



Badania przechodzenia rtęci z amalgamatów stomatologicznych do roztworu sztucznej śliny¹

*Ewa Leśniewska, Małgorzata Iwona Szyrkowska,
Jadwiga Albińska, Tadeusz Paryczak
Politechnika Łódzka*

*Jerzy Sokołowski
Uniwersytet Medyczny, Łódź*

1. Wstęp

Amalgamat stomatologiczny powstaje w wyniku zachodzącej reakcji chemicznej po zmieszaniu stopu srebra z rtęcią [3]. Stop srebra jest drobnym proszkiem, który składa się głównie ze srebra, cyny i miedzi. Rtęć stanowi do 50% wagowych amalgamatu.

Według ADA (American Dental Association), wypełnienia z amalgamatu stomatologicznego nie powodują żadnych szkodliwych skutków, nadwrażliwość na rtęć może wystąpić u około 1% populacji. W piśmiennictwie znajdują się doniesienia o wystąpieniu u pacjentów z wypełnieniami amalgamatowymi reakcji alergicznych [4] lub miejscowych odczynów manifestujących się zmianami w jamie ustnej. Zauważono także, że nadwrażliwość ta występuje częściej, kiedy wypełnienia amalgama-

¹ Praca finansowana ze środków KBN w latach 2006-2009, projekt badawczy N2007 07531/3611.

towe są w jamie ustnej dłużej niż 5 lat [8]. Rtęć może być uwalniana z wypełnień amalgamatowych do jamy ustnej [13, 22] będąc głównym źródłem ekspozycji na rtęć ludzi nie narażonych zawodowo i ludzi, w diecie których ryby i owoce morza pojawiają się rzadko [12]. Wielu autorów dostarczyło naukowych dowodów, że żucie gumy zwiększa uwalnianie par rtęci z wypełnień amalgamatowych [1, 6, 7, 15, 19, 21]. Odnotowano 15-krotne [19], 4-krotne [7] i 8-krotne [1] zwiększenie stężenia par rtęci w powietrzu wydychanym po żuciu w porównaniu z wartościami przed żuciem. Podczas usuwania starego wypełnienia i ponownego wypełnienia zęba amalgamatem srebra dochodzi do wzrostu stężenia par rtęci w wydychanym powietrzu [17, 18], z wyraźnym spadkiem wartości po 10÷25 min i całkowitą eliminacją po 120 min [17].

Aby ograniczyć wydzielanie rtęci z amalgamatu w trakcie wiązania, wprowadzono ostatnio stop rtęciowo-indowy zamiast czystej rtęci [3]. Uzasadniona jest opinia, że należy ograniczać obciążenie organizmu rtęcią, stosując do wypełnień amalgamatu bez fazy gamma-2. Wypełnień amalgamatowych nie powinno się stosować u kobiet w ciąży i u osób z chorobami nerek [16].

2. Amalgamaty, a poziom rtęci w wybranych tkankach ludzkich

2.1. Zawartość rtęci we krwi

Od wielu lat uwaga badaczy skupia się na wyjaśnieniu, czy obecność stomatologicznych wypełnień amalgamatowych ma wpływ na poziom rtęci we krwi. Nie ma zgodności opinii wśród naukowców zajmujących się tym problemem. Abraham [1] wykazał korelację między poziomem rtęci we krwi a liczbą wypełnień oraz wartością pola powierzchni żującej amalgamatów. Autor ten stwierdził wyższy poziom rtęci we krwi osób które posiadają takie wypełnienia (0,7 ng/mL) w porównaniu z grupą kontrolną, w której poziom rtęci wynosił 0,3 ng/mL. Inni autorzy nie znaleźli zależności między poziomem rtęci we krwi i liczbą wypełnień np. [9].

2.2. Zawartość rtęci w moczu

Przeprowadzone badania szwedzkie i norweskie dowiodły, że poziom rtęci w moczu istotnie wzrasta wraz z liczbą powierzchni amalga-

matów [10, 14]. Langworth stwierdził, że taka zależność wyraźnie występuje u pacjentów nie narażonych zawodowo na działanie rtęci, podczas gdy u osób mających zawodowy kontakt z rtęcią nie odnotował tej zależności [10].

Według badań Boszke i wsp. [2] większe stężenie rtęci było w moczu pacjentów, u których założono nowe wypełnienie amalgamatowe. Większe stężenie rtęci w moczu pacjentów po 5 dniach od założenia nowego amalgamatu związane jest prawdopodobnie z uwalnianiem tego pierwiastka podczas wykonywania czynności związanych z założeniem nowego amalgamatu, np.: polerowania powierzchni amalgamatu. Autorzy [2] badając zawartość rtęci w moczu, osób posiadających wypełnienia amalgamatowe i bez nich, zaobserwowali dla pierwszej grupy zauważalnie większe stężenia rtęci w badanych próbkach, dostrzegając przy tym, że stężenia te mieszczą się jednak w zakresie tolerowanym u ludzi nie narażonych zawodowo na związki rtęci.

Szacuje się że obecność 10 amalgamatów stomatologicznych to wzrost stężenia rtęci w moczu od 1 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ do 1,8 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ [2, 5].

