

Joachim Enax¹, Matthias Epple²

Die Charakterisierung von Putzkörpern in Zahnpasten

The characterization of abrasives in toothpastes



Dr. Joachim Enax

(Foto: Dr. Kurt Wolff GmbH & Co. KG)

Warum Sie diesen Beitrag lesen sollten? / Why should you read this article?

Die Plaqueentfernung einer Zahnpasta beruht auf der Verwendung von Putzkörpern. Im Folgenden werden unterschiedliche Putzkörper vorgestellt und aus materialwissenschaftlicher Sicht diskutiert.

The cleaning efficiency of toothpastes is based on the added abrasives. Different abrasives are presented and discussed from the viewpoint of materials science.

Zusammenfassung: Putzkörper sind essenziell für die Reinigungsleistung einer Zahnpasta und unterstützen damit die Mundgesundheit. Es gibt eine Vielzahl unterschiedlicher Putzkörper, die vor allem auf Silica und calciumhaltigen Verbindungen basieren. Insbesondere Silica-Putzkörper haben eine große Marktbedeutung, da die Abrasions- und Reinigungseigenschaften durch unterschiedliche Synthesebedingungen gezielt angepasst werden können. Außerdem sind sie innerhalb der Zahnpastenformulierung weitgehend inert, beispielsweise gegenüber Fluoriden. Die mechanische Charakterisierung von Putzkörpern (z.B. ihre Härte) ist aufgrund ihrer Größe (im μm -Bereich) und ihrer Form nur indirekt möglich. Hierzu gibt es unterschiedliche In-vitro-Methoden, wobei die RDA-Messung (*Radioactive Dentin Abrasion*) am Bekanntesten ist. Allerdings sind RDA-Messungen aufgrund ihrer Komplexität und der hohen Kosten keine Routineanalysen. Die Kombination des RDA-Werts mit weiteren Methoden wie *Radioactive Enamel Abrasion* (REA), *Pellicle Cleaning Ratio* (PCR), Profilometrie und Kupferabrasion verbessert die Aussagekraft. Grundsätzlich liefern alle diese Methoden Hinweise auf Abrasion und Reinigungsleistung von Putzkörpern in Zahnpasten. Aufgrund der Streuung der Ergebnisse sowie vielfältigen (individuell unterschiedlichen) Effekten wie der Art der Zahnbürste und des ausgeübten Drucks beim Zähneputzen lassen sich die im Labor gemessenen Ergebnisse nicht direkt auf die tägliche klinische Anwendung übertragen. Durch optimierte chemische Syntheseprozesse lässt sich aber insgesamt ein Trend zu effektiveren

Summary: Abrasives in toothpastes are essential for the cleaning power and support oral health. A number of different abrasives is used, usually based on silica and calcium-containing compounds. The market share of silica abrasives is particularly high because their abrasion and cleaning performance can be adjusted by different chemical syntheses. Furthermore, they are mostly inert with respect to the other components of a toothpaste, e.g. against added fluoride. The mechanical characterization (like the hardness) of abrasives is only indirectly possible because the particles have a size in the μm range with an irregular shape. Therefore, different in-vitro methods have been developed, with the RDA value (*Radioactive Dentin Abrasion*) probably the most well-known. However, such RDA measurements are by no means routine experiments due to their complexity and the associated high cost. The combination of the RDA value with other methods like *Radioactive Enamel Abrasion* (REA), *Pellicle Cleaning Ratio* (PCR), profilometry or copper abrasion enhances the reliability of the results. In general, these methods are able to estimate the abrasion and the cleaning power of abrasives in toothpastes. However, due to the inherent scatter of the results and various individual effects like the kind of toothbrush and the pressure applied during brushing, a direct conversion of these numbers into the daily clinical application is difficult. In general, there is a trend towards more efficient abrasives by optimized chemical syntheses (improved RDA/PCR-ratio).

¹ Dr. Kurt Wolff GmbH & Co. KG, Johanneswerkstr. 34–36, 33611 Bielefeld

² Anorganische Chemie und Center for Nanointegration Duisburg-Essen (CeNIDE), Universität Duisburg-Essen, Universitätsstr. 5-7, 45117 Essen

Peer-reviewed article: eingereicht: 27.07.2017, revidierte Fassung akzeptiert: 12.09.2017

DOI.org/10.3238/dzz.2018.5054

Putzkörpern feststellen (verbessertes RDA/PCR-Verhältnis). (Dtsch Zahnärztl Z 2018; 73: 100–108)

Keywords: abrasive; silica; calcium carbonate; Radioactive Dentin Abrasion; Radioactive Enamel Abrasion; Pellicle Cleaning Ratio; Cleaning Efficiency Index; profilometry

Schlüsselwörter: Putzkörper; Silica; Calciumcarbonat; Radioactive Dentin Abrasion; Radioactive Enamel Abrasion; Pellicle Cleaning Ratio; Cleaning Efficiency Index; Profilometrie

1. Putzkörper in der Zahnpflege

1.1 Allgemeine Einführung

Moderne Zahnpasten enthalten eine Vielzahl unterschiedlicher Inhaltsstoffe [18, 33]. Hierzu zählen Wirkstoffe zur Karies- und Parodontitisprophylaxe sowie Tenside und Aromastoffe. Besonders wichtig in Bezug auf die Entfernung von Biofilmen (Plaque) und Verfärbungen an der Zahnoberfläche sind Putzkörper. Ziel ist die möglichst vollständige abrasive Entfernung der Beläge und Verfärbungen, ohne die Zahnhartsubstanz dabei zu schädigen [39].

Bereits vor Christi Geburt verwendeten Menschen unterschiedliche Hilfsmittel, um ihre Zähne zu reinigen. Hierzu gehörten verbrannte Eierschalen, Asche von Ochsenhufen sowie zerkleinerte Austernschalen und Knochen [2]. Diese noch sehr rudimentären Ansätze bildeten die Grundlage für die weitere Putzkörperentwicklung. Heutzutage bietet die moderne Zahnprophylaxe vielfältige synthetische Putzkörper, die für individuelle Bedürfnisse optimiert wurden.

Zur Entfernung der Biofilme sollte ein Putzmittel weicher als der Zahn sein, da der Biofilm eher weich ist. Zur Entfernung von extrinsischen Belägen muss die Pellikel mit entfernt werden. Hier muss das Putzmittel härter sein (z.B. in Whitening-Zahnpasten). Problematisch ist, dass die Härte von Zahnschmelz lokal variiert und auch individuell verschieden ist.

