



Συγκριτική μελέτη της επίδρασης της *in vitro* και *in vivo* γήρανσης στη μορφολογία, μικροδομή και στοιχειακή σύνθεση ορθοδοντικών συρμάτων κράματος νικελίου-τιτανίου

Σ. ΖΗΝΕΛΗΣ*, Μ. ΜΑΚΟΥ**, Χ. ΓΚΙΟΚΑ*, Θ. ΗΛΙΑΔΗΣ*

* Εργαστήριο Βιοϊλικών, Οδοντιατρική Σχολή, Πανεπιστήμιο Αθηνών.

** Εργαστήριο Ορθοδοντικής, Οδοντιατρική Σχολή, Πανεπιστήμιο Αθηνών.

Comparative study of the effect of *in vitro* and *in vivo* aging on morphology, microstructure and elemental composition of nickel-titanium orthodontic archwires

S. ZINELIS*, M. MAKOU**, C. GIOKA*, T. ELIADES*

* Biomaterials Laboratory, School of Dentistry, University of Athens.

** Department of Orthodontics, School of Dentistry, University of Athens.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

ΣΚΟΠΟΣ: Η συγκριτική μελέτη της μικροδομής, μορφολογίας και στοιχειακής σύνθεσης επανακτηθέντων και εργαστηριακά γηρασμένων συρμάτων.

ΥΛΙΚΟ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΣ: Σύρματα NiTi επανακτήθηκαν μετά από ενδοστοματική παραμονή 2 μηνών σε 20 ορθοδοντικούς ασθενείς με πλήρη σειρά αγκυλίων, ενώ τα άλλα 20 παρέμειναν εμβαπτισμένα σε διάλυμα γαλακτικού οξέως 0.1 M για ίδιο διάστημα. Η μορφολογία μελετήθηκε με οπτικό και ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης, η επιφανειακή στοιχειακή σύνθεση και μοριακή ανάλυση των εναποθέσεων με μικροανάλυση ακτίνων-X και υπέρυθη φασματοσκοπία αντίστοιχα, η σύνθεση της μάζας του σύρματος με φασματοσκοπία φθορισμού ακτίνων-X και η απελευθέρωση μεταλλικών ιόντων στο διάλυμα γήρανσης με φασματοσκοπία ατομικής εκπομπής επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος.

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ: Τα επανακτηθέντα σύρματα παρουσίασαν αδρή επιφάνεια με κρατήρες, εναποθέσεις καλίου και νατρίου, κατά τόπους σχηματισμό κρυστάλλων ασβεστίου φωσφόρου και προσρόφηση πρωτεϊνών και αλκοολών, σε αντίθεση με τα εργαστηριακά γηρασμένα που παρουσίασαν μια μικρή αύξηση της αδρότητας. Η μικροδομή των επανακτηθέντων συρμάτων παρουσίασε κατά τόπους καταστροφή του δικτύου των κρυσταλλομορφων μαρτενσιτικών σχηματισμών πιθανώς λόγω των φορτίων που αναπτύσσονται κατά τον εγκλωβισμό του σύρματος στην σχισμή του αγκυλίου, ενώ τα *in vitro* γηρασμένα δεν παρουσίασαν μεταβολές. Το περιεχό-

ABSTRACT

AIM: Comparative study of microstructure, morphology and elemental composition of archwires retrieved and aged *in vitro*.

MATERIAL AND METHOD: NiTi archwires were retrieved following a 2-month intraoral placement in 20 fully bonded orthodontic patients, whereas another 20 archwires were submerged in a 0.1 M lactic acid solution for the same time period. Morphology was studied with optical and scanning electron microscopy, elemental surface composition and molecular analysis of deposits were studied using X-ray microanalysis and ultra-red spectrometry, respectively; composition of wire mass was studied using fluorescent spectrometry and metal ion release in the aging solution was investigated using atomic emission spectrometry of inductively coupled plasma.

RESULTS: Retrieved archwires demonstrated rough surfaces with craters, K and Na deposits, localized formations of Ca-P crystals and absorption of proteins and alcohols, in contrast to archwires aged *in vitro* which presented a slight increase in roughness. The microstructure of retrieved wires demonstrated localized crystal network destruction of the martensitic formations, probably due to loads developing during wire engagement in the bracket slot; on the other hand, wires aged *in vitro* showed no change. Nickel wire content ranged from 47% to 53%. The aging solution showed higher ferrum concentration resulting from the manufacturing process and



μενο νικέλιο στα σύρματα κυμαινόταν από 47-53%. Το διάλυμα γήρανσης παρουσίασε υψηλότερη συγκέντρωση σιδήρου προερχόμενου από τη διαδικασία κατασκευής που αποδίδεται στην διαλυτότητά του σε σχέση με άλλα στοιχεία του κράματος, ενώ το νικέλιο και το τιτάνιο κυμάνθηκαν σε επίπεδα της τάξεως εκατοστού του ppm.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ: Η εργαστηριακή γήρανση των συρμάτων NiTi φαίνεται ότι δεν παρουσιάζει αντιστοιχία με την κλινική χρήση και ως εκ τούτου η εφαρμογή της δεν παρέχει κλινικά αξιολογήσιμες πληροφορίες.

ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ: Σύρματα NiTi, γήρανση φασματοσκοπία, μικροδομή

Ελλ. Ορθοδ. Επιθ. 2003; 6: 45-58

Παρελήφθη: 07.06.2002 – Έγινε δεκτή: 10.02.2003

attributed to higher ferrum solubility in relation to other alloy elements; nickel and titanium were in the order of one hundredth ppm.

CONCLUSIONS: It seems that in vitro aging of NiTi archwires is not comparable to their clinical aging. As a result, application of this process does not provide any clinically valuable information.

KEY WORDS: NiTi archwires, aging, spectrometry, microstructure

Hel. Orthod. Rev. 2003; 6: 45-58

Received: 07.06.2002 – Accepted: 10.02.2003

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η ευρεία εφαρμογή των συρμάτων κράματος NiTi στην ορθοδοντική έχει εντείνει τις έρευνες για πιθανά ανεπιθύμητα αποτελέσματα σχετιζόμενα με την απελευθέρωση ιόντων από το κράμα (Eliades και Athanasiou, 2002). Βασικό άξονα αυτής της υπόθεσης αποτελεί η διαπίστωση των αλλαγών που υφίσταται το κράμα κατά τη διάρκεια της χρήσης του και πιθανολογείται ότι σοβαρές αλλοιώσεις στη δομή και σύνδεση του σύρματος έχουν επίδραση στην επιφανειακή του δραστηριότητα και την απελευθέρωση ιόντων στο στοματικό περιβάλλον (Oshida και συν., 1992). Η πλειονότητα των ερευνητικών πρωτοκόλλων στον τομέα αυτό ακολουθεί την κατεύθυνση της εξομίωσης του στοματικού περιβάλλοντος μέσω εμβάπτισης του σύρματος σε διάφορα υγρά και αυξομείωσης της θερμοκρασίας ή του pH με σκοπό την διαμόρφωση εξαιρετικά ακραίων συνθηκών περιβάλλοντος (Barret και συν., 1993).

Γενικά η εφαρμογή ακραίων συνθηκών στη μελέτη των βιοϋλικών υπαγορεύεται από την ανάγκη επίτευξης ασφαλούς ορίου ικανού να υπερκεράσει τις άγνωστες άλλωστε κλινικές απαιτήσεις. Στη συγκεκριμένη περίπτωση όμως η μέθοδος αυτή σχετίζεται με το γεγονός ότι τα σύγχρονα σύρματα κράματος NiTi είναι δυνατόν να παραμείνουν στη στοματική κοιλότητα για χρονικά διαστήματα μεγαλύτερα του εξαμήνου (Brantley, 2001). Έτσι καθίσταται σοβαρή η ανάγκη επίτευξης επιταχυνόμενης γήρανσης του υλικού για πρακτικούς λόγους σχετιζόμενους με τη διάρκεια

INTRODUCTION

The wide use of NiTi archwires in orthodontics has focused research on possible side effects related to ion release from the alloy (Eliades and Athanasiou, 2002). This hypothesis is based on the finding that the alloy undergoes changes during its use and it is speculated that significant transformations of alloy structure and composition affect its surface reactivity and ion release in the oral environment (Oshida et al., 1992). The majority of research protocols in this field follow the direction of oral environment simulation through wire submerging in various solutions and temperature or pH fluctuations that aim at creating extreme environmental conditions (Barret et al., 1993).

In general, the application of extreme conditions on the study of biomaterials is guided by the need to achieve safety limits so as to overcome unknown clinical requirements. In this case, however, the method is related to the fact that modern NiTi archwires may remain in the oral cavity for more than six months (Brantley, 2001). Thus, the need to achieve material aging within a short time period becomes important for practical reasons related to the duration of observation of the aging process.

