

VERSUCHE AUS DEM KÜCHENSCHRANK

Für ein strahlendes Lächeln

Anliegen der in loser Folge erscheinenden Versuche ist es, Impulse für chemische Versuche zu geben, die gefahrlos zu Hause mit haushaltsüblichen Gegenständen durchgeführt werden können. Sie können damit als Quelle für das gemeinsame Ausprobieren mit Kindern zuhause dienen, in Kindergärten oder an Schulen sowie zur Verwendung bei Tagen der offenen Tür. Ein Stückweit sind sie zu verstehen als Antwort auf den oft gehörten Satz: „Ach, Du bist Chemiker/in!? Dann mach doch mal eben ein Experiment.“



Abb. 1 Eier in Essigsäure ($w = 0,05$) unbehandelt (U) und exemplarisch behandelt mit Fluoridgelee (G), fluoridiertem Speisesalz (S) – oben: direkt nach Einbringen, unten: nach 5 min

Man nehme

Rohe Hühnereier

Fluoridhaltige Produkte

Mundspülung ($w(\text{F}^-) = 220$ ppm)

Speisesalz ($w(\text{F}^-) = 250$ ppm)

Zahnpasta ($w(\text{F}^-) = 1450$ ppm)

Fluoridierungsgelee ($w(\text{F}^-) =$

12.500 ppm)

Essiglösung ($w(\text{H}_3\text{CCOOH}) = 0,05$)

Es werden – bezogen auf die Fluoridkonzentration – etwa äquimolare Lösungen mit 50 mL Wasser hergestellt: 1 g Fluoridierungsgelee, 8,6 g Zahnpasta, 50 g Speisesalz. Gelee und Zahnpasta lösen sich quantitativ, Speisesalz führt zu einer deutlich übersättigten Lösung.

Hühnereier werden mit einer Bürste unter fließendem Wasser gereinigt und anschließend getrocknet. Jeweils ein Eierbecher wird mit den oben genannten Lösungen beziehungsweise der Mundspülung befüllt und ein Ei hineingestellt. Man lässt die Lösungen für ca. 1 h einwirken, holt die Eier heraus, lässt sie an der Luft trocknen und bedeckt sie schließlich mit 5%iger Essigsäurelösung.

Sodann vergleicht man die Vorgänge an der behandelten und unbehandelten Seite.

Man beobachtet

In allen Fällen setzt an den unbehandelten Seiten der Eierschalen beim Eintauchen des Eis in die Essigsäurelösung eine Gasentwicklung ein. In allen Fällen – außer bei dem mit Speisesalzlösung behandelten Ei – ist an der behandelten Seite zunächst keine oder eine deutlich geringere Gasentwicklung zu beobachten. In allen Fällen ist die Reaktion der Eierschale mit der Essigsäurelösung nach 5 Minuten auf der gesamten Oberfläche mit gleicher Intensität zu beobachten (Abbildung 1).

Erklärung

Der Versuch ist ein beliebter Modellversuch zur Wirkung von Fluoriden auf Calciummineralien der Zahnschmelzsubstanz, um für eine fluoridunterstützte Zahnpflege zu werben. Häufig wird dabei die Gelee- oder Pastenmasse nicht vom Fluorid getrennt, sodass auch nach mehreren Minuten noch kein Säureumsatz der Eierschale zu beobachten ist – schlicht, weil die Paste einen Schutzfilm bildet, unabhängig von ihrem Fluoridgehalt. Ein zulässiger Schluss aus solch einem Modell wäre, dass auch Plaque den Zahn vor Säureangriffen schützen müsste ...

Die kariostatische Wirkung von Fluoriden ist jedoch allgemein anerkannt und weitgehend unbestritten [1]. Zahnschmelz bildet die äußere Schicht der Zähne. Da einmal zerstör-

ter Zahnschmelz mehr oder minder als verloren gelten muss und das darunter liegende Dentin sehr empfindlich ist, richtet sich ein Hauptaugenmerk der Zahnmedizin auf die Erhaltung des Zahnschmelzes. Dieser besteht zu 97% aus dem Mineral Hydroxyapatit ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$), das zu den härtesten Substanzen im Körper gehört [5]. Es ist allerdings empfindlich gegenüber Säureangriffen, wie sie sich beispielsweise nach der Aufnahme von zuckerhaltigen Speisen aufgrund der Mundflora ergeben – das im Hydroxyapatit zentral eingebundene Hydroxidion bietet sich hier als Reaktionspartner förmlich an. So kommt es nach dem Essen immer zu einer partiellen Lösung des Zahnschmelzes (Demineralisation). Günstigerweise ist Speichel als mineralhaltige Lösung gegenüber dem Hydroxyapatit übersättigt und unterstützt die wenigstens teilweise Selbstreparatur des Zahnschmelzes (Remineralisation), indem im Speichel gelöste Calcium- und Phosphat-Ionen miteinander gefällt werden [5].