Grundsätzlich sind Putzkörper im Sinne der Werkstoffwissenschaften Abrasivstoffe, wie sie in der Technik auch zum Schleifen und Polieren verwendet werden. Dort werden normalerweise sehr harte Abrasivmittel verwendet, z.B. Diamant (C), Korund (Al₂O₃) und Borcarbid (B₄C). Das Abrasivmittel muss dabei härter als die zu polierende Unterlage sein [10, 38]

Für die Spezifizierung der Härte gibt es in der Materialwissenschaft verschiedene Messmethoden (z.B. Vickers, Rockwell, Brinell, Knoop), die häufig auf der Indentation durch ein sehr hartes Material wie z.B. Diamant beruhen [38]. Weiterhin wird zwischen Mikro- und Nanohärte unterschieden [38]. Eine bekannte Härteskala wurde von Friedrich Mohs im Jahr 1812 aufgestellt (Tab. 1). Diese beruht darauf, dass harte Minerale weniger harte Minerale ritzen können [38].

Aufgrund von Größe und Form der Putzkörper kann die Härte allerdings nicht durch die oben genannten klassischen werkstoffwissenschaftlichen Me-

thoden (z.B. Vickers-Härte) bestimmt werden. Deshalb sollen die besonderen Charakterisierungsmethoden von Putzkörpern im Folgenden vorgestellt und diskutiert werden.

1.2 Überblick über unterschiedliche Putzkörper

Weltweit werden unterschiedliche Putzkörper verwendet, wobei der Schwerpunkt auf Silica und calciumhaltigen Verbindungen liegt (Tab. 2) [33].

In der Zahnpasten-Formulierung dürfen die Putzkörper nicht mit anderen Bestandteilen reagieren, beispielsweise Fluoridionen (z.B. aus Natriumfluorid

Mohs-Härte	Mineral	Chemische Formel	Vickers-Härte
1	Talk	Mg ₃ (OH) ₂ [Si ₂ O ₅] ₂	2,4
2	Gips	CaSO ₄ · 2 H ₂ O	36
3	Kalkspat (vergleichbar mit Silica, Dentin, Kupfer, Polymethylmethacrylat)	CaCO ₃	109
4	Flussspat	CaF ₂	189
5	Apatit (vergleichbar mit Zahnschmelz)	Ca ₅ (PO ₄) ₃ (OH, F, Cl)	536
6	Kalifeldspat	K[AlSi ₃ O ₈]	795
7	Quarz	SiO ₂	1120
8	Topas	Al ₂ F ₂ [SiO ₄]	1427
9	Korund	Al ₂ O ₃	2060
10	Diamant	C	10060

Tabelle 1 Härte nach Friedrich Mohs (1773–1839) und die zugehörigen Vickers-Härtewerte. Harte Minerale ritzen weichere Minerale; je höher die Mohs-Härte, desto härter das Mineral [38]. Ergänzt wurden Substanzen, die für Putzkörper und deren Charakterisierung relevant sind.

Table 1 Hardness according to Friedrich Mohs (1773–1839) and the corresponding Vickers hardness values. Hard minerals scratch softer minerals; the higher the Mohs hardness, the harder the mineral [38]. Substances which are relevant for abrasives and their characterization have been supplemented.

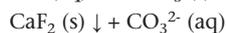
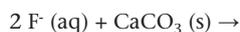
Name	Chemische Formel	Relative Härte nach Einschätzung der Autoren
Natriumhydrogencarbonat (INCI: Sodium bicarbonate)	NaHCO ₃	Weich
Dicalciumphosphat-Dihydrat (Brushit) (INCI: Dicalcium phosphate dihydrate)	CaHPO ₄ · 2 H ₂ O	Weich
Calciumcarbonat (INCI: Calcium carbonate)	CaCO ₃	Weich
Calciumpyrophosphat (INCI: Calcium pyrophosphate)	Ca ₂ P ₂ O ₇	Mittelhart
Hydroxylapatit (INCI: Hydroxyapatite)	Ca ₅ (PO ₄) ₃ OH	Mittelhart
Silica (Polykieselsäure) (INCI: Hydrated silica)	SiO ₂ · n H ₂ O	Mittelhart
Perlit (INCI: Perlite)	Ein mineralisches Silikat	Hart
Aluminiumoxid (INCI: Alumina)	Al ₂ O ₃	Hart

Tabelle 2 Überblick über Putzkörper, die in Zahnpasten verwendet werden [29, 33, 39, 45]. Neben dem chemischen Namen sind auch die Bezeichnungen gemäß INCI (*International Nomenclature of Cosmetic Ingredients*) angegeben, wie sie auf Verpackungen von kosmetischen Zahnpflegepräparaten abgedruckt werden [4]. Über die Art des Putzkörpers lässt sich die Abrasivität von Zahnpasten gezielt einstellen.

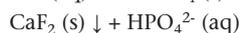
Table 2 Overview of abrasives used in toothpastes [29, 33, 39, 45]. In addition to the chemical name, the names according to INCI (*International Nomenclature of Cosmetic Ingredients*), as printed on packaging of cosmetic oral care products [4]. The abrasiveness of toothpastes can be specifically adjusted via the type of the abrasive.

und Aminfluorid) mit calciumhaltigen Putzkörpern. Exemplarisch wird im Folgenden die Reaktion von Fluoridionen mit Calciumcarbonat und Calciumhydrogenphosphat angegeben [16, 18]:

Calciumcarbonat:



Calciumhydrogenphosphat:



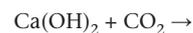
(ggf. auch zu Fluorapatit, Ca₅[PO₄]₃F)

