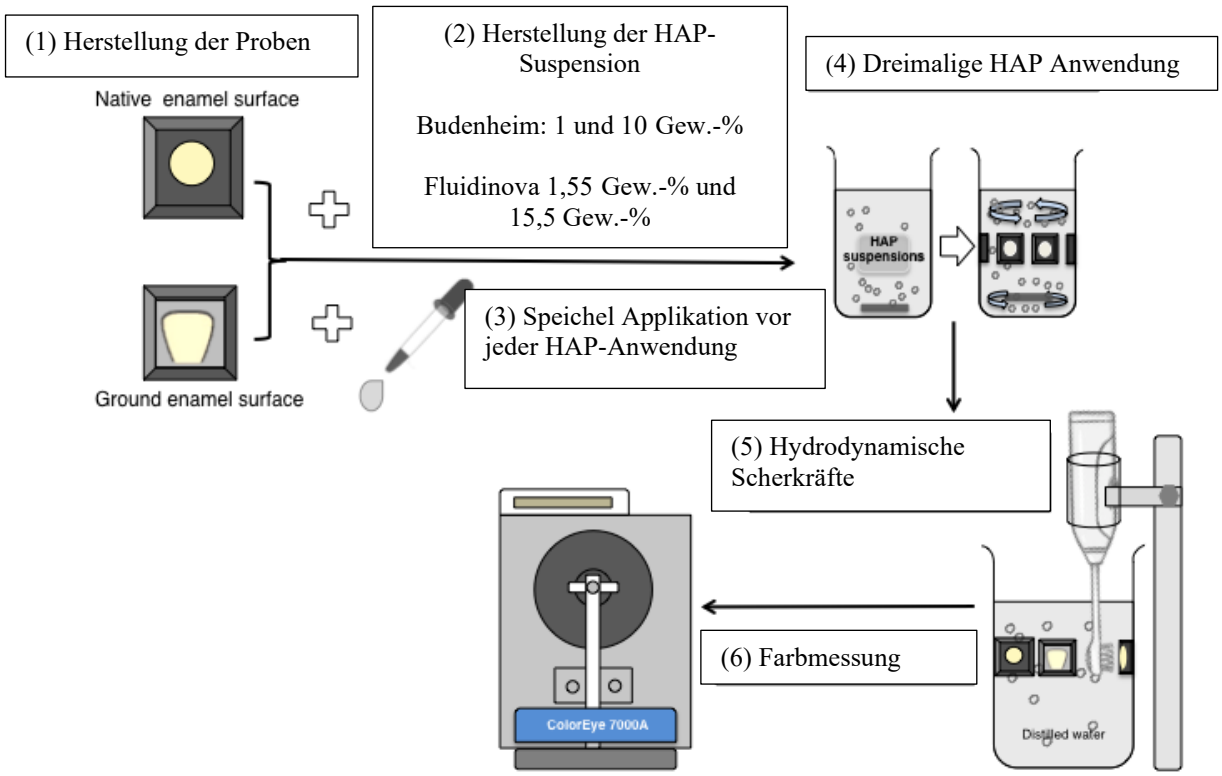

Abbildung 15 Workflow von Versuchsteil 3 unter Verwendung von menschlichem Speichel

Tabelle 8 Gruppen des dritten Versuchs. Anwendung unterschiedlicher Konzentrationen auf unterschiedlichen Schmelzoberflächen N=natürlich, G=geschliffen und zusätzliche Speichelapplikation

HAP-Suspension	Konzentration (Gew.-%)	Oberfläche	Anzahl der Proben
Budenheim	1	N	10
		G	10
	10	N	10
		G	10
Fluidinova	1,55	N	10
		G	10
	15,5	N	10
		G	10

3.6.2 Gewinnung des Speichels und Applikation

Zu Beginn des Versuches stand die Überlegung, ob menschlicher oder artifizieller Speichel verwendet werden soll. Artifizieller Speichel hat den Vorteil, dass er eine konstante Konzentration und Zusammensetzung aufweist. Allerdings ist es schwierig, geeigneten künstlichen Ersatz herzustellen, weil humaner Speichel in seiner Zusammensetzung, seinen Eigenschaften und Funktionen nicht exakt reproduzierbar ist.

Wir entschieden uns deshalb für menschlichen Speichel. Tatsächlich ist die Verwendung von natürlichem Speichel in großem Umfang aufgrund seiner mangelnden Stabilität außerhalb der oralen Umgebung eine Herausforderung. Darüber hinaus kann die Besiedlung des natürlichen Speichels durch Bakterien zu einer Veränderung in seiner Zusammensetzung führen (Mandel, 1974). In dieser Studie brauchten wir keine beträchtliche Menge an natürlichem Speichel zu sammeln und wir verwendeten stets frischen Speichel. Dieser wurde mittels Expektoration von Freiwilligen gesammelt. Die Probanden waren weiblich, zwischen 25 und 27 Jahre alt, Nichtraucherinnen und wiesen keine aktiven kariösen oder parodontalen Erkrankungen auf. Sie wurden angehalten, den Humanspeichel stets nüchtern und gegen 10 Uhr morgens zu sammeln. Von den ca. 3 ml des klaren blasenfreien Speichels wurden jeweils 100 µl direkt auf die Zahnoberfläche pipettiert (Abbildung 16). Um eine ungestörte Interaktion mit dem Zahnschmelz zu ermöglichen, wurde der Speichel für 5 Minuten auf der Schmelzoberfläche belassen. Danach wurde der Speichelüberstand vorsichtig abgespült, ohne die gebildete Pellikel zu beschädigen. Die folgenden Schritte entsprechen denen des Versuchsteils 1 bzw. Versuchsteils 2.

Abbildung 16 Applikation des Speichels auf die Zahnoberfläche mithilfe einer Pipette

3.7 Visuelle Darstellung und morphologische Charakterisierung der HAP-Partikel im Rasterelektronenmikroskop

Dieser Versuchsteil diente der visuellen Darstellung der mikrostrukturellen HAP-Oberflächenschicht mittels Feldemissions-Rasterelektronenmikroskopie (REM). Dafür wurden andere Zahnproben als in den vorherigen Versuchsteilen unserer Studie verwendet, da die Probengröße klein sein muss, um ein Hochvakuum im REM zu erreichen.

Zwei in Kaffeelösung gefärbte Rinderzähne wurden zufällig ausgewählt. Zu Beginn erfolgte ein Längsschnitt, wodurch diese in ihre Lingual- und Bukkal-Fläche getrennt wurden. Danach folgten 2 Schnitte, welche die Verstibulärfläche viertelten (siehe Abbildung 17).

Uns interessierte nur der Aufhellungseffekt auf die Vestibulärfläche und so gewannen wir aus den 2 Rinderzähnen insgesamt 8 Zahnproben.

Abbildung 17 Herstellung der Zahnstücke für die Untersuchung im REM

Bei der Applikation der HAP-Suspension gingen wir wie in den vorherigen Versuchen vor. Die Zahnstücke wurden dreimal mit der jeweiligen HAP-Suspension von Budenheim oder Fluidinova behandelt. Ein Teil wurde, wie oben beschrieben, hydrodynamischen Scherkräften ausgesetzt, andere Proben wurden lediglich mit HAP beschichtet. Alle Proben wurden in aufsteigenden Ethanol-Konzentrationen dehydriert und dann in einem Vakuumverdampfer (SC7620 Mini Sputter Coater, Polaron, Quorum Technologies, Kent, UK) mit einem Film aus einer Gold-Palladium-Legierung von etwa 25 nm Dicke sputterbeschichtet.

Anschließend wurde die HAP-beschichtete Schmelzoberfläche mit Feldemissions-Rasterelektronenmikroskopie (FE-SEM, Supra 55vp, Zeiss, Deutschland) im Vakuum bei 10 kV und einem Arbeitsabstand von 3 – 5 mm untersucht. Fünf gleichmäßig verteilte Bereiche wurden bei verschiedenen Vergrößerungen beobachtet.

Bei dieser Untersuchung waren die Farbveränderungen der Proben nicht von Interesse. Wir wollten aus der Betrachtung mittels des Rasterelektronenmikroskops folgende Erkenntnisse gewinnen:

- Wie haften die Hydroxylapatit-Partikel an der Zahnoberfläche?
- Gibt es mikrostrukturelle Unterschiede zwischen dem Produkt von Budenheim und dem von Fluidinova?
- Wie wirkt sich die hydrodynamische Scherkraft auf die HAP-Beschichtung aus?

3.8 HAP-Zahnpasta als Whiteningprodukt

Unsere Überlegung war, neben den Versuchen mit HAP-Whiteningprodukten als Mundwasser auch eine Zahnpasta zu entwickeln, die durch HAP-Zusatz zu einen Aufhellungseffekt führt. Das Zähneputzen gehört zur alltäglichen Routine, während die Verwendung einer Mundspüllösung oft als eine zusätzliche Mundhygiene-Option angesehen wird. Vier Zahnpasten mit drei verschiedenen Konzentrationen von HAP wurden dabei verglichen. Tabelle 9 zeigt die von uns verwendeten Materialien und Gruppen.

Basis unserer ersten 3 Zahnpasten war die Parodontax-Classic-Zahnpasta, fluoridfrei (GlaxoSmithKline Consumer Healthcare GmbH &Co. KG, Deutschland). Gruppe drei, also die reine Parodontax-Zahnpasta, diente als Kontrollgruppe. In der vierten Versuchsgruppe verwendeten wir eine Paste von Budenheim (Lot-No. DP-PC-BIO-2007-006), welche 30 Gew.-% HAP enthält.

Unseren vorherigen Versuchen zufolge wussten wir, dass eine geschliffene Schmelzoberfläche tendenziell deutlichere Farbveränderungen zeigt. Aus diesem Grund haben wir für die Versuchsdurchführung sowohl natürliche als auch geschliffene Proben verwendet.

Tabelle 9 Gruppen des HAP-Zahnpasta Versuchs mit jeweiliger HAP-Konzentration

Gruppen	Anzahl der Proben
Budenheim 10 Gew.-% + Parodontax	
natürliche Oberfläche	10
geschliffene Oberfläche	10
Budenheim 1 Gew.-% + Parodontax	
natürliche Oberfläche	10
geschliffene Oberfläche	10
Parodontax ohne HAP	
natürliche Oberfläche	10
geschliffene Oberfläche	10
Budenheim Cream 30 Gew.-%	
natürliche Oberfläche	10
geschliffene Oberfläche	10

Für die Herstellung der Zahnpasta wurde der Parodontax-Zahncreme in Gruppe eins und zwei das reine HAP-Pulver von Budenheim zugesetzt. Um eine gute Durchmischung zu erzielen, wurde die Paste für ca. 1 min im Vortex Mixer gemischt (neoLab Vortex Mixer, Deutschland). Bei Gruppe drei und vier wurden jeweils die reinen Materialien verwendet. Am ersten Versuchstag erfolgte zu Beginn die Grundfarbenmessung der eingebetteten Zahnproben (T1). Danach wurde die gemischte Zahnpasta mithilfe einer elektrischen Zahnbürste auf die Zahnoberflächen aufgetragen und jeder Zahn für 15 Sekunden gebürstet. Nach dem Bürsten blieb die Zahnpasta eine Minute lang auf der Zahnoberfläche, bevor sie mit Leitungswasser abgewaschen wurde. Evian-Mineralwasser diente als Lagermedium. Am zweiten Versuchstag erfolgte wieder erst eine Farbmessung aller Proben im Spektralphotometer (T2). Danach wurden die Zähne mit unseren HAP-Pasten geputzt, ebenso geschah es an Tag drei (T3). Am vierten Versuchstag erfolgte nach der Farbbestimmung (T4) die Anwendung der hydrodynamischen Scherkraft, um auch hier zu untersuchen, ob sich die potenziell gebildete HAP-Schicht stabil gegenüber mechanischen Scherkräften verhält. Am letzten Versuchstag erfolgte lediglich eine Farbbestimmung (T5). Aus den T-Werten (L* a* b*) berechneten wir ΔE, also die Farbveränderung aus den Differenzen.

3.9 Statistik

Um festzustellen, ob es signifikante Unterschiede in den Farbänderungen gab, wurde zuerst eine einfache Varianzanalyse (ANOVA) mit der Statistiksoftware MATLAB durchgeführt. ANOVA steht dabei begrifflich für Analysis of variance. Für weitere statistische Berechnungen wurde dann die Software R 4.04 verwendet. Als Signifikanzniveau wurde der Wert .05 festgelegt. Die Daten wurden deskriptiv mittels gruppierter Balkendiagramme dargestellt. Die Balken stellen die Mittelwerte, die Fehlerbalken die Standardabweichungen dar. Zusätzlich wurden einige Werte auch mit statistischen Kennwerten wie Mittelwert und Standardabweichung präsentiert. Ermittelte Varianzkoeffizienten stellen die Streuung deskriptiv dar.

Für die induktive Untersuchung wurde mit mehrfaktoriellen ANOVAS für Messwiederholung gearbeitet, da die Proben wiederholt gemessen wurden und somit verbundene Daten vorliegen. Um paarweise Unterschiede zu untersuchen, wurden post-hoc t-Tests mit Bonferroni-Korrektur berechnet. Homogene Gruppen werden dabei mit Buchstaben als Superscript gekennzeichnet.

4 Ergebnisse

4.1 Versuch 1: Konzentrationsabhängigkeit der Aufhellung

4.1.1 Vorversuch

Die durchschnittlichen Farbveränderungen (ΔE) nach Anwendung der verschiedenen HAP-Produkte wurden relativ zu den Ausgangswerten berechnet. Wir verglichen den Aufhellungseffekt von 6 Whiteningmitteln auf natürlichen Rinderzahnoberflächen. Der Mittelwert und die Standardabweichung sind Tabelle 10 zu entnehmen. Trotz einiger Limitationen unseres Vorversuches konnten wir eine Farbveränderung feststellen.

Tabelle 10 Mittelwerte und Standardabweichungen der 6 Gruppen unseres Vorversuches. Dabei ist △E1 = T2 – T1, △E2 = T3 – T1, △E3 = T4 – T1, und △E4 = T5 – T1. Die Werte wurden also relativ zur Baseline/ Grundlinienfarbe bestimmt.

	△E1	**△E2**	**△E3**	**△E4**
Fluidinova, 15.5 Gew.-%				
natürliche Oberfläche	1.915±0.869	3.218±0.819	4.87±1.45	4.518±1.537
Fluidinova, 1.55 Gew.-%				
natürliche Oberfläche	1.927±0.616	2.736±0.564	4.598±1.089	4.604±1.259
Budenheim, 10 Gew.-%				
natürliche Oberfläche	7.282±5.79	3.072±1.496	3.71±1.78	4.536±2.113
Budenheim, 1 Gew.-%				
natürliche Oberfläche	6.877±6.046	3.274±2.31	3.594±3.004	3.816±3.151
Biorepair-Zahn-Milch				
natürliche Oberfläche	1.327±0.667	2.014±0.531	4.53±0.886	4.85±1.094
LISTERINE-ADVANCED-WHITE				
natürliche Oberfläche	2.248±0.691	3.447±3.493	4.76±0.808	5.281±0.929

Abbildung 18 stellt diese Werte graphisch dar. Tendenziell wies ΔE1, also die Farbveränderung nach der 1. Anwendung, die deutlichste Farbveränderung auf, vor allem in den Gruppen Budenheim 10 Gew.-% und Budenheim 1 Gew.-%. Budenheim 10 Gew.-% zeigte mit einem Wert von ΔE1= 7,282 den größten Aufhellungseffekt, dicht gefolgt von Budenheim 1 Gew.-% mit einem Wert von ΔE1= 6,877. Biorepair-Zahn-Milch hatte den niedrigsten Aufhellungseffekt mit ΔE1= 1,327. Gew.-%

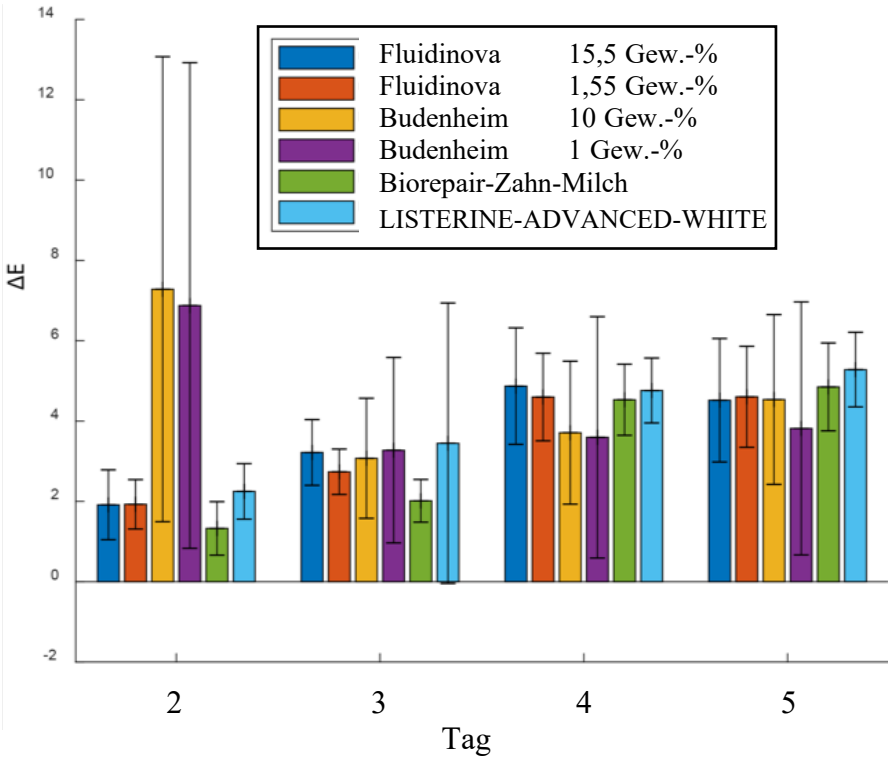

Abbildung 18 Die durchschnittliche Farbveränderung (△E) nach der Anwendung von Fluidinova (15,5 und 1,55 Gew.-%); Budenheim (10 und 1 Gew.-%), Biorepair-Zahn-Milch und LISTERINE-ADVANCED-WHITE. Tag 2: △E1 24 h nach der 1. HAP-Anwendung, Tag 3: △E2 24 h nach der 2. HAP-Anwendung, Tag 4: △E3 24 h nach der 3. HAP-Anwendung, Tag 5: △E4 24 h nach Anwendung hydrodynamischer Scherkräfte. Die Werte wurden relativ zur Grundlinienfarbe T1 bestimmt.

4.1.2 Hauptversuch

Nach Behebung einiger Limitationen konnten neue Ergebnisse erzielt werden, welche sich durch mehrmalige Wiederholung des Versuches verfestigten.

Im Allgemeinen wurde eine lineare Farbveränderung mit der Anzahl der HAP-Anwendungen beobachtet (Abbildung 19).

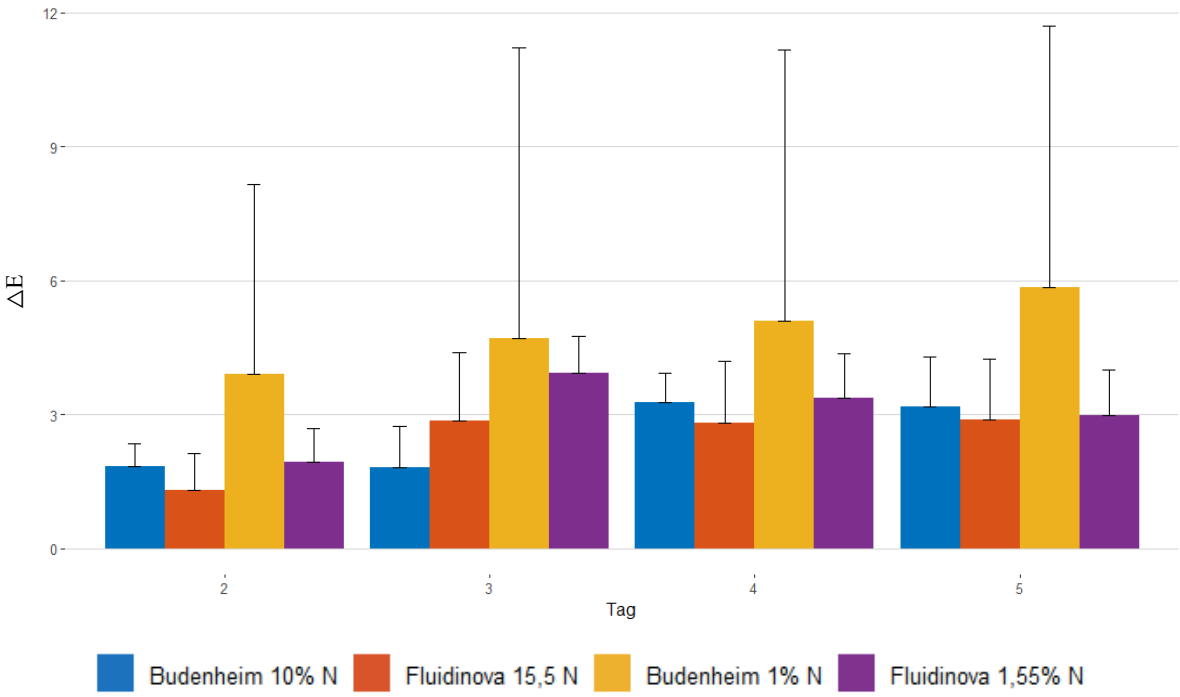

Abbildung 19 Graphische Darstellung der Farbveränderung (△E) nach der Anwendung von Fluidinova (15,5 und 1,55 Gew.-%) und Budenheim (10 und 1 Gew.-%) auf natürlicher (native) Schmelzoberfläche. Tag 2: △E1 24 h nach der 1. HAP-Anwendung, Tag 3: △E2 24 h nach der 2. HAP- Anwendung, Tag 4: △E3 24 h nach der 3. HAP- Anwendung, Tag 5: △E4 24 h nach Anwendung hydrodynamischer Scherkräfte

Budenheim 1 Gew.-% schien im Vergleich zu den anderen Gruppen zu allen Applikationszeitpunkten den besten Aufhellungseffekt zu erzielen und war vergleichsweise widerstandsfähiger gegen hydrodynamische Scherkrafteinwirkung. Budenheim erzielte im Vergleich zu Fluidinova einen besseren Whiteningeffekt.

