Właściwości alkalizujące wybranych krzemianowo-wapniowych uszczelniaaczy kanałowych. Badanie in vitro

Alkalizing properties of selected calcium-silicate root canal sealers. An in vitro study

Przemysław Reszka¹, Łukasz Kucharski², Adam Klimowicz², Mariusz Lipski³✉

¹ Prywatna Specjalistyczna Praktyka Stomatologiczna w Koszalinie, ul. Arki Bożka 32, 75-365 Koszalin
Private Specialized Dental Practice in Koszalin

² Pomorski Uniwersytet Medyczny w Szczecinie, Katedra i Zakład Chemii Kosmetycznej i Farmaceutycznej, al. Powstańców Wlkp. 72, 70-111 Szczecin
Pomeranian Medical University in Szczecin, Department of Cosmetic and Pharmaceutical Chemistry

³ Pomorski Uniwersytet Medyczny w Szczecinie, Katedra i Zakład Stomatologii Zachowawczej Przedklinicznej i Endodoncji Przedklinicznej, al. Powstańców Wlkp. 72, 70-111 Szczecin
Pomeranian Medical University in Szczecin, Department of Preclinical Conservative Dentistry and Preclinical Endodontics

✉ lipam@pum.edu.pl

ABSTRACT

Introduction: The aim of this in vitro study was to assess the pH values of selected calcium-silicate root canal sealers in comparison with AH Plus resin-based root canal sealer.

Materials and methods: Six root canal sealers were included in this study: BioRoot RCS (Septodont, France), GuttaFlow bioseal (Coltène/Whaledent, Switzerland), MTA Fillapex (Angelus, Brazil), Total Fill BC Sealer (FGK, Switzerland), Well-Root ST (Vericom, Korea) and AH Plus (Dentsply, DeTrey, Germany). Materials samples (n = 6) were placed in dishes and immersed in 10 mL of distilled water (pH = 6.8). After 1, 3, 24, 48, 72, 168, 336 and 504 hrs, water pH was determined with a pH meter

calibrated with a solution of known pH. Data were statistically analyzed using Student-t test ($p < 0.05$).

Results: There were differences in the water pH between the materials tested. The highest water pHs were exhibited by Total Fill BC Sealer, Well-Root ST and BioRoot RCS (pH ~12), followed by GuttaFlow bioseal (pH ~10.5) and MTA Fillapex (pH ~9). The lowest pH was shown by AH Plus (pH ~8).

Conclusions: All calcium-silicate root canal sealers studied are able to elevate the pH level, which could have biological and antimicrobial effects. The AH Plus root canal sealer has poor alkalizing properties.

Keywords: root canal filling material; silicates; epoxy resins; materials testing.

ABSTRAKT

Wstęp: Celem badania in vitro była ocena wartości pH wybranych krzemianowo-wapniowych uszczelniaaczy kanałowych w porównaniu z uszczelniaaczem na bazie żywicy AH Plus.

Materiały i metody: Ocenie poddano 6 uszczelniaaczy: BioRoot RCS (Septodont, Francja), GuttaFlow bioseal (Coltène/Whaledent, Szwajcaria), MTA Fillapex (Angelus, Brazylia), Total Fill BC Sealer (FGK, Szwajcaria), Well-Root ST (Vericom, Korea) oraz AH Plus (Dentsply, DeTrey, Niemcy). Materiały w celu uzyskania próbek (n = 6) umieszczono w naczynkach i zanurzono w 10 mL wody destylowanej (pH = 6,8). Po 1, 3, 24, 48, 72, 168, 336 i 504 godz. zmierzono pH wody za pomocą pH-metru kalibrowanego

z zastosowaniem roztworu o znanej wartości pH. Oceny statystycznej dokonano testem t-Studenta ($p < 0.05$).

Wyniki: Wykazano różnice w pH pomiędzy ocenianymi uszczelniaaczami. Najwyższe pH wykazano w przypadku Total Fill BC Sealer, Well-Root ST i BioRoot RCS (pH ~12), a następnie w przypadku GuttaFlow bioseal (pH ~10.5) i MTA Fillapex (pH ~9). Najniższą wartość stwierdzono w przypadku AH Plus (pH ~8).

Wniosek: Wszystkie oceniane krzemowo-wapniowe uszczelniaacze powodują wzrost pH do poziomu, który może mieć potencjalne działanie biologiczne i przeciwdrobnoustrojowe. Uszczelniaacz AH Plus ma słabe właściwości alkalizujące.

Słowa kluczowe: materiały do wypełniania kanałów korzeniowych; krzemiany; żywice epoksydowe; testowanie materiałów.

WSTĘP

Pomimo znacznego postępu w zakresie materiałoznawstwa stomatologicznego nadal do wypełniania kanałów powszechnie stosuje się gutaperkę [1, 2, 3]. Jest to uwarunkowane historycznie, jak również wynika z faktu, że dotychczas nie wyprodukowano materiału, który zapewniając względną szczelność i biogodność wypełnienia z tkankami przyzębia wierzchołkowego, byłby łatwy do wprowadzenia do światła kanału,

a w przypadku potrzeby powtórnego leczenia – również i do usunięcia [1, 2, 4, 5, 6]. Wprawdzie w pewnym momencie pojawił się na rynku syntetyczny materiał – resilon, jednak kilkuletnie obserwacje kliniczne wykazały, że ulega biodegradacji, a wyniki leczenia z jego zastosowaniem są zdecydowanie gorsze niż z użyciem gutaperki i konwencjonalnego uszczelniaacza [7].