The use of various liquid media with a wide range of quantitative and qualitative characteristics aiming at the in vitro simulation of clinical situations — since current orthodontic literature lacks such standardization — indicates the inappropriateness of suggested methods (Eliades et al., 2000; 2002a). Furthermore, methods used so far impose severe difficulties on the comparability of results of research data from studies using different aging media.

In vitro aging protocols using water baths or artificial



παρακολούθησης της διαδικασίας γήρανσης.

Η χρήση διαφόρων υγρών μέσων μεγάλου εύρους ποσοτικών και ποιοτικών χαρακτηριστικών με σκοπό την εξομοίωση του κλινικού αναλόγου στο εργαστήριο, μια και σχετική τυποποίηση απουσιάζει από τη σχετική ορθοδοντική βιβλιογραφία, υποδηλώνει την αστοχία των προτεινόμενων μεθόδων (Eliades και συν., 2000; 2002a). Επί πλέον η μέχρι τώρα ακολουθούμενη τακτική επιφέρει σοβαρές δυσκολίες στην συγκρισιμότητα των αποτελεσμάτων ερευνητικών δεδομένων από εργασίες που χρησιμοποιούν διαφορετικά μέσα γήρανσης.

Πρόσφατα έχει διατυπωθεί σοβαρή αμφισβήτηση των πρωτοκόλλων εργαστηριακής γήρανσης με χρήση υδατόλουτρων ή λουτρού τεχνητού σάλιου ή ορού (Eliades και συν., 2002b) με βάση την απουσία κύριων παραγόντων γήρανσης όπως η χλωρίδα και τα προϊόντα της που είναι δυνατόν να επιδράσουν στο κράμα είτε κατευθείαν, όπως συμβαίνει με την δράση του *Thiobacillum ferrooxidans* (Palaghias, 1985; Matasa, 2002), είτε μέσω αλλαγής των περιβαλλοντικών συνθηκών εξ αιτίας των μεταβολικών προϊόντων των μικροβίων (Sutow, 2002). Παρόλα ταύτα σχετικές συγκριτικές μελέτες που να καταδεικνύουν την πιθανή διαφορά επίδρασης των εργαστηριακών μεθόδων σε σχέση με τα επανακτηθέντα δείγματα απουσιάζουν από τη βιβλιογραφία.

Η υπόθεση η οποία δοκιμάστηκε σε αυτήν την έρευνα σχετίζεται με την αναμενόμενη ευρεία μεταβολή των επιφανειακών χαρακτηριστικών των επανακτηθέντων συρμάτων κράματος NiTi σε σχέση με τα εργαστηριακά γηρασμένα. Σκοπός της εργασίας είναι η σύγκριση της επιφανειακής μικροδομής, στοιχειακής σύνδεσης και μορφολογίας συρμάτων που έχουν υποστεί διαδικασία γήρανσης στο εργαστήριο και αυτών που έχουν επανακτηθεί μετά από κλινική χρήση.

ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΣ

Στην έρευνα χρησιμοποιήθηκαν 40 σύρματα κράματος νικελίου-τιτανίου (ORMCO, Glendora, CA, USA) διατομής 0.016 X 0.022 της ίντσας. Η εργαστηριακή γήρανση 20 συρμάτων έγινε σύμφωνα με τη χρήση γαλακτικού οξέως κατά τις οδηγίες του σχετικού ISO για τη μελέτη της αντιδιαβρωτικής συμπεριφοράς βιο-

saliva or saline baths have been strongly questioned recently (Eliades et al., 2002b) on the basis of absence of major aging factors, such as bacterial flora and its products that may affect the alloy. Their effect may either be direct, as is the case with *Thiobacillum ferrooxidans* (Palaghias, 1985; Matasa, 2002) or through changes of environmental conditions due to bacterial metabolic products (Sutow, 2002). Nevertheless, literature lacks related comparative studies demonstrating possible differences of the effect of in vitro methods as opposed to retrieved samples.

The hypothesis tested in this study is related to the expected major change of surface characteristics of retrieved NiTi archwires as compared to in vitro aged ones. The study aims at comparing surface microstructure, elemental composition and morphology of archwires subjected to in vitro aging with wires retrieved after clinical use.

MATERIAL AND METHOD

Forty (40) nickel-titanium 0.016 X 0.022-inch archwires (ORMCO, Glendora, CA, USA) were used in this study. In vitro aging of 20 wires was performed using lactic acid according to the ISO guidelines concerning the study of biomaterials anticorrosion behavior (ISO, Dental casting gold alloys, ISO 1562, 1993E). Archwires were submerged in a plastic closed container with 200 ml of 0.1M lactic acid solution for a period of 2 months. Solutions were preserved in room temperature and agitated daily. The collection of 20 retrieved samples followed a protocol already described (Eliades et al., 2000). In brief, the protocol followed was: 20 patients (12 boys, 6 girls) with a mean age of 18 years (range: 13-28 years) undergoing orthodontic treatment with fixed appliances in both arches were selected from the last author's practice; selection criteria included absence of restorations and no oral medication. Special registration forms were used for each patient with the following data: patient name, archwire type and manufacturer, archwire placement and removal dates, type of ligation and dental arch (upper or lower) application. Archwires were ligated to the same type of brackets with an 0.018-inch slot, removed after 2 months and together with the in vitro aged wires rinsed with water distilled twice; they



υλικών (ISO, Dental casting gold alloys, ISO 1562, 1993E) εμβαπίζοντας τα σύρματα σε πλαστικό κλειστό σκεύος που περιείχε διάλυμα 200 ml γαλακτικού οξέως συγκέντρωσης 0.1M για περίοδο 2 μηνών. Τα διαλύματα διατηρούντο σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και ανακινούνται σε καθημερινή βάση.

Για την συλλογή 20 επανακτηθέντων δειγμάτων ακολουθήθηκε πρωτόκολλο που έχει περιγραφεί πρωτίτερα (Eliades και συν., 2000). Εν συντομία, επελέγησαν 20 ασθενείς (12 αγόρια, 6 κορίτσια), με μέση ηλικία 18 έτη (εύρος 13-28 έτη) από το ιατρείο του τελευταίου συγγραφέα υπό θεραπεία με πλήρη σειρά ακινήτων συσκευών και στα 2 τόξα, με κριτήριο την απουσία επανορθωτικών εργασιών και τη μη λήψη φαρμακευτικών ουσιών από του στόματος. Χρησιμοποιήθηκαν ειδικά δελτία καταγραφής για κάθε ασθενή με τις ακόλουθες πληροφορίες: όνομα ασθενούς, τύπος και κατασκευαστής σύρματος, ημερομηνία τοποθέτησης και αφαίρεσης σύρματος, είδος πρόσδεσης και τόξο εφαρμογής. Τα σύρματα προσδέθηκαν σε ίδιο τύπο αγκυλιών διατομής σχισμής 0.018 της ίντσας, αφαιρέθηκαν μετά 2 μήνες και από κοινού με τα εργαστηριακά γηρασμένα ξεπλύθηκαν με δισ αποσταγμένο νερό και προωδήθηκαν για ανάλυση που περιελάμβανε:

α) Οπτική μικροσκοπία (ME 600 Eclipse Nikon, Tokyo, Japan) για τη διερεύνηση των επιφανειακών αδρών χαρακτηριστικών του σύρματος

β) Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης και μικροανάλυση ακτίνων-Χ (JXA 733 Superprobe, JEOL, Ltd, Tokyo, Japan) για την λεπτομερή μελέτη της επιφανειακής μορφολογίας του κράματος και διερεύνηση της επιφανειακής στοιχειακής σύνδεσης όπως επίσης και τη στοιχειακή σύνδεση των εναποθέσεων. Εικόνες δευτερογενούς εκπομπής και εικόνες οπίσθιας σκέδασης για τοπογραφία (BEI-TOPO) και σύνδεση (BEI-COMPO) ελήφθησαν υπό τάση 20 KV, 8 nA ένταση ρεύματος δέσμης και 5 nA ένταση ρεύματος δοκιμίου. Η μικροανάλυση έγινε με σάρωση επιφανείας και χρήση κρυστάλλων PET, LIF.