Ein signifikanter Unterschied zwischen den Applikationszeiten von HAP wurde nicht gefunden. Die Faktoren "Material" und "Anwendungshäufigkeit" waren die Hauptfaktoren, welche die Werte von △E beeinflussten. Da wir keinen statistisch signifikanten Unterschied zwischen den verschiedenen HAP-Anwendungen feststellen konnten, gehen wir davon aus, dass die "Anwendungshäufigkeit" keinen entscheidenden Einfluss auf das Ergebnis hatte. Die physikalischen und chemischen Eigenschaften der HAP-Materialien können also als die Hauptaspekte betrachtet werden, die den Aufhellungseffekt beeinflussen. Daher konnten die Daten zusammengefasst und Mittelwerte gebildet werden (siehe Tabelle 11).

Signifikante Farbveränderungen gab es vor allem bei 1 Gew.-% Budenheim. Der Mittelwert von △E betrug dort 4,89 auf der natürlichen Zahnoberfläche und war damit signifikant höher als die Mittelwerte in den anderen Gruppen. Dort lag der Bereich der Farbänderungen zwischen 2,46 und 3,05 (Shang et al. 2020). Dies ist für das menschliche Auge nur schwer zu erkennen (Yannikakis et al. 1998).

Tabelle 11 △E Mittelwerte und Standardabweichungen der verschiedenen HAP-Materialien auf der natürlichen Schmelzoberfläche. Der Index kennzeichnet den Einfluss des Faktors "Material" auf die Werte von △E, die als Mittelwert (SD) angegeben werden. B=Budenheim; F=Fluidinova; N=natürliche Schmelzoberfläche; G=geschliffene Schmelzoberfläche. Unterschiedliche Indexbuchstaben zeigen an, dass ein statistischer Unterschied gefunden wurde ($P < 0.05$). Dieselben hochgestellten Buchstaben weisen auf Gruppen hin, die keinen signifikanten Unterschied zu anderen Gruppen zeigten ($P > 0.05$).

n=20	B: 10 Gew.-%	B:1 Gew.-%	F: 15.5 Gew.-%	F:1.55 Gew.-%
	2.52(1.07)[a]	4.89(5.56)[b]	2.46(1.42)[a]	3.05(1.14)[a]

4.2 Versuch 2: Aufhellungseffekt bei planen Zahnoberflächen

Auch in diesem Versuchsteil bei der Betrachtung plangeschliffener Oberflächen konnten Farbveränderungen nachgewiesen werden.

Wieder konnte eine lineare Farbveränderung mit der Anzahl der HAP-Anwendungen beobachtet werden. Auch auf der geschliffenen Oberfläche zeigte Budenheim 1 Gew.-% den besten Aufhellungseffekt. Die beiden Fluidinova-Konzentrationen zeigten eine ähnliche Farbveränderung; tendenziell konnte auch hier mit der geringeren Konzentration eine geringfügig bessere Aufhellung erzielt werden. Budenheim 10 Gew.-% bewirkte den schlechtesten Aufhellungseffekt, Budenheim 1 Gew.-% den besten. Abbildung 20 stellt die Ergebnisse graphisch dar.

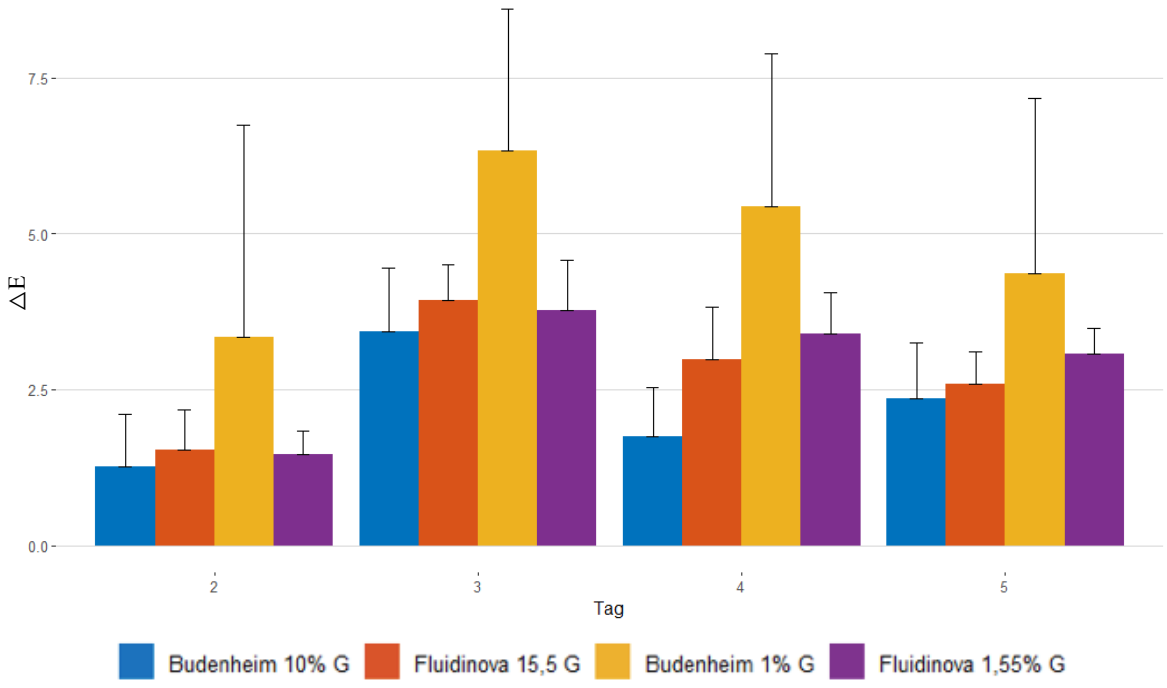

Abbildung 20 Farbveränderung (△E) nach Anwendung von Fluidinova (15,5 und 1,55 Gew.-%) und Budenheim (10 und 1 Gew.-%) auf geschliffener (ground) Oberfläche. Tag 2: △E1 24 h nach der 1. HAP-Anwendung, Tag 3: △E2 24 h nach der 2. HAP- Anwendung, Tag 4: △E3 24 h nach der 3. HAP- Anwendung, Tag 5: △E4 24 h nach Anwendung hydrodynamischer Scherkräfte

Wieder konnten die erzielten Werte zu Mittelwerten zusammengefasst werden. Tabelle 12 zeigt die Mittelwerte von △E auf den geschliffenen Zahnoberflächen. Budenheim 1 Gew.-% betrug 4,87 und war damit signifikant höher als die Werte in den anderen Gruppen.

Hier lag der Bereich der Farbänderungen zwischen 2,20 bei Budenheim 10 Gew.-% und 2,93 bei Fluidinova 1,55 Gew.-%.

Tabelle 12 △E Mittelwerte bei verschiedenen HAP-Materialien auf der geschliffenen Schmelzoberfläche. Der Index kennzeichnet den Einfluss des Faktors "Material" auf die Werte von △E, die als Mittelwert (SD) angegeben werden. B=Budenheim; F=Fluidinova; N=natürliche Schmelzoberfläche; G=geschliffene Schmelzoberfläche. Unterschiedliche Indexbuchstaben zeigen an, dass ein statistischer Unterschied gefunden wurde ($P<0.05$). Dieselben hochgestellten Buchstaben weisen auf Gruppen hin, die keinen signifikanten Unterschied zu anderen Gruppen zeigten ($P>0.05$).

n=20	B: 10 Gew.-%	B: 1 Gew.-%	F: 15.5 Gew.-%	F: 1.55 Gew.-%
	2,20(1,18)[a]	4,87(2,89)[b]	2,76(1,07)[a]	2,93(1,06)[a]

Abbildung 21 stellt die Versuchsergebnisse aus Versuch 1, also die natürlichen (N) Schmelzoberflächen, den Schmelzproben mit geschliffener (G) Oberfläche gegenüber. Signifikante Farbveränderungen konnten nicht nur bei 1 Gew.-% Budenheim auf natürlichen, sondern auch auf den geschliffenen Schmelzoberflächen beobachtet werden. Allgemein zeigt Budenheim 1 Gew.-% auf der natürlichen Schmelzoberfläche die größte Farbveränderung, dicht gefolgt von Budenheim 1 Gew.-% auf geschliffener Oberfläche.

Zusammengefasst lässt sich also mit dem Produkt von Budenheim in der niedrigeren Konzentration das beste Aufhellungsergebnis erzielen.

Die kleineste Farbveränderung wurde mit Budenheim 10 Gew.-% auf geschliffener Oberfläche erzielt. Fluidnova zeigt allgemein einen schlechteren Whiteningeffekt als Budenheim (Shang et al. 2020).

Ermittelte Varianzkoeffizienten stellen die Streuung deskriptiv dar. Diese sind in Tabelle 13 aufgelistet.

Tabelle 13 Varianzkoeffizienten zur Beurteilung der Streuung. Zur Berechnung wurde die Formel: $VarK = \frac{Standardabweichung}{Mittelwert}$ verwendet. B=Budenheim; F=Fluidinova

	B: 10 Gew.-%	B: 1 Gew.-%	F: 15.5 Gew.-%	F: 1.55 Gew.-%
VarK	2,2/1,18 = 1,86	4,87/2,89 = 1,68	2,76/1,07 = 2.58	2,93/1,06 = 2,76

Hierzu kann mit dem R-Paket „cvequality“ optional ein Test auf Unterschiede berechnet werden. Es ergibt sich ein p-Wert von .0247, woraus folgt, dass signifikant unterschiedliche Streuungen vorliegen.

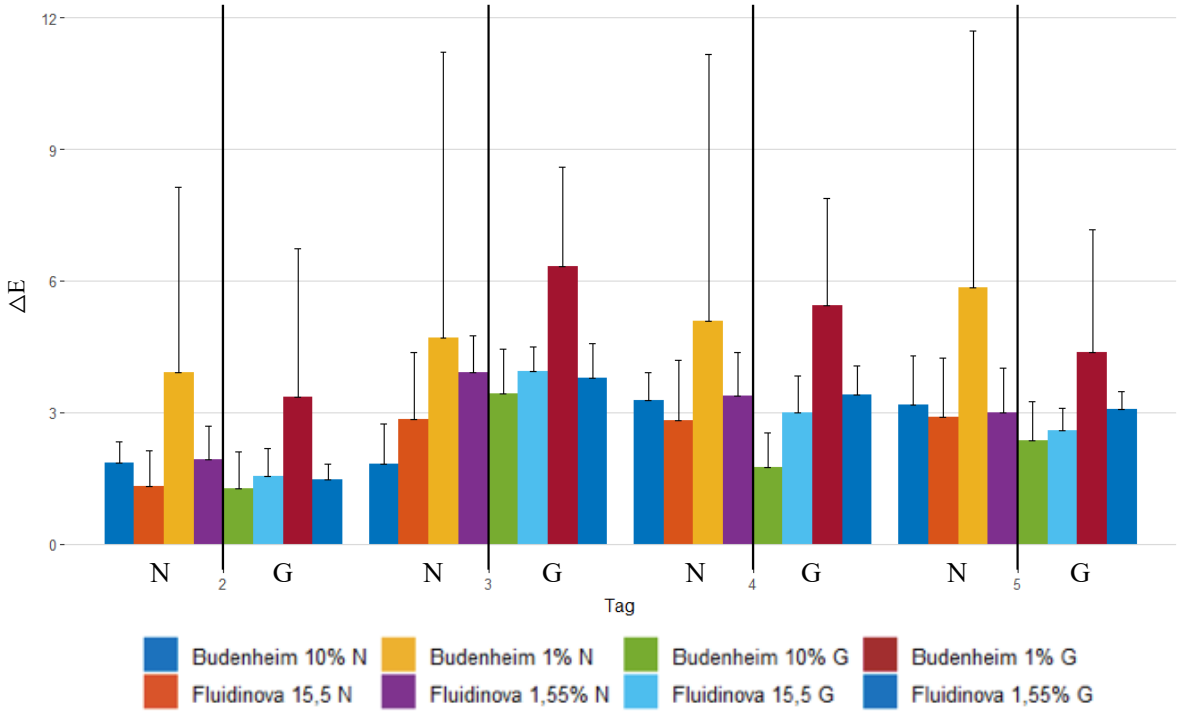

Abbildung 21 Grafische Zusammenfassung der Ergebnisse aus Versuch eins und Versuch zwei. Farbveränderung (△E) nach Anwendung von Fluidinova (15,5 und 1,55 Gew.-%) und Budenheim (10 und 1 Gew.-%) auf natürlicher (N) und geschliffener (G) Oberfläche. Tag 2: △E1 24 h nach der 1. HAP-Anwendung, Tag 3: △E2 24 h nach der 2. HAP-Anwendung, Tag 4: △E3 24 h nach der 3. HAP-Anwendung, Tag 5: △E4 24 h nach Anwendung hydrodynamischer Scherkräfte

Um die Auswirkung der einzelnen Faktoren, insbesondere des Faktors „Oberfläche“, auf das Gesamtergebnis zu beurteilen, wurde zusätzlich eine 2-faktorielle Varianzanalyse durchgeführt. Tabelle 14 und Abbildung 22 stellen diese dar. Signifikante Unterschiede konnten zwischen den Tagen und zwischen den Materialien/Konzentrationen gefunden werden. Die Oberfläche (natürlich oder geschliffen) zeigt keine Signifikanz. Auch der Post-hoc-Vergleich (t-Test mit Bonferroni-Korrektur) zeigt, dass kein Unterschied in der Art der Oberfläche liegt (p = .300).

Tabelle 14 2-faktorielle Varianzanalyse. Werte < 0,5 weisen signifikante Unterschiede auf. Es zeigen sich signifikante Unterschiede zwischen den Tagen und zwischen den Materialien/Konzentrationen. Die Oberfläche zeigt keine Signifikanz.

	Sum Sq	Mean Sq	Num DF	DenD F	F value	Pr (>F)
Tag	137,6	45,9	3	489	75,82	**< 0,0000000000000002 *****
Material/Konz.	9,4	3,1	3	159	5,16	**0,002 ****
Oberfläche	0,2	0,2	1	159	0,30	**0,586**
Signif. Codes:	0 ‘***’ 0.001‘**’ 0.01 ‘*’ 0.05 ‘.’ 0.1 ‘ ’ 1					

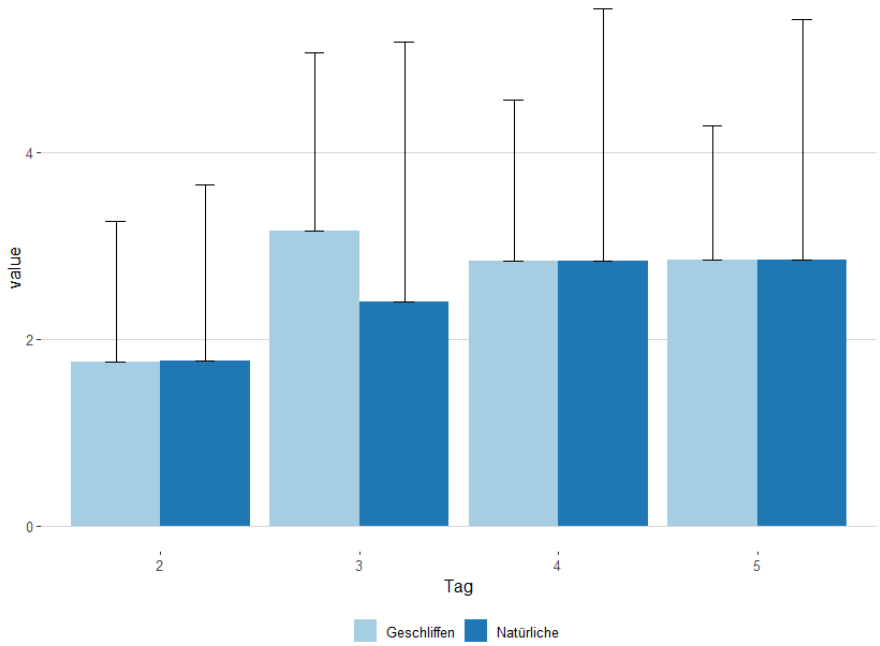

Abbildung 22 Barplot der Gruppen mit geschliffener und natürlicher Oberfläche. Die unterschiedliche Oberfläche zeigt keine Signifikanz.

4.3 Versuch 3: Einfluss des menschlichen Speichels

In Übereinstimmung mit den Ergebnissen der nicht mit Speichel behandelten Gruppen wurde ein nahezu linearer Anstieg mit der Anwendungshäufigkeit beobachtet (siehe Abbildung 23).

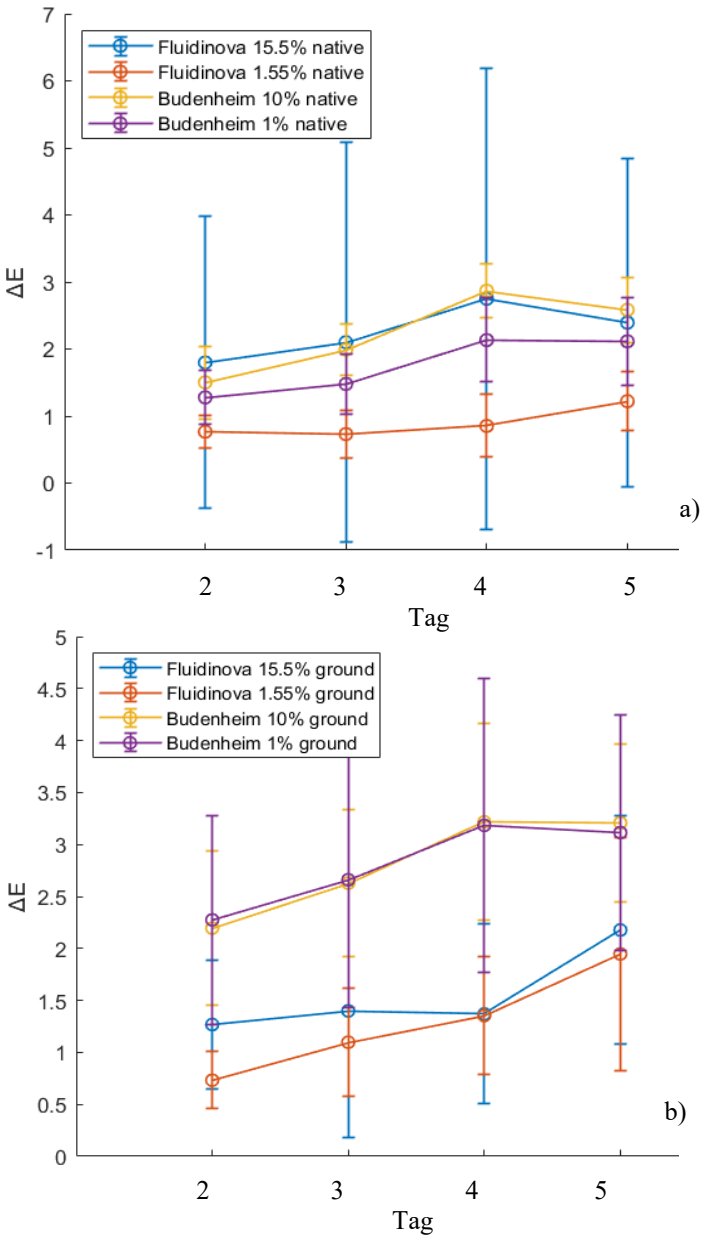

Abbildung 23 Graphische Darstellung der Farbveränderung ΔE auf mit Speichel behandelten Oberflächen. a) ΔE der Gruppen mit natürlicher Oberfläche; b) ΔE der Gruppen mit geschliffener Oberfläche

Bei den Gruppen mit Speichelapplikation gab es auf der natürlichen Schmelzoberfläche mit einer höheren Konzentration (10 Gew.-% Budenheim und 15,5 Gew.-% Fluidinova) eine deutlichere Farbveränderung als bei der niedrigeren Konzentration der HAP-Produkte.

Wieder zeigten die Budenheim-Gruppen einen besseren Aufhellungseffekt als die Fluidinova-Gruppen (Abbildung 24).