Gutaperka stomatologiczna, niezależnie od tego, czy do kanału wprowadzana jest na zimno, czy też na ciepło, nie gwarantuje szczelnego wypełnienia jego światła, ponieważ

nie cechuje jej adhezja do ścian kanału [2, 3]. Stąd konieczne jest stosowanie dodatkowych materiałów, tzw. uszczelnaczy kanałowych, które mają za zadanie poprawić szczelność wypełnienia [1, 2, 3].

Obecnie lekarz dentysta ma do dyspozycji wiele uszczelnaczy. Najpopularniejsze to materiały na bazie żywic syntetycznych, choć pewnym zainteresowaniem cieszą się także cementy tlenkowo-cynkowo-eugenolowe, preparaty wodorotlenkowo-wapniowe czy też tzw. siloksany [8, 9, 10, 11, 12, 13]. Najnowszą grupą chemiczną materiałów do ostatecznego wypełniania kanałów są uszczelniacze zawierające w swoim składzie krzemiany wapnia. Zainteresowanie tymi materiałami należy tłumaczyć przede wszystkim biogodnością, która wynika z wydzielania jonów hydroksylowych i wapniowych [14, 15, 16, 17, 18, 19]. Jak wynika z wielu badań, obecność krzemianów wapnia w materiale zastosowanym do wypełnienia kanału stymuluje odkładanie tkanek twardych w okolicy otworu wierzchołkowego oraz zapewnia szybszy wzrost komórek i zwiększa ekspresję macierzystego genu w osteoblastach [20, 21, 22].

Celem badania była ocena właściwości alkalinizujących wybranych bioceramicznych uszczelnaczy kanałowych (BioRoot RCS, GuttaFlow bioseal, MTA Fillapex, Total Fill BC Sealer i Well-Root ST) w porównaniu z pastą AH Plus.

MATERIAŁY I METODY

Ocenie poddano następujące uszczelniacze kanałowe: BioRoot RCS (Septodont, Francja), GuttaFlow bioseal (Coltène/Whaledent, Szwajcaria), MTA Fillapex (Angelus, Brazylia), Total Fill BC Sealer (FKG, Szwajcaria), Well-Root ST (Vericom, Korea) oraz AH Plus (Dentsply, DeTrey, Niemcy). Ich skład chemiczny oraz postać i konfekcjonowanie podano w tabeli 1.

Materiały przygotowano zgodnie z zaleceniami producenta, a następnie wypełniono nimi pojemniczki ze sztucznego tworzywa o wysokości 5 mm i wewnętrznej średnicy

4 mm. Bezpośrednio po przygotowaniu próbek umieszczono je w probówkach wypełnionych 10 mL wody destylowanej o pH = 6,8 i szczelnie zamknięto. Próbkę przez cały okres badania przechowywano w cieplarni w temperaturze 37°C. Pomiaru pH roztworów dokonano po 1, 3, 24, 48, 72, 168, 336 i 504 godz. inkubacji. Bezpośrednio przed wykonaniem pomiaru wstrząsano próbką przez 5 s, używając w tym celu wstrząsarki Vortex VM-96A (700 rpm, ruch orbitalny o amplitudzie 4 mm) (Lab Companion, USA). Rejestracji dokonano z użyciem ELMETRON pH-meter CP-401 waterproof (Elmetron, Polska) kalibrowanym każdorazowo z zastosowaniem roztworu o znanej wartości pH. Z każdego ocenianego materiału przygotowano po 6 próbek. Ogółem dokonano 288 pomiarów. Badanie wykonano w Katedrze i Zakładzie Chemii Kosmetycznej i Farmaceutycznej Pomorskiego Uniwersytetu Medycznego w Szczecinie.

Uzyskane wyniki poddano ocenie statystycznej testem t-Studenta zmiennych zależnych. Za poziom istotności przyjęto $p < 0,05$.

WYNIKI

Uzyskane wyniki przedstawiono w tabeli 2 i na rycinie 1. Najlepsze właściwości alkalinizujące stwierdzono w przypadku uszczelnaczy: Total Fill BC Sealer, Well-Root ST i BioRoot RCS (analiza pH po 3 tyg. inkubacji). Oceniane uszczelniacze spowodowały wzrost pH roztworów, w których je umieszczono, z 6,8 do ok. 12.

Znacznie niższe wartości pH zarejestrowano w przypadku uszczelnaczy GuttaFlow bioseal (pH = 10,43) i MTA Fillapex (pH = 9,1) – analiza pH po 3 tyg. inkubacji. Natomiast najgorsze właściwości alkalinizujące miała pasta AH Plus. Po 3 tyg. roztwór, w którym zanurzono pastę, był tylko nieznacznie zasadowy (pH = 7,75). Analiza statystyczna wykazała istotne różnice zarówno pomiędzy wymienionymi uszczelnaczami, jak i pomiędzy nimi a każdym uszczelniaczem z grupy materiałów