Es bildet sich schwerlösliches Calciumfluorid, CaF₂, was die Fluoridfreisetzung aus der Zahnpasta stark einschränken kann. Eggert und Neubert zeigten in einer In-vitro-Studie, dass die Fluoridfreisetzungsraten in Zahnpasten um bis zu 50 % verringert wird, wenn Natriumfluorid in Kombination mit calciumhaltigen Putzkörpern wie Calciumcarbonat

und Dicalciumphosphat-Dihydrat (Brushit) eingesetzt wird. Dies kann die Wirksamkeit von Fluoriden deutlich verringern [16]. Alternativ kann Natriummonofluorophosphat eingesetzt werden, wobei die Fluoridfreisetzung in der Mundhöhle aufgrund des kovalenten Charakters deutlich langsamer verläuft als bei ionischen Fluoridverbindungen wie Natriumfluorid oder Aminfluorid [18]. Charakteristisch für die Verwendung von calciumphosphathaltigen Putzkörpern (z.B. Hydroxylapatit) ist die chemische Ähnlichkeit mit der natürlichen Zahnhartsubstanz (biometrischer Ansatz) sowie eine vergleichbare Mohs-Härte (Tab. 1) [17, 30]. Neben der primären Eigenschaft als Putzkörper zur Plaqueentfernung, haben die in Tabelle 2 genannten Putzkörper teilweise noch weitere Funktionen in Zahnpflegepräparaten. Partikuläres Calciumcarbonat (insbesondere in Kombination

mit Arginin) [20] und Hydroxylapatit [26] schützen vor überempfindlichen Zahnhälsen durch den Verschluss offener Dentintubuli. Wenn diese Wirkstoffe in Zahnpasten eingearbeitet werden, ist es wichtig, die additiven Effekte dieser Substanzen auf Abrasion und Reinigungsleistung (zusätzlich zu den enthaltenen „Haupt-Putzkörpern“ wie Silica) mit einzubeziehen.

Die Darstellung von Silica wird in Kapitel 1.3 detailliert beschrieben. Calciumcarbonat ist die zweite wichtige Putzkörperklasse. Calciumcarbonat, CaCO₃, kommt in der Natur in 3 Modifikationen vor: Calcit (stabilste Modifikation), Aragonit und Vaterit. Calciumcarbonat für den Einsatz in Putzkörpern liegt in der Modifikation Calcit vor. Die Synthese von Calcit für die Anwendung in Zahnpasten erfolgt durch die Einleitung von Kohlenstoffdioxid in Kalkmilch gemäß folgender Reaktionsgleichung:



Trotz der Vielzahl an möglichen Putzkörpern (siehe auch Tab. 2), werden heutzutage bevorzugt Silica-Putzkörper eingesetzt [28], die im folgenden Kapitel näher beschrieben werden. Neben der Auswahl eines einzigen Putzkörpersystems werden in Zahnpasten auch Kombinationen aus unterschiedlichen Putzkörpersystemen eingesetzt (z.B. Kombinationen aus Silica/Perlit oder Calciumcarbonat/Perlit) [29].

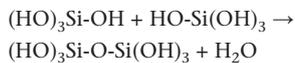
Putzkörper bilden mengenmäßig einen großen Anteil in einer Zahnpastformulierung, wobei deren Anteil je nach Art des Putzkörpers variiert. Silica und Calciumcarbonat werden in Anteilen von 8–20 % eingesetzt. Natriumhydrogencarbonat beispielsweise kann anteilig über 50 % der Gesamt Rezeptur ausmachen. Hochabrasive Putzkörper wie Aluminiumoxid und Perlit werden hingegen nur in Konzentrationen von 1–2 % eingesetzt [33].

1.3 Silica-Putzkörper

Silica ist chemisch Polykieselsäure, SiO₂ · n H₂O („Hydrated Silica“ gemäß INCI, *International Nomenclature of Cosmetic Ingredients*) und unterscheidet sich somit von dem allgemein bekannten Quarz (SiO₂). Die Synthese erfolgt durch

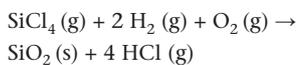
Fällung oder durch Pyrolyse von Siliciumverbindungen in der Gasphase.

Die Kondensationsreaktion erfolgt durch die Reaktion zweier Monokieselsäuremoleküle, H_4SiO_4 , unter intermolekularer Wasserabspaltung zur Dikieselsäure, $H_6Si_2O_7$ [25]:



Die freien Silanolgruppen können weiter reagieren und es bilden sich Polykieselsäuren, $H_mSi_nO_p$.

Die Synthese von pyrogener Kieselsäure erfolgt in einer Knallgasflamme [8]:



Silica hat keine kristalline Struktur und enthält stets einen Anteil an Wasser, sowohl eingelagert als auch chemisch in Form von Si-OH-Gruppen. Die vollständig wasserfreie Form ist der wesentlich härtere Quarz (SiO_2 ; Mohs-Härte 7; Tab. 1). Abbildung 1 zeigt eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines typischen Silica-Putzkörpers. Die Silica-Partikel liegen stark agglomeriert vor. Aufgrund der amorphen Struktur kann keine kristallographische Analyse mittels Röntgenpulverdiffraktometrie durchgeführt werden.

Silica kann unterschiedliche Eigenschaften aufweisen (z.B. Härte). Dies wird allerdings nicht eindeutig durch die INCI ausgedrückt, die hier „Hydrated silica“ als Sammelbegriff nennt. Dies umfasst chemisch eine Vielzahl von Festkörpern, die unterschiedliche materialwissenschaftliche Eigenschaften aufweisen können, je nach Wassergehalt, Korngröße, Agglomerationsgrad, Vernetzungsgrad usw. (Tab. 3).

Die Härte eines einzelnen Silica-Partikels ist nicht messbar, da das Partikel zu klein und zu unregelmäßig für klassische Härtemessungen ist (z.B. Vickers-Härte). Zudem ist die Härte vom Wassergehalt abhängig, d.h. ein trockenes Partikel ist härter als ein nasses Partikel. Dies ist von Bedeutung, weil letztlich die Zahnpasta als Gesamtformulierung wirksam ist.

Da die Eigenschaften von Silica-Putzkörpern sehr variabel einstellbar sind (Tab. 3), können sie gezielt für unterschiedliche Anforderungen entwickelt werden (z.B. für Sensitiv-Zahn-

Faktor	Beispiele geeigneter Analysemethoden	Beschreibung
Wassergehalt	Thermogravimetrie	Ein hoher Wassergehalt führt zu einer geringeren Vernetzung und somit zu weicheren Partikeln.
Vernetzung	Aufgrund der amorphen Struktur kann keine Röntgenpulverdiffraktometrie durchgeführt werden	Eine höhere Vernetzung führt zu härteren Partikeln (Extremfall: Kristalliner Quarz).
Partikelform	Rasterelektronenmikroskopie	Runde Partikel haben eine geringere Abrasion als kantige Partikel.
Partikelgröße	Laserbeugung, dynamische Lichtstreuung, Rasterelektronenmikroskopie	Der Abtrag erhöht sich mit der Partikelgröße und ist oberhalb einer bestimmten Größe unabhängig davon.
Festigkeit	z.B. Partikelgrößenmessungen vor und nach einer Ultraschallbehandlung	Der Putzkörper darf unter Druck während des Zähneputzens nicht zerbrechen.