γ) Μικροϊπέριυρη φασματοσκοπία εσωτερικής ανάκλασης (PE 1760 X, Perkin Elmer Corp. Norwalk, CT, U.S.A.) για την ανάλυση της μοριακής σύνδεσης του επιφανειακού στρώματος υπό τις κάτωθι συνθήκες: εύρος 4000-400 cm^{-1} , ευκρίνεια 4 cm^{-1} , μικροκρύσταλλος KRS-5 υπό γωνία 45° και 14 εσωτερικές

were then analyzed through:

a) Optical microscopy (ME 600 Eclipse Nikon, Tokyo, Japan) for investigation of archwire rough surface characteristics.

b) Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis (JXA 733 Superprobe, JEOL, Ltd, Tokyo, Japan) for a thorough study of alloy surface morphology and investigation of surface elemental composition as well as elemental composition of deposits. Images of secondary emission and BEI-TOPO and BEI-COMPO were taken at 20KV, at 8 nA beam current and 5 nA specimen current. Microanalysis was performed with surface scanning and use of PET, LIF crystals.

c) Micro multiple internal reflection Fourier transform infrared spectrometry (PE 1760 X, Perkin Elmer Corp. Norwalk, CT, U.S.A.) for the study of the molecular composition of the surface layer under the following conditions: range 4000-400 cm^{-1} , resolution 4 cm^{-1} , KRS-5 microcrystal under a 45° angle and 14 interior refractions.

d) X-ray fluorescence spectrometry (XRF) for quantitative determination of archwire elemental composition using a spectrometer under the following conditions: Mo Ka tube 30 kV, 130 μA , low vacuum (-500 mm Hg) and an incident 10-mm beam of 45° angle. The composition was determined using non-standard analysis with the measurement accuracy recommended by the manufacturer of the order of $\pm 3\%$ on calculated percentages (EDAX DX-95, Energy dispersive X-ray spectrometry systems. Technical Bulletin, Mawhaw, NJ, USA, 1993).

e) Metallographic analysis in order to study the effect of the aging method on the crystallographic structure. Specimens were embedded in resin, polished with SiC 320-4000 grit paper under water irrigation and were polished with a 3 μm diamond paste using a finishing-polishing machine (Ecomet III, Buehler, Lake Bluff, IL, USA). Specimens were exposed to a 1:1:1 hydrofluoric, nitric, and acetic acid solution to express their martensitic structure (Montero-Ocampo et al, 1996) and were studied under optical microscopy.

f) Analysis of metal ion concentration in the solutions after archwires were removed, using Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry - ICP-AES (Perkin Elmer, OPTIMA 3000, U.S.A.). Following wire removal, 10-15 ml of lactic acid solution were placed in a teflon container where they were dried; 3 ml aqua regia were added to the solution and ions



ανακλάσεις.

δ) Φασματοσκοπία φθορισμού ακτίνων-Χ (XRF) για τον ποσοτικό προσδιορισμό της στοιχειακής σύνδεσης των συρμάτων με φασματόμετρο (DX-95, EDAX International, Mahwah, NJ, U.S.A.) υπό τις κάτωθι συνθήκες: σωλήνας Mo Ka tube υπό τάση 30 kV, ένταση ρεύματος 130 μ A, χαμηλό κενό (-500 mm Hg), και προσπίπτουσα ακτίνα 10-mm υπό γωνία 450 επί του δοκιμίου. Ο ποσοτικός προσδιορισμός έγινε χωρίς τη χρήση προτύπων (non-standard analysis) με ακρίβεια των μετρήσεων, κατά τον κατασκευαστή, της τάξης του $\pm 3\%$ επί των υπολογισθέντων ποσοστών (EDAX DX-95, Energy dispersive X-ray spectrometry systems. Technical Bulletin, Mahwah, NJ, USA, 1993).

ε) Μεταλλογραφική ανάλυση με σκοπό τη μελέτη της επίδρασης της μεθόδου γήρανσης στην κρυσταλλογραφική δομή. Τα δοκίμια για αυτόν το σκοπό εγκιβωτίστηκαν σε ρητίνη και λειάνθηκαν με χαρτί SiC 320-4000 grit υπό συνεχή καταϊωνισμό νερού και σιλιβώθηκαν με πάστα κόκκων διαμαντιού 3 μ m σε συσκευή λείανσης-σίλιωσης (Ecomet III, Buehler, Lake Bluff, IL, USA). Δοκίμια εκτέθηκαν σε διάλυμα υδροφθορικού, νιτρικού και οξικού οξέως σε αναλογία 1:1:1 κ.ο. για να αναδειχθεί η μαρτενιτική δομή τους (Montero-Ocampo και συν., 1996) και μελετήθηκαν με το οπτικό μικροσκόπιο.

στ) Ανάλυση της συγκέντρωσης μεταλλικών ιόντων στα διαλύματα εμβάπτισης μετά την αφαίρεση των συρμάτων με φασματοσκοπία ατομικής εκπομπής επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (ICP-AES) (Perkin Elmer, OPTIMA 3000, U.S.A.). Σχετικά, 10-15 ml διαλύματος γαλακτικού οξέως μετά την αφαίρεση των συρμάτων, τοποθετήθηκαν σε δοχείο teflon, όπου ξηράθηκαν και προστέθηκαν σε αυτό 3 ml βασιλικό νερό και τα περιεχόμενα ιόντα υπολογίστηκαν με καμπύλες βαθμονόμησης. Η ακρίβεια της τεχνικής υπολογίστηκε στο 1 ng/ μ l ή 1 ppb. Η όλη ανάλυση επαναλήφθηκε και από τα αποτελέσματα εξήχθησαν μέσες τιμές.

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Η Εικ. 1 παρουσιάζει τη μικροσκοπική εικόνα σύρματος πριν τη χρήση (α), μετά την γήρανση (β), και μετά

contained were calculated using calibrating curves. Technique accuracy was estimated at the order of 1 ng/ μ l or 1 ppb. The analysis was repeated and mean values were calculated.

RESULTS

Figure 1 shows the microscopic picture of a wire before use (a), after aging (b), and following retrieval (c). The slight effect of aging on roughness increase is visible (b), whereas significant changes are apparent in the retrieved sample.

Wire composition ranges at the order of 3-6% for nickel (47-53%) and titanium, probably due to manufacturing parameters and standardization.

Figure 2a-b shows the results of X-ray microanalysis, where it can be seen that crystal-like deposits contain calcium (a) and potassium (b). Phosphate and sodium distribution followed that of calcium and potassium.

The organic composition of the film developing on the retrieved archwires (Fig. 3) included the following: carboxylates (-COOH) at 1730 and 1300 cm^{-1} , amides [-CONH-] at 1635 cm^{-1} (primary), 1542 cm^{-1} (secondary) 1250 cm^{-1} (tertiary)], carbonates (-CO₃) at 1450 and 870 cm^{-1} , alcohols (-CH-OH) at 1170 cm^{-1} and -CH₂OH at 1020 cm^{-1} . In vitro aged archwires did not show any deposits other than those related to the aging medium.

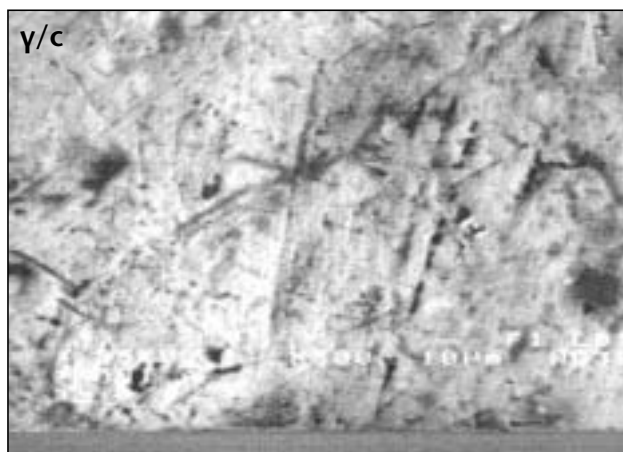
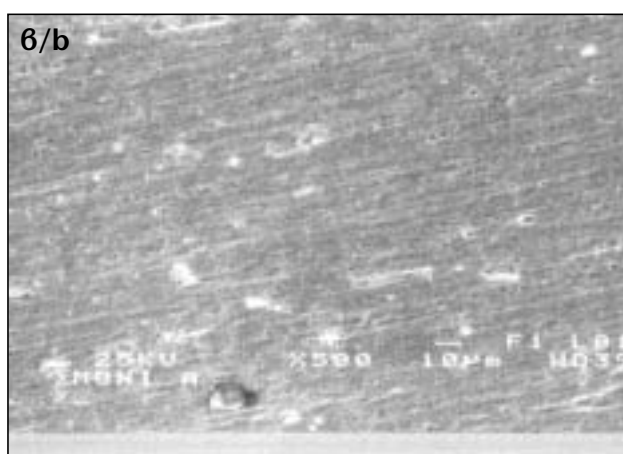
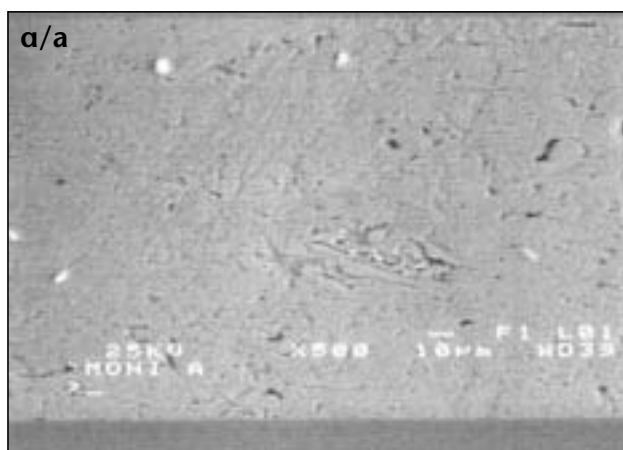
Figure 4 shows a typical X-ray fluorescence spectrum showing the elemental composition of a NiTi archwire. Using the software of the analytical equipment, alloy composition was determined as follows: 47-53% nickel and the rest as titanium.