TABELA 1. Skład i postać/konfekcjonowanie ocenianych uszczelnaczy

Nazwa (producent)	Postać/konfekcjonowanie	Skład chemiczny
BioRoot RCS (Septodont, Francja)	proszek i płyn/buteleczka szklana i ampułka z tworzywa sztucznego	proszek: trójkrzemian wapnia, dwutlenek cyrkonu, powidon, płyn: woda, chlorek wapnia, polikarboksylan
GuttaFlow bioseal (Coltène/Whaledent, Szwajcaria)	2 pasty w podwójnej strzykawce z samomieszącym aplikatorem	sproszkowana gutaperka, polydimetylosiloksan, platyna, dwutlenek cyrkonu, srebro, barwnik, bioaktywne szkło ceramiczne
MTA Fillapex (Angelus, Brazylia)	2 pasty w podwójnej strzykawce z samomieszącym aplikatorem	pasta A: żywica salicylanowa, tlenek bizmutu, krzemionka, pasta B: dwutlenek krzemu, dwutlenek tytanu, żywice, MTA
Total Fill BC Sealer (FKG, Szwajcaria)	1 pasta w strzykawce	tlenek cyrkonu, krzemiany wapnia, fosforan jednozasadowy wapnia, wodorotlenek wapnia, wypełniacz i substancje zagęszczające
Well-Root ST (Vericom, Korea)	1 pasta w strzykawce	tlenek cyrkonu, krzemiany wapnia, wypełniacz, substancje zagęszczające
AH Plus (Dentsply, DeTrey, Niemcy)	2 pasty w tubkach wymagające ręcznego zmieszania	pasta A: bisfenol-A żywica epoksydowa, bisfenol-F żywica epoksydowa, wolframian wapnia, tlenek cyrkonowy, tlenek krzemowy, tlenek żelazowy, pasta B: diamina dibenzylowa, amino adamantan, diamina tricykloheksanu, wolframian wapnia, tlenek cyrkonowy, tlenek krzemu, olej silikonowy

TABELA 2. Zmiany pH w czasie ocenianych uszczelniaczy (średnia $\pm$ odchylenie standardowe)

Uszczelniacz	Czas (h)							
	1	3	24	48	72	168	336	504
BioRoot RCS	10,57 $\pm$ 0,49 a	10,97 $\pm$ 0,61 a	11,09 $\pm$ 0,61 BD	11,44 $\pm$ 0,34 BD	11,64 $\pm$ 0,26 A	11,85 $\pm$ 0,2 B	12,05 $\pm$ 0,12	12,11 $\pm$ 0,13 A
GuttaFlow bioseal	8,92 $\pm$ 0,24 aBDF	8,94 $\pm$ 0,26 aD	9,41 $\pm$ 0,09 b	9,71 $\pm$ 0,26 bA	9,94 $\pm$ 0,16	10,24 $\pm$ 0,39 cd	10,4 $\pm$ 0,45 ce	10,43 $\pm$ 0,5 de
MTA Fillapex	8,63 $\pm$ 0,38 ABC	8,93 $\pm$ 0,39 aAB	9,26 $\pm$ 0,4 bcdefA	9,33 $\pm$ 0,49 bghijA	9,32 $\pm$ 0,46 cgkl	9,11 $\pm$ 0,37 abdhkmn	9,22 $\pm$ 0,42 eilmo	9,1 $\pm$ 0,51 fjno
Total Fill BC Sealer	9,25 $\pm$ 0,54 EF	9,89 $\pm$ 0,37 C	10,56 $\pm$ 0,17 CD	11,18 $\pm$ 0,08 aCD	11,32 $\pm$ 0,12 aB	11,57 $\pm$ 0,15 B	11,75 $\pm$ 0,16 A	11,85 $\pm$ 0,13 B
Well-Root ST	8,89 $\pm$ 0,18 ADE	10,19 $\pm$ 0,29 AC	10,69 $\pm$ 0,07 ABC	11,12 $\pm$ 0,1 BC	11,4 $\pm$ 0,13 AB	11,62 $\pm$ 0,2 AB	11,79 $\pm$ 0,25 A	11,94 $\pm$ 0,14 AB
AH Plus	8,45 $\pm$ 0,18 C	8,63 $\pm$ 0,24 BD	8,23 $\pm$ 0,29 a	8,19 $\pm$ 0,27 a	7,98 $\pm$ 0,28	7,8 $\pm$ 0,35 b	7,59 $\pm$ 0,26	7,75 $\pm$ 0,23 b

Obecność tych samych liter oznacza brak różnic istotnych statystycznie. Literami małymi oznaczono brak różnic pomiędzy okresami obserwacji w obrębie poszczególnych uszczelniaczy, a wielkimi pomiędzy ocenianymi uszczelniaczami.

RYCINA 1. Zmiany pH w czasie ocenianych uszczelniaczy

o znacznych właściwości alkalinizujących, tj. Total Fill BC Sealer, Well-Root ST i BioRoot RCS.

Oceniając pH roztworów w czasie, stwierdzono, że wzrost tej wartości przez cały okres obserwacji charakteryzował Total Fill BC Sealer, Well-Root ST, BioRoot RCS oraz GuttaFlow bioseal. Natomiast w przypadku MTA Fillapex wartość pH nie ulegała w okresie obserwacji istotnym zmianom (brak istotnych różnic pomiędzy pomiarami wykonanymi w różnym okresie), a w przypadku AH Plus w miarę upływu czasu wartość ta obniżała się (nieistotny statystycznie wzrost pH zarejestrowano jedynie pomiędzy pomiarami wykonanymi po 1 i 3 godz. inkubacji).

Gdy ocenie poddano pH roztworów po godzinie od zanurzenia badanych uszczelniaczy, największy wzrost tej wartości, istotnie różniący się od pozostałych materiałów, stwierdzono w przypadku uszczelniacza BioRoot RCS (10,57 w porównaniu z wartościami 8,45–9,25).