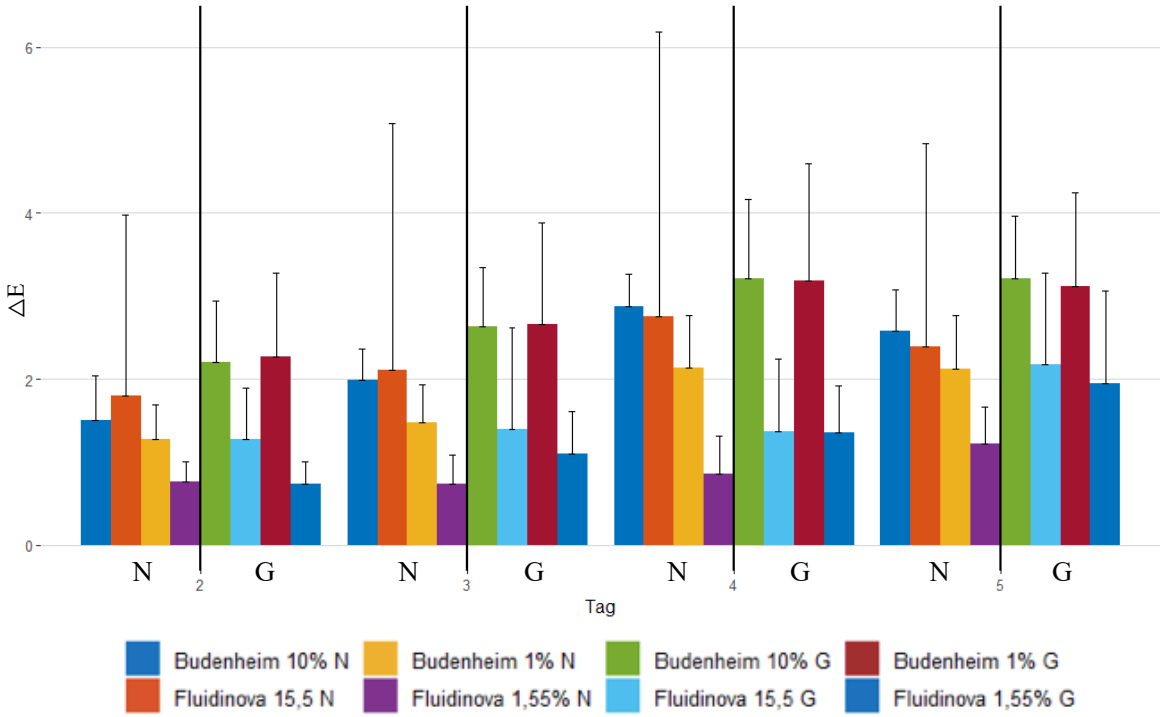

Abbildung 24 Graphische Darstellung der ΔE-Werte mit zusätzlicher Speichel Applikation. Fluidinova (15,5 und 1,55 Gew.-%) und Budenheim (10 und 1 Gew.-%) auf natürlicher (N) und geschliffener (G) Oberfläche. Tag 2: △E1 24 h nach der 1. HAP-Anwendung, Tag 3: △E2 24 h nach der 2. HAP- Anwendung, Tag 4: △E3 24 h nach der 3. HAP- Anwendung, Tag 5: △E4 24 h nach Anwendung hydrodynamischer Scherkräfte

Der Faktor "Anwendungshäufigkeit" zeigt auch in diesem Versuchsteil keine signifikanten Unterschiede (P>0,05). Die Mittelwerte der einzelnen Gruppen sind in Tabelle 15 dargestellt.

Geschliffene Oberflächen, die mit der 10 gew.-%igen Budenheim-Suspension behandelt wurden, zeigten die deutlichste Farbveränderung (ΔE=2,81±1,22), während die natürliche

Oberfläche, behandelt mit 1,55 gew.-% Fluidinova, die schwächste Farbveränderung aufwies (ΔE=0,89±0,42).

Tabelle 15 Die mittleren Farbveränderungen unter zusätzlicher Applikation von Speichel. Der Index kennzeichnet den Einfluss des Faktors "Material" auf die Werte von △E, die als Mittelwert (SD) angegeben werden. B=Budenheim; F=Fluidinova; N=natürliche Schmelzoberfläche; G=geschliffene Schmelzoberfläche. Unterschiedliche Indexbuchstaben zeigen an, dass ein statistischer Unterschied gefunden wurde (P＜0.05). Dieselben hochgestellten Buchstaben weisen auf Gruppen hin, die keinen signifikanten Unterschied zu anderen Gruppen zeigten (P＞0.05).

n=40	B: 10 Gew.-%	B: 1 Gew.-%	F: 15,5 Gew.-%	F:1,55 Gew.-%
N	2,24(0,69)^{bcd}	1,75(0,65)^{abcd}	2,26(2,74)^{bcd}	0,89(0,42)^{ab}
G	2,80(0,88)^{cd}	2,81(1,22)^{cd}	1,55(1,01)^{abx}	1,28(0,80)^{ab}

Die Abbildungen 25 a) und b) zeigen, dass die 10 Gew.-% Budenheim-Gruppen eine ausgeprägtere Farbänderung als die 1 Gew.-% Budenheim-Gruppen bewirkten. Außerdem zeigte die 15,5 Gew.-% Fluidinova-Gruppe einen signifikant höheren ΔE Wert auf ungeschliffenen Schmelzoberflächen als die 1,55 gew.-%ige Formulierung (siehe Abbildung 25 c)).

Dies deutet darauf hin, dass der Aufhellungseffekt der HAP-Produkte konzentrations-abhängig ist.

Der Aufhellungseffekt von Budenheim in der 1 gew.-%igen Konzentration auf geschliffener Schmelzoberfläche ist stärker als der von 1,55 Gew.-% Fluidinova auf geschliffener Oberfläche (P<0.05). Zudem zeigte 10 Gew.-% Budenheim auf geschliffener Oberfläche eine signifikantere Farbveränderung als 15,5 Gew.-% Fluidinova (P<0.05). Dies weist erneut drauf hin, dass der Aufhellungseffekt von Budenheim besser ist als der von Fluidinova.

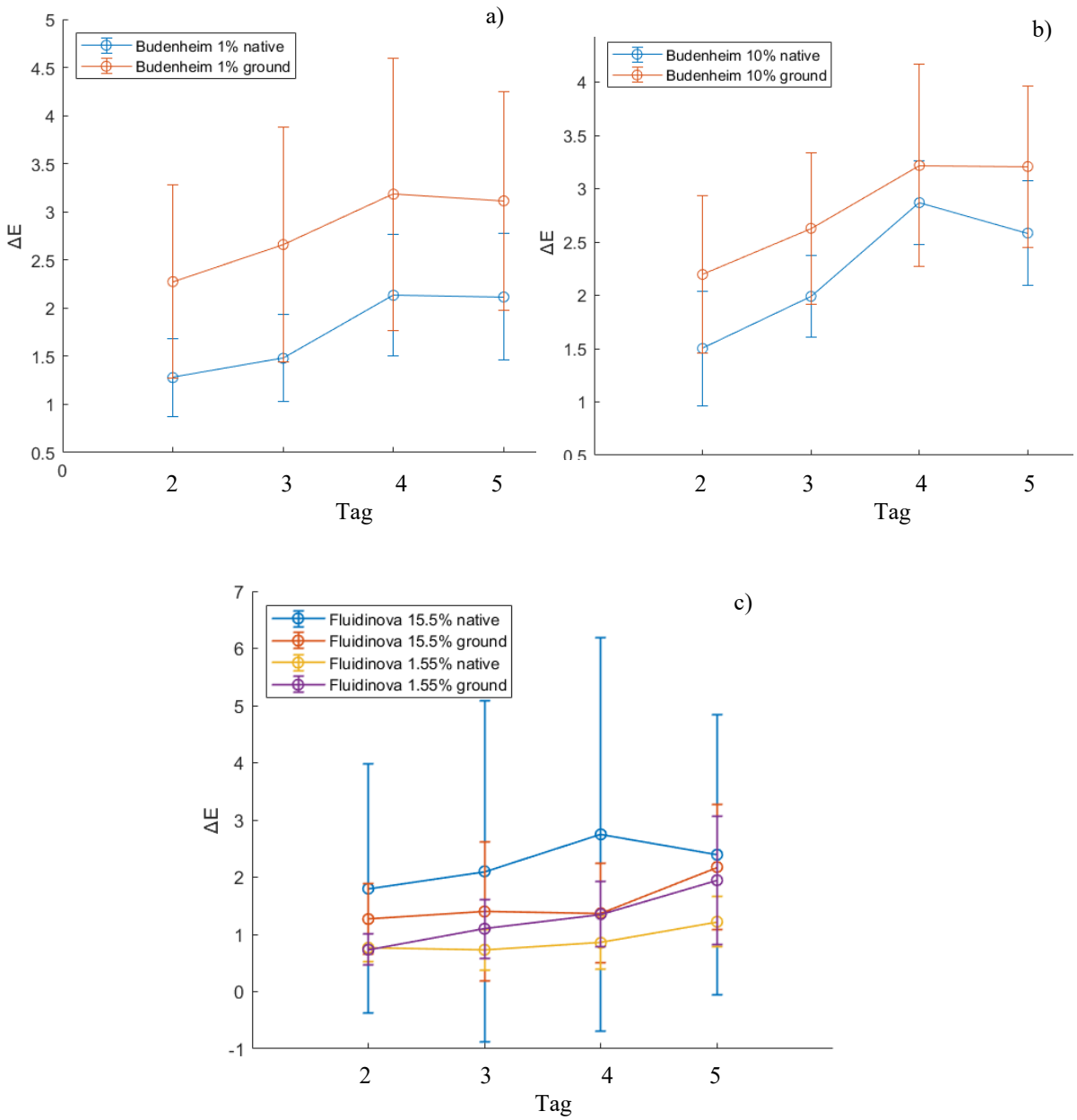

Abbildung 25 Gegenüberstellung der ΔE-Werte einzelner Gruppen mit Speichelapplikation. a) Budenheim-HAP 1 Gew.-% auf natürlicher und geschliffener Oberfläche. b) Budenheim-HAP 10 Gew.-% auf natürlicher und geschliffener Oberfläche. c) Fluidinova-HAP in 1,55 Gew.-% und 15,5 Gew.-% auf natürlicher und geschliffener Oberfläche

Um die Auswirkung der einzelnen Faktoren, insbesondere des Faktors „Speichel“, auf das Gesamtergebnis zu beurteilen, wurde zusätzlich eine 3-faktorielle Varianzanalyse durchgeführt. Tabelle 16 und Abbildung 26 stellen diese dar. Gruppen ohne Speichel-Applikation weisen stets höhere Werte auf als Gruppen mit zusätzlicher Speichelanwendung. Ein Post-hoc-Vergleich (t-Test mit Bonferroni-Korrektur) zeigt, dass diese Werte signifikant ($p < 0{,}001$) sind. Signifikante Unterschiede konnten außerdem zwischen den Tagen und zwischen den Materialien/Konzentrationen gefunden werden. Die Oberfläche zeigt wieder keine Signifikanz.

Tabelle 16 3-faktorielle Varianzanalyse. Werte < 0,5 weisen signifikante Unterschiede auf. Es zeigen sich signifikante Unterschiede zwischen den Tagen, beim Speichel und zwischen den Materialien/Konzentrationen.

	Sum Sq	Mean Sq	Num DF	DenDF	F value	Pr (>F)
Tag	137,6	45,9	3	489	75,82	**< 0.0000000000000002 *****
Material/Konz.	10	3,3	3	158	5,52	**0.0012 ****
Oberfläche	0,1	0,1	1	158	0,23	**0.6358**
Speichel	11,2	11,2	1	158	18,56	**0.000029 *****
Signif. Codes:	0 ‘***’ 0.001‘**’ 0.01 ‘*’ 0.05 ‘.’ 0.1 ‘ ’ 1					

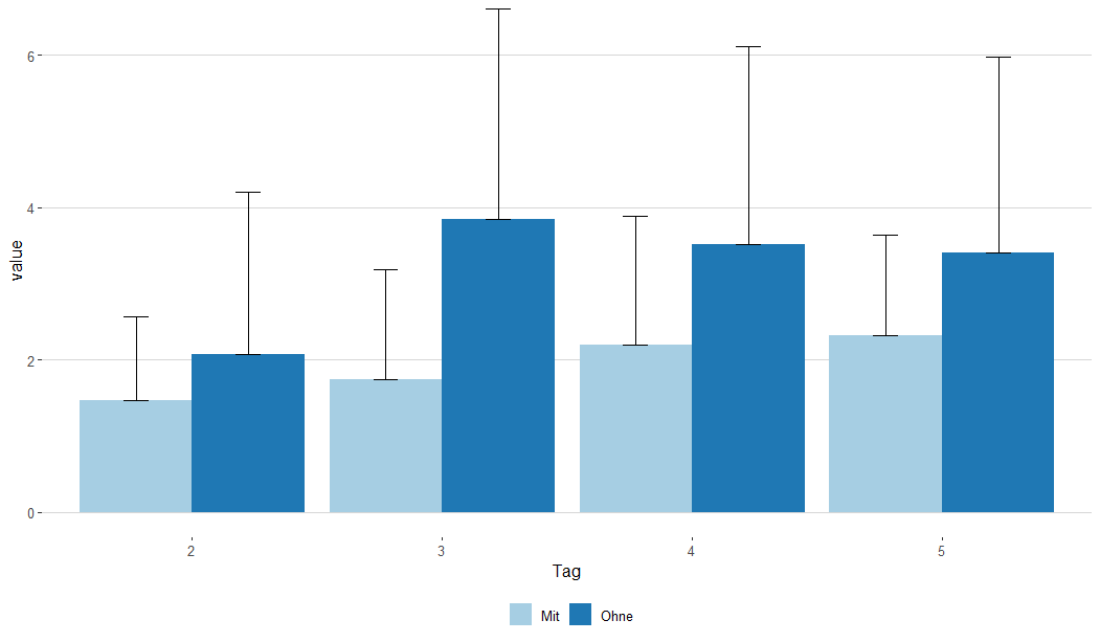

Abbildung 26 Gruppen mit Speichel-Applikation im Vergleich zu den Gruppen ohne Speichel-Applikation. Der Barpot zeigt, dass die Gruppen ohne Speichel stets höhere Werte aufweisen.

4.4 Visuelle Darstellung und morphologische Charakterisierung der HAP-Partikel im Rasterelektronenmikroskop

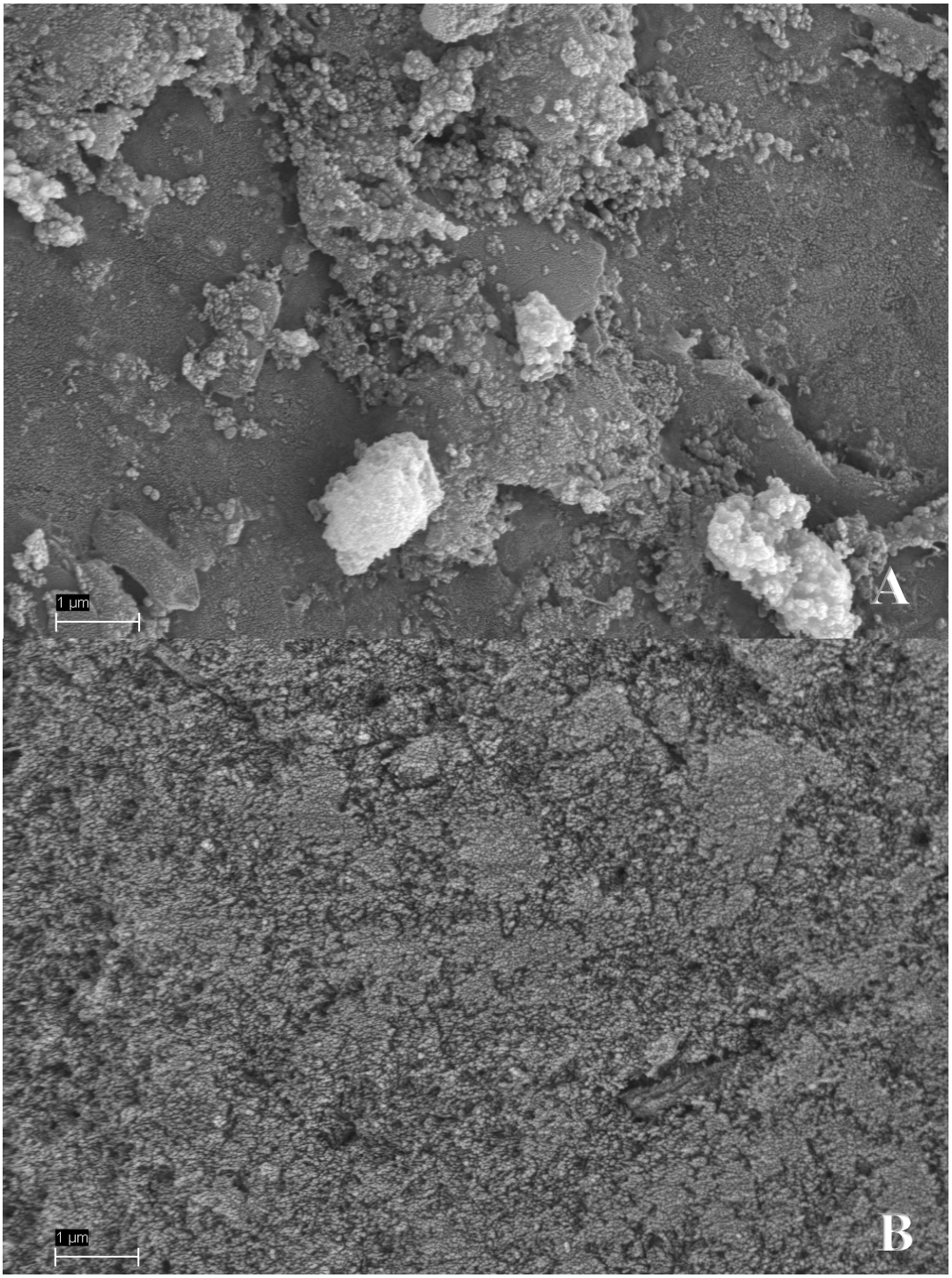

Abbildung 27 Die Mikrostruktur der HAP-Ablagerung auf natürlichen Zahnschmelzoberflächen (REM-Ansicht bei 10.000facher Vergrößerung). HAP-Ablagerungen können auf mit Budenheim-HAP und Fluidinova-HAP behandelten Schmelzoberflächen beobachtet werden. A) 1 Gew.-% Budenheim: unregelmäßigere Ablagerung auf der Oberfläche mit HAP-Clustern in Mikrogröße B) 1,55 Gew.-% Fluidinova: homogenere und gleichmäßigere HAP-Ablagerung auf der Oberfläche.

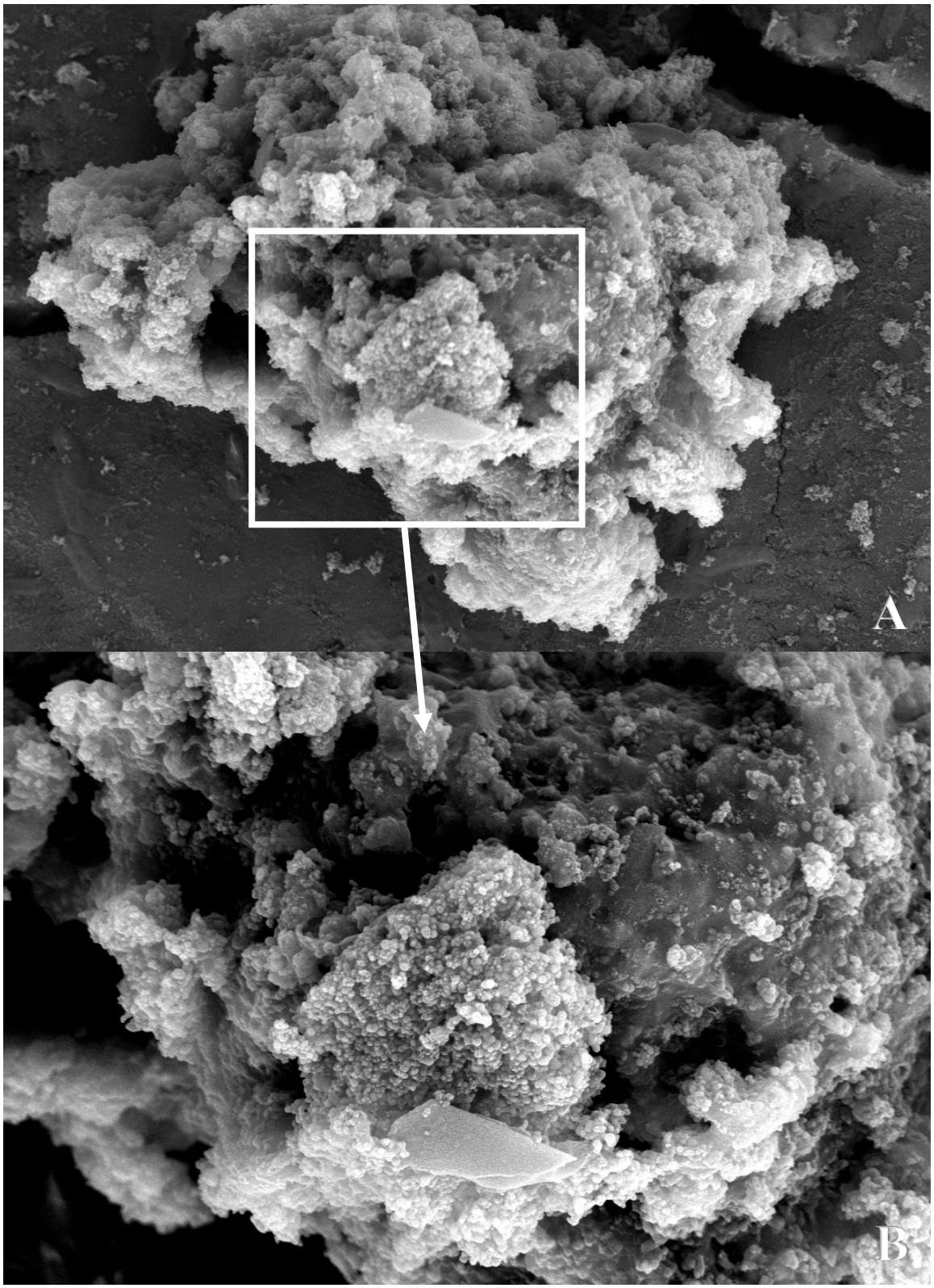

Abbildung 28 Mikrogroße HAP-Cluster-Ablagerung nach der Anwendung von Budenheim 10 Gew.-%. A) 5000 fache Vergrößerung B) 10.000 fache Vergrößerung. Nanometergroße Partikel lagern sich zusammen und bilden mikrometergroße Cluster, welche zu einer größeren Streuung des Lichtes führen. Zu große Cluster lösen sich leichter von der Oberfläche und sind weniger widerstandsfähig gegenüber hydrodynamischen Scherkräften.