Figure 5 shows the microstructure of a retrieved wire where the change in martensitic formations is discernible. No significant change in the wires of the other two groups was observed.

Finally, Table 1 refers to the results of solution analysis related to alloy elements. The presence of ferrum, which is not an alloy component, in higher concentrations than nickel and titanium is interesting, and might be due to increased ferrum solubility as opposed to the two main metals.

DISCUSSION

Generally speaking, the difference between



Εικ. 1. Εικόνα δευτερογενούς εκπομπής (SEI) σύρματος νικελίου-τιτανίου πριν τη χρήση (α), μετά τη γήρανση σε γαλακτικό οξύ (β) και μετά την επανάκτηση (γ) όπου διαφαίνονται τα επίπεδα των αλλοιώσεων των δύο μεθόδων. (Μεγ. X500, στήλη 10µm).

Fig. 1. Secondary Electron Image (SEI) of a nickel-titanium wire before use (a), after aging in lactic acid (b) and following retrieval (c), where levels of changes due to both methods are visible. (Mag. X500, bar 10µm).

laboratory and clinical conditions is due to the following factors, which are usually absent from all in vitro simulations (Eliades and Athanasiou, 2002).

a) Lack of simulation of the loose bracket-archwire ligation that allows for movement, thus inhibiting the presence of corrosion.

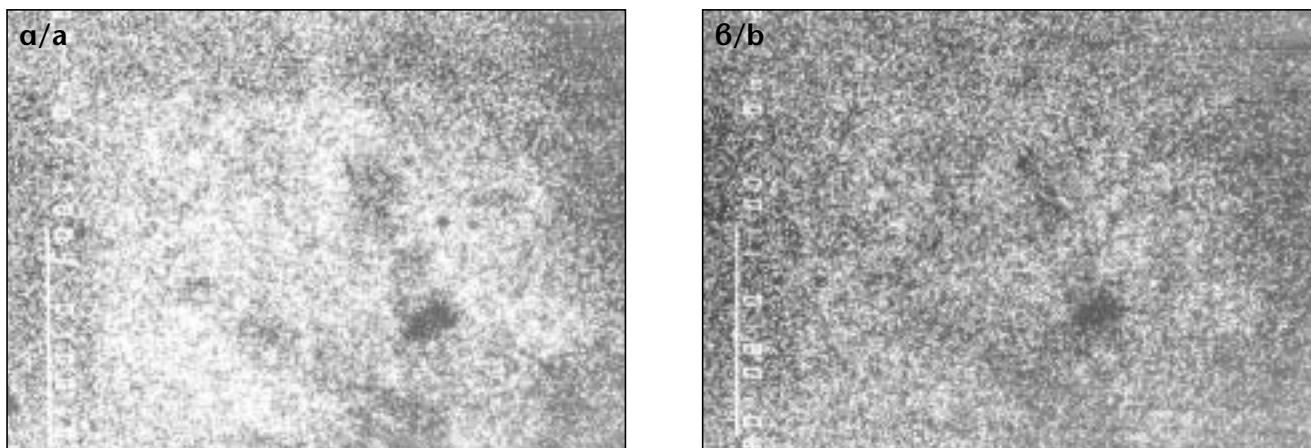
b) Lack of bacterial flora and its by-products.

c) The use of liquid aging media presents the phenomenon of the initial exponential ion release which soon saturates the solution resulting in an artificial reduction of the ion release rate. A series of studies following this model which were published in the past decades have made it very difficult to draw conclusions and to related them to clinical practice (Barret et al., 1993). These studies applied in vitro results directly to clinical conditions, thus leading to false impressions.

d) The fact that saliva contains electrolytes besides proteins. Thus, potential interactions of metallic traces with the oral environment are impossible to simulate in vitro.

e) Environmental factors, such as the contaminated urban air. The average inhabitant of urban areas inhales, during a period of eight hours outdoors, 4 m³ of air containing 10 mg of CO₂ (Matasa, 2002).

Metal ion concentration in biological fluids of orthodontic patients has been investigated in the past; nevertheless, the presence of orthodontic alloys has not been correlated to increased metal levels (Gjerdet et al., 1991; Kesosuo et al., 1997; Bishara et al., 1993; Staffolini et al., 1999; Kocadereli et al., 2000). This may be due to numerous factors related to the presence of appliances for a short period in the sample of patient population, patients under treatment that are not fully bonded and special conditions of saliva sample collection (Eliades et al., 2002b). Generally speaking, though, using saliva as a liquid indicative of metal presence is questionable, because saliva does not flow in a closed system, since it is continuously replenished due to secretion. Thus, metal levels at the specific timing of sample collection may not reflect the situation at any given moment of the total treatment duration. Furthermore, the nickel value measured may not reflect the actual nickel quantity released in total, because there is selective metal deposition on different organs, which varies depending on organ and element type (Black, 1999). Such an example is ferrum, which seems to be selectively deposited on the spleen and liver of mice



Εικ. 2. Εικόνα οπίσθιας σκέδασης (BEI-COMPO) σύνθεσης επανακτηθέντος σύρματος νικελίου-τιτανίου. (Μεγέθυνση X 400, στήλη 100 μm).

A) Κατανομή ασβεστίου
B) Κατανομή καλίου.

Fig. 2. BEI-COMPO of the composition of retrieved nickel-titanium wire. (Mag. X 400, column 100μm).

A) Calcium distribution
B) Potassium distribution

την επανάκτηση (γ), όπου διαφαίνεται η μικρή επίδραση της γήρανσης στην αύξηση της αδρότητας (β), ενώ σοβαρές αλλοιώσεις παρουσιάζονται στο επανακτηθέν δείγμα.

Η σύνθεση των συρμάτων παρουσιάζει διακύμανση στο επίπεδο του 3-6% για τα περιεχόμενα στοιχεία νικέλιο (47-53%) και τιτάνιο πιθανόν λόγω κατασκευαστικών παραμέτρων και τυποποίησης.

Η Εικ. 2α-β παρουσιάζει τα αποτελέσματα της μικροανάλυσης ακτίνων-Χ όπου φαίνεται ότι η σύσταση των κρυσταλλομορφων εναποθέσεων περιλαμβάνει ασβέστιο (α) και κάλιο (β). Η κατανομή φωσφόρου και νατρίου ακολούθησε επίσης αυτήν των ασβεστίου και καλίου.

Η οργανική σύνθεση του σχηματιζόμενου υμενίου στα επανακτηθέντα σύρματα (Εικ. 3) βρέθηκε ότι περιλαμβάνει τις εξής κορυφές: καρβοξυλικές ομάδες (-COOH) στα 1730 και 1300 cm^{-1} , αμίδια [(-CONH-) στα 1635 cm^{-1} (πρωτοταγή), 1542 cm^{-1} (δευτεροταγή), 1250 cm^{-1} (τριτοταγή)], ανθρακικά (-CO₃) στα 1450 και 870 cm^{-1} , και αλκοόλες (-CH-OH) στα 1170 cm^{-1} , και -CH₂OH στα 1020 cm^{-1} . Τα εργαστηριακά γηρασμένα σύρματα δεν παρουσίασαν εναποθέσεις άλλες από αυτές που σχετίζονται με το μέσο γήρανσης.