DYSKUSJA

Celem badania była ocena właściwości alkalinizujących uszczelniaczy zawierających w swoim składzie krzemiany wapnia

w porównaniu z powszechnie stosowaną i uznaną za „złoty standard” pastą AH Plus. Zgodnie z oczekiwaniami preparat AH Plus w nieznacznym stopniu zmieniał pH roztworu na zasadowe. Ponadto poza stosunkowo słabymi właściwościami alkalinizującymi uszczelniacza AH Plus wykazano, że względnie niskie początkowe pH dość szybko ulegało obniżeniu w miarę upływu czasu (pH roztworu po dobie inkubowania uległo obniżeniu w porównaniu z zarejestrowanym po 3 godz.), by po 3 tyg. osiągnąć wartość nieznacznie większą od obojętnej. Podobną tendencję spadkową zarejestrowali również inni autorzy [23, 24]. W cytowanych badaniach wartość pH zarejestrowana po dobie inkubowania pasty była niższa od zarejestrowanej po 3 godz. i ta tendencja spadkowa utrzymywała się przez cały okres badania, tj. przez 1–4 tyg.

Candeiro i wsp. [23] stwierdzili spadek pH z 7,81 (wartość zarejestrowana po 3 godz.) do 7,17 (wartość zarejestrowana po 4 tyg.), a Silva i wsp. [24] odpowiednio 7,08 (3 godz.) i 6,92 (7 dni). Natomiast Khalil i wsp. [25] porównali pH roztworów z próbkami pasty AH Plus po 1 i 28 dniach i stwierdzili wyższe wartości po inkubacji 4-tygodniowej (pH = 8,7) niż 24-godzinnej (pH = 8,1). Niestety, trudno się jednak odnieść do wyników tego ostatniego badania, gdyż autorzy nie podali dokładnej metodyki oceny pH.

Natomiast bardzo dobre właściwości alkalinizujące wykazywały uszczelniacze zawierające w swoim składzie krzemiany wapnia. Zdecydowanie lepiej środowisko wodne alkalinizowały preparaty w postaci 1 pasty – Total Fill BC i Well-Root ST oraz BioRoot RCS uzyskiwany w wyniku mieszania proszku z płynem (wartości pH wyniosły po 3 tyg. odpowiednio 11,85, 11,94 i 12,11) niż uszczelniacze GuttaFlow bioseal i MTA Fillapex – preparaty produkowane w postaci 2 past mieszanych w celu uzyskania materiału (pH roztworów z zanurzonymi w nich uszczelniaczami po 21 dniach wyniosły odpowiednio 10,43 i 9,1).

Dość dobre właściwości alkalinizujące uszczelniaczy krzemianowo-wapniowych w postaci gotowej pasty wykazali również inni autorzy [16, 23, 26]. Candeiro i wsp. [23] porównując

uszczelniając Endosequence BC (uszczelniając w postaci 1 pasty o składzie chemicznym identycznym z Total Fill BC) z pastą AH Plus, stwierdzili zdecydowanie wyższe pH roztworu, w którym inkubowali próbki uszczelnacza krzemianowo-wapniowego, niż pasty na bazie żywicy epoksydowej (pH roztworów po 10 dniach inkubacji wynosiło odpowiednio 11,16 i 7,17). Podobne wyniki uzyskały także zespoły badawcze kierowane przez Haapasalo [16, 26] – podane przez nich ocenie iRoot SP oraz Endodsequence BC zmieniały znacznie pH roztworów, w których je przechowywano (wartości pH 11–12). W tym miejscu należy zaznaczyć, że oceniane równolegle przez tych autorów uszczelniające wodorotlenkowo-wapniowe (Apexit i Sealpaex) posiadały słabsze właściwości alkalinizujące (pH roztworów, w których je zanurzono osiągnęło wartość co najwyżej 10,6), a cementy tlenkowo-cynkowo-eugenolowe (Tubli Seal, Pulp canal Sealer) i uszczelniające na bazie materiałów złożonych (Endo Rez, Epiphany) były ich pozbawione, powodując nawet zakwaszenie roztworów, w których je inkubowano (pH roztworów spadało poniżej 4).

W niniejszym badaniu najwyższe pH wśród ocenianych materiałów stwierdzono w przypadku BioRoot RCS (12,11 po 3 tyg.). Ponieważ uszczelniając ten dostępny jest od niedawna, jak dotąd jedynie Khalil i wsp. [25] ocenili jego właściwości alkalinizujące. Wartość pH roztworu, w którym go zanurzyli, ocenili po 1 dniu i po 28 dniach, rejestrując odpowiednio 12,1 i 12,7, co jest zgodne z wyniki uzyskanymi w badaniu własnym.

Od niedawna lekarze dentyści mają również do dyspozycji GuttaFlow bioseal (materiał różniący się od swego pierwszorzutu GuttaFlow dodatkiem krzemianów wapnia), którego właściwości alkalinizujące były przedmiotem 1 badania [27]. W cytowanym badaniu właściwości alkalinizujące tego uszczelnacza okazały się nieco gorsze w porównaniu z zarejestrowanymi w badaniu własnym (pH o wartości 8,87 po 4 tyg. inkubacji vs 10,4 po 21 dniach przechowywania w wodzie destylowanej).