Diese Remineralisation kann nur lokal durch äußere Anwendung (topisch) mit Fluoriden unterstützt werden, da nach Abschluss der Zahnanlage Fluorid nicht mehr 'von innen' (systemisch) eingelagert werden kann [12]. Die Aufnahme von Fluorid durch Trinkwasser oder Speisesalz erhöht die Fluoridkonzentration im Speichel und dient so der topischen Anwendung [7, 12]. Fluoridierung von Trinkwasser – zum Beispiel seit den 1950er Jahren in der Schweiz [1] – hat einen nachweislich förderlichen Effekt auf die Zahngesundheit. Für Anwendungskontexte, in denen eine Trinkwasserfluoridierung politisch oder technisch nicht umsetzbar ist, wird bei vergleichbarem Erfolg die Verwendung von fluoridiertem Speisesalz empfohlen [1, 7].

Durch geeignete Zahnpflege kann dem Körper ebenfalls Fluorid zugeführt werden [12]. Umstritten ist dabei der konkrete Wirkmechanismus. Klassischerweise wird diskutiert, dass Fluorid einen Teil des Hydroxids im Apatitgitter ersetzt und sich so der

Die Versuche sind explizit nicht als Experimente im fachdidaktischen bzw. wissenschaftstheoretischen Sinn konzipiert, sondern sollen vor allem durch Erzeugung einfacher naturwissenschaftlicher Phänomene eine positive Haltung gegenüber der Chemie wecken. In sprachlich reduzierter Form haben sie Eingang gefunden im Projekt *Der Kleine Schlaufuchs an der Pädagogischen Hochschule Schwäbisch Gmünd* [3].

Fluorapatit bildet, der zwar nicht härter ist als der Hydroxyapatit [4, 13], aber ein wenig resistenter gegenüber Säureangriffen [8]. Dieser Mechanismus erfordert lange Kontaktzeiten zwischen Fluorid und Zahnschmelz und wird bei geringen Fluoridgehalten angenommen (0,01 ppm < $w(F^-)$ < 10 ppm) [10].

Alternativ wird die Fällung von CaF₂ bzw. CaF₂-ähnlichen (da phosphathaltigen) Verbindungen [2] diskutiert, die sich als Schutzschicht über den Zahn legen. Dieser Mechanismus soll bei gesteigerten Fluoridgehalten dominieren (100 ppm < $w(F^-)$ < 10.000 ppm) [10].

Schließlich gibt es Stimmen, die keinen dieser beiden Mechanismen für plausibel halten und annehmen, dass sich oberflächliche Fluorapatitkeime bilden, an denen Hydroxyapatit weiterkristallisiert [5].

Gegen die letzte Vermutung spricht, dass Analysen gut reproduzierbar zeigen, dass die Fluoridbehandlung von Hydroxyapatiten zu einem Schichtaufbau des Schmelzes führt, bei dem zuinnerst Fluorapatit vorliegt, gefolgt von Ca(OH)₂ und einer Deckschicht von Calciumfluorid [6, 8]. Die Stärke dieser Schichten dürfte individuell durch die Beschaffenheit der Zahnschmelz divergieren und hängt ab von den Versuchsbedingungen – es werden sowohl Mikrometerstarke Schutzschichten gefunden [6] als auch Nanometerdünne, die gerade einmal dem täglichen Abrieb entsprechen [8].

Im Modellversuch steht der Kalk der Eierschale für den Apatit des Zahnschmelzes (ebenso vereinfachend als CaCO₃ angenommen unter Vernachlässigung organischer Bindemittel wie Collagen). Die eingesetzte Essigsäure setzt dem Kalk mit einem rechnerischen pH-Wert von ca. 2,9 ziemlich zu – es kommt zur Bildung von Kohlenstoffdioxid. An den Fluoridbehandelten Stellen ist diese Reaktion für eine gewisse Zeit gehemmt (ca. 2 Minuten im Modell), weitgehend unabhängig von der Fluoridkonzentration. Die Reaktionen des Fluorids werden im Modell wahrscheinlich

durch die geringen Konzentrationen freier Calcium-Ionen an der Eioberfläche limitiert. Es resultieren nur sehr dünne CaF₂-Schichten, die zudem nicht die gesamte Oberfläche bedecken. Der fortdauernde Angriff durch Essigsäure kann in der Folge bis unter die Schichten fortschreiten, sodass schließlich auch Kalk umgesetzt wird.

Im Mundraum steuert der Speichel durch ein kontinuierliches Calcium-Ionen-Angebot die Stärke und Ausdehnung der Schutzschicht. Bei der Verwendung ‚saurer Fluoride‘ (Octaflur im Gelee zeigt einen pH = 4,2 [8]) beziehungsweise sauer gelöster Fluoride (Mundspülungen mit pH = 4–6 [9, 11]) wird zudem der Zahn während der Behandlung teilweise demineralisiert. Die derart mobilisierten Calcium-Ionen werden durch das lokale Fluorid-Überangebot gefällt; gegenüber neutralen Fluoridlösungen ergeben sich so gesteigerte Eindringtiefen [8].