Tabelle 3 Übersicht über Faktoren, die die Eigenschaften von Silica-Putzkörpern beeinflussen können.

Table 3 Overview of factors which can influence the properties of silica abrasives.

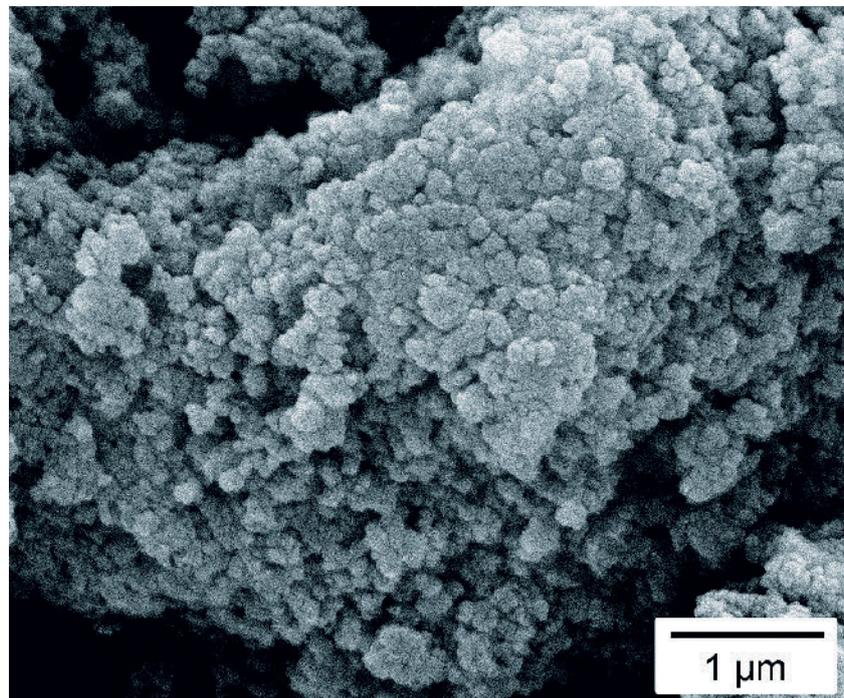


Abbildung 1 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines handelsüblichen Silica-Putzkörpers. Die Partikel liegen stark agglomeriert vor.

Figure 1 Scanning electron image of a commercially available silica abrasive. The particles are strongly agglomerated.

pasten: niedrige Abrasion; Whitening-Zahnpasten: hohe Abrasion). Zudem kann die Abrasion und Reinigungsleis-

tung einer Zahnpasta auch über den Anteil an Putzkörpern eingestellt werden, was u.a. für Putzkörper auf Basis von Si-

Testinstitut	Land
Indiana State University, School of Dentistry, Oral Health Research Institute	USA
Missouri Analytical Laboratories*	USA
Universität Zürich	Schweiz

Tabelle 4 Übersicht über Testinstitute, die RDA-Messungen durchführen (* RDA-Messungen werden in Missouri aktuell nicht mehr angeboten [1]).

Table 4 Overview of test institutes performing RDA measurements (* RDA measurements are no longer offered in Missouri [1]).

Zahnpasta	RDA-Wert	Quelle
Elmex Erosionsschutz	18,8 ± 3,0	[7]
Sensodyne Proschmelz	19,3 ± 2,2	[7]
Colgate Fresh Gel	33 ± 6	[42]
Elmex Sensitive Professional	38 ± 3	[42]
Elmex Kariesschutz	65 ± 3	[42]
Meridol	65 ± 7	[42]
Colgate Dentagard Original	78 ± 5	[42]
Odol-dent 3 Samtweiss	88 ± 20	[27]
Signal Anti-Caries	108 ± 6	[42]
Colgate Sensation White	111 ± 15	[27]
Colgate Total Original	121 ± 7	[42]

Tabelle 5 Übersicht über RDA-Werte von kommerziell erhältlichen Zahnpasten.

Table 5 Overview of RDA values of commercially available toothpastes.

lica und Calciumcarbonat gezeigt wurde [33]. Silica-Putzkörper können bei gleicher Größenverteilung unterschiedliche Abrasionseigenschaften aufweisen (siehe auch Tab. 3) [35]. Silica-Putzkörper sind heutzutage auch deshalb weit verbreitet, weil sie in der Zahnpastaformulierung den Vorteil haben, dass sie weitgehend inert sind und nicht mit Fluoridionen wechselwirken (z.B. calciumhaltige Putzkörper; siehe oben) [16].

Es wurde berichtet, dass der Abtrag sich mit der Partikelgröße des Putzkörpers erhöht und oberhalb einer bestimmten Größe unabhängig davon ist [9, 29]. Große Partikel sind allerdings ineffizient in der Zahnreinigung, weil sie nicht von den Zahnbürstenfilamenten erfasst werden können [29]. Für Putzkör-

per auf Basis von Calciumcarbonat wurde gezeigt, dass größere Partikel (mittlerer Partikeldurchmesser: 15 µm) zu einer höheren Dentinabrasion führen als kleinere Partikel (mittlerer Partikeldurchmesser: 7 µm) [9]. Ein vergleichbarer Trend wurde auch für Silica-Putzkörper beobachtet [11]. Hersteller für Silica-Putzkörper sind u.a. Evonik, Grace, J. M. Huber und Solvay.

1.4 Weitere Einflussgrößen auf die Abrasion

Neben der Zahnpasta haben auch die Zahnbürstenfilamente einen Einfluss auf die Abrasion. Es wurde beschrieben, dass harte Filamente zu einer geringeren Abrasion führen als weiche Filamente,

wobei bei harten Filamenten auch potenziell schädliche Einflüsse auf die Gingiva beachtet werden müssen [15].

Grundsätzlich lässt sich feststellen, dass immer ein Kompromiss zwischen ausreichender Putzeffizienz und unerwünschter Abrasion der Zähne vorliegt [42].