Jednym z pierwszych uszczelnaczy zawierających w swoim składzie krzemiany wapnia, a właściwie sproszkowany aglomerat mineralnych trójtlenków (MTA), jest MTA Fillapex. Materiał ten jest również najlepiej zbadanym uszczelniającem bioceramicznym. Obserwacje własne wykazały zdecydowanie niższe właściwości alkalinizujące w porównaniu z pozostałymi uszczelniającami bioceramicznymi. Wartość pH roztworu, w którym zanurzono materiał, wahała się bowiem 8,63–9,33. Podobne wartości zarejestrowali Silva i wsp. [24] (7,76–9,68), Marciano i wsp. [28] (7,66–9,02) oraz Gandolfi i wsp. [27] (8,12–9,27), choć Zhou i wsp. [16] stwierdzili w przypadku tego uszczelnacza wartość pH nieznacznie przekraczającą 10,5. Wartość ta została osiągnięta po blisko tygodniu do zanurzenia próbek i utrzymywała się na niezmiennym poziomie przez co najmniej 3 tyg. Zhou i wsp. [16] zbadali także właściwości alkalinizujące preparatu Biosequence (uszczelniając identyczny z Total Fill BC Sealer), rejestrując wartość pH ~12 oraz Pulp Canal Sealer, Therma Seal, AH Plus i GuttaFlow, stwierdzając ich kwasowe pH. W tym miejscu należy zaznaczyć, że prezentowane wartości dotyczą pH roztworów, w których zanurzono materiały związane; pH uszczelnaczy w postaci niezwiązanej monitorowano wyłącznie w ciągu 1. doby.

Różnice we właściwościach alkalinizujących ocenianych uszczelnaczy zawierających krzemiany wapnia należy przede wszystkim tłumaczyć składem chemicznym preparatów (zawartością krzemianów) oraz właściwościami chemicznymi i fizycznymi tych materiałów (czasem wiązania, rozpuszczalnością w wodzie). Tym można również tłumaczyć dość wysokie pH zarejestrowane w przypadku uszczelnacza BioRoot RCS po 1 godz. od jego inkubacji. Badania Prüllage i wsp. [29] wykazały bowiem, że utrata wagowa tego materiału po 1 godz. od zanurzenia w wodzie destylowanej lub HBSS jest istotnie większa niż w przypadku uszczelnacza MTA Fillapex czy pasty AH Plus.

Porównanie wyników badań własnych z uzyskanymi przez innych autorów może być trudne ze względu na różnice w metodyce. Podobnie jak w badaniu własnym większość autorów używała do inkubacji wody destylowanej o pH nieco niższym od 7 (6,5–6,9) [23, 24, 27, 30], choć wielu autorów w ogóle nie podało wyjściowej wartości pH roztworów, w których zanurzono próbki [16, 25, 31, 32]. Różnice w metodyce dotyczą również przechowywania próbek, ich wielkości oraz postaci, w jakiej materiały umieszczano w roztworze (postać niezwiązana względnie związana). Podobnie jak w badaniu własnym próbki inkubowano w tym samym roztworze przez cały okres badania, nie wymieniając go na nowy po wykonaniu pomiaru [16, 32, 33], choć wielu autorów po rejestracji pH umieszczało próbki w świeżym roztworze o pH zbliżonym do obojętnego [23, 24, 27, 30], a inni w ogóle nie podali informacji na ten temat [25, 31].

W badaniu własnym materiały umieszczono w pojemniczkach z dnem ze sztucznego tworzywa o wysokości 5 mm i wewnętrznej średnicy 4 mm. Dzięki temu próbki były tej samej objętości oraz miały identyczną powierzchnię kontaktu z roztworem. Podobnie postępowali inni autorzy, umieszczając materiały w pojemniczkach (brak danych dotyczących wielkości) [31] lub w polietylenowych rurkach o długości 10 mm i średnicy wewnętrznej 1, względnie 1,5 mm [23, 24, 25, 30]. W cytowanych badaniach próbki umieszczano w wodzie, gdy uszczelniające były niezwiązane. Natomiast w niektórych badaniach dotyczących właściwości alkalinizujących uszczelnaczy kanałowych ocenie poddano związane materiały, wykonując z nich z użyciem matrycy próbki w formie krążków lub walców o różnej średnicy i wysokości (5 × 1 mm; 8 × 1,6 mm; 10 × 1 mm; 7,75 × 1,5 mm, 20 × 1,5 mm) [16, 25, 27, 32, 33].

W badaniu własnym próbki umieszczano natychmiast po przygotowaniu, gdy uszczelniające były jeszcze plastyczne. Nie badano właściwości alkalinizujących związanych materiałów, gdyż jedynie GuttaFlow bioseal, BioRoot RCS i pasta AH Plus ulegały związaniu w stosunkowo krótkim czasie. Natomiast Total Fill BC Sealer, Well-Root ST i MTA Fillapex w badaniu pilotażowym nie związały się całkowicie w ciągu doby, mimo iż umieszczono je w cieplarni (37°C i 95% wilgotności). Podobne obserwacje poczynili inni autorzy [28, 32], choć niektórym udało się wykonać krążki z uszczelnacza MTA Fillapex. To sugeruje, że możliwe jest związanie tego preparatu.