Η Εικ. 4 παρουσιάζει ενδεικτικό φάσμα φθορισμού

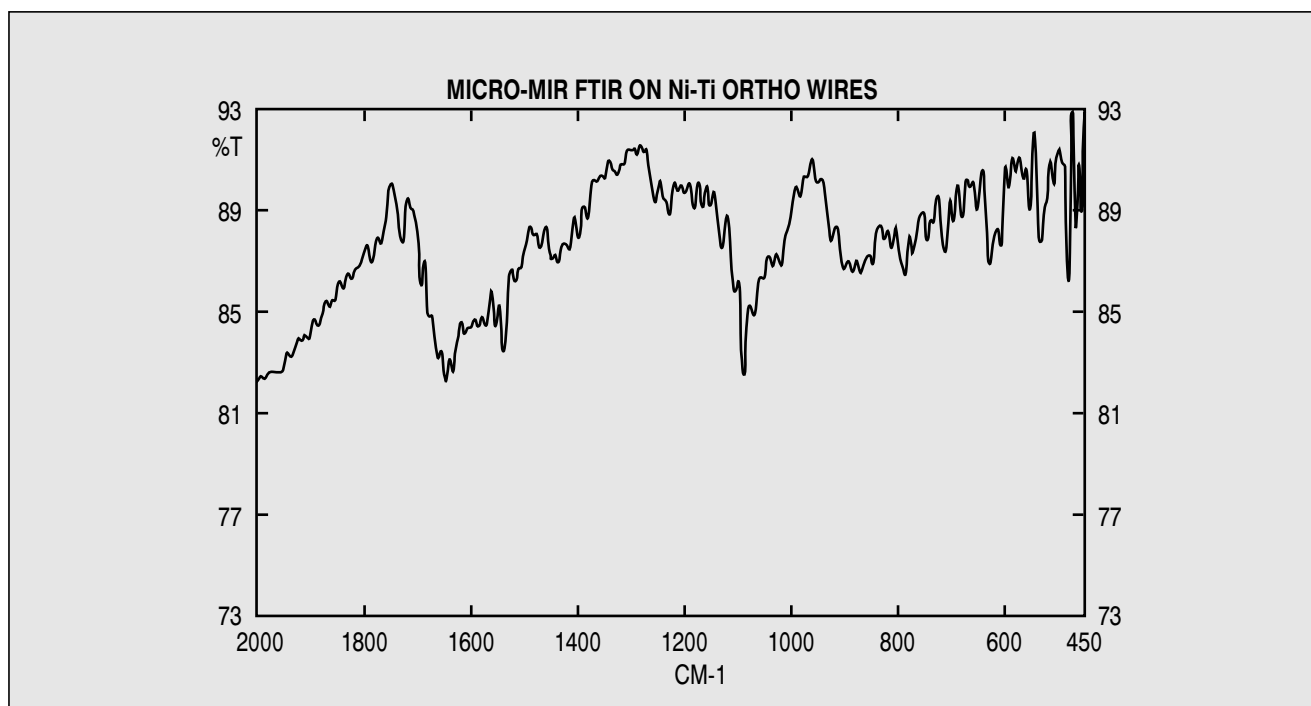
(Pereira et al., 1999) after metal solution administration.

The fact that the medium used for in vitro aging lacks electrolytes and proteins is essential for differences in morphology, structure and composition of alloys aged in vitro as opposed to those retrieved. It is generally known that materials subjected to biological fluids, such as blood, saliva and serum, change due to a non specific mechanism; such changes are seen in dental materials, angiosurgical grafts, orthopedic prostheses, etc (Eliades et al., 2002c). This mechanism could be roughly described as initial absorption of electrolytes, such as sodium and potassium, which are ample in human fluids; development of a film composed of alcohol and amids; at a later stage, absorption of calcium and phosphorus and formation of calcium phosphate crystals, which stabilize the whole deposition.

There are three points arising from the in vivo aging process described above:

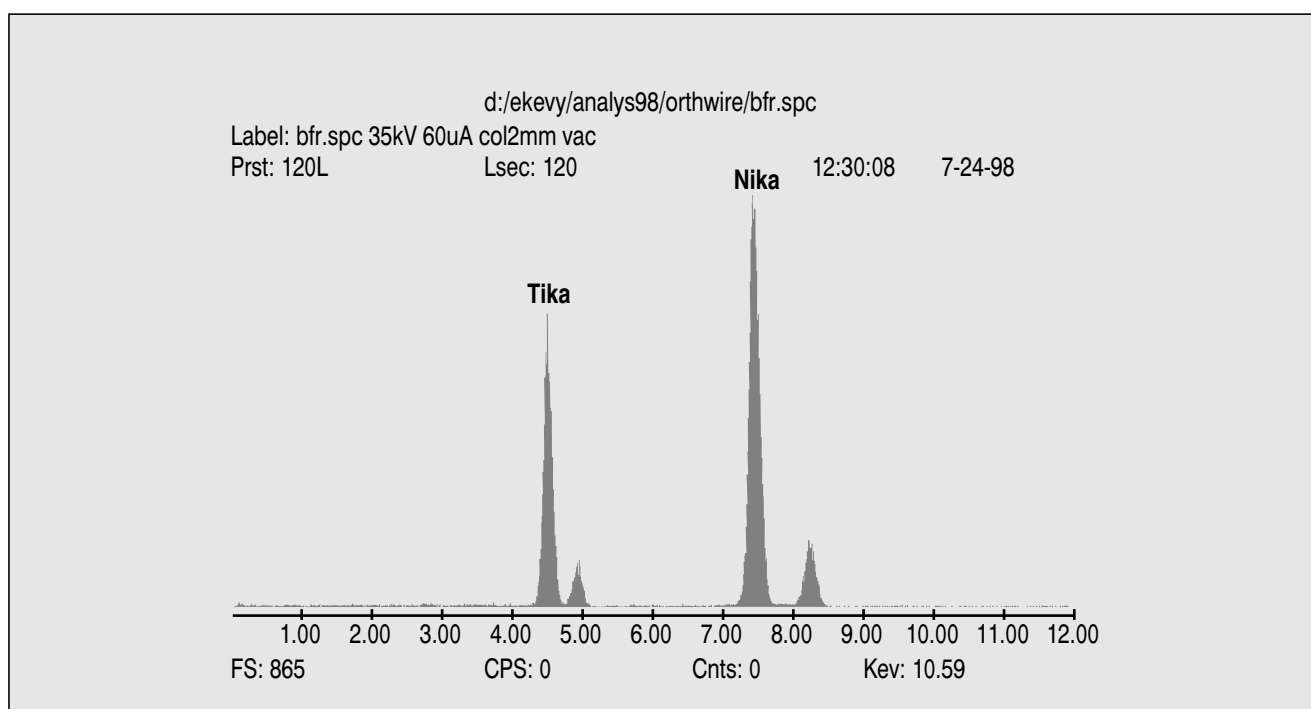
1. Is there a change in microstructure due to archwire use?
2. Do mechanical wire properties change after clinical use?
3. Do materials exposed in the oral environment affect the release of wear or corrosion products from the alloy?

Concerning the first question, previous research



Εικ. 3. Φάσμα μικροϋπέρυθρης φασματοσκοπίας πολλαπλής εσωτερικής ανάκλασης επανακτηθέντος σύρματος (περιοχή 2000-400 cm^{-1}). Η ανάλυση των εργαστηριακώς γηρασμένων και καινούργιων δοκιμίων δεν έδειξε οργανικές εναποθέσεις.

Fig. 3. Spectrum of multiple interior refraction infrared spectrometry of a retrieved wire (band 2000-400 cm^{-1}). Analysis of in vitro aged and new specimens did not show organic depositions.



Εικ. 4. Φάσμα φθορισμού ακτίνων -X σύρματος μετά την επανάκτηση όπου φαίνεται η στοιχειακή σύνθεση του δοκιμίου.

Fig. 4. X-ray fluorescence spectrum of a retrieved wire showing elemental composition of the specimen.



ακτίνων-Χ όπου φαίνεται η στοιχειακή σύνδεση σύρματος NiTi. Με το λογισμικό της αναλυτικής συσκευής προσδιορίστηκε η σύσταση ως: νικέλιο 47-53% και υπόλοιπο τιτάνιο.

Στην Εικ. 5 παρουσιάζεται η μικροδομή επανακτηθέντος σύρματος όπου διακρίνεται η αλλοίωση των μαρτενσιτικών σχηματισμών. Δεν παρατηρήθηκε ουσιώδης αλλαγή στα σύρματα των άλλων δύο ομάδων.

Τέλος ο Πίνακας 1 αναφέρει τα αποτελέσματα της ανάλυσης των διαλυμάτων ως προς τα στοιχεία του κράματος. Ενδιαφέρον είναι ότι παρουσιάζεται σίδηρος που δεν ανευρίσκεται ως συστατικό στοιχείο του κράματος, σε μεγαλύτερη συγκέντρωση απ' ό,τι το νικέλιο και το τιτάνιο πιθανώς λόγω αυξημένης διαλυτότητας ως προς τα κύρια δύο μέταλλα.

ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Γενικά η διαφοροποίηση των εργαστηριακών συνθηκών σε σχέση με τις κλινικές οφείλεται στους παρακάτω παράγοντες που συνήθως απουσιάζουν από την κάθε εργαστηριακή εξομοίωση (Eliades και Athanasiou, 2002):

α) Απουσία εξομοίωσης της χαλαρής πρόσδεσης σύρματος-αγκυλίου που να επιτρέπει κίνηση αναστέλλοντας έτσι την παρουσία διάβρωσης.