Die Abrasions- und Reinigungseffizienz einer Zahnpasta hängt darüber hinaus von weiteren Faktoren ab. Hierzu zählen die Härte des Substrats (hier: Zahnschmelz oder Dentin), die Härte des Abrasivmittels (hier: Zahnpasta), die Konzentration des Putzmittels in der Paste sowie die Andrückkraft und -zeit. Überdies spielt vor allem der von den Zahnbürstenfilamenten auf dem Zahn zurückgelegte Weg eine Rolle. Das Ausmaß der Abrasion ist das Ergebnis von Arbeit, die physikalisch dem Produkt aus Kraft und Weg entspricht.

Wegen dieser Vielzahl komplexer Vorgänge beim Putzen kann man eine wünschenswerte Putzleistung bei der Entwicklung einer Zahnpasta nicht vorhersagen, sondern muss diese in einem oder (besser) mehreren unabhängigen Experimenten bestimmen.

2. Charakterisierungsmethoden

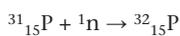
2.1 Allgemeine Einführung

Im Folgenden werden die Methoden zur Charakterisierung von Putzkörpern in Zahnpasten vorgestellt. Schwerpunkt sollen die bekannten Methoden RDA (*Radioactive Dentin Abrasion*) und PCR (*Pellicle Cleaning Ratio*) bilden, wobei betont werden soll, dass dies aufgrund des experimentellen Aufwands und der daraus resultierenden Kosten keine Routineanalysemethoden sind. An der Indiana State University kostet beispielsweise eine RDA-Messung ca. 900 Dollar und eine PCR-Messung ca. 1400 Dollar (Stand 2016).

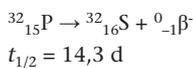
2.2 Radioactive Dentin Abrasion (RDA)

Die RDA-Methode wurde 1976 in den USA eingeführt (*American Dental Association*) und wird in der ISO 11609 beschrieben [5, 21, 23]. Weltweit gibt es nur zwei führende Testinstitute, die RDA-Messungen anbieten (Tab. 4).

Die Abrasion von Dentin von präparierten Zähnen (1500 Zyklen) erfolgt durch eine Aufschlammung der Zahnpasta bzw. des Putzmittels in Wasser oder in künstlichem Speichel. Anschließend erfolgt die Messung der freigesetzten Radioaktivität im Abrasivgut und der Vergleich mit der Referenz, deren RDA-Wert auf 100 gesetzt wird. Für die RDA-Messung werden die Zähne im Neutronenreaktor bestrahlt. Dabei erfolgt eine Umwandlung des Phosphors gemäß:



Es folgt ein radioaktiver Zerfall des gebildeten Phosphor-Isotops:



Gemessen werden die frei werdenden β^- -Teilchen (schnelle Elektronen; viele tausend). Vorteilhaft ist, dass die Messung der Radioaktivität eine sehr empfindliche Methode darstellt.

Die Referenz wird vorher und nach der Probe am gleichen Zahn untersucht („Sandwich-Verfahren“), um die Genauigkeit zu verbessern. Synthetische Probekörper für die Messung des RDA-Wertes werden typischerweise nicht verwendet. Allerdings zeigen neuere Arbeiten, dass es auch Entwicklungen hin zu synthetischen Modelloberflächen auf der Basis von Hydroxylapatit gibt [46]. Für die RDA-Messungen werden beschliffene humane oder bovine Zähne verwendet. Die Abrasionseigenschaften von humanem und bovinem Dentin sind dabei vergleichbar [43]. Typischerweise werden mehrere Dentinprüfkörper untersucht, um möglichst genaue Ergebnisse zu erhalten und Schwankungen durch biologische Variabilität zu minimieren (an der Indiana State University beispielsweise wird der RDA-Mittelwert aus 8 Dentinproben ermittelt).

Die RDA-Messung ist immer eine relative Methode. Sie erlaubt keine Berechnung des absoluten Dentin-Abtrags, weil Parameter wie Bestrahlungsdauer, Mineralgehalt (Phosphat) und Zeit bis zur Messung (Zerfall des ^{32}P) variabel sind.

Daher ist immer ein Standard erforderlich, dessen RDA-Wert im Allgemeinen auf 100 gesetzt wird. Wichtig ist

Putzkörper	RDA	REA
Hydrated Silica	35	11
Aluminiumoxid, 1 %	20	80
Aluminiumoxid, 10 %	38	197
Silica + Aluminiumoxid, 1 %	37	27
Dicalciumphosphat-Dihydrat	49	4

Table 6 RDA- und REA-Werte von Zahnpasten mit unterschiedlichen Putzkörpern (entnommen aus [45]). Es wird deutlich, dass sich Zahnpasten trotz ähnlichen RDA-Werten signifikant in den korrespondierenden REA-Werten unterscheiden können.

Table 6 RDA and REA values of toothpastes with different abrasives (taken from [45]). It becomes clear that toothpastes can differ significantly in the corresponding REA values despite similar RDA values.

auch zu wissen, dass die Härte auch von der Charge abhängt, nicht nur von der chemischen Zusammensetzung. Heutzutage verwendet man als Referenzmaterial in der Regel Silica (Evonik, AT25747, Sident, Hanau, Deutschland) [5].

Übersichten zu RDA-Werten von Markt Zahnpasten sind z.B. in Publikationen von Imfeld und Sener [27], Schemhorn et al. [39], Tawakoli et al. [42] und Wuelknitz [45] aufgeführt (siehe auch Tab. 5). Für unterschiedliche Silica-Putzkörper wurden RDA-Werte von 110 („Conventional Silica“) und 87 („Soft silica“) beschrieben [29], was die Vielseitigkeit der Anwendungsmöglichkeiten von Silica als Putzkörper aufzeigt (siehe auch Tab. 3). Auch Silica-Kombinationen („Reinigungssilica“/„Poliersilica“) werden in Zahnpasten eingesetzt, was zu einer verbesserten Reinigungsleistung führen soll [36].