Interesujące badanie przeprowadzili Lee i wsp. [32], którzy badali właściwości alkalinizujące uszczelnaczy niezwiązanych i związanych. W przypadku uszczelnacza Endoseal MTA

(jedyne z 3 ocenianych uszczelnaczy zawierających krzemiany wapnia, który się związał) zarejestrowali po 12 godz. inkubowania wzrost pH roztworu do 10,58 (próbki związane) i 10,77 (próbki niezwiązane). Natomiast w przypadku pasty AH Plus wartości te wyniosły odpowiednio 5,87 i 8,91. W tym miejscu należy zaznaczyć, że autorzy w opisie metodyki nie podali wyjściowej wartości pH roztworów, choć na podstawie tabeli prezentującej uzyskane przez nich wyniki można przypuszczać, że było ono lekko kwasowe (wartości pH 5,76–5,85). Natomiast Faria-Junior i wsp. [34] ocenili właściwości alkalizujące uszczelnaczy po 2 i 5 dniach od ich przygotowania. Po 5, 10 i 15 godz. inkubacji stwierdzili w przypadku pasty AH Plus wzrost pH do 7,0; 6,8 oraz 6,84 (próbki umieszczone w roztworach po 2 dniach od przygotowania) i 7,0; 7,08 oraz 7,34 (próbki umieszczone w roztworach po 5 dniach od przygotowania). W przypadku uszczelnacza MTA Fillapex wartości te wyniosły odpowiednio 9,86, 9,98 i 10,06 oraz 9,97, 10,08 i 10,8. Wprawdzie autorzy nie poddają dyskusji uzyskanych wyników, jednak brak różnic w przypadku uszczelnacza MTA Fillapex sugeruje, iż materiał ten po 2 i 5 dniach miał taką samą postać – prawdopodobnie niezwiązaną. Lee i wsp. [32] wykazali, że uszczelnierz MTA Fillapex wiąże w ciągu ok. miesiąca od przygotowania.

W badaniu własnym, podobnie jak we wcześniejszych doświadczeniach, bezpośrednio przed pomiarem wstrząsano próbką w celu uzyskania równomiernego rozmieszczenia jonów hydroksylowych w roztworze. W odróżnieniu od innych badań [24, 32] nie wstrząsano ręcznie, lecz użyto wstrząsarki laboratoryjnej, by uzyskać lepszą powtarzalność procedury i tym samym uzyskać bardziej miarodajne wyniki.

Im lepsze właściwości alkalizujące materiału, tym większe jego właściwości przeciwbakteryjne oraz przeciwgrzybicze [35, 36, 37, 38]. W związku z tym należy przypuszczać, iż oceniane w badaniu uszczelniacze: BioRoot RCS, Total Fill BC Sealer, Well-Root ST oraz w mniejszym stopniu GuttaFlow bioseal oraz MTA Fillapex powinny wykazywać działanie przeciwdrobnoustrojowe. Potwierdzają to badania mikrobiologiczne i mikologiczne dotyczące zarówno materiałów zawierających krzemiany wapnia, jak i preparatów wodorotlenkowo-wapniowych, które podobnie do uszczelnaczy zawierających w swoim składzie krzemiany mają właściwości alkalizujące [37, 38, 39].

Jak wynika z wielu badań, obecność krzemianów wapnia w składzie materiałów zapewnia nie tylko ich przeciwbakteryjne i przeciwgrzybicze działanie, ale również decyduje o ich wysokim potencjale indukującym tworzenie tkanek zęba [40, 41]. Używając zatem tych uszczelnaczy do ostatecznego wypełnienia kanału, należałoby się spodziewać zamknięcia otworu wierzchołkowego, co jak dotąd obserwowano głównie w przypadku preparatów wodorotlenkowo-wapniowych [42]. Zhang i wsp. [43] stwierdzili korzystny wpływ uszczelnacza iRoot SP (materiał identyczny z Total Fill BC Sealer) na ekspresję genów odpowiedzialnych za mineralizację w odontoblastach, a Bryan i wsp. [44] wykazali, iż obecność w tkankach okołowierzchołkowych uszczelnacza z zawartością MTA nie wpływa negatywnie na regenerację kości.

Podsumowując uzyskane wyniki, należy stwierdzić, że:

1. Wszystkie uszczelniacze zawierające w swoim składzie krzemiany wapnia mają właściwości alkalizujące.
2. Istnieją różnice we właściwościach alkalizujących pomiędzy ocenianym i uszczelniaczami. Bardzo dobre właściwości alkalizujące mają uszczelniacze: BioRoot RCS, Total Fill BC Sealer oraz Well-Root ST (pH ~12). Słabsze właściwości alkalizujące mają GuttaFlow bioseal (pH > 10) oraz MTA Fillapex (pH ~9).
3. Pasty AH Plus tylko w nieznacznym stopniu zmienia środowisko na zasadowe (pH 7–8).
4. Uszczelniacze: BioRoot RCS, Total Fill BC Sealer, Well-Root ST oraz GuttaFlow bioseal powodują wzrost pH roztworu w czasie. W przypadku materiału MTA Fillapex pH roztworu nie zmienia się, a w przypadku pasty AH Plus ulega obniżeniu wraz z upływem czasu.
5. Uszczelnierz BioRoot RCS bardzo szybko powoduje dość znaczny wzrost pH roztworu, co może świadczyć o jego nadmiernej rozpuszczalności.

WNIOSKI

Wszystkie oceniane krzemianowo-wapniowe uszczelniacze powodują wzrost pH do poziomu, który może mieć potencjalne działanie biologiczne i przeciwdrobnoustrojowe. Uszczelnierz AH Plus posiada słabe właściwości alkalizujące.