β) Έλλειψη της μικροβιακής χλωρίδας και των παραπροϊόντων της.

γ) Η χρήση υγρών μέσων γήρανσης παρουσιάζει το φαινόμενο της αρχικά εκθετικής απελευθέρωσης ιόντων που σύντομα όμως καθιστά το διάλυμα κεκορεσμένο με αποτέλεσμα την τεχνητή μείωση του ρυθμού απελευθέρωσης ιόντων. Μια σειρά μελετών που δημοσιεύτηκαν τις περασμένες δεκαετίες ακολουθώντας αυτό το πρότυπο, κατέστησαν την εξαγωγή συμπερασμάτων εξαιρετικά δυσχερή και κλινικά μη συσχέτισιμη (Barret και συν., 1993). Αυτές οι εργασίες ανήγαγαν κατευθείαν τα αποτελέσματα εργαστηριακών ερευνών στο κλινικό περιβάλλον με αποτέλεσμα την δημιουργία εσφαλμένων εντυπώσεων

δ) Το περιεχόμενο του σιέλου που εκτός των πρωτεϊνικού φοριτίου περιέχει και ηλεκτρολύτες. Επομένως οι αλληλεπιδράσεις των μεταλλικών αυτών ιχών με το στοματικό περιβάλλον είναι αδύνατον να μεταφερθούν στο εργαστήριο.



Εικ. 5. Εικόνα οπτικού μικροσκοπίου επανακτηθέντος, μεταλλογραφικά λειασμένου σύρματος, όπου διακρίνεται η καταστροφή του μαρτενσιτικού δικτύου κρυστάλλων στην δεξιά περιοχή. (Μεγέθυνση X 80).

Fig. 5. Optical microscopy image of a retrieved, metallographically finished wire, showing destruction of the martensitic network on the right. (Magnification X 80).

(Eliades et al., 2000) as well as this study demonstrate that the microstructure of retrieved archwires is obviously altered. Structural changes do not seem to be affected by environmental physicochemical parameters alone, since the wires showed selective, local disappearance of their martensitic structure. These areas corresponded to the wire surface engaged inside the bracket slot. It is, thus, speculated that loads developing during ligation of rectangular archwires within the bracket are responsible for changes in alloy structure.

The next question is directly related to alloy clinical behavior. It concerns its strength and ability to release the same load before and after clinical use. Data

Πίνακας 1. Συγκέντρωση συστατικών κράματος στο διάλυμα γήρανσης.

Table 1. Concentration of alloy components in the aging solution.

ΜΕΤΑΛΟ	ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ (ng/ml)	
	Μέση Τιμή (Σταθερή Απόκλιση)	
Νικέλιο	0.03	(0.008)
Τιτάνιο	0.06	(0.01)
Σίδηρος	0.3	(0.02)



ε) Περιβαλλοντολογικοί παράγοντες όπως ο μολυσμένος αστικός αέρας. Ο μέσος κάτοικος των αστικών περιοχών εισπνέει κατά τη διάρκεια του οκταώρου σε ελεύθερο χώρο 4 m³ αέρα με περιεχόμενο 10 mg διοξειδίου του θείου (Matasa, 2002).

Η συγκέντρωση μεταλλικών ιόντων στα βιολογικά υγρά ορθοδοντικών ασθενών έχει απασχολήσει τους ερευνητές στο παρελθόν χωρίς να καταστεί δυνατόν να συσχετισθεί η παρουσία ορθοδοντικών κραμάτων με αυξημένα επίπεδα μετάλλων (Gjerdet και συν., 1991; Kesosuo και συν., 1997; Bishara και συν., 1993; Staffolini και συν., 1999; Kocadereli και συν., 2000). Αυτό πιθανόν οφείλεται σε μια σειρά παραγόντων που άπτονται της παρουσίας συσκευών για μικρό διάστημα στο δείγμα πληθυσμού ασθενών, σε ασθενείς υπό θεραπεία με τόξα με ημιτελή σειρά συσκευών, και ιδιαίτερων συνθηκών δειγματοληψίας σάλιου (Eliades και συν., 2002b). Γενικότερα όμως, η όλη δέωρηση του σάλιου ως υγρού ενδεικτικού της παρουσίας μετάλλων φαίνεται προβληματική διότι το σάλιο δεν ρέει σε ένα κλειστό σύστημα μια και ανανεώνεται λόγω έκκρισης και επομένως τη δεδομένη στιγμή της δειγματοληψίας τα επίπεδα μετάλλων δεν είναι αντιπροσωπευτικά για όλη τη διάρκεια της θεραπείας. Επί πλέον η ανευρισκόμενη τιμή νικελίου είναι πιθανόν να μην αντιπροσωπεύει αυτήν που έχει συνολικά απελευθερωθεί λόγω του ότι υπάρχει εκλεκτική εναπόθεση μετάλλων σε διάφορα όργανα που ποικίλει ανάλογα με το είδος και το στοιχείο (Black, 1999), όπως λόγου χάριν ο σίδηρος που φαίνεται ότι εναποτίθεται εκλεκτικά στο σπλήνα και το ήπαρ ποντικών (Pereira και συν., 1999) μετά τη χορήγηση μεταλλικών διαλυμάτων.

Η απουσία ηλεκτρολυτών και πρωτεϊνών από το εργαστηριακό μέσο γήρανσης είναι καταλυτική ως προς τη διαφοροποίηση της μορφολογίας δομής και σύνδεσης του εργαστηριακώς γηρασμένου κράματος από το επανακτηθέν. Γενικά είναι γνωστό ότι υλικά εκτιθέμενα σε βιολογικά υγρά όπως αίμα, σάλιο και ορό, παρουσιάζουν αλλοιώσεις που οφείλονται σε μη ειδικό μηχανισμό μια και ίδιες μεταβολές λαμβάνουν χώρα σε οδοντιατρικά υλικά, αγγειοχειρουργικά μοσχεύματα, ορθοπαιδικές προθέσεις κτλ. (Eliades και συν., 2002c). Ο μηχανισμός αυτός θα μπορούσε γενικά να περιγραφεί ως προσρόφηση σε αρχικό στάδιο ηλεκτρολυτών όπως νάτριο και κάλιο που βρί-

about the degradation of wire strength following its use are insufficient. This is probably due to the multifactorial nature of the phenomenon and specific oral conditions characterizing each patient, which does not allow for grouping of results. Similar lack of data is also observed concerning load release from retrieved wires compared to the control group. Nevertheless, it seems that this property is significantly affected since superelastic wires are very sensitive to temperature. A recent study concerning load release both under stable temperature conditions and during ascending or descending temperature cycles showed that the load increased during heating and decreased during cooling (Iijima et al., 2002). The same authors have also shown that during cyclic heating (37°, temperature rise and back to 37°) the load at body temperature at cycle start differed from that upon return from the higher temperature. This sensitivity may be maximized following exposure to more drastic aging factors.

Finally, it has not been clarified whether exposure to the oral environment for long periods leads to increased metal ion release. Initially, the interest focused mainly on nickel due to the vast body of literature associating nickel with undesirable reactions, such as DNA changes and increased malignancy rates (Costa, 1997; Zhou et al., 1998; Lloyd and Phillips, 1999). Research into orthodontic applications has so far reached no conclusions since oral environment simulation is impossible and the study of nickel levels in biological fluids of people undergoing orthodontic treatment is extremely difficult. An alternative method to study this phenomenon has recently been presented with composition analysis of retrieved materials, based on the hypothesis that the presence of lower nickel concentrations in used materials may be due to intraoral ion release (Eliades et al., 2002c). This hypothesis seems to confirm nickel loss, since it was found that used brackets contain less nickel compared to control specimens. However, precise quantitative measurement of released nickel is difficult because the exact nickel content of these alloys may vary and manufacturers give a nickel value range of 3-5% for stainless steel and nickel-titanium alloys. Results of X-ray fluorescence spectrometry reflect this fluctuation; alloy nickel content ranges from 47-54%. Ferrum in the aging solutions is most probably related to additives or impurities during manufacturing or titanium incorporation into the alloy.



σκονται σε αφθονία στα υγρά του οργανισμού, δημιουργία ενός υμενίου από αλκοόλες, αμίδια και σε μεταγενέστερα στάδια προσρόφηση ασβεστίου και φωσφόρου και σχηματισμό κρυστάλλων φωσφορικού ασβεστίου οπότε και η ανάπτυξη αυτών των κρυστάλλων σταθεροποιεί την εναπόθεση.