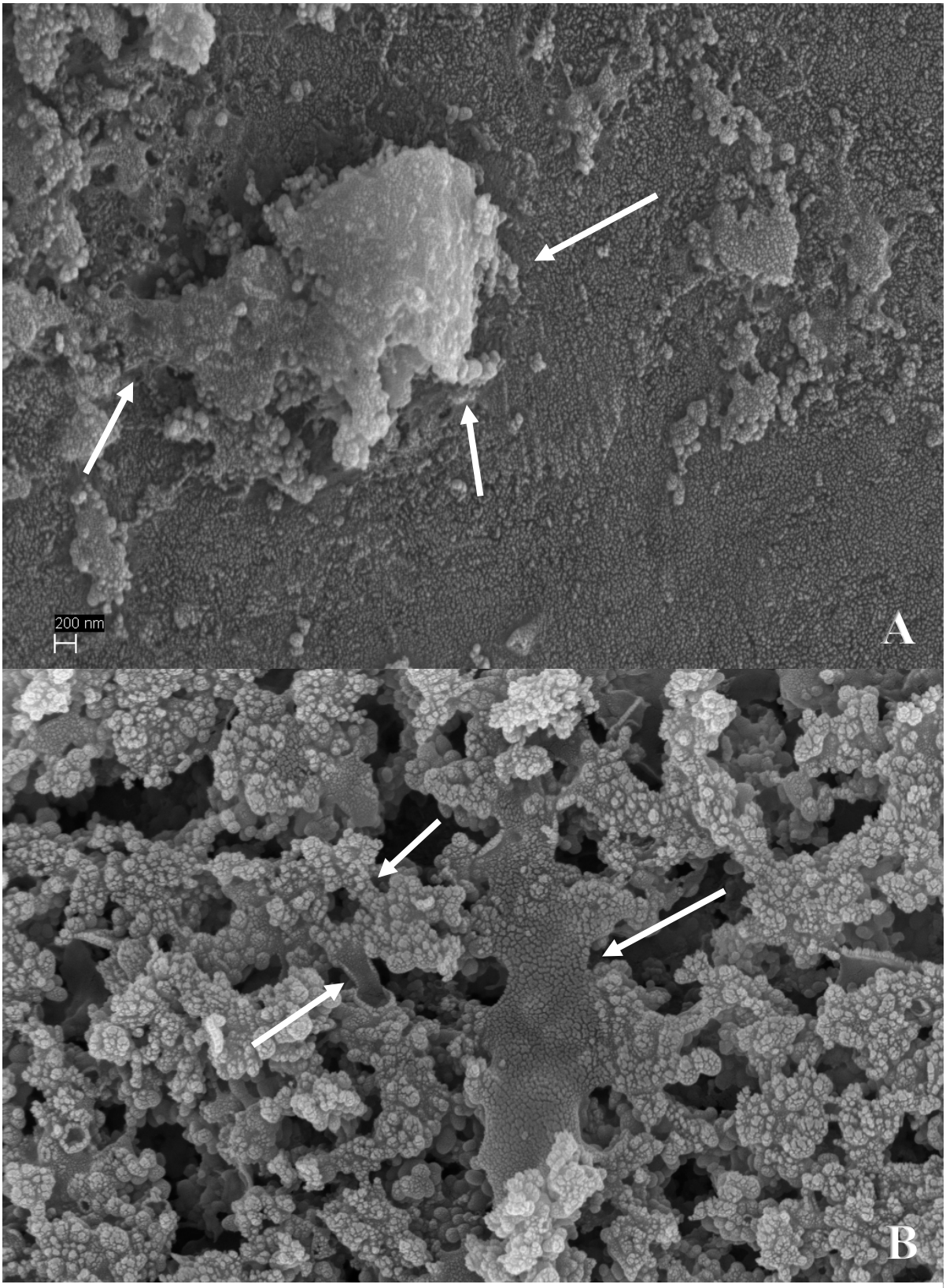

Abbildung 29 Haftmechanismus der HAP-Partikel an der Schmelzoberfläche. A) Die Mikrostruktur des HAP-Clusters bei 1 Gew.-% Budenheim (REM-Ansicht bei 12.850facher Vergrößerung), kleine mineralische Brücken sind an der Grenzfläche zwischen HAP und Zahnoberfläche zu sehen (weiße Pfeile). B) REM-Ansicht bei 20.000facher Vergrößerung: „Mineralische Brücken“ zwischen den HAP-Partikeln und Clustern sorgen für Stabilität.

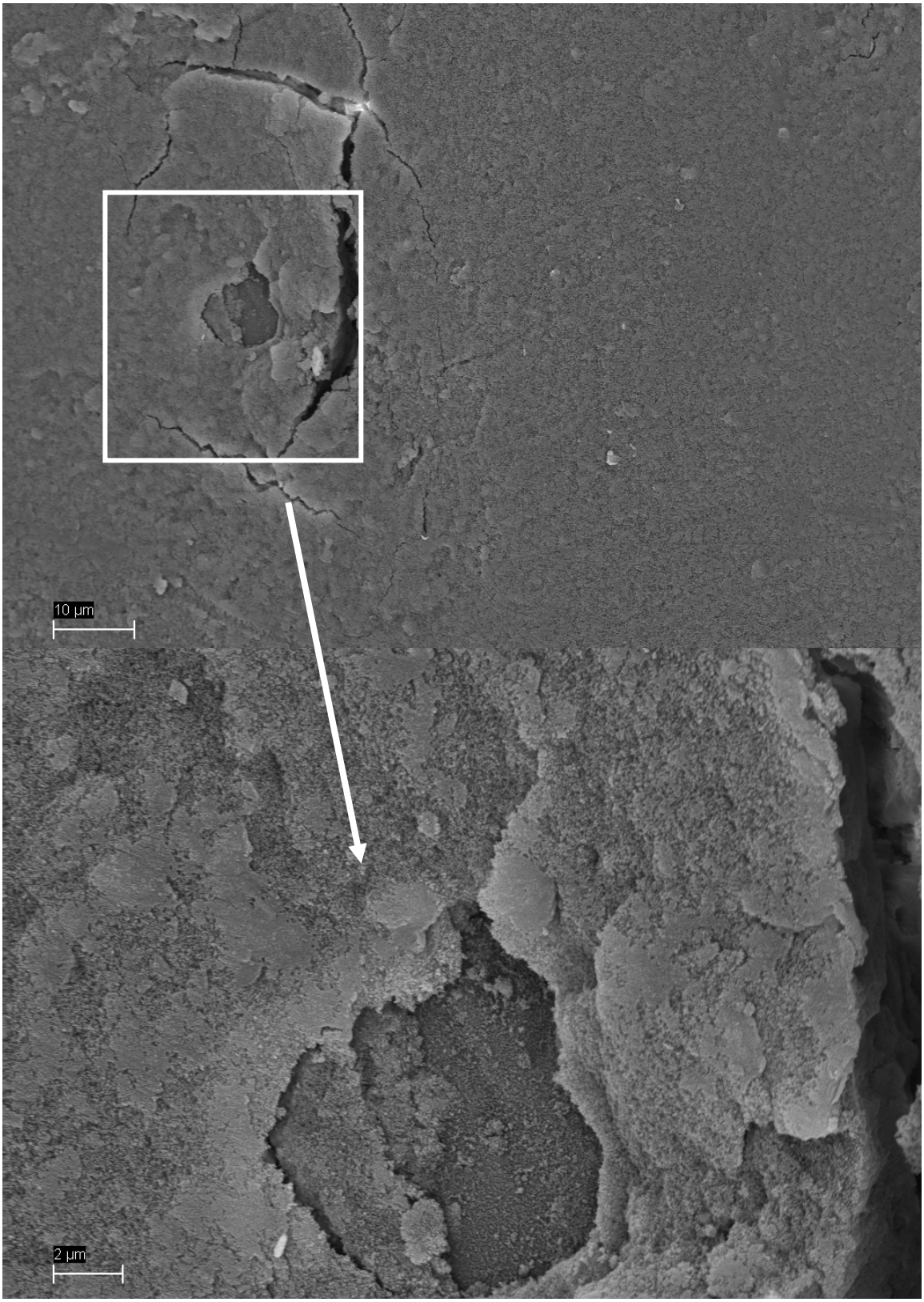

Abbildung 30 Die Mikrostruktur der HAP-Membran ist mehrschichtig (REM-Ansicht bei einer Vergrößerung von x 1.000 bei A) bzw. x 4.300 bei B). Auch nach Anwendung der hydrodynamischen Scherbelastung ist sie noch fest mit der Oberfläche verbunden. Der HAP-Film ist also weit-gehend resistent gegenüber hydrodynamischen Scherkräften.

Basierend auf den rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen war nach der Anwendung jeder unserer HAP-Suspensionen eine HAP-Ablagerung erkennbar. Mit den Produkten von Budenheim und Fluidinova verglichen wir zwei unterschiedliche HAP-Partikelgrößen. Die mittlere Partikelgröße von Budenheim beträgt 3 µm, während die Partikelgröße des Produktes Fluidinova weniger als 50 nm beträgt.

Die Ablagerung der beiden unterschiedlichen HAP-Partikeltypen ist in allen getesteten Gruppen, sowohl bei Budenheim als auch bei Fluidinova, deutlich auf der Schmelzoberfläche zu erkennen (siehe Abbildung 27). Während es bei Budenheim-HAP zur Clusterbildung kommt, ist die HAP-Ablagerung im Nanometerbereich mit Fluidinova homogener und gleichmäßiger. Vor allem die mit Budenheim-HAP behandelte Schmelzoberfläche ist mit mikrogroßen HAP-Clustern bedeckt, also Zusammenschlüssen von mehreren Partikeln, wodurch die Oberfläche rauer ist als die mit Fluidinova-Partikeln bedeckte (Abbildung 28).

Morphologisch zeigt sich in jeder Gruppe eine ähnliche 3D-Struktur der HAP-Ablagerung auf der Schmelzoberfläche. Diese wurde durch die zusätzliche Anwendung von Speichel nicht beeinflusst. Die HAP-Ablagerung besteht aus runden Kristalliten, die untereinander und mit der Schmelzoberfläche mit kleinen festen Brücken mechanisch verbunden sind, was zur Bildung von Agglomeraten führt (Abbildung 29). Abbildung 30 zeigt den mehrschichtigen Aufbau der HAP-Ablagerung auf der Schmelzoberfläche. Diese hält auch der Einwirkung hydrodynamischer Scherkräfte stand (Shang et al. 2020).

4.5 HAP-Zahnpasta als Whiteningprodukt

Die durchschnittlichen Farbänderungen jeder Gruppe zu den Applikationszeitpunkten werden in Abbildung 31 und Abbildung 32 dargestellt. 30 % Budenheim-Pasta zeigte im Vergleich zu den anderen Gruppen mit natürlicher Oberfläche den besten Aufhellungseffekt ($P < 0.05$). Es wurde kein statistisch signifikanter Unterschied zwischen der 10 Gew.-%, 1 Gew.-% Mischung und der reinen Parodontax-Zahnpasta gefunden. Erwähnenswert ist, dass die vier verschiedenen Gruppen mit natürlicher Oberfläche einen ähnlichen Trend der Farbveränderung zeigten. Dabei war die Farbveränderung nach der zweiten Zahnpasta-applikation (T2) im Vergleich zu anderen Zeitpunkten deutlicher.

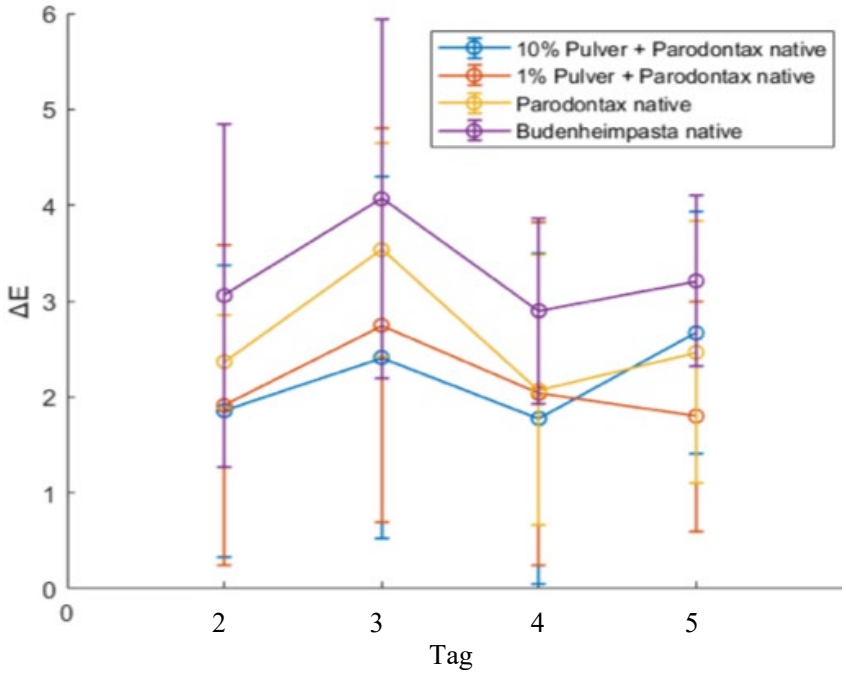

Abbildung 31 Die durchschnittliche Farbveränderung (ΔE) auf natürlichen Oberflächen nach Anwendung der HAP-Zahnpasten (10 Gew.-% und 1 Gew.-% Budenheim mit Parodontax, Parodontax pur und 30 Gew.-% Budenheimpasta)

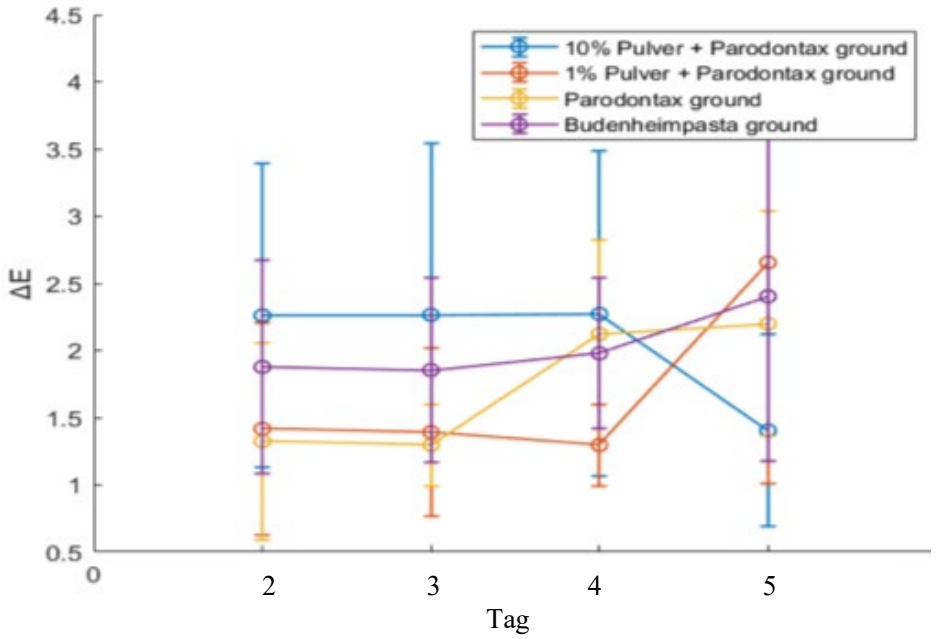

Abbildung 32 Die durchschnittliche Farbveränderung (ΔE) auf geschliffenen Oberflächen nach Anwendung der HAP-Zahnpasten (10 Gew.-% und 1 Gew.-% Budenheim mit Parodontax, Parodontax pur und 30 Gew.-% Budenheimpaste

Bei den Gruppen mit geschliffener Oberfläche fanden wir weder einen Trend noch einen statistischen Unterschied zwischen den vier Gruppen.

Wieder sind wir der Ansicht, dass der Faktor "Zeit" keinen Einfluss auf die Produktwirkung hat. Die Daten wurden aus den verschiedenen Anwendungen gesammelt und Mittelwerte gebildet. Tabelle 17 fasst die Mittelwerte und Standardabweichungen (SD) von ΔE zusammen, die als Mittelwert± SD angegeben sind.

Tabelle 17 Durchschnittliche Farbveränderungen ΔE aller Zahnpasta-Gruppen

Gruppen	ΔE
Budenheim 10 Gew.-% + Parodontax	
natürliche Oberfläche	2.05±1.13
geschliffene Oberfläche	2.18±1.60
Budenheim 1 Gew.-% + Parodontax	
natürliche Oberfläche	1.69±1.09
geschliffene Oberfläche	2.12± 1.68
Parodontax ohne HAP	
natürliche Oberfläche	1.74±0.78
geschliffene Oberfläche	2.61±1.24
Budenheim Cream 30 Gew.-%	
natürliche Oberfläche	2.03±0.85
geschliffene Oberfläche	3.31±1.46

In Abbildung 33 sind alle gewonnenen Ergebnisse zusammengefasst: Die 30 Gew.-% Budenheim Pasta erzielte auf natürlichen (ΔE= 4,89 ± 5,56) und geschliffenen Schmelzoberflächen (ΔE= 2,18 ± 1,60) die besten Ergebnisse. Der Farbunterschied unterscheidet sich hier signifikant im Vergleich zu den anderen Gruppen ($P<0.05$). Bei den anderen Gruppen ergaben sich keine weiteren statistischen Unterschiede. Die statistische Auswertung erfolgte hier mit dem Statistikprogramm MATLAB. Um festzustellen, ob es signifikante Unterschiede in den Farbänderungen gab, wurde eine einfache Varianzanalyse (ANOVA) durchgeführt.

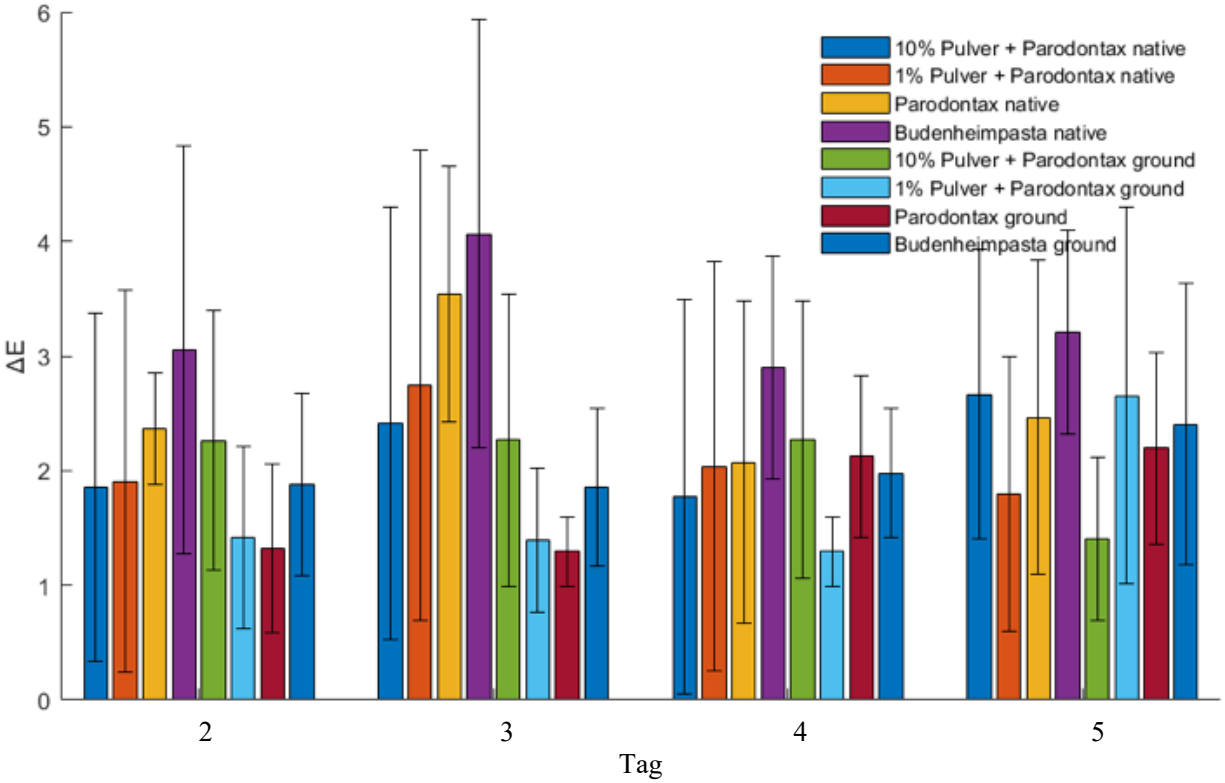

Abbildung 33 Farbveränderungen (ΔE) aller Zahnpasta-Gruppen auf natürlicher und geschliffener Oberfläche

5 Diskussion

5.1 Rinderzähne

Im Rahmen von Laborexperimenten versucht man, die Bedingungen so zu wählen, dass sie möglichst gut auf klinische Situationen übertragen werden können. Nach diesem Gesichtspunkt wäre also die Verwendung von menschlichen Zähnen ideal. Aufgrund der guten Erfolge der Prophylaxe und moderner Füllungsmaterialien werden heute jedoch in den Industrienationen kaum noch Zähne gezogen, die für Laboruntersuchungen verwendet werden können. Deshalb haben wir uns für die Verwendung von Rinderzähnen entschieden, welche leichter erhältlich sind. Obwohl der Rinderschmelz etwas poröser ist als der menschliche Zahnschmelz, sind die Oberflächeneigenschaften der Rinderzähne und die chemische Zusammensetzung weitgehend identisch mit denen der menschlichen Zähne (Johnston and Kao, 1989).

