

VPLIV KOMPLEKSANTOV IN PROTEINOV NA KOROZIJO NERJAVNEGA JEKLA IN NJEGOVIH KOMPONENT

EFFECT OF COMPLEXING AGENTS AND PROTEINS ON CORROSION OF STAINLESS STEEL AND ITS COMPONENTS

Aleksandra Minovič¹, Ingrid Milošev¹, Boris Pihlar²

¹ Institut "Jožef Stefan", Jamova 39, Ljubljana

² Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo, Aškerčeva 5, Ljubljana

Prejem rokopisa - received: 1999-06-04; sprejem za objavo - accepted for publications: 1999-06-15

Naše raziskave obsegajo biodegradacijo implantov iz nerjavnega jekla. Simulacijo biokompatibilnosti nerjavnega jekla in njegovih komponent *in vitro* smo izvajali v simulirani fiziološki raztopini, Hankovi raztopini, oboje z dodatkom različnih kompleksantov in proteinov. Koncentracijo sproščenih kovinskih ionov smo merili z diferencialno pulzno polarografijo in ICP-AES. Sestavo korozijskih produktov na površini kovin smo ugotovili s spektroskopijo energijske porazdelitve rentgenskih žarkov (EDS).

Ključne besede: nerjavno jeklo, implantanti, korozija, kovinski ioni, polarografija, biokompatibilnost

Our studies are related to the problem of biodegradation of implants. *In vitro* simulations of biocompatibility of stainless steel and its components were carried out in simulated physiologic Hank's solution containing different complexing agents and proteins. The concentration of released ions was determined by differential pulse polarography and ICP-AES. The composition of solid corrosion products formed on the surface was analyzed by Energy Dispersive Spectroscopy (EDS).

Key words: stainless steel, implants, corrosion, metal ions, polarography, biocompatibility

1 UVOD

Pri izbiri materialov za ortopedске implante je treba upoštevati mehansko in kemijsko biokompatibilnost le-teh. Agresivno biološko okolje z visoko koncentracijo klorida in različnih kompleksantov pospešuje korozijo, pri čemer se v okoliško tkivo vnašajo kovinski produkti, ki se vključujejo v različne procese v organizmu. Lahko se vežejo na proteine in potujejo po telesu, lahko prehajajo v celice in ostajajo ob mestu obrabe, ali pa se oksidirajo do kovin in postanejo inertni¹. Ti procesi so izredno zanimivi z medicinskega stališča, saj raziskave vpliva različnih kovinskih zvrsti omogočajo razložiti nekatera bolezenska stanja pacientov z ortopedskimi implantami.

Kovine, ki se vnašajo v tkivo pri koroziji ortopedskih implantov, so vključene v reakcije hidrolize. Da bi razumeli vpliv produktov hidrolize na tkivo, je treba poznati njihovo vrsto in stabilnost.

Adsorpcija, transport, distribucija in eliminacija kovin v človeškem organizmu so odvisni od topnosti, oksidacijskega stanja, načina izpostavljenosti in velikosti delcev kovin. Transport kovin poteka v telesu po krvi v obliki kompleksov z različnimi bioprenašalci. Med serumskimi proteini je poleg albumina, gama globulina in fibrinogena transferin glavni transportni protein.

Uporaba nerjavnega jekla pri ortopedskih implantih se izraža v povečani koncentraciji njegovih komponent v urinu, pljučih, ledvicah, jetrih in vranici. Ta koncentracija lahko presega normalne vrednosti tudi do desetkrat².

tracija lahko presega normalne vrednosti tudi do desetkrat².