Whitening-Zahnpasten haben eine stärkere Abrasionswirkung als Universalzahnpasten oder Sensitiv-Zahnpasten, um Verfärbungen von den Zahnoberflächen besser entfernen zu können [29, 39]. Dies kann durch einen höheren Gehalt an Abrasivstoff und/oder einen härteren Abrasivstoff erreicht werden (siehe auch Tab. 2). Zur Verbesserung ihrer Wirksamkeit können Whitening-Zahnpasten zusätzlich Substanzen enthalten, z.B. Peroxide und Pyrophosphate [29]. Allerdings können Whitening-Zahnpasten mit sehr hohen RDA-Werten die Zahnhartsubstanz beim Gebrauch schädigen und werden im Allgemeinen nicht für die Zahnpflege bei freiliegendem Dentin empfohlen [27].

Sollen RDA-Werte interpretiert werden, so sind die folgenden Hintergrundinformationen von Bedeutung. Die Reproduzierbarkeit der RDA-Wert-Bestimmung innerhalb eines Testinstituts ist gut. Die Vergleichbarkeit der RDA-Werte zwischen verschiedenen Testinstituten ist allerdings nur bedingt möglich. Ein Vergleich von drei unterschiedlichen Testinstituten zeigte, dass die RDA-Werte für die gleiche Zahnpasta erheblich streuten. Ein systematischer Trend, d.h., dass ein Testinstitut grundsätzlich höhere Werte als ein anderes Testinstitut misst, wurde nicht gefunden [13].

Neben dem Einfluss der Putzkörper ist die Abrasion von zahlreichen weiteren Faktoren abhängig (siehe oben). Daher ist der RDA-Wert alleine nicht ausreichend, um eine mögliche schädigende Wirkung einer Zahnpasta auf die Zahnhartsubstanzen zu ermitteln [13].

Zusammenfassend ergeben sich unterschiedliche Limitationen des RDA-Verfahrens [12]. Hierzu zählt insbesondere die hohe Streuung zwischen unterschiedlichen Testinstituten [13]. Gründe hierfür liegen u.a. in der anisotropen Struktur des Zahns, der Schwierigkeit standardisierte Zahnoberflächen zu erzeugen (z.B. human, bovin) und an unterschiedlichen Referenzproben (Calciumpyrophosphat, Silica). Neben dem RDA-Wert, kann auch die Abrasion im Zahnschmelz (REA; *Radioactive Enamel Abrasion*) bestimmt werden. Es wird allerdings allgemein konstatiert, dass die Übertragung von RDA-Werten auf REA-Werte nicht sinnvoll ist, wie Tabelle 6 zeigt.

Zahnpasta	PCR
Colgate Total	64,2 ± 29,5
Crest Gum Care	89,0 ± 26,6
Colgate Total Plus Whitening	90,2 ± 26,6
Calciumpyrophosphat (Standard)	100,0 ± 28,2
Crest Cavity	104,6 ± 26,3
Crest Tartar	115,9 ± 23,8

Tabelle 7 PCR-Werte einiger Marktzahnpasten (entnommen aus [44]).

Table 7 PCR values of some market toothpastes (taken from [44]).

(Tab. 1-7, Abb. 1: M. Epple)

2.3 Pellicle Cleaning Ratio (PCR)

Die PCR-Methode dient zur Bestimmung der Reinigungsleistung einer Zahnpasta und wurde von Stookey et al. an der Indiana State University entwickelt [41]. Dabei wird gemessen, in welchem Umfang die Testzahnpasta die angefärbte Pellikel entfernen kann. Hierfür werden Zähne künstlich durch Tee oder Kaffee angefärbt (die genaue Zusammensetzung der Färbelösung wurde von Stookey et al. beschrieben [41]). Diese enthalten gefärbte organische Substanzen, die gut an Zahnschmelz und Dentin haften. Die Messung der Färbung nach einem kontrollierten In-vitro-Putzen erfolgt mit optischen Methoden (Lichtreflexion). Wie bei der Ermittlung des RDA-Wertes werden auch bei der Messung des PCR-Wertes mehrere Prüfkörper vermessen (z.B. 16 Zahnschmelz-Prüfkörper an der Indiana State University).

Es wurde eine gute Korrelation der Reinigungswirkung von In-vitro-Tests und In-vivo-Ergebnissen gefunden, sodass der PCR-Wert durchaus aussagekräftig ist [41], wobei die Standardabweichungen für einzelne Zahnpasten sehr groß sein können (Tab. 7).

Grundsätzlich gibt es eine positive Korrelation zwischen RDA- und PCR-Werten, aber diese ist selbst innerhalb eines Testinstituts nicht sehr hoch [13, 45].

Die Effektivität von Zahnpasten hinsichtlich Abrasion/Reinigung hat sich in den letzten Jahrzehnten deutlich verbessert, was sich u.a. mit dem Einsatz von maßgeschneiderten und homoge-

nen Silica-Qualitäten begründen lässt, die bei gleichem PCR-Wert geringere RDA-Werte aufweisen [37, 40, 45].

2.4 Cleaning Efficiency Index (CEI)

Aus den PCR- und RDA-Werten kann der Cleaning Efficiency Index (CEI) berechnet werden. Dieser wird wie folgt definiert [39]:

$$\text{CEI} = (\text{RDA} + \text{PCR} - 50) / \text{RDA}$$

Der CEI berücksichtigt eine gute Entfernung von Verfärbungen bei einem niedrigen RDA-Wert. Ein hoher CEI-Wert wird durch einen kleinen RDA-Wert und einen großen PCR-Wert erreicht. Klinische Daten zeigen, dass ein PCR-Wert > 50 notwendig ist, um eine gute Reinigungsleistung zu erzielen [39].

Fraglich ist die Fehlerfortpflanzung aus RDA und PCR in den CEI-Wert. Bei ± 10 % Fehler in RDA und ± 25 % Fehler in PCR ergibt sich ein Fehler im CEI von sicherlich ± 15 % und mehr (also beispielsweise 1 ± 0,15).

Neben den oben genannten In-vitro-Methoden kann die Plaquerreinigungseffizienz einer Zahnpasta auch in klinischen Studien charakterisiert werden [22].

2.5 Weitere Methoden

Neben RDA und PCR gibt es weitere In-vitro-Methoden zur Charakterisierung von Putzkörpern. Hierzu zählen u.a. REA (*Radioactive Enamel Abrasion*), EPP (*Enamel Polishing Potential*), Profilome-

trie und Kupferabrasion, die im Folgenden näher erläutert werden.