Nach Schilke et al. (2000) haben die Dentintubuli der Rinderzähne einen größeren Durchmesser als die der menschlichen Zähne. Laut Davidson et al. (1973) ist die Verteilung von Kalzium im Rinderschmelz im Vergleich zu menschlichem Schmelz etwas homogener. Darüber hinaus enthält Rinderschmelz 37,9 % Kalzium, während menschlicher Schmelz zu 36,8 % aus Kalzium besteht. Außerdem soll der durchschnittliche Durchmesser von menschlichen Schmelzkristallen etwas kleiner sein als der von Rinderschmelzkristallen (Wang et al. 2012). Beobachtungen mit dem Rasterelektronenmikroskop (REM) zeigen aber im Großen und Ganzen eine sehr ähnliche Struktur von Human- und Rinderzähnen auf (Reis et al. 2004). Laut Davidson et al. (1973) sind die Unterschiede in der chemischen Zusammensetzung und den physikalischen Eigenschaften von Rinderschmelz und menschlichem Zahnschmelz sehr gering und damit vernachlässigbar. Die oben erwähnten Unterschiede liegen also im tolerierbaren Bereich, sodass ein Einfluss auf die Ergebnisse unserer Studie unwahrscheinlich ist. Einige Forscher kamen sogar zu dem Schluss, dass bei Farbmessungen die Rinderzähne den menschlichen Zähnen überlegen sind (Yassen et al. 2011). Das Prinzip vieler Farbmessmethoden beruht auf Lichtreflexion. Daher eignet sich die flachere Schmelzoberfläche der Rinderzähne besser für die Farbmessung und führt zu stabileren Ergebnissen. Aus diesem Grund wurde auch in einem Versuchsabschnitt zusätzlich die Oberfläche plangeschliffen, um Krümmungen vollends zu entfernen und damit unkalkulierbare Lichtreflexionen zu vermeiden.

5.2 Evian-Mineralwasser

In vielen Studien wird künstlicher oder natürlicher Speichel als Lagermedium zwischen den Anwendungen verwendet. Aber auch andere Mittel wie Ethanol, Mineralöl oder destilliertes Wasser standen zu Auswahl (Secilmis et al. 2011). Künstlicher Speichel oder Fluoridprodukte als Speichermedien würden die klinische Situation genauer simulieren (Cao et al. 2014).

Ziel unserer Studie war es jedoch, den Aufhellungseffekt durch die Ablagerung von HAP auf der Zahnschmelzoberfläche zu untersuchen. Um Interferenzen mit anderen Remineralisierungsfaktoren zu vermeiden, waren künstlicher Speichel oder Fluorid als Aufbewahrungslösung nicht optimal. Außerdem sollte der Einfluss von Speichel gesondert in Versuchsteil 3 betrachtet werden. Versuchsteil 3 zielte darauf ab herauszufinden, wie andere treibende Kräfte (z. B. Speichel) vorher gewonnene Ergebnisse beeinflussen. Da Speichel eine Vielzahl von Proteinen, Antikörpern und anorganischen Bestandteilen, wie Kalzium- und Phosphationen enthält, die sich auf den Bleichprozess auswirken können, wurde insbesondere untersucht, ob Speichel einen Einfluss auf die Farbveränderung der Proben hat.

Destilliertes Wasser oder deionisiertes Wasser als Aufbewahrungsmedien können Proben während der Lagerzeit aufgrund von Ionenungleichgewichten entmineralisieren. Auf der anderen Seite können sie aber auch ungewollte Remineralisierungsprozesse verhindern. Die klinische Situation kann jedoch mit destilliertem Wasser nicht widergespiegelt werden (Ben-Amar et al. 1995; Yeh et al. 2005).

In unserer Studie entschieden wir uns für Evian-Mineralwasser (Danone Waters Deutschland, Frankfurt, Deutschland) aus 3 Gründen. Zum einen ist es nicht deionisiert und kann somit die HAP-Partikel in den Suspensionen vor einer Auflösung bewahren. Außerdem ist Evian-Wasser im Gegensatz zu künstlichem Speichel nicht mit Ionen gesättigt, sodass es ein Kristallwachstum verhindern kann, das nicht auf die Behandlung zurückzuführen ist. Zuletzt ist Evian-Wasser in hohem Maße standardisiert. Es ist weltweit verfügbar und die Qualität ist nahezu überall gleich. Mit einem PH-Wert von 7,18 ist es neutral (Jin et al. 2013). Es ist also davon auszugehen, dass Evian-Mineralwasser einen geringen Einfluss auf die spätere HAP-Haftung ausübt.

5.3 Farbbestimmung

Um eine Zahnaufhellung zu messen, gibt es viele in der wissenschaftlichen Literatur beschriebene Methoden. Häufig verwendete Methoden sind die Farbbeurteilung anhand von Zahnfarbschlüsseln oder die Bildanalyse von digitalen Zahnfotos. Solche klinischen Methoden sind leicht durchführbar und relativ kostengünstig. Sie leiden aber in der Regel an einem Mangel an ausreichender Genauigkeit und erfordern einen geübten Betrachter. Die visuelle Farbbeurteilung ist also aufgrund verschiedener subjektiver und objektiver Faktoren weder genau noch reproduzierbar. Da die Beurteilung der Zahnfarbe einer der anspruchsvollsten Aspekte der ästhetischen Zahnheilkunde ist, ist es von entscheidender Bedeutung, ein zuverlässiges, reproduzierbares und vor allem präzises Gerät zur Farbmessung zu verwenden (Joiner 2004).

Instrumentelle Methoden, darunter verschiedene Spektralphotometer und Farbmessgeräte, gelten als zuverlässiger und objektiver bei der Bestimmung der Zahnfarbe (Chang et al. 2012). Es stehen mehrere Spektralphotometer zur Verfügung, die direkt intraoral in Zahnkliniken eingesetzt werden. Der Einsatz solcher Geräte ermöglicht die Messung der sichtbaren Spektren sowohl vitaler als auch nicht-vitaler Zähne (Paul et al. 2002; Russell et al. 2000).

Die Durchführung von intraoralen Farbmessungen kann jedoch von der Messumgebung und der Erfahrung des Ausführenden abhängen. Laborspektralphotometer sind dagegen in der Lage, präzisere Ergebnisse zu liefern. Aber auch diese Geräte weisen gewisse Grenzen auf, trotzdem gelten sie als genauere Alternative. Deshalb haben wir in dieser Studie zur zuverlässigeren quantitativen Beurteilung der Farbe und zur Eliminierung der mit der Wahrnehmung durch das menschliche Auge verbundenen Fehler ein Spektralphotometer verwendet.

In jedem Versuchsabschnitt verwendeten wir das Spektralphotometer Color Eye 7000A. Das Color Eye-Spektralphotometer ist eine Ulbricht-Kugel (Abbildung 34). Eines der Hauptmerkmale des Color Eye-Spektralphotometers ist sein breites Messfenster mit ca. 8 mm. Ein breiteres Messfenster erfasst einen größeren Bereich der Proben und kann genauere Messergebnisse erzielen, als ein kleines Messfenster. Kleinere Messfenster haben Schwierigkeiten, reproduzierbare Ergebnisse zu liefern, verursachen jedoch eine geringere Lichtstreuung. Um die mit dem Licht verbundenen Fehler zu reduzieren, wurden alle

Messungen im Dunkeln durchgeführt. Außerdem wurden, um die Qualität der Messungen sicherzustellen, Testläufe durchgeführt.

Gretag-Macbeth besitzt eine integrierte Kugel, die mit einer sehr glatten und reflektierenden weißen Schicht (z. B. Bariumsulfat) überzogen ist, eine Lichtquelle und eine Blende (siehe Abbildung 34). Nach Sanderson (2015) ermöglicht die Innenfläche der integrierten Kugel, dass sowohl spiegelnde als auch diffuse Reflexionen vom Sensor erfasst werden.

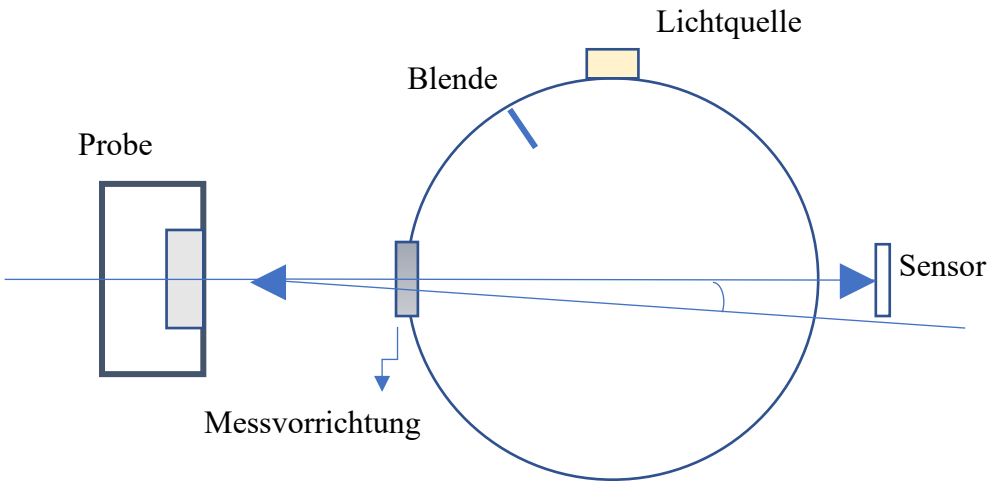

Abbildung 34 Schematische Zeichnung von Gretag-Macbeth Spektralphotometer mit integrierter Ulbricht-Kugel

Die Proben sollten vor einer Dehydrierung, die sich auf die Zahnfarbe auswirken könnte, geschützt werden. Deshalb wurde jede Probe während aller Farbmessungen feucht gehalten (Baldassarri et al. 2008; Tiznado-Orozco et al. 2009).

Um die Positionierung der Proben zu erleichtern und die Reproduzierbarkeit der Probenposition während der Messungen zu gewährleisten, entwickelten wir speziell 3D-gedruckte Probenhalter. Diese sind quadratisch und wurden in der linken unteren Ecke der Öffnung des Spektralphotometers positioniert (Abbildung 11). Dadurch stimmte das Messfenster des Probenhalters mit der zu messenden Zahnoberfläche exakt mit dem Messbereich des Spektralphotometers überein. Eine Kante des Probenhalters war abgerundet, sodass die Probe immer reproduzierbar eingespannt werden konnte, um bei jeder Messung die gleiche Stelle zu messen. Nach dem Sammeln und Analysieren aller L*-, a*-, b*-Werte zu verschiedenen Zeitpunkten konnten die ΔE Mittelwerte berechnet werden.

5.4 Dehydrierung der Zähne

Die Zahndehydratation führt zu einer Erhöhung der sichtbaren und messbaren Zahnhelligkeit durch eine Zunahme der Schmelztrübung (Burki et al. 2013; Stevenson 2009). Burki et al. (2013) behaupten, dass die Rehydrierung von dehydrierten Zähnen mehr als 30 Minuten dauert. Nach ausreichender Rehydrierung kehrt ein Zahn meist zu seiner Ausgangsfarbe zurück. Sulieman (2004) zufolge sollten Farbmessverfahren schnell genug durchgeführt werden, bevor es zu einer Dehydrierung der Zähne kommt.

Deshalb wurden die Proben kontinuierlich in Wasser gelagert und die Vorlaufzeit vor jeder Messung auf ein Minimum reduziert. Dadurch wurden inakzeptable Ergebnisse und die mit der Dehydrierung der Proben verbundenen Fehler vermieden.

5.5 Versuch 1: Konzentrationsabhängigkeit der Aufhellung

5.5.1 Vorversuch

Im Vorversuch war der komplette Versuchsaufbau noch nicht standardisiert. Mangelndes Wissen an der exakten Zusammensetzung der kommerziellen Suspensionen machte den Vergleich mit den reinen Produkten schwierig. Durch die fehlenden Herstellerangaben kann ein Zusatz von optischen Modifikationen, welche unabhängig von HAP zu einem Aufhellungseffekt führen, nicht ausgeschlossen werden.

Außerdem erfolgte die HAP-Anwendung nicht auf einem Magnetrührer, und damit konnte der Spülprozess im Mund nicht simuliert werden. Dadurch war auch keine stetige Durchmischung der Suspension gewährleistet. Die Proben wurden nicht in Evian-Mineralwasser zwischengelagert, sondern in destilliertem Wasser. Dies kann wie oben beschrieben zu einer Entmineralisierung der Oberfläche führen.

Darüber hinaus wurden die Proben nicht kontinuierlich feucht gehalten. Damit war vor der Spektralmessung ein Teil der Oberflächen bereits luftgetrocknet. Dies ist unserer Meinung nach der Grund, warum im Vorversuch größerer Farbveränderungen erzielt werden konnten als im Hauptversuch.

Um die hydrodynamische Scherbelastung zu testen, gab es noch keine Haltekonstruktion, welche einen exakten Abstand von 1 mm zur Zahnoberfläche garantierte, sondern die Zahnbürste wurde manuell gehalten. Eine feste Konstruktion wurde erst im Hauptteil angewendet.

All diese Punkte wurden für den Versuchsaufbau des Hauptversuchs korrigiert, um standardisierte Bedingungen zu schaffen und zuverlässige Ergebnisse zu erzielen.

5.5.2 Konzentrationsabhängigkeit

Auch andere Studien beschäftigten sich bereits mit der Auswirkung der Konzentration von HAP auf den Aufhellungseffekt. Niwa et al. (2001) verglichen beispielsweise Konzentrationen von 0 Gew.-%, 3 Gew.-% und 15 Gew.-% HAP miteinander. Hier wurde ermittelt, dass der Zahnweißgrad und die Helligkeit mit der Konzentration zunahm. Darüber hinaus zeigte die mit 15% Nano-HAP behandelte Schmelzoberfläche die höchste Oberflächenmikrohärte und die mit 1 % Nano-HAP behandelte zeigte die niedrigste (Huang et al. 2009).

Es wird daher angenommen, dass der Aufhellungseffekt von HAP dosisabhängig ist. Diese Hypothese wird auch durch frühere Studien gestützt. So fanden Jin et al. (2013) heraus, dass mit einer 30 Gew.-% $ZnCO_3$/AP der beste Aufhellungseffekt erzielt werden kann. Dabanoglu et al. (2009) beobachteten ebenfalls eine ähnliche Konzentrationsabhängigkeit.

Im Gegensatz dazu zeigt in unserer Studie die 1 %ige Budenheim-Suspension ohne Speichelapplikation unter allen Testgruppen, statistisch gesehen, den besten Aufhellungseffekt, sowohl auf natürlichen als auch auf geschliffenen Schmelzoberflächen. Unter der Annahme, dass ein Farbunterschied von $\triangle E>3{,}7$ mit geschulten menschlichen Augen (Johnston and Kao 1989) erkannt werden kann, sind die Farbveränderungen von 1 Gew.-% Budenheim auf nativen ($\triangle E=4{,}89$) und geschliffenen Schmelzoberflächen ($\triangle E=4{,}87$) visuell wahrnehmbar. Demgegenüber zeigen die Gruppen, deren mittlere $\triangle E$ Werte zwischen 2,20 und 3,05 lagen, nur einen Unterschied, der zwar messbar, aber visuell kaum wahrnehmbar ist.

Warum die höhere Konzentration zu einem schlechteren Aufhellungseffekt führt, lässt sich unserer Meinung nach durch die höhere Konzentration von in der HAP-Suspension enthaltenem Ca^{2+}- und PO_4^{3+}-Ionen erklären. Es ist bekannt, dass Ca^{2+} und PO_4^{3+}-Ionen eine entscheidende Rolle bei Remineralisierungsprozessen der Zähne spielen. Die Adhäsion von

HAP-Partikeln am Schmelz wird jedoch durch zu hohe Mengen an Ca^{2+} und PO_4^{3+} negativ beeinträchtigt, da die hohe Anzahl an Kristallisationszentren zu einer unvermeidlichen Ausfällungsreaktion führt, noch bevor die Partikel an der Oberfläche haften können (García-Godoy and Hicks 2008; Hicks et al. 2004). Das Ergebnis der Ausfällungsreaktion sind Partikelagglomerate.

Fabritius-Vilpoux et al. (2019) beobachteten, dass vor allem größere HAP-Partikel vermehrt Aggregate oder Komplexe bilden und deshalb nicht in der Lage sind, fest an der Zahnoberfläche zu haften. Darauf basierend ist es wahrscheinlich, dass die 10 gew.-%ige Budenheim-Suspension unserer Studie unerwünschte Aggregate bildet, die schlechter an der Oberfläche haften und sich leichter entfernen lassen als kleinere Partikel. Dieses Phänomen könnte erklären, warum eine niedrigere Konzentration der Budenheim-HAP einen besseren Aufhellungseffekt zeigte, als eine höhere Konzentration.

Interessanterweise bewirkten beide Konzentrationen der Fluidinova HAP-Suspensionen ähnliche Aufhellungseffekte. Diese Beobachtung könnte mit der HAP-Partikelgröße zusammenhängen. Die Partikel von Fluidinova sind weniger als 50 nm groß, viel kleiner als die mikrogroßen HAP-Cluster von Budenheim. Aufgrund der geringeren Größe können mehr Partikel eine engere Verbindung mit der Schmelzoberfläche eingehen. Darüber hinaus können kleinere Partikel aufgrund der elektrischen Oberflächenladungen fester binden (Bystrov et al. 2009). Es ist also möglich, dass sobald die Oberfläche vollständig mit einer Partikelschicht bedeckt ist, eine höhere HAP-Konzentration nur die Dicke des HAP-Films erhöhen kann. Dies hat aber keinen immensen Einfluss auf die Farbveränderung. Dadurch lässt sich möglicherweise erklären, weshalb zwischen den 15,5 und 1,55 Gew.-% Fluidinova-Suspensionen kein signifikanter Unterschied in der Farbveränderung gefunden werden konnte.

5.5.3 Partikelgröße

Von Dentalkompositen ist bekannt, dass der Opaleszenzeffekt durch die Partikelgröße beeinflusst werden kann. Das optische Phänomen der Opaleszenz, beschreibt die Lichtstreuung, bei der kürzere Wellenlängen des sichtbaren Spektrums gestreut werden, was dem Material ein bläuliches Aussehen im Auflicht verleiht. Diese Lichtstreuung wird durch Partikel verursacht, die kleiner als die Wellenlänge des sichtbaren Lichts sind.

Auch der Zahnschmelz eines natürlichen Zahns ist opaleszierend. Die Kurzwellenlängen des blauen Lichts werden im transluzenten Schmelz gestreut und als bläulich-weiß zurück reflektiert (Y. K. Lee et al. 2005).

Die Rayleigh-/Mie-Streuung ist dabei von großer Bedeutung und bezeichnet die elastische Streuung elektromagnetischer Wellen an Teilchen, deren Durchmesser kleiner oder gleich der Wellenlänge λ ist. Bei einer Streuung an Partikeln, die kleiner als die Wellenlänge des Lichts sind, ist der Streumechanismus die wellenlängenabhängige Rayleigh-Streuung. Diese wird durch die von der Wellenlänge unabhängigen Mie-Streuung abgelöst, sobald die Partikel größer als die Wellenlänge sind. Durch mehr Rotanteile im gestreuten Licht wird es somit weißlicher. Insgesamt wird auch die Streuung schwächer. Damit macht sich die Farbigkeit immer weniger bemerkbar, und das Streulicht ist weiß.

Dieses Verhalten könnte auch von den HAP-Partikeln auf der Zahnoberfläche erwartet werden, wodurch die Lichtstreuung von der Größe und Anzahl der HAP-Partikel auf der Oberfläche beeinflusst wird.

Übertragen auf unsere Ergebnisse bedeutet das, dass sich der ausgeprägtere Whiteningeffekt von Budenheim im Vergleich zu Fluidinova auch mit der Partikelgröße begründen lässt. Die mittlere Partikelgröße von Budenheim beträgt laut Herstellerangaben $3\mu m$, während die von Fluidinova weniger als 50 nm beträgt. An den größeren Budenheim-Partikeln oder Clustern findet also vermehrt eine Mie-Streuung statt, welche ein weißes Streulicht hervorruft (Y. K. Lee et al. 2005; Young, 1982;).

5.5.4 Anwendungshäufigkeit

Bei den herkömmlichen Bleichverfahren wird eine häufigere Anwendung der Peroxide empfohlen, um bessere und stabilere Ergebnisse zu erzielen (Lee et al. 2005). Beispielsweise müssen die meisten Home-Bleaching-Methoden eine Woche lang einmal täglich angewendet werden. In diesem Zusammenhang bewerteten wir den Einfluss der Applikationsfrequenz auf den Whiteningeffekt der wässrigen HAP-Suspensionen in unseren Versuchsteilen. Dazu haben wir die Farbe der Proben nach jeder Applikation der Suspension gemessen und verglichen. Wir versuchten, die Anwendung der Spüllösung durch den Patienten während eines Tages und einer Woche zu simulieren. Die Proben wurden nach jedem Applikationszeitpunkt mit Wasser abgespült.

Es zeigte sich, dass vor allem die erste Anwendung der Suspension eine signifikante Gesamtfarbveränderung der Proben bewirkte, die mehrmalige Anwendung jedoch nur noch

geringere Veränderungen verursachte. Mit anderen Worten: Wir konnten in der vorliegenden in vitro Studie keinen statistisch signifikanten Unterschied zwischen den verschiedenen HAP-Anwendungen feststellen und gehen deshalb davon aus, dass die "Anwendungshäufigkeit" keinen entscheidenden Einfluss auf den Aufhellungseffekt hat.

Die physikalische Erklärung für unsere Ergebnisse ist die Sättigung der Oberfläche mit HAP-Partikeln. Daraus kann geschlossen werden, dass nach der ersten Anwendung die Oberfläche der Proben bereits fast vollständig mit den HAP-Partikeln bedeckt war. Häufigere Anwendungen zeigten daher nur geringe Veränderungen. Die zusätzlichen Anwendungen vor allem mit den Nano-Partikeln führten nur zu einer mehrschichtigen HAP-Ablagerung, welche keine statistisch signifikanten Auswirkungen auf die Zahnaufhellung ausübte (siehe Abbildung 30) . Da die Bedingungen in vivo jedoch andere sind als in unserer Studie, kann eine häufigere Applikation des vorgeschlagenen Mittels intraoral zu anderen Ergebnissen führen. Bei den ständigen De- und Remineralisationsprozessen der Mundhöhle könnte eine mehrmalige HAP-Anwendung einen positiven Effekt hervorrufen.