Τα βασικά ερωτήματα που προκύπτουν από την περιγραφείσα εικόνα γήρανσης in vivo αναφέρονται σε 3 κυρίως άξονες:

1. Υπάρχει αλλαγή στην μικροδομή λόγω της χρήσης του σύρματος ;

2. Αλλάζουν οι μηχανικές ιδιότητες του σύρματος μετά την κλινική του χρήση;

3. Έχει επίδραση η έκθεση του υλικού στο στοματικό περιβάλλον στην απελευθέρωση

προϊόντων φθοράς ή διάβρωσης από το κράμα;

Σχετικά με το πρώτο, προηγούμενη έρευνα (Eliades και συν., 2000) αλλά και η παρούσα καταδεικνύουν ότι η μικροδομή των επανακτηθέντων συρμάτων είναι εμφανώς αλλοιωμένη. Οι αλλοιώσεις στη δομή δεν φαίνεται να επηρεάζονται μόνο από τις φυσικοχημικές παραμέτρους του περιβάλλοντος μια και τα σύρματα εμφάνισαν εκλεκτική κατά περιοχές εξαφάνιση της μαρτενσιτικής δομής τους. Οι περιοχές αυτές αντιστοιχούσαν στην επιφάνεια του σύρματος που ήταν εγκλωβισμένη στην σχισμή του αγκυλίου και επομένως εικάζεται ότι τα φορτία που αναπτύσσονται κατά την πρόσδεση των ορθογωνίων συρμάτων στο αγκύλιο ενέχονται για αλλαγές στην δομή του κράματος.

Το επόμενο ερώτημα που προκύπτει έχει άμεση σχέση με την κλινική συμπεριφορά του σύρματος και αφορά αφ' ενός στην αντοχή του και αφ' εταίρου στην ικανότητα να αποδίδει το ίδιο φορτίο σε σχέση με την αρχική του, μη γηρασμένη κατάσταση. Δεν έχουν αναφερθεί επαρκή δεδομένα για την υποβάθμιση της αντοχής του σύρματος μετά τη χρήση του. Αυτό πιθανώς οφείλεται στην πολυπαραγοντική φύση των επιδρώντων παραγόντων και την ιδιαιτερότητα της στοματικής κοιλότητας του κάθε ασθενούς ως περιβάλλοντος που δεν επιτρέπει την ομαδοποίηση των αποτελεσμάτων. Παρόμοια έλλειψη δεδομένων παρατηρείται και για την απόδοση φορτίου από επανακτηθέντα σύρματα σε σχέση με μάρτυρες. Παρ' όλα αυτά φαίνεται ότι αυτή η ιδιότητα επηρεάζεται σημαντικά μια και τα υπερελαστικά σύρματα δείχνουν αυξημένη ευαισθησία στη θερμοκρασία. Πρόσφατη εργασία εξετά-

The commercially pure type I titanium (cp Ti grade I) contains ferrum up to 0.2% in weight, which increases for commercially available types of higher purity (ISO, Implants for surgery-metallic materials Part 2, unalloyed titanium, 5832-2, 1992). Nevertheless, such levels of metal content cannot be detected using spectrometry because this technique examines material mass and very low concentrations of added metals remain undetected, especially in non-standard analysis. The presence of higher ferrum concentration in the solution is due to greater ferrum solubility as opposed to other alloy elements.

Generally speaking, it seems impossible to quantify the nickel released from biomaterials within the oral environment. In the past, research attempted to overcome this shortcoming with in vitro experimental models where the interactions of factors involved in this phenomenon were controlled. Unfortunately, those studies were compromised due to numerous approximations and many fallacious hypotheses (Wataha et al., 1999a).

Despite all the above, quantitative evaluation of nickel might probably be less important than initially believed. Related literature does not show a dose-dependent response to nickel, whereas the spectrum of its biological effects on DNA, release of mediators with oxidative effect and cancer development may be expressed by nickel concentrations that are often lower than toxic ones (Wataha et al., 1999b; Hayes, 1997). However, it is natural to be skeptical about the maximum amount of nickel release permitted for practical reasons. The relevant Directive of the European Union that has been legally binding since 1996, states that materials such as jewelry or other objects of everyday use (Basketter et al., 1993) that come into contact with tissues should not release more than 0.5 mg/cm² of surface material per week over a time period of 2 years (Delescluse and Dinet, 1994). Given that this nickel value is extremely low, we cannot but stress the importance of low levels of nickel release. Future research should be directed at studying the composition of retrieved wires for the determination of approximate nickel loss.

REFERENCES

Barret RD, Bishara SE, Quinn JK. Biodegradation of orthodontic appliances. Part I: Biodegradation of nickel and chromium in vitro. *Am J Orthod*



ζοντας το φορτίο απόδοσης υπό σταθερή θερμοκρασία και κατά τη διάρκεια ανοδικού ή καθοδικού κύκλου της θερμοκρασίας έδειξε ότι το φορτίο αυξανόταν κατά την θέρμανση και μειωνόταν κατά τη ψύξη (Iijima και συν., 2002). Επίσης, οι ίδιοι συγγραφείς έδειξαν ότι κατά τη διάρκεια κυκλικής θέρμανσης (370, άνοδος θερμοκρασίας και επαναφορά στους 370) το φορτίο στη θερμοκρασία σώματος κατά την έναρξη του κύκλου ήταν διαφορετικό από αυτό κατά την επιστροφή από υψηλότερη θερμοκρασία. Είναι πιθανόν αυτή η ευαισθησία να μεγιστοποιείται μετά την έκθεση σε πιο δραστικούς παράγοντες γήρανσης. Τέλος, δεν έχει αποσαφηνιστεί αν η έκθεση στο στοματικό περιβάλλον για μεγάλους χρόνους προκαλεί αυξημένη απελευθέρωση μεταλλικών ιόντων. Κατ' αρχήν το ενδιαφέρον εντοπίζεται κυρίως στο νικέλιο λόγω της ευρύτατης βιβλιογραφίας που συνδέει το νικέλιο με ανεπιθύμητες αντιδράσεις όπως αλλαγή στο DNA και αυξημένα επίπεδα κακοήθειας (Costa, 1997; Zhou και συν., 1998; Lloyd και Phillips, 1999). Η μέχρι τώρα έρευνα για ορθοδοντικές εφαρμογές δεν έχει καταλήξει σε συμπεράσματα μια και η εξομίωση του στοματικού περιβάλλοντος είναι αδύνατη και επίσης η μελέτη των επιπέδων νικελίου στα βιολογικά υγρά του οργανισμού ατόμων υπό ορθοδοντική θεραπεία είναι εξαιρετικά δύσκολη. Μια εναλλακτική μέθοδος μελέτης του φαινομένου παρουσιάστηκε πρόσφατα με την ανάλυση της σύνδεσης επανακτηθέντων υλικών βασιζόμενη στην υπόθεση ότι η εμφάνιση μικρότερης σύστασης σε νικέλιο σε χρησιμοποιημένα υλικά είναι πιθανόν να οφείλεται σε ενδοστοματική απελευθέρωση ιόντων (Eliades και συν., 2003). Η υπόθεση αυτή φαίνεται ότι επιβεβαιώνει την απώλεια νικελίου μια και χρησιμοποιημένα αγκύλια βρέθηκαν να περιέχουν λιγότερο νικέλιο σε σχέση με δοκίμια μάρτυρες ωστόσο ο ακριβής ποσοτικός προσδιορισμός των διαφυγόντων επιπέδων νικελίου είναι δυσχερής λόγω του ότι το ακριβές ποσό περιεχόμενου νικελίου στα κράματα αυτά μπορεί να ποικίλει και ο κατασκευαστής δίδει εύρος τιμής νικελίου της τάξης του 3-5% για τον ανοξείδωτο χάλυβα και τα κράματα νικελίου-τιτανίου. Ενδεικτικά στοιχεία αυτής της διακύμανσης αποτελούν τα αποτελέσματα της φασματοσκοπίας φθορισμού ακτίνων-Χ όπου η περιεκτικότητα του κράματος σε νικέλιο κυμαίνεται από 47-54%. Επίσης η ανεύρεση σιδήρου στα διαλύμα-

Dentofacial Orthop 1993;103:8-14.