Alternativ zum RDA-Messverfahren können die Abrasionseigenschaften einer Zahnpasta auch mittels REA-Messung (*Radioactive Enamel Abrasion*) ermittelt werden. Diese wird an Zahnschmelz analog zum RDA-Wert durchgeführt. Allerdings ist der REA-Wert nicht aus dem RDA-Wert ableitbar, da Dentin und Zahnschmelz unterschiedliche Abrasionscharakteristika aufweisen (u.a. unterschiedliche Härte, Mikrostruktur und Zusammensetzung). Der REA-Wert ist eine Ergänzung zum RDA-Wert, hat aber eine ganze Reihe an Limitationen und ist deshalb nur von untergeordneter Bedeutung. Ein wesentlicher Nachteil der REA-Methode ist, dass die Werte noch mehr streuen als die RDA-Werte (Tab. 6). Der Grund ist die geringere Calcium-Freisetzung aus dem Zahnschmelz im Vergleich zum Dentin, was zu einem schwächeren Messsignal führt.

Mittels des EPPs wird die Eigenschaft einer Zahnpasta untersucht, den Zahnschmelz zu polieren. Der EPP-Wert kann durch Lichtreflexion gemessen werden, wobei die Lichtreflexion (Schmelzfarbe) vor und nach der Messung bestimmt wird [3].

Die Ermittlung von Rauigkeiten und Substanzverlust von (Zahn-)Oberflächen kann über die Profilometrie bestimmt werden. Dabei wird die Rauigkeit einer Zahnoberfläche nach dem Bürsten durch Abtasten ermittelt (Kontakt-Profilometer oder Laserstrahl). Berechnet wird die mittlere Rauigkeit (R_a) [6, 7, 19]. Die Bestimmung der Oberflächenrauigkeit wurde auch an anderen Materialien als an Zahnoberflächen durchgeführt, z.B. an Polymethylmethacrylat (PMMA). PMMA hat dabei eine ähnliche Härte wie Dentin [28, 32]. Die Korrelation zwischen Profilometrie (Polieren) und RDA-Wert (Abtrag) ist allerdings nicht ohne Weiteres möglich.

Anstelle von aufwendigen und teuren RDA-Messungen können Kupferabrasionsversuche durchgeführt werden, wobei das abradierte Kupfer quantifiziert wird [24, 31]. Vorteilhaft ist, dass die Mohs-Härte von Kupfer ähnlich der von Dentin ist (Mohs-Härte 3). Nachteilig ist, dass Kupfer sich chemisch und strukturell grundsätzlich von Zahnschmelz (Hydroxylapatit) und Dentin (Hydroxylapatit/Kollagen) unterscheidet. Weiterhin ist die Angabe der Härte

nicht allein ausschlaggebend für die mechanischen Eigenschaften eines Materials. Hier kommen z.B. auch Elastizität und Zähigkeit mit ins Spiel.

3. Schlussfolgerungen

Die Messung der Reinigungseffizienz von Putzkörpern kann nur empirisch erfolgen, wobei eine rationale Vorhersage nur sehr begrenzt möglich ist. Die publizierten Werte für RDA, PCR und CEI streuen auch für die gleichen Putzkörper erheblich. Weiterhin ist unklar, welche Faktoren für die bislang mangelhafte Korre-

lation von RDA und REA verantwortlich sind. Die Optimierung von Putzmitteln ist sicherlich möglich [45]. Insbesondere Silica bietet von der Chemie her viele Möglichkeiten [8, 25, 38]. Vermutlich wurden die vorliegenden Putzkörper alle empirisch optimiert. Weiterhin ist unklar, ob kleine Variationen im RDA-Wert (z.B. 20 %) einen signifikanten Unterschied in der Praxis der Zahnpflege bedeuten. Die Variation zwischen einzelnen Anwendern ist sicherlich größer. Zur Beurteilung der klinischen Plaquereinigungseffizienz von Zahnpasten sind deshalb auch In-vivo-Studien von großer Bedeutung [22, 34].

Interessenkonflikte: Die Autoren erklären, dass kein Interessenkonflikt im Sinne der Richtlinien des International Committee of Medical Journal Editors besteht.

Korrespondenzadresse

Prof. Dr. Matthias Epple
Anorganische Chemie und Center for
Nanointegration Duisburg-Essen
(CeNIDE)
Universität Duisburg-Essen
Universitätsstr. 5-7
45117 Essen
matthias.epple@uni-due.de