5.6 Versuch 2: geschliffene Oberfläche vs. natürliche Oberfläche

Unbehandelte, natürliche Zahnschmelzoberflächen sind leicht gekrümmt und hochglänzend. Aufgrund ihres Glanzes ist der Anteil der spiegelnden Reflexion des Lichtes hoch. Auf der anderen Seite macht die Krümmung die Richtung, in die das Licht reflektiert wird, unkalkulierbar. Diese Reflexionen können zu einer größeren Streuung der Daten bei Farbmessungen führen.

Spiegelnde Reflexionen können auf verschiedene Weise reduziert werden. Zum einen durch die Verwendung von Polarisationsfiltern, aber auch durch den Einsatz einer Integrations- oder Ulbrichtkugel. In unserer in vitro Studie haben wir in Versuchsteil 2 die Zahnproben zusätzlich beschliffen und dadurch eine ebene Messoberfläche erhalten. Durch die Entfernung der Oberflächenkrümmung entstand eine Oberflächenmorphologie, die standardisiert ist und die Proben vergleichbarer machte.

Obwohl die Zähne nach dem Beschleifen poliert wurden, kann sich die Oberfläche mikroskopisch verändert haben, sodass die HAP-Partikel auf geschliffenen Oberflächen anders haften können als auf nativen Zahnschmelzoberflächen. Eine rauere Oberfläche kann

die spiegelnde Reflexion zusätzlich leicht reduzieren. Ein positiver Nebeneffekt ist, dass durch den Schleifprozess exogene Verfärbungen vollständig entfernt wurden, welche für unsere Studie unbedeutend waren. Außerdem haben wir unbeabsichtigt mögliche Zustände in der Mundhöhle simuliert, bei denen der oberflächliche Schmelz fehlt. Dazu gehören zum Beispiel Erosion und Abrasion, die zu aprismatischen und prismatischen Schmelzverlusten führen (Mullan et al. 2017; Wu et al. 2017).

Wir haben unbehandelte und plan geschliffene Zahnoberflächen verglichen, um festzustellen, ob es notwendig ist, die Oberfläche der Zähne durch Planschleifen zu standardisieren. Wie wir feststellten, gibt es keine signifikanten Unterschiede im Aufhellungseffekt zwischen den beiden Oberflächen, weder im Hinblick auf den Mittelwert noch auf die Standardabweichung der Farbveränderung ΔE, sodass für zukünftige Experimente sowohl natürliche als auch plan geschliffene Oberflächen verwendet werden können, wenn ein Spektralphotometer mit einer Integrationskugel verwendet wird.

5.7 Versuch 3: Einfluss des menschlichen Speichels

Fast unmittelbar nach der Speichelexposition bildet sich eine erworbene Pellikel auf der Schmelzoberfläche (Hicks et al. 2004; Jacob M 2006).

Diese Pellikel ist eine nur 0,1 bis 1,0 Mikrometer dicke azelluläre Schicht, welche aus Proteinen und Peptiden des menschlichen Speichels besteht. Die erworbene Pellikel kann sowohl Bindungsstellen für HAP-Partikel auf der Schmelzoberfläche besetzen als auch neue Bindungsstellen für Proteine bereitstellen. Um den Einfluss des Speichels auf die Akkumulation von HAP an der Schmelzoberfläche zu verstehen, verwendeten wir in Versuchsteil 3 menschlichen Speichel vor und nach jeder HAP-Behandlung, um die orale Speichelumgebung der Mundhöhle zu simulieren. Die kurze Anwendungszeit von 5 Minuten wurde bewusst gewählt, um Nebeneffekte, wie das Kristallwachstum der HAP-Partikel durch Ionen aus dem Speichel, gering zu halten.

Bei den Ergebnissen mit Applikation von menschlichem Speichel zeigten die höheren Konzentrationen (10 Gew.-% und 15,5 Gew.-%) beider HAP-Materialien deutlichere Farbveränderungen als die niedrigeren Konzentrationen (1 Gew.-% und 1,55 Gew.-%), woraus geschlossen werden kann, dass der Aufhellungseffekt in Gegenwart von Speichel

konzentrationsabhängig ist. Dieses Ergebnis stimmt mit denen von Shannon et al. (1978) überein, die einen erhöhten Remineralisierungseffekt durch die Verwendung eines Speichelersatzes bei gleichzeitiger Zugabe von Calcium und Phosphat fanden. Eine ähnliche Dosisabhängigkeit wurde bei künstlichem Speichel, der Muzin enthält, beobachtet (Van der Reijden et al. 1997). Diese Ergebnisse führen uns zu der Hypothese, dass in Gegenwart von Speichel optisch aktivere HAP-Partikel an die Schmelzoberfläche gebunden werden können. Studien haben gezeigt, dass organische Speichelbestandteile wie Statherin und prolinreiche Glykoproteine eine starke Bindungskapazität an HAP-Partikel über elektrostatische, ionische und Van-der-Waals-Kräfte haben (Oppenheim et al. 2007). Darüber hinaus schützen diese HAP-affinen Proteine vor unerwünschter Biomineralisation auf der Zahnoberfläche (Valente et al. 2018). Bis heute gibt es nur wenige sichere Informationen über die Rolle des menschlichen Speichels bei der Aufhellung mit HAP. Unsere Ergebnisse zeigen jedoch überzeugend, dass Speichel zumindest keinen nachteiligen Einfluss auf den Aufhellungseffekt von HAP hat.

5.8 Visuelle Darstellung und morphologische Charakterisierung der HAP-Partikel im Rasterelektronenmikroskop

Durch unsere REM-Aufnahmen gewannen wir Informationen über morphologische und strukturelle Veränderungen, welche die Aufhellung der Zähne bewirken. Dies ermöglichte uns ein qualitatives Verständnis über den Prozess der Zahnaufhellung nach Behandlung mit einer HAP-Suspension.

Wir konnten in unseren Bildern eine klare, mehrschichtige HAP-Ablagerung erkennen. Der Aufhellungseffekt ist unserer Meinung nach darauf zurückzuführen, dass diese HAP-Partikelschicht eine diffuse Reflexion des Lichtes bewirkt. Außerdem liegen die HAP-Partikel nicht nur locker auf der Schmelzoberfläche auf, sondern sind durch kleine mineralische Brücken an der Grenzfläche zwischen den HAP-Clustern und der Schmelzoberfläche stabil miteinander und mit der Zahnoberfläche verbunden (Abbildung 29). Diese Erkenntnis könnte den Prozess der HAP-Adhärenz erklären. Es ist also möglich, dass die HAP-Partikel wie Kristallisationskeime wirken, welche bei Anwesenheit geeigneter Ionen wachsen. Bei Partikeln, die in engem Kontakt mit der Schmelzoberfläche stehen, kann

diese Mineralisierung zur Bildung von mechanisch stabileren Mineralbrücken führen, wie man in den REM-Aufnahmen sehen kann. Die HAP-Partikel an der Grenzfläche dienten also als Keimbildungszentren (Fabritius-Vilpoux et al. 2019).

Auch beweisen diese Bilder, dass die mehrschichtige HAP-Schicht der hydrodynamischen Scherbeanspruchung standhält und daher nicht leicht von der Oberfläche entfernt werden kann. Aus dieser Beobachtung lässt sich die Hypothese ableiten, dass HAP auch unter klinischen Bedingungen im Mund den mechanischen Kräften von Zunge und Wange standhalten sollte.

5.8.1 Interpretation der morphologischen Aspekte

Basierend auf Hypothesen von Roveri et al. (2009) können wir den Mechanismus der Zahnaufhellung durch eine Erhöhung der diffusen Lichtreflexion erklären. Durch die Ablagerung von HAP-Partikeln auf der Zahnoberfläche wird eine solche Reflexion vermehrt verursacht und führt optisch zu einer Steigerung von Weißheit und Helligkeit.

In unserer in vitro Studie beobachteten wir auf den REM-Bildern eine neu gebildete Schicht von HAP-Partikeln auf der Oberfläche. Ungeachtet der Tatsache, dass die Suspensionen keine reinigenden Eigenschaften besitzen, um extrinsische Zahnflecken zu entfernen oder zu verhindern, führt die Anwendung zu wahrnehmbar und messbar weißeren Zähnen. Dies wird durch die Ablagerung von HAP-Partikeln auf der Zahnoberfläche unmittelbar nach der Behandlung erreicht.

Die Suspensionen mit Budenheim-HAP schienen einen besseren Aufhellungseffekt zu erzielen als die Suspensionen auf Fluidinova-Basis, sowohl für die Gruppen mit als auch ohne zusätzliche Speichelapplikation. Dieses Ergebnis lässt sich durch die rauere Oberfläche der Budenheim-Ablagerungen erklären, wie in Abbildung 35 dargestellt.

Die Budenheim-Cluster liegen in der Größenordnung von Mikrometern, während die Fluidinova-Partikel in der Größenordnung von Nanometern liegen und eher zu einer homogeneren HAP-Schicht führen. Je ausgeprägter die Oberflächenunregelmäßigkeiten sind, desto stärker wird das Licht nach hinten gestreut und die daraus resultierende diffuse Reflexion lässt die Oberfläche heller erscheinen (Shang et al. 2020).

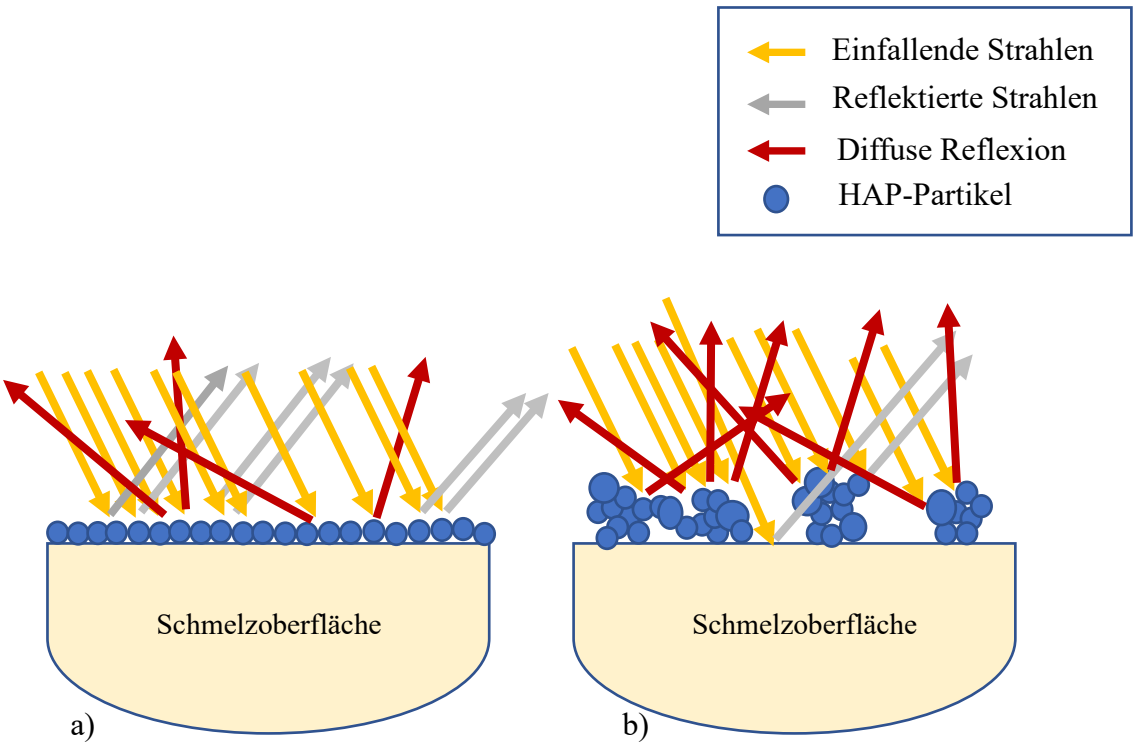

Abbildung 35 Schematische Zeichnung des Strahlengangs entlang der Oberfläche einer mit a) HAP-nano-Partikeln (Fluidinova) oder b) Mikrocluster-HAP (Budenheim) bedeckten Schmelzoberfläche. Die homogenere Ablagerung bei a) führt nur vereinzelt zu einer diffusen Reflexion, während die rauere Oberfläche bei b) vermehrt eine diffuse Reflexion verursacht und damit eine deutlichere Aufhellung bewirkt.

5.8.2 Problematik der Sputterbeschichtung bei höheren Vergrößerungen

Die Goldbeschichtung verhilft in der Regel zu einer besseren Auflösung und höheren Vergrößerung. Dies liefert normalerweise detailliertere Bilder. Wir betrachteten jedoch auch HAP-Partikel in Nanometergröße bei höheren Vergrößerungen. Obwohl die Sputter-beschichtung die Bildqualität verbessert und die Analyse der Probenstruktur und -zusammensetzung vereinfacht, war auf der sputterbeschichteten Schmelzoberfläche über 20.000-facher Vergrößerung die HAP-Schicht von der Schmelzoberfläche nicht mehr zu unterscheiden. Dies liegt daran, dass der Hauptbestandteil des Zahnschmelzes Ähnlichkeiten mit dem verwendeten HAP aufweist und die beobachteten Sputterpartikel und Hydroxylapatitpartikel beide im Nanometerbereich liegen.

Da es sich bei der REM-Untersuchung nur um eine qualitative Analyse handelt, können wir die Ausdehnung der gebildeten HAP-Schicht aufgrund der Einschränkungen der aktuellen Studie nicht quantifizieren. Weitere analytische und präzisere Methoden sollten in zukünftigen Studien verwendet werden.

5.9 HAP-Zahnpasta als Whiteningprodukt

In diesem Versuch konnten keine optimalen Ergebnisse erzielt werden. Mit den Parodontax-Mischungen wurden geringe, jedoch keine signifikanten Zahnaufhellungen festgestellt. Allerdings zeigten sich diese auch in der dritten Gruppe, der Kontrollgruppe, welche theoretisch keine Veränderung der Farbe aufzeigen sollte. Einzig Gruppe vier, also die 30 gew.-%ige Budenheimpaste führte zu einer signifikant messbaren Farbveränderung. Diese Paste ist aber von ihrer Konsistenz her nicht optimal, da sie zu dünnflüssig ist. In weiteren Versuchen sollte also auch der Aspekt der klinischen Praxis und Anwendung mit einbezogen werden.

Gründe für den ausbleibenden Erfolg des Experiments können zum einen in der Parododax-Zahnpaste als Grundpaste oder dem Putzvorgang an sich gefunden werden.

5.9.1 Auswahl der Basis-Paste

Zu Beginn stellte sich die Frage, welche Grundpaste sich für unsere Zahnpasta-Pulver-Mischung von Gruppe eins und zwei am besten eignet. Wir entschieden uns für die Parodontax-Classic-Zahnpasta, fluoridfrei (GlaxoSmithKline Consumer Healthcare GmbH &Co. KG, Deutschland). Diese ist weltweit verfügbar und durch die Fluoridfreiheit lässt sich ein Aufhellungseffekt nicht auf andere Remineralisierungsprozesse zurückführen. Gruppe drei sollte als Kontrollgruppe dienen und hätte theoretisch zu keinem Aufhellungseffekt führen sollen. Trotzdem zeigte aber auch diese Gruppe eine leichte messbare Aufhellung, welche unserer Meinung nach auf Abrasive oder UV-Modifikatoren zurückzuführen ist. Eigenartig war, dass die Zahnpasta-Pulver-Mischungen sowohl in der 1 gew.-%igen als auch in der 10 gew.-%igen Konzentration im Vergleich zu der reinen Zahnpasta in keiner Gruppe zu signifikant besseren Ergebnissen oder Unterschieden führte. Dies widerspricht der

Annahme aus den vorherigen Versuchsergebnissen, dass HAP als Inhaltsstoff zu einer Zahnaufhellung führt. Problematisch an der Parodontax-Zahnpasta war, dass sich diese nach dem Putzvorgang nur schwer von der Zahnoberfläche entfernen ließ. Man musste beim Reinigungsprozess gründlich vorgehen und die Proben lange Zeit unter fließendem Wasser abspülen. Unserer Meinung nach ist die Parodontax-Creme deshalb für Versuche im Bereich der Zahnaufhellung ungeeignet. Um vergleichbare und standardisierte Ergebnisse zu schaffen, wäre eine selbstgemischte Zahnpasta wie die Standard-Abrasivslurry-Lösung optimal. Deren Herstellung ist zwar kompliziert, und man müsste stets das exakte Mischungsverhältnis einhalten, ein bedeutender Vorteil wäre aber die genaue Kenntnis der Zusammensetzung und der Inhaltsstoffe, welche den Aufhellungseffekt besser deuten ließe.

5.9.2 Putzvorgang

Der Putzvorgang in diesem Versuchsteil wurde mit einer elektrischen Zahnbürste per Hand durchgeführt. Das bedeutet, dass keine standardisierten Bedingungen geschaffen waren. Eine automatisierte Bürstmaschiene würde jedes Mal denselben Putzvorgang simulieren, mit festgelegtem gleichmäßigem Druck, festgelegter Frequenz und Zeit, unabhängig von Einflüssen des Putzenden. Bei menschlichen Zähnen werden beim Zähneputzen hauptsächlich drei Flächen gebürstet: Die Vestibulär-, die Lingual/Palatinal- und die Okklusal-Fläche, wobei Letztere bei den Inzisiven vernachlässigt werden kann. Die vestibulären Oberflächen unserer Rinderzahnproben entsprechen in etwa der durchschnittlichen Gesamtputzfläche der humanen Zähne.

Wir entschieden uns für eine Putzzeit von 15 Sekunden für jede Zahnprobe. Diese Dauer errechneten wir wie folgt: Einige Quellen geben eine optimale Zahnputzzeit mit ca. 5 Minuten an, andere empfehlen 3 Minuten. Wir entschieden uns für den Mittelwert – 5 min + 3 min / 2 = 4,0 min, also eine Zahnputzzeit von etwa 4 Minuten für 32 Zähne. Wir wollten den Putzvorgang eines Tages simulieren, und da ein zweimaliges Putzen morgens und abends empfohlen ist, kamen wir auf eine Zeit von 4 min x 2 = 8 Minuten. Acht Minuten, also 480 Sekunden für 32 Zähne, ergeben eine Zeit von 15 Sekunden für jede Zahnprobe.

6 Zusammenfassung

Aufgrund der diskutierten Nachteile von Bleichmitteln auf Wasserstoffperoxidbasis sind diese keine sichere und geeignete Methode für die Langzeitanwendung. Der Zahnschmelz besteht aus Mineralien und wächst nicht nach. Daher ist es, abgesehen von den hohen Kosten und dem Zeitaufwand, nicht vorteilhaft, die üblichen oxidierenden Bleichmittel häufig zu verwenden, da sie durch übermäßigen Gebrauch unwiederbringliche Schäden an den Zähnen verursachen. Im Gegensatz dazu haben die in unserer Studie verwendeten HAP-Materialien keine nachteiligen Auswirkungen auf die Schmelzstruktur. Sie können bedenkenlos als tägliches Mundwasser verwendet werden, um hellere und robustere Zähne zu erhalten. Das Erreichen eines gut verträglichen, kostengünstigen und einfach anzuwendenden Behandlungsmittels ist nicht nur für Patienten, die hohen Wert auf Zahnästhetik legen, sondern auch für Zahnärzte von Vorteil.

Die beiden in der vorliegenden Studie getesteten HAP-Materialien haben den Effekt, die Zähne aufzuhellen. Dies liegt nicht nur an der Weißheit der HAP-Schicht selbst, sondern auch daran, dass die neu erzeugte HAP-Schicht zu einer diffusen Reflexion des Lichts führt (Jin et al. 2013). Der erste Teil unserer Studie verglich den Aufhellungseffekt höherer HAP-Konzentrationen mit dem der niedrigeren Konzentrationen bei HAP-Produkten mit unterschiedlicher Partikelgröße. Hier schien die niedrigere HAP-Konzentration mit einer größeren Partikelgröße (1 Gew.-% Budenheim) den besten Effekt auf die Zahnaufhellung zu erzielen. Dies lässt sich durch die leichtere Ablösung von Partikelagglomeraten von der Schmelzoberfläche erklären, welche bei höheren HAP-Konzentrationen häufiger beobachtet werden. Im Allgemeinen ist eine ausgeprägtere Farbveränderung bei HAP-Produkten mit größeren HAP-Partikeln (Budenheim) im Vergleich zu Produkten mit kleineren Partikeln (Fluidinova) zu erkennen. Dies ist wahrscheinlich auf die erhöhte Oberflächenrauigkeit bei ersterem Produkt zurückzuführen.

Teil zwei beschäftigte sich mit der Oberflächenkrümmung des Schmelzes und wie sich diese auf die Farbmessung auswirkte. Dazu wurde ein Teil der Proben plangeschliffen und den Proben mit natürlicher Oberfläche gegenübergestellt. Tendenziell konnten mit planen Oberflächen bessere Ergebnisse erzielt werden.

Unsere Forschung untersuchte aber nicht nur die Beziehung zwischen der HAP-Dosis und dem Aufhellungseffekt, sondern evaluierte auch die Rolle des menschlichen Speichels. In Teil drei untersuchten wir den Einfluss von menschlichem Speichel auf die gewonnenen

Versuchsergebnisse. Auf speichelbedeckten Oberflächen erzielten höhere HAP-Konzentrationen einen signifikant besseren Aufhellungseffekt. Unserer Meinung nach hat Speichel keine negativen Auswirkungen auf die Versuchsergebnisse.

Anhand der FE-SEM-Bilder im vierten Teil unserer Studie können wir zeigen, dass die HAP-Partikel nicht nur locker an der Zahnoberfläche haften, sondern durch kleine mineralische Brücken auch untereinander und an der Schmelzoberfläche gut haften und sogar einen mehrschichtigen Film bilden können, der hydrodynamischen Scherkräften gut widerstehen kann.

Insgesamt hat HAP einen vielversprechenden Aufhellungseffekt und eine gute Beständigkeit gegen mechanische Beanspruchung, wie in unserer Studie durch die hydrodynamischen Scherkräfte, getestet und kann daher als eine gute Alternative zu Bleichmaterialien auf Peroxidbasis angesehen werden.