Nerjavno jeklo je med zlitinami, ki se uporabljajo za izdelavo ortopedskih implantov, najbolj toksično. Vse tri glavne komponente, železo, krom in nikelj, kažejo pri človeku znake kancerogenosti, če so njihove koncentracije nad normalnimi vrednostmi. Dekstran Fe(III) je znan povzročitelj sarkomov, tudi nikelj in njegove komponente povzročajo maligne tumorje na mestih, kjer se zadržujejo³. Kromove (VI) spojine povzročajo celo vrsto genotoksičnih učinkov, skupaj s poškodbami DNA, mutacijami in kromosomskimi aberacijami. Pri fiziološkem pH je Cr(VI) v obliki kromatnega iona, ki aktivno prehaja skozi celične membrane. V celici nastajajo redoks reakcije z encimi in proteini, pri čemer nastanejo kromove zvrsti in radikali (OH, RS), ki poškodujejo DNA².

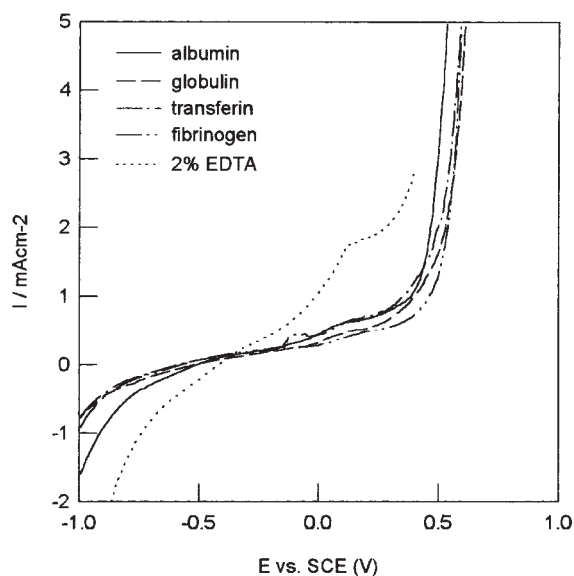
2 EKSPERIMENTALNI DEL

Naše raziskave obsegajo biodegradacijo ortopedskih implantov iz nerjavnega jekla. Simulacijo biokompatibilnosti nerjavnega jekla in njegovih komponent *in vitro* smo izvajali v simulirani biološki raztopini, to je Hankovi raztopini z dodatkom različnih kompleksantov, kot sta EDTA in natrijev citrat, in proteinov, kot so transferin, albumin, gama globulin in fibrinogen. Raziskave smo izvajali na čistih kovinah, železu in niklju ter na nerjavnem jeklu, AISI 304 in komercialnem materialu PROTEMA-42. Ti dve jekli se razlikujeta po

vsebnosti niklja in molibdena (AISI 304: 8-12% Ni in 0% Mo, PROTEMA-42: 15% Ni in 5% Mo). Ploščice železa, kroma, niklja in nerjavnega jekla smo obrusili na brusnem papirju gradacije 600, robove in zadnjo stran prelakirali ter obešene na nitko potopili v prej omenjene raztopine, kjer so ostale daljše časovno obdobje. Koncentracijo sproščenih kovinskih ionov iz čistih kovin smo merili z diferencialno pulzno polarografijo (DPP), kot nosilni elektrolit za določanje železa smo uporabili 0,2 M pirofosfat, pri niklju pa 1 M amonijev klorid. Zaradi kompleksnosti analize raztopine smo pri merjenju sproščanja kovinskih ionov iz nerjavnega jekla uporabili ionsko sklopljeno plazmo - atomsko emisijsko spektrometrijo (ICP-AES). Sproščanje kovinskih ionov smo dodatno stimulirali z uporabo ciklične voltametrije (CV).