- Basketter DA, Briatico-Vangosa G, Kaestner W, Lally C, Bontinck WJ. Nickel, cobalt and chromium in consumer products: a role in allergenic contact dermatitis? *Contact Dermatitis* 1993;28:15-25.
- Bishara SE, Barrett RD, Selim MI. Biodegradation of orthodontic appliances. Part II. Changes in the blood level of nickel. *Am J Orthod Dentofacial Orthop* 1993;103:115-9.
- Black J. *Biological Performance of Materials: Fundamentals of Biocompatibility*. New York: Marcel Dekker, 1999:28-44.
- Brantley WA. Orthodontic wires, In: Brantley WA, Eliades T, eds. *Orthodontic materials: scientific and clinical aspects*. Thieme, Stuttgart 2001;77-105.
- Costa M. Molecular mechanisms of nickel carcinogenesis. *Toxicol Appl Pharmacol* 1997;143: 152-66.
- Delescluse J, Dinot Y. Nickel allergy in Europe: the new European legislation. *Dermatology* 1994;189 Suppl 2:56-7.
- Eliades T, Athanasiou AE. in vivo aging of orthodontic alloys: implications for corrosion potential, nickel release and biocompatibility. *Angle Orthod* 2002;72:222-37.
- Eliades T, Eliades G, Athanasiou AE, Bradley TG. Surface characterization of retrieved orthodontic NiTi archwires. *Eur J Orthod* 2000;22:317-26.
- Eliades T, Eliades G, Brantley WA, Athanasiou AE. Release of wear and corrosive products from orthodontic alloys: a review of mechanisms and biological effects. In: Graber TM, Eliades T, Athanasiou AE eds. *Risk Management in Orthodontics: Experts' Guide to Malpractice*. Quintessence, Chicago, 2002a in press.
- Eliades T, Trapalis C, Eliades G, Katsavrias E. Salivary metal levels of orthodontic patients: a novel methodological and analytical approach. *Eur J Orthod*, 2002;25:103-6.
- Eliades G, Eliades T, Vavuranakis E. General aspects of ageing patterns of biomaterials exposed to biological fluids. In: Eliades G, Eliades T, Brantley WA, Watts DC eds. *in vivo-Ageing of Dental Biomaterials*. Quintessence, Chicago, 2003:3-23.
- Eliades T, Zinelis S, Eliades G, Athanasiou A.E. Nickel content of as-received, retrieved and recycled stainless steel brackets. *Am J Orthod*



τα γήρανσης σχετίζεται μάλλον με προσμίξεις κατά την κατασκευή ή μεταφορά του τιτανίου στο κράμα. Το εμπορικά καθαρό τιτάνιο τύπου I (cp Ti grade I), περιέχει σίδηρο μέχρι 0.2% κ.β. ποσοστό που αυξάνει για τους επόμενους τύπους εμπορικής καθαρότητας (ISO, Implants for surgery-metallic materials Part 2, unalloyed titanium, 5832-2, 1992). Ωστόσο τέτοια επίπεδα περιεκτικότητας σε μέταλλα δεν ανιχνεύονται με την φασματοσκοπία λόγω του ότι η τεχνική αυτή εξετάζει τη μάζα του υλικού κι έτσι πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις πρόσθετων μετάλλων παραμένουν ανεξιχνίαστες, ειδικά σε ανάλυση χωρίς τη χρήση προτύπων. Η ανεύρεση μεγαλύτερης συγκέντρωσης σιδήρου στο διάλυμα οφείλεται στην μεγαλύτερη διαλυτότητά του σε σχέση με άλλα στοιχεία του κράματος.

Γενικά, φαίνεται ότι είναι αδύνατος ο ποσοτικός προσδιορισμός του νικελίου που απελευθερώνεται από βιοϋλικά στο στοματικό περιβάλλον. Αυτήν την αδυναμία προσπάθησαν στο παρελθόν να υποσκελίσουν ερευνητικές προσπάθειες με εργαστηριακή πειραματική διάταξη όπου οι αλληλεπιδράσεις των παραγόντων που υπεισέρχονται στο φαινόμενο είναι ελεγχόμενες. Ατυχώς αυτές οι εργασίες αναγκάζονται να δεχθούν μεγάλο αριθμό προσεγγίσεων και πολλές παραδοχές που είναι εκ προοιμίου λανθασμένες (Wataha και συν., 1999a).

Παρ' όλα αυτά η ποσοτική αξιολόγηση του νικελίου είναι πιθανόν να έχει λιγότερη σημασία από ότι φαίνεται αρχικά. Η σχετική βιβλιογραφία δεν παρουσιάζει σχέση δόσης-απάντησης για το νικέλιο ενώ το φάσμα των βιολογικών του δράσεων στο DNA, την έκλυση μεσολαβητών οξειδωτικής δράσης και την εμφάνιση καρκίνου απαντάται σε συγκεντρώσεις αρκετές φορές μικρότερες των τοξικών (Wataha και συν., 1999b; Hayes, 1997), μολονότι είναι φυσικό να υπάρχει προβληματισμός και για την μέγιστη επιτρεπόμενη ποσότητα απελευθέρωσης νικελίου για πρακτικούς λόγους. Σχετική οδηγία της Ευρωπαϊκής Ένωσης που από το 1996 έχει καταστεί νόμος, αναφέρει ότι υλικά όπως τα κοσμήματα ή χρηστικά αντικείμενα (Basketter και συν., 1993) σε επαφή με ιστούς δεν πρέπει να απελευθερώνουν άνω του 0.5 mg/cm² επιφάνειας υλικού εβδομαδιαίως και για διάστημα τουλάχιστον 2 ετών (Delescluse και Dinét, 1994). Με δεδομένο ότι η τιμή αυτή είναι εξαιρετικά χαμηλή είναι

Dentofac Orthop 2002c;122:217-20.

Gjerdet NR, Erichsen ES, Remlo HE, Evjen G. Nickel and iron in saliva of patients with fixed orthodontic appliances. *Acta Odontol Scand* 1991;49:73-8.

Hayes RB. The carcinogenicity of metals in humans. *Cancer causes and control* 1997;8:371-85.

Iijima M, Ohno H, Kawashima I, Endo K, Mizoguchi I. Mechanical behavior at different temperatures and stresses for superelastic nickel-titanium orthodontic wires having different transformation temperatures. *Dent Mater* 2002;18:88-93.

Kerosuo M, Moe G, Hensten-Pettersen A. Salivary nickel and chromium in subjects with different types of fixed appliances. *Am J Orthod Dentofacial Orthop* 1997;111:595-8.

Kocadereli I, Atilla A, Selin K, Durisehvan O. Salivary nickel and chromium levels in patients with fixed orthodontic appliances. *Angle Orthod* 2000;6:431-4.

Lloyd DR, Phillips DH. Oxidative DNA damage mediated by copper, iron and nickel fenton reactions: evidence for site-specific mechanisms in the formation of double-strand breaks, 8-hydroxydeoxyguanosine and putative intrastrand cross-links. *Mutat Res* 1999;424:23-36.

Matasa CG. Characterization of used orthodontic brackets. In Eliades G, Eliades T, Brantley WA, Watts DC, eds. *Dental Materials in vivo: Aging and related phenomena*. Quintessence, 2003:139-55.

Montero-Ocampo C Lopez H, Salinas Rodriguez A. Effect of compressive straining on corrosion resistance of a shape memory NiTi alloy in ringer's solution. *J Biomed Mater Res* 1996;32:583-91.

Oshida Y, Sachdeva RCL, Miyazaki S. Microanalytical characterization and surface modification of TiNi orthodontic archwires. *Bio-Medical Materials and Engineering* 1992;2:51-69.

Palaghias G. Oral corrosion and corrosion inhibition processes. *Swed Dent J* 1985;Suppl. 30:39-65.

Pereira MC, Pereira ML, Sousa JP. Histological effects of iron accumulation on mice liver and spleen after administration of a metallic solution. *Biomaterials* 1999;20:2193-8.

Staffolini N, Damiani F, Lilli C, Guerra M, Staffolini NJ, Belcastro S, Locci P. Ion release from orthodontic appliances. *J Dentistry* 1997;27:49-54.



χαρακτηριστική η ιδιαίτερη έμφαση που προσδίδεται στην έκθεση σε κατά το δυνατόν χαμηλά επίπεδα νικελίου. Μελλοντικές έρευνες πρέπει να κατευθυνθούν στην μελέτη της σύστασης των επανακτηθέντων συρμάτων για τον αδρό προσδιορισμό της απώλειας νικελίου.

Διεύθυνση για ανάτυπα:

Δρ. Θεόδωρος Ηλιάδης
Αγνώστων Ηρώων 57
14231 Νέα Ιωνία

Sutow E. The corrosion behavior of stainless steel oral and maxillofacial implants. In: Eliades G, Eliades T, Brantley WA, Watts DC, eds. Dental Materials in vivo: Aging and related phenomena. Chicago: 2003:195-211.

Wataha JC, Lockwood PE, Nelson SK. Initial versus subsequent release of elements from dental casting alloys. J Oral Rehab 1999a;10:798-803.

Wataha JC, Lockwood P, Ereik M, Ghazi M Ability of Ni-containing biomedical alloys to activate monocytes and endothelial cells in vitro. J Biomed Mater Res 1999b;3:251-7.

Zhou D, Salnikow K, Costa M. Cap43, a novel gene specifically induced by Ni²⁺ compounds. Cancer Res 1998;58:2182-9.

Reprint requests to:

Dr. Theodore Eliades
57 Agnoston Hiroon Street
14231 Nea Ionia
GREECE