PIŚMIENNICTWO

1. Ørstavik D. Materials used for root canal obturation: technical, biological and clinical testing. *Endod Topics* 2005;12(1):25-38. doi: 10.1111/j.1601-1546.2005.00197.x.
2. Lipski M. Gutaperka jako materiał do wypełniania kanałów korzeniowych. *Mag Stomatol* 2003;13(7-8):21-4.
3. Gatewood RS. Endodontic materials. *Dent Clin North Am* 2007;51(3):695-712. doi: 10.1016/j.cden.2007.04.005.
4. Olczak K, Pawlicka H. Historia i biologia gutaperki – przegląd piśmiennictwa. *Dent Med Probl* 2010;47(1):101-5.
5. Kasam S, Mariswamy AB. Efficacy of different methods for removing root canal filling material in retreatment – An in-vitro study. *J Clin Diagn Res* 2016;10(6):ZC06-10. doi: 10.7860/JCDR/2016/17395.7904.
6. Colaco AS, Pai VA. Comparative evaluation of the efficiency of manual and rotary gutta-percha removal techniques. *J Endod* 2015;41(11):1871-4. doi: 10.1016/j.joen.2015.07.012.
7. Barborka BJ, Woodmansey KF, Glickman GN, Schneiderman E, He J. Long-term clinical outcome of teeth obturated with resilon. *J Endod* 2017;43(4):556-60. doi: 10.1016/j.joen.2016.12.005.
8. Markowitz K, Moynihan M, Liu M, Kim S. Biologic properties of eugenol and zinc oxide-eugenol. A clinically oriented review. *Oral Surg Oral Med Oral Pathol* 1992;73(6):729-37.
9. Desai S, Chandler N. Calcium hydroxide-based root canal sealers: a review. *J Endod* 2009;35(4):475-80. doi: 10.1016/j.joen.2008.11.026.
10. Buck RA. Glass ionomer endodontic sealers – a literature review. *Gen Dent* 2002;50(4):365-8.
11. Kim YK, Grandini S, Ames JM, Gu LS, Kim SK, Pashley DH, et al. Critical review on methacrylate resin-based root canal sealers. *J Endod* 2017;36(3):383-99. doi: 10.1016/j.joen.2009.10.023.
12. Pawlicka H, Ebert J. Ocena szczelności wypełnień kanałowych za pomocą testu penetracji barwnika. *Czas Stom* 1997;52(2):71-4.
13. Pawlicka H. Wpływ różnych technik kondensacji bocznej na szczelność i homogenność materiałów wypełniających kanał. *Stomatol Współcz* 1995;2(5):406-9.