Der ausbleibende Schutz mit Speisesalzlösung ist wohl auf ihre Sättigung zurückzuführen. Die beiden vorliegenden Natriumsalze zeigen deutlich unterschiedliche Löslichkeiten ($L_{NaCl} = 358$ g/L; $L_{NaF} = 42,2$ g/L) – NaF fällt bei einem Na⁺-Überangebot als schwerer lösliches Salz zuerst aus einer Lösung mit NaCl. Die eingesetzte Salzmasse übersteigt das theoretische Lösevermögen für NaCl um das fast dreifache. Es ist daher von keiner wirklichen Fluoridkonzentration an der Eioberfläche auszugehen. Ein analoger Versuch, in dem mittels Fluorretten (NaF) eine neutrale Lösung mit ca. 2500 ppm F⁻ hergestellt worden ist, zeigt wieder eine entsprechende Schutzwirkung.

Literatur

- [1] N. K. Balakrishnan, A. Krishnamurthy, V. S. Bawa und A. Bhat. Caries Prevention through Salt Fluoridation: An Overview, *International Journal of Oral Health and Medical Research* **2018**, *4*, 118–123.
- [2] J. Christoffersen, M. R. Christoffersen, W. Kibalczyk und W. G. Perdok. Kinetics of dissolution and growth of calcium fluoride and effects of phosphate, *Acta odontologica Scandinavica* **1988**, *46*, 325–336, <https://doi.org/10.3109/00016358809004784>
- [3] M. Emden und B. Risch. Entwickelnder Transfer fachdidaktischer Outreach-Projekte: Das Rad nicht neu erfinden, *Chemie in unserer Zeit* **2019**, *53*, 172–179.
- [4] J. Enax und M. Epple. Die Charakterisierung von Putzkörpern in Zahnpasten, *Deutsche Zahnärztliche Zeitschrift* **2018**, *73*, 100–108, <https://doi.org/10.3238/dzz.2018.5054>
- [5] M. Epple und J. Enax. Moderne Zahnpflege aus chemischer Sicht, *Chemie in unserer Zeit* **2018**, *52*, 218–228, <https://doi.org/10.1002/ciuz.201800796>
- [6] H. U. V. Gerth, T. Dammaschke, E. Schäfer und H. Züchner. A three layer structure model of fluoridated enamel containing CaF₂, Ca(OH)₂ and FAp, *Dental Materials* **2007**, *23*, 1521–1528, <https://doi.org/10.1016/j.dental.2006.12.007>
- [7] R. A. Jordan, A. Schulte, A. C. Bockelbrink, S. Puetz, E. Naumova, L. G. Wärn und S. Zimmer. Caries-Preventive Effect of Salt Fluoridation in Preschool Children in The Gambia: A Prospective, Controlled, Interventional Study, *Caries research* **2017**, *51*, 596–604, <https://doi.org/10.1159/000479892>
- [8] F. Müller, C. Zeitz, H. Mantz, K.-H. Ehses, F. Soldera, J. Schmauch, M. Hannig, S. Hüfner und K. Jacobs. Elemental depth profiling of fluoridated hydroxyapatite: Saving your dentition by the skin of your teeth?, *Langmuir* **2010**, *26*, 18750–18759, <https://doi.org/10.1021/la102325e>
- [9] I. A. Pretty, W. M. Edgar und S. M. Higham. The erosive potential of commercially available mouthrinses on enamel as measured by Quantitative Light-induced Fluorescence (QLF), *Journal of Dentistry* **2003**, *31*, 313–319, [https://doi.org/10.1016/S0300-5712\(03\)00067-8](https://doi.org/10.1016/S0300-5712(03)00067-8)
- [10] K. Rošin-Grget, K. Peroš, I. Sutej und K. Bašić. The cariostatic mechanisms of fluoride, *Acta medica academica* **2013**, *42*, 179–188, <https://doi.org/10.5644/ama2006-124.85>
- [11] L. Sadaghiani, M. A. Wilson und N. H. F. Wilson. Effect of selected mouthwashes on the surface roughness of resin modified glass-ionomer restorative materials, *Dental Materials* **2007**, *23*, 325–334, <https://doi.org/10.1016/j.dental.2006.01.024>
- [12] E. Wendler, *Zähne: Ein Wegweiser zur Mundgesundheit*, Springer, Berlin u. a., **1993**.
- [13] S. N. White, W. Luo, M. L. Paine, H. Fong, M. Sarikaya und M. L. Snead. Biological organization of hydroxyapatite crystallites into a fibrous continuum toughens and controls anisotropy in human enamel, *Journal of dental research* **2001**, *80*, 321–326, <https://doi.org/10.1177/0022034501080010501>

Markus Emden, Pitt Hild,
Livia Murer
Pädagogische Hochschulen
Zürich und Fribourg

DOI: 10.1002/ciuz.202100048