Zusammenfassend zeigte diese Studie:

- Die Anwendung der HAP-Materialien als Mundwasser führt zu einem Aufhellungseffekt
- Das Ergebnis der Aufhellung hängt sowohl von der Partikelgröße als auch von der HAP-Dosis ab
- Ohne Speichel erzielt 1 Gew.-% HAP von Budenheim den besten Aufhellungseffekt
- Bei 10 Gew.-% Budenheim-HAP kommt es häufiger zu einer Bildung von Partikelagglomeraten, welche sich leichter von der Schmelzoberfläche ablösen lassen
- Mikrogroße HAP-Partikel (Budenheim) führen zu besseren Aufhellungsergebnissen als Nano-HAP-Partikel (Fluidinova), was auf eine erhöhte Oberflächenrauigkeit zurückzuführen ist
- Proben mit geschliffener Oberfläche erzielen tendenziell einen besseren Aufhellungseffekt, dieser war jedoch nicht signifikant
- Die Applikation von Speichel hat keinen bedeutenden oder negativen Einfluss auf die aufhellende Wirkung der Suspensionen
- Mit Speichelapplikation erzielt 10 Gew.-% HAP von Budenheim die besten Ergebnisse
- Die HAP-Partikel haften über mineralische Brücken an der Schmelzoberfläche

- Die neu gebildete HAP-Schicht ist mehrschichtig und relativ robust gegenüber hydrodynamischen Scherkräften
- Die HAP-Schicht führt auch durch eine diffuse Reflexion zur Aufhellung
- Je größer die Partikel, desto diffuser wird das Licht gestreut
- Eine HAP-Zahnpaste wäre für den alltäglichen Gebrauch sinnvoll, jedoch muss noch weiter an einer geeigneten Zusammensetzung gearbeitet werden

Alle Kapitel unserer Studie sind sorgfältig und streng anhand von in der Literatur aufgeführten Protokollen ausgearbeitet und durchgeführt worden. Allerdings zeigten sich auch hier, wie in allen in vitro Studien, einige Einschränkungen. Um unsere Hypothesen zu bestätigen, sind daher weitere Untersuchungen erforderlich.

Gerade an der konventionellen Form der Zahnaufhellung in Form einer Zahnpasta sollte weiter geforscht werden. Dies bereitet den Weg für zukünftige Arbeiten, um eine ideale Form der Zahnaufhellung von zu Hause aus zu erreichen. (Shang et al. 2020)

7 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1 Ätiologie von Zahnverfärbungen basierend auf Jacker-Guhr (2015) 3

Tabelle 2 HAP-Materialen im Überblick 26

Tabelle 3 Zusätzliche Materialien der Vorversuche 28

Tabelle 4 HAP-Suspensionen und die jeweilige Anzahl der Proben 29

Tabelle 5 Messzeitpunkte des Versuches 32

Tabelle 6 HAP-Suspensionen des ersten Versuchs und die zugehörige Anzahl der Proben 33

Tabelle 7 Anzahl der Gruppen und Proben für Versuchsteil 2 35

Tabelle 8 Gruppen des dritten Versuchs. Anwendung unterschiedlicher Konzentrationen auf unterschiedlichen Schmelzoberflächen N=natürlich, G=geschliffen und zusätzliche Speichelapplikation 37

Tabelle 9 Gruppen des HAP-Zahnpasta Versuchs mit jeweiliger HAP-Konzentration 41

Tabelle 10 Mittelwerte und Standardabweichungen der 6 Gruppen unseres Vorversuches. Dabei ist △E1 = T2 – T1, △E2 = T3 – T1, △E3 = T4 – T1, und △E4 = T5 – T1. Die Werte wurden also relativ zur Baseline/ Grundlinienfarbe bestimmt. 43

Tabelle 11 △E Mittelwerte und Standardabweichungen der verschiedenen HAP-Materialien auf der natürlichen Schmelzoberfläche. Der Index kennzeichnet den Einfluss des Faktors "Material" auf die Werte von △E, die als Mittelwert (SD) angegeben werden. B=Budenheim; F=Fluidinova; N=natürliche Schmelzoberfläche; G=geschliffene Schmelzoberfläche. Unterschiedliche Indexbuchstaben zeigen an, dass ein statistischer Unterschied gefunden wurde ($P<0.05$). Dieselben hochgestellten Buchstaben weisen auf Gruppen hin, die keinen signifikanten Unterschied zu anderen Gruppen zeigten ($P>0.05$) 46

Tabelle 12 △E Mittelwerte bei verschiedenen HAP-Materialien auf der geschliffenen Schmelzoberfläche. Der Index kennzeichnet den Einfluss des Faktors "Material" auf die Werte von △E, die als Mittelwert (SD) angegeben werden. B=Budenheim; F=Fluidinova; N=natürliche Schmelzoberfläche; G=geschliffene Schmelzoberfläche. Unterschiedliche Indexbuchstaben zeigen an, dass ein statistischer Unterschied gefunden wurde ($P<0.05$). Dieselben hochgestellten Buchstaben weisen auf Gruppen hin, die keinen signifikanten Unterschied zu anderen Gruppen zeigten ($P>0.05$). 48

Tabelle 13 Varianzkoeffizienten zur Beurteilung der Streuung. Zur Berechnung wurde die Formel: $VarK = StandardabweichungMittelwert$ verwendet. B=Budenheim; F=Fluidinova 49

Tabelle 14 2-faktorielle Varianzanalyse. Werte < 0,5 weisen signifikante Unterschiede auf. Es zeigen sich signifikante Unterschiede zwischen den Tagen und zwischen den Materialien/Konzentrationen. Die Oberfläche zeigt keine Signifikanz. 50

Tabelle 15 Die mittleren Farbveränderungen unter zusätzlicher Applikation von Speichel. Der Index kennzeichnet den Einfluss des Faktors "Material" auf die Werte von △E, die als Mittelwert (SD) angegeben werden. B=Budenheim; F=Fluidinova; N=natürliche Schmelzoberfläche; G=geschliffene Schmelzoberfläche. Unterschiedliche Indexbuchstaben zeigen an, dass ein statistischer Unterschied gefunden wurde (P＜0.05). Dieselben hochgestellten Buchstaben weisen auf Gruppen hin, die keinen signifikanten Unterschied zu anderen Gruppen zeigten (P＞0.05)..... 53

Tabelle 16 3-faktorielle Varianzanalyse. Werte < 0,5 weisen signifikante Unterschiede auf. Es zeigen sich signifikante Unterschiede zwischen den Tagen, beim Speichel und zwischen den Materialien/Konzentrationen. 55

Tabelle 17 Durchschnittliche Farbveränderungen ΔE aller Zahnpasta-Gruppen 62

8 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1 Zersetzung von Hydrogenperoxid in freie Radikale 6

Abbildung 2 Vergrößerung der Schmelzstruktur a) zeigt dicht gepackte Hydroxylapatit-Kristalle, die Stabstruktur bilden. b) zeigt gebleichten Schmelz mit erhöhter Porosität und Abstände zwischen den Kristallen, sogenannte Inserts (Elfallah et al. 2015). 11

Abbildung 3 Atomare Struktur des hexagonalen Hydroxylapatits, bestehend aus Kalzium-, Phosphat und Hydroxid-Ionen (Burki et al. 2013) 14

Abbildung 4 L*a*b*-Farbsystem in Anlehnung an Joiner (2004) 18

Abbildung 5 Das Zentrifugieren der Kaffeelösung führt zu einer Ablagerung der größeren Partikel. Diese würden unregelmäßige Verfärbungen hervorrufen. Die Färbung unserer Proben fand lediglich im Überstand der Lösung statt. 23

Abbildung 6 Vorgang des Einbettens. a) zeigt die primäre Fixierung vor dem Messfenster mit Mesomil 2; b) eingebettete Zähne mit Technovit 4004 c) Frontalansicht:fertig eingebettete Zähne 24

Abbildung 7 Die Materialien der Experimente; links: Fluidinova-NanoXIM-CarePaste Suspension, rechts: Budenheim-Pulver 25

Abbildung 8 Aufbau des Gretag-Macbeth Colour Eye 7000A Spektralphotometer a) Frontalansicht; b) Seitenansicht 27

Abbildung 9 links: "Biorepair-Zahn-Milch" ; rechts: "LISTERINE-ADVANCED-WHITE" 28

Abbildung 10 Becherglas mit fixierten Proben während der HAP-Anwendung auf einem Magnetrührer 30

Abbildung 11 Positionierung der Proben im Spektralphotometer. Links: markierter Bereich entspricht dem Messbereich des Spektralphotometers. Rechts: Positionslokalisierer eingespannt in das Spektralphotometer mit abgerundeter Kante oben links. 31

Abbildung 12 Versuchsaufbau bei der Anwendung hydrodynamischer Scherkräfte. Die Konstruktion sorgt für einen festen Abstand von 1 mm zur Zahnoberfläche 32

Abbildung 13 links: natürliche, unbearbeitete Oberfläche; rechts: geschliffene, plane Oberfläche 34

Abbildung 14 Schematische Darstellung des Workflows von Versuchsteil 2 35

Abbildung 15 Workflow von Versuchsteil 3 unter Verwendung von menschlichem Speichel 37

Abbildung 16 Applikation des Speichels auf die Zahnoberfläche mithilfe einer Pipette 38

Abbildung 17 Herstellung der Zahnstücke für die Untersuchung im REM 39

Abbildung 18 Die durchschnittliche Farbveränderung (△E) nach der Anwendung von Fluidinova (15,5 und 1,55 Gew.-%); Budenheim (10 und 1 Gew.-%), Biorepair-Zahn-Milch und LISTERINE- ADVANCED-WHITE. Tag 2: △E1 24 h nach der 1. HAP-Anwendung, Tag 3: △E2 24 h nach der 2. HAP-Anwendung, Tag 4: △E3 24 h nach der 3. HAP-Anwendung, Tag 5: △E4 24 h nach Anwendung hydrodynamischer Scherkräfte. Die Werte wurden relativ zur Grundlinienfarbe T1 bestimmt. 44

Abbildung 19 Graphische Darstellung der Farbveränderung (△E) nach der Anwendung von Fluidinova (15,5 und 1,55 Gew.-%) und Budenheim (10 und 1 Gew.-%) auf natürlicher (native) Schmelzoberfläche. Tag 2: △E1 24 h nach der 1. HAP-Anwendung, Tag 3: △E2 24 h nach der 2. HAP- Anwendung, Tag 4: △E3 24 h nach der 3. HAP- Anwendung, Tag 5: △E4 24 h nach Anwendung hydrodynamischer Scherkräfte 45

Abbildung 20 Farbveränderung (△E) nach Anwendung von Fluidinova (15,5 und 1,55 Gew.-%) und Budenheim (10 und 1 Gew.-%) auf geschliffener (ground) Oberfläche. Tag 2: △E1 24 h nach der 1. HAP-Anwendung, Tag 3: △E2 24 h nach der 2. HAP- Anwendung, Tag 4: △E3 24 h nach der 3. HAP- Anwendung, Tag 5: △E4 24 h nach Anwendung hydrodynamischer Scherkräfte 47

Abbildung 21 Grafische Zusammenfassung der Ergebnisse aus Versuch eins und Versuch zwei. Farbveränderung (△E) nach Anwendung von Fluidinova (15,5 und 1,55 Gew.-%) und Budenheim (10 und 1 Gew.-%) auf natürlicher (N) und geschliffener (G) Oberfläche. Tag 2: △E1 24 h nach der 1. HAP-Anwendung, Tag 3: △E2 24 h nach der 2. HAP-Anwendung, Tag 4: △E3 24 h nach der 3. HAP-Anwendung, Tag 5: △E4 24 h nach Anwendung hydrodynamischer Scherkräfte..... 49

Abbildung 22 Barplot der Gruppen mit geschliffener und natürlicher Oberfläche. Die unterschiedliche Oberfläche zeigt keine Signifikanz. 50

Abbildung 23 Graphische Darstellung der Farbveränderung ΔE auf mit Speichel behandelten Oberflächen. a) ΔE der Gruppen mit natürlicher Oberfläche; b) ΔE der Gruppen mit geschliffener Oberfläche 51

Abbildung 24 Graphische Darstellung der ΔE-Werte mit zusätzlicher Speichel Applikation. Fluidinova (15,5 und 1,55 Gew.-%) und Budenheim (10 und 1 Gew.-%) auf natürlicher (N) und geschliffener (G) Oberfläche. Tag 2: △E1 24 h nach der 1. HAP-Anwendung, Tag 3: △E2 24 h nach der 2. HAP- Anwendung, Tag 4: △E3 24 h nach der 3. HAP-Anwendung, Tag 5: △E4 24 h nach Anwendung hydrodynamischer Scherkräfte 52

Abbildung 25 Gegenüberstellung der ΔE-Werte einzelner Gruppen mit Speichelapplikation. a) Budenheim-HAP 1 Gew.-% auf natürlicher und geschliffener Oberfläche. b) Budenheim-HAP 10 Gew.-% auf natürlicher und geschliffener Oberfläche. c) Fluidinova-HAP in 1,55 Gew.-% und 15,5 Gew.-% auf natürlicher und geschliffener Oberfläche 54

Abbildung 26 Gruppen mit Speichel-Applikation im Vergleich zu den Gruppen ohne Speichel-Applikation. Der Barpot zeigt, dass die Gruppen ohne Speichel stets höhere Werte aufweisen. 55

Abbildung 27 Die Mikrostruktur der HAP-Ablagerung auf natürlichen Zahnschmelzoberflächen (REM-Ansicht bei 10.000facher Vergrößerung). HAP-Ablagerungen können auf mit Budenheim-HAP und Fluidinova-HAP behandelten Schmelzoberflächen beobachtet werden. A) 1 Gew.-% Budenheim: unregelmäßigere Ablagerung auf der Oberfläche mit HAP-Clustern in Mikrogröße B) 1,55 Gew.-% Fluidinova: homogenere und gleichmäßigere HAP-Ablagerung auf der Oberfläche. 56

Abbildung 28 Mikrogroße HAP-Cluster-Ablagerung nach der Anwendung von Budenheim 10 Gew.-%. A) 5000 fache Vergrößerung B) 10.000 fache Vergrößerung. Nanometergroße Partikel lagern sich zusammen und bilden mikrometergroße Cluster, welche zu einer größeren Streuung des Lichtes führen. Zu große Cluster lösen sich leichter von der Oberfläche und sind weniger widerstandsfähig gegenüber hydrodynamischen Scherkräften. 57

Abbildung 29 Haftmechanismus der HAP-Partikel an der Schmelzoberfläche. A) Die Mikrostruktur des HAP-Clusters bei 1 Gew.-% Budenheim (REM-Ansicht bei 12.850facher Vergrößerung), kleine mineralische Brücken sind an der Grenzfläche zwischen HAP und Zahnoberfläche zu sehen (weiße Pfeile). B) REM-Ansicht bei 20.000facher Vergrößerung: „Mineralische Brücken“ zwischen den HAP-Partikeln und Clustern sorgen für Stabilität. 58

Abbildung 30 Die Mikrostruktur der HAP-Membran ist mehrschichtig (REM-Ansicht bei einer Vergrößerung von x 1.000 bei A) bzw. x 4.300 bei B). Auch nach Anwendung der hydrodynamischen Scherbelastung ist sie noch fest mit der Oberfläche verbunden. Der HAP-Film ist also weit-gehend resistent gegenüber hydrodynamischen Scherkräften. 59

Abbildung 31 Die durchschnittliche Farbveränderung (ΔE) auf natürlichen Oberflächen nach Anwendung der HAP-Zahnpasten (10 Gew.-% und 1 Gew.-% Budenheim mit Parodontax, Parodontax pur und 30 Gew.-% Budenheimpasta) 61

Abbildung 32 Die durchschnittliche Farbveränderung (ΔE) auf geschliffenen Oberflächen nach Anwendung der HAP-Zahnpasten (10 Gew.-% und 1 Gew.-% Budenheim mit Parodontax, Parodontax pur und 30 Gew.-% Budenheimpaste 61

Abbildung 33 Farbveränderungen (ΔE) aller Zahnpasta-Gruppen auf natürlicher und geschliffener Oberfläche 63

Abbildung 34 Schematische Zeichnung von Gretag-Macbeth Spektralphotometer mit integrierter Ulbricht-Kugel 67

Abbildung 35 Schematische Zeichnung des Strahlengangs entlang der Oberfläche einer mit a) HAP-nano-Partikeln (Fluidinova) oder b) Mikrocluster-HAP (Budenheim) bedeckten Schmelzoberfläche. Die homogenere Ablagerung bei a) führt nur vereinzelt zu einer diffusen Reflexion, während die rauere Oberfläche bei b) vermehrt eine diffuse Reflexion verursacht und damit eine deutlichere Aufhellung bewirkt. 76

9 Literaturverzeichnis

Abbott P, Heah SY. 2009. Internal bleaching of teeth: An analysis of 255 teeth. Australian dental journal. 54(4):326-333.

Al-Nahedh HN, Awliya WY. 2013. The effectiveness of four methods for stain removal from direct resin-based composite restorative materials. Saudi Dent J. 25(2):61-67.

Alqahtani MQ. 2014. Tooth-bleaching procedures and their controversial effects: A literature review. The Saudi dental journal. 26(2):33-46.

American academy of cosmetic dentistry 2015. Cosmetic dentistry state of the industry. Survay. 2015.[accessed:13.11.2020]. http://aacd.com/proxy/files/Publications%20and%20Resources/AACD%20State%20of%20the%20Cosmetic%20Dentistry%20Industry%202015.pdf.

Auschill TM, Hellwig E, Schmidale S, Sculean A, Arweiler NB. 2005. Efficacy, side-effects and patients' acceptance of different bleaching techniques (otc, in-office, at-home). Operative dentistry. 30(2):156-163.

Bahannan SA. 2014. Shade matching quality among dental students using visual and instrumental methods. Journal of dentistry. 42(1):48-52.

Baldassarri M, Margolis H, Beniash E. 2008. Compositional determinants of mechanical properties of enamel. Journal of dental research. 87(7):645-649.

Ben-Amar A, Liberman R, Gorfil C, Bernstein Y. 1995. Effect of mouthguard bleaching on enamel surface. American journal of dentistry. 8(1):29-32.

Bergesch V, Baggio Aguiar FH, Turssi CP, Gomes Franca FM, Basting RT, Botelho Amaral FL. 2017. Shade changing effectiveness of plasdone and blue covarine-based whitening toothpaste on teeth stained with chlorhexidine and black tea. European journal of dentistry. 11(4):432-437.

Bitter NC. 1992. A scanning electron microscopy study of the effect of bleaching agents on enamel: A preliminary report. The Journal of prosthetic dentistry. 67(6):852-855.

Bommer C, Flessa HP, Xu X, Kunzelmann KH. 2018. Hydroxyapatite and self-assembling peptide matrix for non-oxidizing tooth whitening. The Journal of clinical dentistry. 29(2):57-63.

Burki Z, Watkins S, Wilson R, Fenlon M. 2013. A randomised controlled trial to investigate the effects of dehydration on tooth colour. Journal of dentistry. 41(3):250-257.

Bystrov V, Bystrova N, Dekhtyar Y, Karlov A, Katashev A, Meissner C, Paramonova E, Polyaka N, Sapronova A. 2009. Size depended electrical properties of hydroxyapatite nanoparticles. World Congress on Medical Physics and Biomedical Engineering, September 7-12, 2009, Munich, Germany.230-232.

Cao Y, Mei ML, Li Q-L, Lo ECM, Chu CH. 2014. Enamel prism-like tissue regeneration using enamel matrix derivative. Journal of dentistry. 42(12):1535-1542.

Carey CM. 2014. Tooth whitening: What we now know. The journal of evidence-based dental practice. 14 Suppl:70-76.

Chang J-Y, Chen W-C, Huang T-K, Wang J-C, Fu P-S, Chen J-H, Hung C-C. 2012. Evaluating the accuracy of tooth color measurement by combining the munsell color system and dental colorimeter. The Kaohsiung Journal of Medical Sciences. 28(9):490-494.

Cochrane S. 2014. The munsell color system: A scientific compromise from the world of art. Studies in history and philosophy of science. 47:26-41.

Dabanoglu A, Wood C, Garcia-Godoy F, Kunzelmann KH. 2009. Whitening effect and morphological evaluation of hydroxyapatite materials. American journal of dentistry. 22(1):23-29.

Dantas AA, Bortolatto JF, Roncolato A, Merchan H, Floros MC, Kuga MC, Oliveira Junior OB. 2015. Can a bleaching toothpaste containing blue covarine demonstrate the same bleaching as conventional techniques? An in vitro, randomized and blinded study. Journal of applied oral science : revista FOB. 23(6):609-613.

Davidson CL, Boom G, Arends J. 1973. Calcium distribution in human and bovine surface enamel. Caries research. 7(4):349-359.

De Baets E, Lambrechts H, Lemiere J, Diya L, Willems G. 2012. Impact of self-esteem on the relationship between orthodontic treatment need and oral health-related quality of life in 11- to 16-year-old children. European journal of orthodontics. 34(6):731-737.

Derdilopoulou F, Zantner C, Kielbassa A. 2005. Bleichverfahren im Überblick. Cosmetic Dentistry. 6:8-15.

DeSesso JM, Lavin AL, Hsia SM, Mavis RD. 2000. Assessment of the carcinogenicity associated with oral exposures to hydrogen peroxide. Food and chemical toxicology : an international journal published for the British Industrial Biological Research Association. 38(11):1021-1041.

Dynesen AW, Bardow A, Petersson B, Nielsen LR, Nauntofte B. 2008. Salivary changes and dental erosion in bulimia nervosa. Oral surgery, oral medicine, oral pathology, oral radiology, and endodontics. 106(5):696-707.

Elfallah HM, Bertassoni LE, Charadram N, Rathsam C, Swain MV. 2015. Effect of tooth bleaching agents on protein content and mechanical properties of dental enamel. Acta biomaterialia. 20:120-128.