Literatur

1. <http://missourianalytical.com/abrasivity-studies/> (letzter Zugriff am 19.06.2017)
2. <http://www.colgate.com/en/us/oc/oral-health/basics/brushing-and-flossing/article/history-of-toothbrushes-and-toothpastes> (letzter Zugriff am 19.06.2017)
3. <https://www.dentistry.iu.edu/index.php?cID=597> (letzter Zugriff am 12.06.2017)
4. Verordnung (EG) Nr. 1223/2009 des Europäischen Parlaments und des Rates vom 30. November 2009 über kosmetische Mittel. 2009
5. DIN EN ISO 11609. Zahnheilkunde – Zahnreinigungsmittel – Anforderungen, Prüfverfahren und Kennzeichnung (ISO 11609:2010); Deutsche Fassung EN ISO 11609:2010 2011
6. Arnold WH, Groger C, Bizhang M, Naumova EA: Dentin abrasivity of various desensitizing toothpastes. *Head Face Med* 2016; 12: 16
7. Aykut-Yetkiner A, Attin T, Wiegand A: Prevention of dentine erosion by brushing with anti-erosive toothpastes. *J Dent* 2014; 42: 856–861
8. Binnewies M, Finze M, Jäckel M, Schmidt P, Willner H, Rayner-Canham G: Allgemeine und Anorganische Chemie. Springer, Heidelberg 2016
9. Boer PD, Duinkerke AS, Arends J: Influence of tooth paste particle size and tooth brush stiffness on dentine abrasion in vitro. *Caries Res* 1985; 19: 232–239
10. Callister WD, Rethwisch DG: Materialwissenschaft und Werkstofftechnik. Wiley-VCH, Weinheim 2011
11. Camargo IM, Saiki M, Vasconcellos MB, Avila DM: Abrasiveness evaluation of silica and calcium carbonate used in the production of dentifrices. *J Cosmet Sci* 2001; 52: 163–167
12. Doerfer CE: Abrasivität von Zahnpasten und ihre klinische Bedeutung. *Oralprophylaxe* 2011; 33: 18–22
13. Doerfer CE, Hefferen J, González-Cabezas C, Imfeld T, Addy M: Methods to determine dentifrice abrasiveness. *J Clin Dent* 2010; 21: S1–S16
14. Dorozhkin SV, Epple M: Die biologische und medizinische Bedeutung von Calciumphosphaten. *Angew Chem* 2002; 114: 3260–3277
15. Dyer D, Addy M, Newcombe RG: Studies in vitro of abrasion by different manual toothbrush heads and a standard toothpaste. *J Clin Periodontol* 2000; 27: 99–103
16. Eggert F, Neubert R: In vitro investigation of the liberation of fluoride ions from toothpaste compounds in a permeation model. *Eur J Pharm Biopharm* 1999; 47: 169–173
17. Enax J, Epple M: Synthetic hydroxyapatite as a biomimetic oral care agent. *Oral Health Prev Dent* 2018; (in press)
18. Epple M, Enax J: Moderne Zahnpflege aus chemischer Sicht. *Chem Unserer Zeit* 2017; (accepted)
19. Ganss C, Lussi A, Grunau O, Klimek J, Schlueter N: Conventional and anti-erosion fluoride toothpastes: effect on enamel erosion and erosion-abrasion. *Caries Res* 2011; 45: 581–589
20. Gillam DG: Dentine hypersensitivity: Advances in diagnosis, management, and treatment. Springer International Publishing, Cham 2015
21. Grabenstetter RJ, Broge RW, Jackson FL, Radike AW: The measurement of the abrasion of human teeth by dentifrice abrasives: a test utilizing radioactive teeth. *J Dent Res* 1958; 37: 1060–1068
22. Harks I, Jockel-Schneider Y, Schlagenhaut U et al.: Impact of the daily use of a microcrystal hydroxyapatite dentifrice on de novo plaque formation and clinical/microbiological parameters of periodontal health. A randomized trial. *PLoS One* 2016; 11: e0160142
23. Hefferen JJ: A laboratory method for assessment of dentifrice abrasivity. *J Dent Res* 1976; 55: 563–573
24. Hefferen JJ, Schemehorn B, Storeck A, Lerch M, Li N: Silica as a reference for laboratory dentifrice assessment methods: multiple site collaborative study. *J Clin Dent* 2007; 18: 12–16
25. Hollemann AF, Wiberg E, Wiberg N: Lehrbuch der Anorganischen Chemie. deGruyter, Berlin 2016
26. Huettemann RW, Doenges H: Untersuchungen zur Therapie überempfindlicher Zahnhälse mit Hydroxylapatit. *Dtsch Zahnärztl Z* 1987; 42: 486–488
27. Imfeld T, Sener B: In-vitro-Untersuchung der mechanischen Wirkung von Whitening-Zahnpasten des Schweizer Marktes. *Acta Med Dent Helv* 1999; 4: 195–200
28. Johannsen G, Tellefsen G, Johannsen A, Liljeborg A: The importance of measuring toothpaste abrasivity in both a quantitative and qualitative way. *Acta Odontol Scand* 2013; 71: 508–517
29. Joiner A: Whitening toothpastes: a review of the literature. *J Dent* 2010; 38 (Suppl 2): e17–24
30. Kenschke A, Holder C, Basche S, Tahan N, Hannig C, Hannig M: Efficacy of a mouthrinse based on hydroxyapatite to reduce initial bacterial colonisation in situ. *Arch Oral Biol* 2017; 80: 18–26
31. Kostanski M, Magas S, Gorski Z, Mendyk W: Determination of abrasive properties of toothpastes by means of copper abrasion. *Czas Stomatol* 1990; 43: 468–473
32. Liljeborg A, Tellefsen G, Johannsen G: The use of a profilometer for both quantitative and qualitative measurements of toothpaste abrasivity. *Int J Dent Hyg* 2010; 8: 237–243

33. Loveren Cv: Toothpastes. Karger, Basel 2013
34. Madlena M, Banoczy J, Gotz G, Marton S, Kaan MJ, Nagy G: Effects of amine and stannous fluorides on plaque accumulation and gingival health in orthodontic patients treated with fixed appliances: a pilot study. *Oral Health Dent Manag* 2012; 11: 57–61
35. Moore C, Addy M: Wear of dentine in vitro by toothpaste abrasives and detergents alone and combined. *J Clin Periodontol* 2005; 32: 1242–1246
36. Nathoo S, Singh S, Petrone DM et al.: Clinical studies to assess the extrinsic stain prevention and stain removal efficacy of a variant of a commercially available dentifrice containing a new dual silica system. *J Clin Dent* 2008; 19: 95–101
37. Rice DE, Dhabhar DJ, White DJ: Laboratory stain removal and abrasion characteristics of a dentifrice based upon a novel silica technology. *J Clin Dent* 2001; 12: 34–37
38. Schatt W, Worch H: *Werkstoffwissenschaft*. Wiley-VCH, Weinheim 2002
39. Schemehorn BR, Moore MH, Putt MS: Abrasion, polishing, and stain removal characteristics of various commercial dentifrices in vitro. *J Clin Dent* 2011; 22: 11–18
40. Singh S, Mankodi S, Chaknis P et al.: The clinical efficacy of a new tooth whitening dentifrice formulation: a six-month study in adults. *J Clin Dent* 2002; 13: 86–90
41. Stookey GK, Burkhard TA, Schemehorn BR: In vitro removal of stain with dentifrices. *J Dent Res* 1982; 61: 1236–1239
42. Tawakoli PN, Sener B, Attin T: Mechanical effects of different Swiss market-leading dentifrices on dentin. *Swiss Dent J* 2015; 125: 1210–1219
43. Wegehaupt FJ, Widmer R, Attin T: Is bovine dentine an appropriate substitute in abrasion studies? *Clin Oral Investig* 2010; 14: 201–205
44. White DJ, Kozak KM: The pellicle cleaning ratio effects of multi-benefit dentifrices. *IADR* 2002
45. Wuelknitz P: Cleaning power and abrasivity of European toothpastes. *Adv Dent Res* 1997; 11: 576–579
46. Zeitz C, Faidt T, Grandthyll S et al.: Synthesis of hydroxyapatite substrates: Bridging the gap between model surfaces and enamel. *ACS Appl Mater Interfaces* 2016; 8: 25848–25855