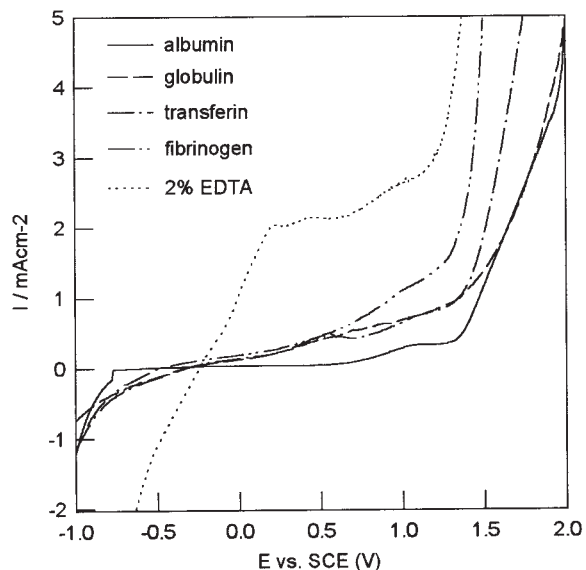
3 REZULTATI IN DISKUSIJA

Opazovali smo raztapljanje čistih kovin v daljšem časovnem obdobju in merili koncentracijo sproščenih ionov z DPP. Merili smo raztapljanje železa v Hankovi raztopini z dodatkom citrata ali proteinov. Raztapljanje v citratu se ujema s termodinamskimi podatki (s konstantami stabilnosti), raztaplja se več Fe(III) kot Fe(II). Raztapljanje smo merili tudi v čisti Hankovi raztopini, vendar je tam nastalo močno obarjanje, verjetno zaradi pomanjkanja kompleksantov, sestavo oborine smo ugotovili z EDS kot železov oksid. V proteinih smo lahko izmerili le Fe(III), koncentracije pa si sledijo takole: najmanjše raztapljanje je v albuminu, sledijo pa fibrinogen, γ -globulin in transferin. Po nekem času so se zaradi obarjanja koncentracije ustalile.



Slika 1: Ciklični voltamogrami za nerjavno jeklo AISI 304 v Hankovi raztopini z dodatkom različnih proteinov ali EDTA

Figure 1: Cyclic voltammograms for stainless steel AISI 304 in Hank's solution containing various proteins or EDTA

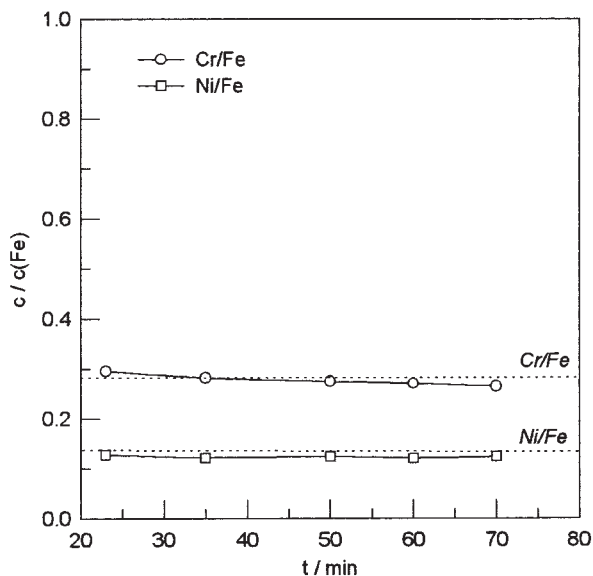


Slika 2: Ciklični voltamogrami za nerjavno jeklo PROTEMA-42 v Hankovi raztopini z dodatkom različnih proteinov ali EDTA

Figure 2: Cyclic voltammograms for stainless steel PROTEMA-42 in Hank's solution containing various proteins or EDTA

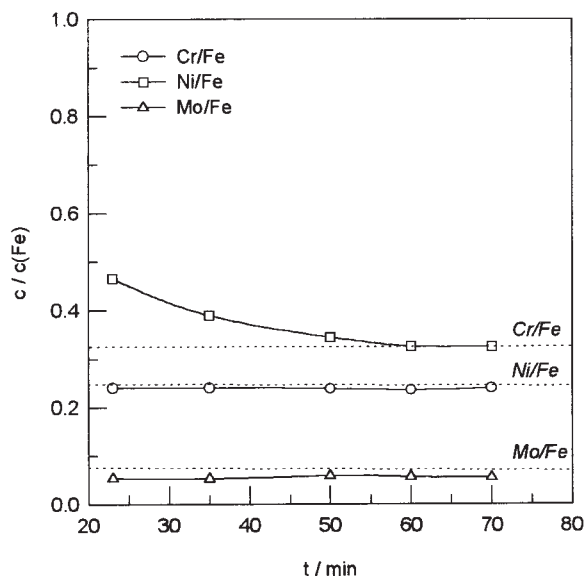
Meritve za nikelj kažejo največje raztapljanje v EDTA, sledita pa citrat in čista Hankova raztopina. V Hankovi raztopini z dodatkom proteinov smo dobili nekoliko drugačen rezultat kot pri železu, in sicer: najmanjše raztapljanje je v γ -globulinu, nato v transferinu in albuminu. To kaže na različen vpliv proteinov na posamezne kovine.