Ellen RP, Lépine G, Nghiem PM. 1997. In vitro models that support adhesion specificity in biofilms of oral bacteria. Advances in dental research. 11(1):33-42.

Enax J, Fabritius H-O, Fabritius-Vilpoux K, Amaechi B, Meyer F. 2019. Modes of action and clinical efficacy of particulate hydroxyapatite in preventive oral health care − state of the art. The Open Dentistry Journal. 13:274-287.

Epple M, Meyer F, Enax J. 2019. A critical review of modern concepts for teeth whitening. Dent J (Basel). 7(3):79.

European parliament. Regulation (ec) no 1223/2009 of 30 november 2009 on cosmetic products. 2009. 1223/2009. Official Journal of the European Union; [accessed 18.12.2020]. https://ec.europa.eu/health/sites/health/files/endocrine_disruptors/docs/cosmetic_1223_2009_regulation_en.pdf.

Fabritius-Vilpoux K, Enax J, Herbig M, Raabe D, Fabritius H-O. 2019. Quantitative affinity parameters of synthetic hydroxyapatite and enamel surfaces in vitro. Bioinspired, Biomimetic and Nanobiomaterials. 8(2):141-153.

Firat E, Ercan E, Gurgan S, Yucel OO, Cakir FY, Berker E. 2011. The effect of bleaching systems on the gingiva and the levels of il-1β and il-10 in gingival crevicular fluid. Operative dentistry. 36(6):572-580.

Freccia WF, Peters DD, Lorton L, Bernier WE. 1982. An in vitro comparison of nonvital bleaching techniques in the discolored tooth. Journal of endodontics. 8(2):70-77.

García-Godoy F, Dodge WW, Donohue M, O'Quinn JA. 1993. Composite resin bond strength after enamel bleaching. Operative dentistry. 18(4):144-147.

García-Godoy F, Hicks MJ. 2008. Maintaining the integrity of the enamel surface: The role of dental biofilm, saliva and preventive agents in enamel demineralization and remineralization. Journal of the American Dental Association (1939). 139 Suppl:25s-34s.

Goldstein RE. 1993. Esthetic dentistry a health service? Journal of dental research. 72(3):641-642.

Greenwall-Cohen J, Francois P, Silikas N, Greenwall L, Le Goff S, Attal JP. 2019. The safety and efficacy of 'over the counter' bleaching products in the uk. British dental journal. 226(4):271-276.

Guler AU, Kurt S, Kulunk T. 2005. Effects of various finishing procedures on the staining of provisional restorative materials. The Journal of prosthetic dentistry. 93(5):453-458.

Gurgan S, Cakir FY, Yazici E. 2010. Different light-activated in-office bleaching systems: A clinical evaluation. Lasers in medical science. 25(6):817-822.

Hammad IA. 2003. Intrarater repeatability of shade selections with two shade guides. The Journal of prosthetic dentistry. 89(1):50-53.

Hanks CT, Fat JC, Wataha JC, Corcoran JF. 1993. Cytotoxicity and dentin permeability of carbamide peroxide and hydrogen peroxide vital bleaching materials, in vitro. Journal of dental research. 72(5):931-938.

Haywood VB. 2002. Greening of the tooth-amalgam interface during extended 10% carbamide peroxide bleaching of tetracycline-stained teeth: A case report. Journal of esthetic and restorative dentistry : official publication of the American Academy of Esthetic Dentistry [et al]. 14(1):12-17.

Hecht E. 2017. Optics. Pearson Higher Education.

Hicks J, Garcia-Godoy F, Flaitz C. 2004. Biological factors in dental caries: Role of remineralization and fluoride in the dynamic process of demineralization and remineralization (part 3). The Journal of clinical pediatric dentistry. 28(3):203-214.

Hilgenberg SP, Pinto SC, Farago PV, Santos FA, Wambier DS. 2011. Physical-chemical characteristics of whitening toothpaste and evaluation of its effects on enamel roughness. Braz Oral Res. 25(4):288-294.

Höfel L, Lange M, Jacobsen T. 2007. Beauty and the teeth: Perception of tooth color and its influence on the overall judgment of facial attractiveness. International Journal of Periodontics & Restorative Dentistry. 27(4).

Hope CK, Petrie A, Wilson M. 2003. In vitro assessment of the plaque-removing ability of hydrodynamic shear forces produced beyond the bristles by 2 electric toothbrushes. Journal of periodontology. 74(7):1017-1022.

Huang SB, Gao SS, Yu HY. 2009. Effect of nano-hydroxyapatite concentration on remineralization of initial enamel lesion in vitro. Biomedical materials (Bristol, England). 4(3):034104.

Hunterlab. The basics of color perception and measurement. [accessed 05.10.2020]. https://www.hunterlab.com/media/documents/basics-of-color-theory.pdf.

Jacker-Guhr S. 2015. Heller, schöner, weißer! der junge zahnarzt. 6(3):8-14.

Jacob M. 2006. Biofilms, a new approach to the microbiology of dental plaque. Odontology. 94(1):1-9.

Jacobs GH. 2014. The discovery of spectral opponency in visual systems and its impact on understanding the neurobiology of color vision. Journal of the history of the neurosciences. 23(3):287-314.

Jahangiri L, Reinhardt SB, Mehra RV, Matheson PB. 2002. Relationship between tooth shade value and skin color: An observational study. The Journal of prosthetic dentistry. 87(2):149-152.

Jenny J, Cons N, Kohout F, Jacobsen J. 1990. Relationship between dental aesthetics and attributions of self-confidence. Journal of dental research. 69:204-204.

Jin J, Xu X, Lai G, Kunzelmann KH. 2013. Efficacy of tooth whitening with different calcium phosphate-based formulations. European journal of oral sciences. 121(4):382-388.

Johnston WM. 2009. Color measurement in dentistry. Journal of dentistry. 37:e2-e6.

Johnston WM, Kao EC. 1989. Assessment of appearance match by visual observation and clinical colorimetry. Journal of dental research. 68(5):819-822.

Joiner A. 2004. Tooth colour: A review of the literature. Journal of dentistry. 32 Suppl 1:3-12.

Joiner A. 2010. Whitening toothpastes: A review of the literature. Journal of dentistry. 38 Suppl 2:e17-24.

Joiner A, Hopkinson I, Deng Y, Westland S. 2008a. A review of tooth colour and whiteness. Journal of dentistry. 36 Suppl 1:S2-7.

Joiner A, Luo W. 2017. Tooth colour and whiteness: A review. Journal of dentistry. 67s:S3-s10.

Joiner A, Philpotts CJ, Alonso C, Ashcroft AT, Sygrove NJ. 2008b. A novel optical approach to achieving tooth whitening. Journal of dentistry. 36 Suppl 1:S8-14.

Karadas M, Seven N. 2014. The effect of different drinks on tooth color after home bleaching. European journal of dentistry. 8(2):249-253.

Kihn PW. 2007. Vital tooth whitening. Dental clinics of North America. 51(2):319-331, viii.

Kim YS, Kwon HK, Kim BI. 2011. Effect of nano-carbonate apatite to prevent re-stain after dental bleaching in vitro. Journal of dentistry. 39(9):636-642.

Kuehni RG. 2002. The early development of the munsell system. Color Research & Application: Endorsed by Inter-Society Color Council, The Colour Group (Great Britain), Canadian Society for Color, Color Science Association of Japan, Dutch Society for the Study of Color, The Swedish Colour Centre Foundation, Colour Society of Australia, Centre Français de la Couleur. 27(1):20-27.

Kugel G, Ferreira S. 2005. The art and science of tooth whitening. Journal of the Massachusetts Dental Society. 53(4):34-37.

Kwon SR, Wertz PW. 2015. Review of the mechanism of tooth whitening. Journal of esthetic and restorative dentistry : official publication of the American Academy of Esthetic Dentistry [et al]. 27(5):240-257.

Lai SC, Tay FR, Cheung GS, Mak YF, Carvalho RM, Wei SH, Toledano M, Osorio R, Pashley DH. 2002. Reversal of compromised bonding in bleached enamel. Journal of dental research. 81(7):477-481.

Lee SS, Zhang W, Lee DH, Li Y. 2005. Tooth whitening in children and adolescents: A literature review. Pediatric dentistry. 27(5):362-368.

Lee, Y.K., Lu, H., Powers, J.M., 2005. Measurement of opalescence of resin composites. Dent. Mater. 21, 1068–1074. https://doi.org/10.1016/j.dental.2005.03.015

Lehmann K, Devigus A, Wentaschek S, Igiel C, Scheller H, Paravina R. 2017. Comparison of visual shade matching and electronic color measurement device. Int J Esthet Dent. 12(3).

Leith R, Moore A, O'Connell AC. 2009. An effective bleaching technique for non-vital, discoloured teeth in children and adolescents.

Li Y. 2017. Stain removal and whitening by baking soda dentifrice: A review of literature. Journal of the American Dental Association (1939). 148(11s):S20-s26.

Lima F, Rotta T, Penso S, Meireles S, Demarco F. 2012. In vitro evaluation of the whitening effect of mouth rinses containing hydrogen peroxide. Brazilian oral research. 26:269-274.

Lippert F. 2013. An introduction to toothpaste - its purpose, history and ingredients. Monographs in oral science. 23:1-14.

Moazzez R, Smith BG, Bartlett DW. 2000. Oral ph and drinking habit during ingestion of a carbonated drink in a group of adolescents with dental erosion. Journal of dentistry. 28(6):395-397.

Mousavi Sahar, Narimani Shima, Hekmatfar Somayeh, Jafari Karim. 2016. Colour stability of various types of acrylic teeth exposed to coffee, tea and cola. Journal of dental biomaterials. 3(4):335-340.

Mullan F, Austin RS, Parkinson CR, Hasan A, Bartlett DW. 2017. Measurement of surface roughness changes of unpolished and polished enamel following erosion. Plos one. 12(8):e0182406.

Najibfard K, Ramalingam K, Chedjieu I, Amaechi BT. 2011. Remineralization of early caries by a nano-hydroxyapatite dentifrice. The Journal of clinical dentistry. 22(5):139-143.

Niwa M, Sato T, Li W, Aoki H, Aoki H, Daisaku T. 2001. Polishing and whitening properties of toothpaste containing hydroxyapatite. Journal of Materials Science: Materials in Medicine. 12(3):277-281.

Oppenheim FG, Salih E, Siqueira WL, Zhang W, Helmerhorst EJ. 2007. Salivary proteome and its genetic polymorphisms. Annals of the New York Academy of Sciences. 1098:22-50.

Pan Q, Westland S. 2018. Tooth color and whitening - digital technologies. Journal of dentistry. 74 Suppl 1:S42-s46.

Paravina RD. 2009. Performance assessment of dental shade guides. Journal of dentistry. 37 Suppl 1:e15-20.

Paul S, Peter A, Pietrobon N, Hämmerle CH. 2002. Visual and spectrophotometric shade analysis of human teeth. Journal of dental research. 81(8):578-582.

Pedreira De Freitas AC, Botta SB, Teixeira Fde S, Salvadori MC, Garone-Netto N. 2011. Effects of fluoride or nanohydroxiapatite on roughness and gloss of bleached teeth. Microscopy research and technique. 74(12):1069-1075.

Philpotts CJ, Cariddi E, Spradbery PS, Joiner A. 2017. In vitro evaluation of a silica whitening toothpaste containing blue covarine on the colour of teeth containing anterior restoration materials. Journal of dentistry. 67:S29-S33.

Picos A, Badea ME, Dumitrascu DL. 2018. Dental erosion in gastro-esophageal reflux disease. A systematic review. Clujul medical (1957). 91(4):387-390.

Poyser NJ, Kelleher MG, Briggs PF. 2004. Managing discoloured non-vital teeth: The inside/outside bleaching technique. Dental update. 31(4):204-214.

Reis AF, Giannini M, Kavaguchi A, Soares CJ, Line SR. 2004. Comparison of microtensile bond strength to enamel and dentin of human, bovine, and porcine teeth. The journal of adhesive dentistry. 6(2):117-121.

Robertson AR. 1992. Color perception. Physics Today. 45(12):24-29.

Rosten A, Newton T. 2017. The impact of bulimia nervosa on oral health: A review of the literature. British dental journal. 223(7):533-539.

Rotstein I, Dankner E, Goldman A, Heling I, Stabholz A, Zalkind M. 1996. Histochemical analysis of dental hard tissues following bleaching. Journal of endodontics. 22(1):23-25.

Roveri N, Battistella E, Bianchi CL, Foltran I, Foresti E, Iafisco M, Lelli M, Naldoni A, Palazzo B, Rimondini L. 2009. Surface enamel remineralization: Biomimetic apatite nanocrystals and fluoride ions different effects. Journal of Nanomaterials. 2009:746383.

Russell MD, Gulfraz M, Moss BW. 2000. In vivo measurement of colour changes in natural teeth. J Oral Rehabil. 27(9):786-792.

Sanderson K. 2015. A comparative study of handheld reflectance spectrophotometers. Topics in Photographic Preservation. Sixteen:33-45.

Sarkar D, Haldar A. 2005. Physical and chemical methods in soil analysis. Daryaganj, INDIA: New Age International Ltd.

Schilke R, Lisson JA, Bauss O, Geurtsen W. 2000. Comparison of the number and diameter of dentinal tubules in human and bovine dentine by scanning electron microscopic investigation. Archives of oral biology. 45(5):355-361.

Secilmis A, Dilber E, Gokmen F, Ozturk N, Telatar T. 2011. Effects of storage solutions on mineral contents of dentin. Journal of Dental Sciences. 6(4):189-194.

Settembrini L, Gultz J, Kaim J, Scherer W. 1997. A technique for bleaching nonvital teeth: Inside/outside bleaching. Journal of the American Dental Association (1939). 128(9):1283-1284.

Shamel M, Al-Ankily MM, Bakr MM. 2019. Influence of different types of whitening tooth pastes on the tooth color, enamel surface roughness and enamel morphology of human teeth. F1000Research. 8:1764.

Shang R, Vorleitner L, Kunzelmann KH. 2020. Forthcoming. Effect of concentration and influence of saliva on the whitening effect of hydroxyapatite. submitted.

Shannon IL, Trodahl JN, Starcke EN. 1978. Remineralization of enamel by a saliva substitute designed for use by irradiated patients. Cancer. 41(5):1746-1750.

Stevenson B. 2009. The colour measurement of ceramic samples using a commercial colour measuring device and a laboratory spectrophotometer. The University of Edinburgh.

Sulieman M. 2004. An overview of bleaching techniques: I. History, chemistry, safety and legal aspects. Dent Update. 31(10):608-610, 612-604, 616.

Swift EJ, Jr., Heymann HO, Wilder AD, Jr., Barker ML, Gerlach RW. 2009. Effects of duration of whitening strip treatment on tooth color: A randomized, placebo-controlled clinical trial. Journal of dentistry. 37 Suppl 1:e51-56.

Tao D, Smith RN, Zhang Q, Sun JN, Philpotts CJ, Ricketts SR, Naeeni M, Joiner A. 2017. Tooth whitening evaluation of blue covarine containing toothpastes. Journal of dentistry. 67s:S20-s24.

Technavio, 2016. Teeth Whitening Market-Drivers and Forecasts by Technavio. [accessed 29.01.2021]. https://www.businesswire.com/news/home/20170421005701/en/Teeth-Whitening-Market---Drivers-and-Forecasts-by-Technavio

Thornton B, Ryckman RM. 1991. Relationship between physical attractiveness, physical effectiveness, and self-esteem: A cross-sectional analysis among adolescents. Journal of adolescence. 14(1):85-98.

Tiznado-Orozco GE, Garcia-Garcia R, Reyes-Gasga J. 2009. Structural and thermal behaviour of carious and sound powders of human tooth enamel and dentine. Journal of Physics D: Applied Physics. 42(23):235408.

Tredwin CJ, Naik S, Lewis NJ, Scully C. 2006. Hydrogen peroxide tooth-whitening (bleaching) products: Review of adverse effects and safety issues. British dental journal. 200(7):371-376.

Valente MT, Moffa EB, Crosara KTB, Xiao Y, de Oliveira TM, Machado M, Siqueira WL. 2018. Acquired enamel pellicle engineered peptides: Effects on hydroxyapatite crystal growth. Scientific reports. 8(1):3766.

Van der Burgt TP, Eronat C, Plasschaert AJ. 1986. Staining patterns in teeth discolored by endodontic sealers. Journal of endodontics. 12(5):187-191.

Van der Reijden WA, Buijs MJ, Damen JJ, Veerman EC, ten Cate JM, Nieuw Amerongen AV. 1997. Influence of polymers for use in saliva substitutes on de- and remineralization of enamel in vitro. Caries research. 31(3):216-223.

Wagner A. 1968. Optische Aufheller. Naturwissenschaften. 55(11):533-538.

Wang C, Li Y, Wang X, Zhang L, Tiantang, Fu B. 2012. The enamel microstructures of bovine mandibular incisors. Anatomical record (Hoboken, NJ : 2007). 295(10):1698-1706.

Watts A, Addy M. 2001. Tooth discolouration and staining: A review of the literature. British dental journal. 190(6):309-316.

Wetter NU, Barroso MC, Pelino JE. 2004. Dental bleaching efficacy with diode laser and led irradiation: An in vitro study. Lasers in surgery and medicine. 35(4):254-258.

Wiesel PE. 2000. Methods for whitening teeth. Google Patents.

Wray A, Welbury R. 2001. Uk national clinical guidelines in paediatric dentistry: Treatment of intrinsic discoloration in permanent anterior teeth in children and adolescents. International journal of paediatric dentistry. 11(4):309-315.

Wu Y-Q, Arsecularatne JA, Hoffman M. 2017. Attrition-corrosion of human dental enamel: A review. Biosurface and Biotribology. 3(4):196-210.

Yannikakis SA, Zissis AJ, Polyzois GL, Caroni C. 1998. Color stability of provisional resin restorative materials. The Journal of prosthetic dentistry. 80(5):533-539.

Yassen GH, Platt JA, Hara AT. 2011. Bovine teeth as substitute for human teeth in dental research: A review of literature. Journal of oral science. 53(3):273-282.

Yeh ST, Su Y, Lu YC, Lee SY. 2005. Surface changes and acid dissolution of enamel after carbamide peroxide bleach treatment. Operative dentistry. 30(4):507-515.

Yılmaz B, Irmak Ö, Yaman BC. 2019. Outcomes of visual tooth shade selection performed by operators with different experience. Journal of esthetic and restorative dentistry : official publication of the American Academy of Esthetic Dentistry [et al]. 31(5):500-507.

Yogha-Padhma A, Jayasenthil A, Pandeeswaran R. 2018. Tooth discoloration and internal bleaching after the use of ledermix paste with various bleaching agents - an in vitro study. Journal of clinical and experimental dentistry. 10(11):e1058-e1062.

Young, A.T., 1982. Rayleigh scattering: Questions of terminology are resolved during a historical excursion through the physics of light-scattering by gas molecules. Phys. Today.

Zeitz C. 2013. Zahnhartgewebe im Fokus: In vitro-Untersuchungen zur biokompatibilität von fluorierten und nicht-fluorierten Hydroxylapatit-Modelloberflächen.

Zimmerli B, Jeger F, Lussi A. 2010. Bleaching of nonvital teeth. A clinically relevant literature review. Schweizer Monatsschrift fur Zahnmedizin = Revue mensuelle suisse d'odonto-stomatologie = Rivista mensile svizzera di odontologia e stomatologia. 120(4):306-320.

10 Danksagung

Ohne die große Hilfe und Unterstützung vieler netter Menschen wäre es mir nicht möglich gewesen, diese Doktorarbeit abzuschließen.

Zuallererst möchte ich meinem Betreuer Prof. Dr. Karl-Heinz Kunzelmann meinen tiefsten Dank aussprechen. Er war stets hilfsbereit, eine große Unterstützung und bleibt mir ein Vorbild.

Ein ganz besonderer Dank geht an meine neu gewonnene Freundin und Versuchspartnerin Ren Shang, die mir stets kollegial zur Seite stand.

Vielen Dank auch an Frau Evi Köbele, Frau Gisela Dachs und Herrn Thomas Obermeier für ihre Unterstützung und Hilfe.

Auch Herrn Dr. Dr. Georg Hägler danke ich von Herzen. Er hat mich überzeugt, Zahnmedizin zu studieren und somit den Grundstein für meine berufliche Laufbahn gelegt.

Darüber hinaus möchte ich auch meiner Familie danken: Zuerst meinem Vater Helmut Vorleitner, der mich immer unterstützte. Durch seine Fähigkeiten, sein lebenslanges Schaffen und sein großes Herz war er mir immer ein Vorbild und hat mir ein Leben geboten, in dem ich meine Träume verwirklichen konnte. Außerdem möchte ich meiner Mutter Gabi Vorleitner danken. Sie war in jeder Lebenslage an meiner Seite, ist meine innere Stimme und meine Heimat. Zuletzt noch meinem Bruder Helmut Vorleitner, der mich immer angetrieben hat und dafür gesorgt hat, nicht immer den leichtesten Weg zu gehen.

LMU | LUDWIG-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT MÜNCHEN | Promotionsbüro Medizinische Fakultät | MMRS

Eidesstattliche Versicherung

Lisa Maria Vorleitner

Name, Vorname

Ich erkläre hiermit an Eides statt, dass ich die vorliegende Dissertation mit dem Titel:

Möglichkeiten der nicht-oxidativen Zahnaufhellung

……

selbstständig verfasst, mich außer der angegebenen keiner weiteren Hilfsmittel bedient und alle Erkenntnisse, die aus dem Schrifttum ganz oder annähernd übernommen sind, als solche kenntlich gemacht und nach ihrer Herkunft unter Bezeichnung der Fundstelle einzeln nachgewiesen habe.

Ich erkläre des Weiteren, dass die hier vorgelegte Dissertation nicht in gleicher oder in ähnlicher Form bei einer anderen Stelle zur Erlangung eines akademischen Grades eingereicht wurde.

Brunnthal 12.12.2021 — Lisa Vorleitner

Ort, Datum — Unterschrift Doktorandin