3. Cel i zakres pracy

Celem pracy było zbadanie w jakim stopniu stomatologiczne wypełnienia amalgamatowe są źródłem rtęci dla organizmu ludzkiego. Zbadano uwalnianie rtęci z dwóch zakupionych amalgamatów w kapsułkach, różniących się zawartością poszczególnych pierwiastków:

- amalgamat 1: 400 mg stopu (Ag 56%, Sn 27%, Cu 15,4%, In 0,5%, Zn 0,2%) oraz 380 mg rtęci, australijskiej firmy SDI Limited,
 - amalgamat 2: 440 mg stopu (Ag 40%, Sn 31%, Cu 29%) oraz 400 mg rtęci), angielskiej firmy Surrey Precision Dental,
- do roztworu „sztucznej śliny”, w kilku temperaturach (22, 38, 42, 55°C) i w różnym czasie (1, 2, 3, 4 tygodnie).

Interesującym wydało się również zbadanie czy z usuniętych zębów z wypełnieniem amalgamatowym, które kilkanaście lat egzystowały w jamie ustnej pacjentów, w dalszym ciągu uwalniana jest rtęć. Zbadano więc uwalnianie rtęci do roztworu „sztucznej śliny”, z usuniętych trzech zębów z amalgamatem (22°C, 4 tygodnie). Dodatkowo zbadano dla tych próbek nieznaną zawartość rtęci w amalgamacie oraz w zębinię.

4. Aparatura i metodyka badań

4.1. Przygotowanie i metodyka badań próbek plomb amalgamatowych

Stomatologiczne plomby amalgamatowe wykonano z dwóch zakupionych amalgamatów. Amalgamaty w formie kapsułkowej wytrząsano w mieszalniku rotacyjnym RotoMix produkowanym przez 3M ESPE. Mieszalnik ten służy do mieszania stomatologicznych materiałów do wypełnień i cementów w kapsułkach. W odróżnieniu od innych urządzeń RotoMix miesza materiały stomatologiczne ruchem rotacyjnym, co wpływa na skuteczność i szybkość mieszania oraz jednorodną konsystencję wymieszanego materiału. Posiada dodatkowo funkcję odwirowania, która w zależności od gęstości materiału umożliwia redukcję ilości pęcherzyków powietrza w mieszaninie. Aparat ten umożliwia programowanie czasu mieszania od 1 do 39 sekund, oraz czas odwirowania wynoszący 3 sekundy. Następnie plomby wkładano w odpowiednie formy, wygładzano i pozostawiano na 24 godziny.

Po wyjęciu z form ważono je na wadze analitycznej i umieszczano w 50 ml roztworu sztucznej śliny w zamykanych szczelnie pojemnikach i pozostawiano w określonej temperaturze, (cieplarka / inkubator Model BD 53 (E2) przez określony czas.

Roztwór „sztucznej śliny” sporządzono przez rozpuszczenie 8,4 g wodorowęglanu sodu (NaHCO_3), 1 g chlorku sodu (NaCl), 0,4 g węglanu potasu (K_2CO_3) oraz 60 mg azotanu sodu (III) (NaNO_2) w dwóch litrach wody destylowanej. Roztwór ten miał pH równe 9.

Badania ilości uwalnianych jonów rtęci wykonano metodą Atomowej Spektrometrii Absorpcyjnej z Generacją Zimnych Par Rtęci na analizatorze rtęci MERCURY SP-3D japońskiej firmy NIPPON INSTRUMENTS CORPORATION [20].

Kalibrację aparatu przeprowadzono za pomocą roztworów wzorcowych o stężeniu 0,01 $\mu\text{g/g}$, 0,1 $\mu\text{g/g}$, 1 $\mu\text{g/g}$. Wprowadzono kolejno: 0,2 ng Hg, 2 ng Hg, 5 ng Hg, 20 ng Hg, 40 ng Hg. Wykorzystano jednoelementowy roztwór wzorcowy rtęci klasy ICP firmy Merck.

Znad każdej próbki badanej plomby amalgamatowej zalanej roztworem sztucznej śliny, przetrzymywanej w określonej temperaturze, po odpowiednim czasie pobierano 0,5 mL roztworu i mierzono zawartość rtęci na automatycznym analizatorze MERCURY SP-3D.

4.2. Przygotowanie i metodyka badań próbek usuniętych zębów z amalgamatem

Badając uwalnianie rtęci do roztworu „sztucznej śliny”, z usuniętych zębów z amalgamatem nie znano składu amalgamatu oraz czasu jaki upłynął od założenia plombi amalgamatowej do usunięcia zęba. Dlatego więc dodatkowo zbadano zawartość rtęci w amalgamatach i zębinie. Wykorzystanie do badań automatycznego analizatora rtęci Merkury SP-3D wymagałoby bardzo dużego rozcieńczenia próbek co znacznie mogłoby zwiększyć błąd pomiaru. Zastosowano więc do tych pomiarów metodę atomowej spektrometrii emisyjnej z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-AES, spektrometr amerykańskiej firmy Thermo Jarrell Ash).