Opazovali smo nerjavni jekli po oksidaciji pri določenih potencialih in merili koncentracijo sproščenih ionov z ICP-AES. Pri AISI 304 smo po oksidaciji na 0,5



Slika 3: Razmerje posameznih komponent nerjavnega jekla AISI 304 v Hankovi raztopini z dodatkom albumina v primerjavi z njihovim razmerjem v zlitini (pikčasta črta)

Figure 3: The ratio of AISI 304 components in Hank's solution containing albumin. The ratio in the alloy is presented by a dotted line



Slika 4: Razmerje posameznih komponent nerjavnega jekla PROTEMA-42 v Hankovi raztopini z dodatkom albumina v primerjavi z njihovim razmerjem v zlitini (pikčasta črta)

Figure 4: Ratio of PROTEMA-42 components in Hank's solution containing albumin. The ratio in the alloy is presented by a dotted line

V izmerili najmanjše raztapljanje v fibrinogenu, transferrinu, γ -globulinu in albuminu, največje pa v EDTA. Za PROTEMO-42 smo po oksidaciji na 1,5 V dobili v proteinih ravno nasproten rezultat. Enako težnjo smo potrdili tudi z elektrokemijskimi meritvami, s ciklično voltometrijo (**sliki 1 in 2**). Na voltamogramih je tudi dobro viden vpliv molibdena, ki poveča korozijsko odpornost PROTEME-42.

Dokazali smo preferenčno raztapljanje niklja iz PROTEME-42, kar se ujema z literaturnimi podatki⁴. Nikelj se je v raztopini pojavljal v večjem odstotku proti drugim komponentam, kot je v sami zlitini (**slika 4**). Pri AISI 304 enake težnje nismo opazili, vse kovine so se v raztopini pojavljale v enakem razmerju kot v zlitini (**slika 3**).

4 ZAKLJUČEK

Rezultati jasno kažejo, da se v navzočnosti kompleksantov poveča raztapljanje kovin. Zato fiziološke raztopine ne moremo simulirati samo kot raztopino soli, ampak je treba upoštevati tudi kompleksante, ki simulirano raztopino približajo kompleksnim razmeram v človeškem organizmu.

Zlitine s povečano vsebnostjo molibdena so korozijsko odpornejše od tistih, ki le tega ne vsebujejo, pri tem se pasivno območje pomakne k bolj pozitivnim vrednostim potenciala.

Zlitini AISI 304 in PROTEMA-42 imata različno odvisnost raztapljanja v posameznih proteinih. Razlog za to še raziskujemo, vendar predpostavljamo, da je to zaradi vpliva različnih vsebnosti niklja in molibdena ter zaradi različne zgradbe posameznih proteinov.

5 LITERATURA

- ¹ K. Merritt et al.: *Proceedings of the symposium on Compatibility of Biomedical Implants*, 94 (1994) 14-20
- ² S. A. Katz et al.: *The Biological and Environmental Chemistry of Chromium*, VCH, (1994), 65-119
- ³ T. D. Luckey et al.: *Metal Toxicity in Mammals*, Plenum Press, (1979) 129-153
- ⁴ K. Merritt et al.: *J. Biomed. Mat. Res.*, 22 (1988) 111-120