14. Loushine BA, Bryan TE, Looney SW, Gillen BM, Loushine RJ, Weller RN, et al. Setting properties and cytotoxicity evaluation of a premixed bioceramic root canal sealer. *J Endod* 2011;37(5):673-7. doi: 10.1016/j.joen.2011.01.003.
15. Zhang W, Li Z, Peng B. Ex vivo cytotoxicity of a new calcium silicate-based canal filling material. *Int Endod J* 2010;43(9):769-74. doi: 10.1111/j.1365-2591.2010.01733.x.
16. Zhou HM, Shen Y, Zheng W, Li L, Zheng YF, Haapasalo M. Physical properties of 5 root canal sealers. *J Endod* 2013;39(10):1281-86. doi: 10.1016/j.joen.2013.06.012.
17. Silva Almeida LH, Moraes RR, Morgental RD, Pappen FG. Are premixed calcium silicate-based endodontic sealers comparable to conventional materials? A systematic review of in vitro studies. *J Endod* 2017;43(4):527-35. doi: 10.1016/j.joen.2016.11.019.
18. Szczurko G, Pawińska M. Możliwości zastosowania aglomeratu trójtlenków mineralnych (MTA) do ostatecznego wypełnienia kanałów korzeniowych. *Mag Stomatol* 2013;23(7-8):103-6.
19. Al-Haddad A, Che Ab, Aziz ZA. Bioceramic-based root canal sealers: A review. *Int J Biomater* 2016;2016:9753210. doi: 10.1155/2016/9753210.
20. Tani-Ishii N, Hamada N, Watanabe K, Tujimoto Y, Teranaka T, Umemoto T. Expression of bone extracellular matrix proteins on osteoblast cells in the presence of mineral trioxide. *J Endod* 2007;33(7):836-9. doi: 10.1016/j.joen.2007.02.003.
21. Ozdemir HO, Özçelik B, Karabucak B, Cehreli ZC. Calcium ion diffusion from mineral trioxide aggregate through simulated root resorption defects. *Dent Traumatol* 2008;24(1):70-3. doi: 10.1111/j.1600-9657.2006.00512.x.
22. Gandolfi MG, Pagani S, Perut F, Ciapetti G, Baldini N, Mongiorgi R, et al. Innovative silicate-based cements for endodontics: a study of osteoblast-like cell response. *J Biomed Mater Res A* 2008;87(2):477-86. doi: 10.1002/jbm.a.31795.
23. Candeiro GT, Correia FC, Duarte MA, Ribeiro-Siqueira DC, Gavini G. Evaluation of radiopacity, pH, release of calcium ions, and flow of a bio-ceramic root canal sealer. *J Endod* 2012;38(6):842-5. doi: 10.1016/j.joen.2012.02.029.
24. Silva EJ, Rosa TP, Herrera DR, Jacinto RC, Gomes BP, Zaia AA. Evaluation of cytotoxicity and physicochemical properties of calcium silicate-based endodontic sealer MTA Fillapex. *J Endod* 2013;39(2):274-7. doi: 10.1016/j.joen.2012.06.030.
25. Khalil I, Naaman A, Camilleri J. Properties of tricalcium silicate sealers. *J Endod* 2016;42(10):1529-35. doi: 10.1016/j.joen.2016.06.002.
26. Zhang H, Shen Y, Ruse ND, Haapasalo M. Antibacterial activity of endodontic sealers by modified direct contact test against *Enterococcus faecalis*. *J Endod* 2009;35(7):1051-5. doi: 10.1016/j.joen.2009.04.022.
27. Gandolfi MG, Siboni F, Prati C. Properties of a novel polysiloxane-gutta-percha calcium silicate-bioglass-containing root canal sealer. *Dent Mater* 2016;32(5):113-26. doi: 10.1016/j.dental.2016.03.001.
28. Marciano MA, Duarte MA, Camilleri J. Calcium silicate-based sealers: Assessment of physicochemical properties, porosity and hydration. *Dent Mater* 2016;32(2):30-40. doi: 10.1016/j.dental.2015.11.008.
29. Prüllage RK, Urban K, Schäfer E, Dammaschke T. Material properties of a tricalcium silicate-containing, a mineral trioxide aggregate-containing, and an epoxy resin-based root canal sealer. *J Endod* 2016;42(12):1784-8. doi: 10.1016/j.joen.2016.09.018.
30. Massi S, Tanomaru-Filho M, Silva GF, Duarte MA, Grizzo LT, Buzalaf MA, et al. pH, calcium ion release, and setting time of an experimental mineral trioxide aggregate-based root canal sealer. *J Endod* 2011;37(6):844-6. doi: 10.1016/j.joen.2011.02.033.
31. Huang TH, Kao CT. pH measurement of root canal sealers. *J Endod* 1998;24(4):236-8. doi: 10.1016/S0099-2399(98)80103-9.
32. Lee JK, Kwak SW, Ha JH, Lee W, Kim HC. Physicochemical properties of epoxy resin-based and bioceramic-based root canal sealers. *Bioinorg Chem Appl* 2017. doi: 10.1155/2017/2582849.
33. Poggio C, Dagna A, Ceci M, Meravini MV, Colombo M, Pietroluca G. Solubility and pH of bioceramic root canal sealers: A comparative study. *J Clin Exp Dent* 2017;9(10):1189-94. doi: 10.4317/jced.54040.
34. Faria-Júnior NB, Tanomaru-Filho M, Berbert FL, Guerreiro-Tanomaru JM. Antibiofilm activity, pH and solubility of endodontic sealers. *Int Endod J* 2013;46(8):755-62. doi: 10.1111/iej.12055.
35. Morgental RD, Vier-Pelisser FV, Oliveira SD, Antunes FC, Cogo DM, Kopper PM. Antibacterial activity of two MTA-based root canal sealers. *Int Endod J* 2011;44(12):1128-33. doi: 10.1111/j.1365-2591.2011.01931.x.
36. Pawińska M, Szczurko G, Kierklo A, Sidun J. A laboratory study evaluating the pH of various modern root canal filling materials. *Adv Clin Exp Med* 2017;26(3):387-92. doi: 10.17219/acem/60440.
37. Pezelj-Ribarić S, Brekalo I, Abram M, Dorić M, Miletić I, Karlović Z. Influence of calcium hydroxide root-canal sealer on microbial growth in vitro. *Folia Microbiol (Praha)* 2002;47(4):458-60.
38. Mohammadi Z, Dummer PM. Properties and applications of calcium hydroxide in endodontics and dental traumatology. *Int Endod J* 2011;44(8):697-730. doi: 10.1111/j.1365-2591.2011.01886.x.
39. Bhavana V, Chaitanya KP, Gandhi P, Patil J, Dola B, Reddy RB. Evaluation of antibacterial and antifungal activity of new calcium-based cement (Biodentine) compared to MTA and glass ionomer cement. *J Conserv Dent* 2015;18(1):44-6. doi: 10.4103/0972-0707.148892.
40. Margunato S, Taşlı PN, Aydın S, Karapınar Kazandağ M, Şahin F. In vitro evaluation of ProRootMTA, Biodentine, and MM-MTA on human alveolar bone marrow stem cells in terms of biocompatibility and mineralization. *J Endod* 2015;41(10):1646-52. doi: 10.1016/j.joen.2015.05.012.
41. Li X, De Munck J, Van Landuyt K, Pedano M, Chen Z, Van Meerbeek B. How effectively do hydraulic calcium-silicate cements re-mineralize demineralized dentin. *Dent Mater* 2017;33(4):434-45. doi: 10.1016/j.dental.2017.01.015.
42. Bueno CR, Valentim D, Marques VA, Gomes-Filho JE, Cintra LT, Jacinto RC, et al. Biocompatibility and biomineralization assessment of bioceramic-, epoxy-, and calcium hydroxide-based sealers. *Braz Oral Res* 2016;14;30(1). doi: 10.1590/1807-3107BOR-2016.vol30.0081.
43. Zhang W, Li Z, Peng B. Effects of iRoot SP on mineralization-related genes expression in MG63 cells. *J Endod* 2010;36(12):1978-82. doi: 10.1016/j.joen.2010.08.038.
44. Bryan TE, Khechen K, Brackett MG, Messer RL, El-Awady A, Primus CM, et al. In vitro osteogenic potential of an experimental calcium silicate-based root canal sealer. *J Endod* 2010;36(7):1163-9. doi: 10.1016/j.joen.2010.03.034.