Kalibrację spektrometru ICP-AES wykonano za pomocą jednoelementowego wzorca Hg klasy ICP firmy Merck o stężeniu 10 µg/g.

Parametry plazmy (Plasma Control Panel):

- R.F. Power 1150 W,
- Auxiliary Flow 1,0 L/min,
- Nebulizer Flow 20,06 psi,
- Pump Rate 100 rpm.

Pochodzące z usuniętych zębów z wypełnieniami amalgamatowymi, próbki amalgamatów i zębiny do analizy metodą ICP-AES przygotowano z wykorzystaniem energii mikrofalowej (system zamknięty włoskiej firmy MILESTONE 1200 MEGA) w następujący sposób:

- do teflonowych naczynek włożono zważone wcześniej próbki,
- do każdej z próbek dodano 3 ml stężonego kwasu azotowego (V),
- szczelnie zamknięto naczynie i poddano je mineralizacji mikrofalowej przez okres 25 minut,
- ochłodzono w zamrażarce przez okres 30 minut,
- zawartość naczynek przeniesiono ilościowo do kolb miarowych o pojemności 50 ml i uzupełniono wodą dejonizowaną do kreski.

W tak przygotowanych próbkach oznaczono metodą ICP-AES zawartość rtęci.

Próbki do badań ilości uwalnianej rtęci do roztworu „sztucznej śliny” z plombi amalgamatowej pochodzącej z usuniętych zębów przygotowano w sposób opisany dla próbek przygotowanych z zakupionych

amalgamatów w kapsułkach. Badania ilości uwalnianej rtęci wykonano na analizatorze rtęci MERCURY SP-3D.

Poprawność metod sprawdzono stosując próbki kontrolne.

5. Wyniki badań i dyskusja

Uzyskane wyniki badań próbek plomb amalgamatowych wykonanych w laboratorium przedstawiono na rysunkach 1÷4.

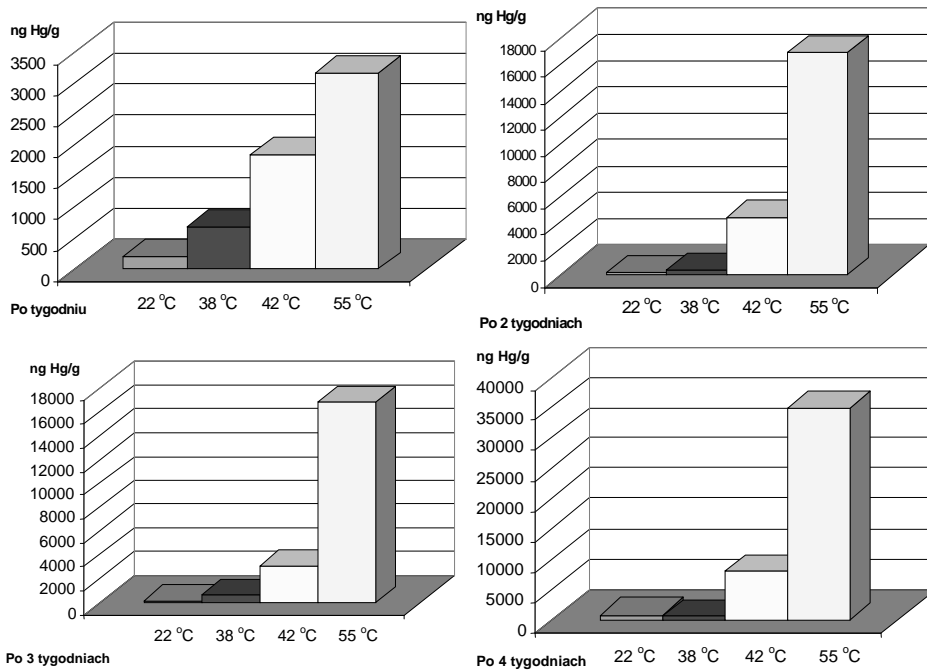
Wpływ temperatury na ilość uwalnianych jonów rtęci w badanych okresach czasu dla amalgamatu 1 przedstawiono na rysunku 1, dla amalgamatu 2 na rysunku 2.

Porównanie ilości uwalnianych jonów rtęci z plomb amalgamatowych z dwóch różnych amalgamatów po 2 i 3 tygodniach przedstawiono na rysunkach 3 i 4.

Analiza wykresów przedstawionych na rysunkach 1÷4 wykazuje, że dla większości próbek niezależnie od składu amalgamatu ilość uwalnianych jonów rtęci wzrasta wraz z długością czasu przebywania amalgamatu w roztworze „sztucznej śliny”, jak również rośnie znacząco ze wzrostem temperatury. Obserwowane niespodziewane „spadki” w ilości uwalnianej rtęci najprawdopodobniej wynikają z faktu, że każdorazowo poddajemy obserwacji taką samą, ale nie tę samą plombę amalgamatową (za każdym razem jest to inna przygotowana plomba). Ilość uwalnianej rtęci na wykresach jest podana w ng Hg/g amalgamatu, a wykonane plomby mogą się różnić wielkością powierzchni.

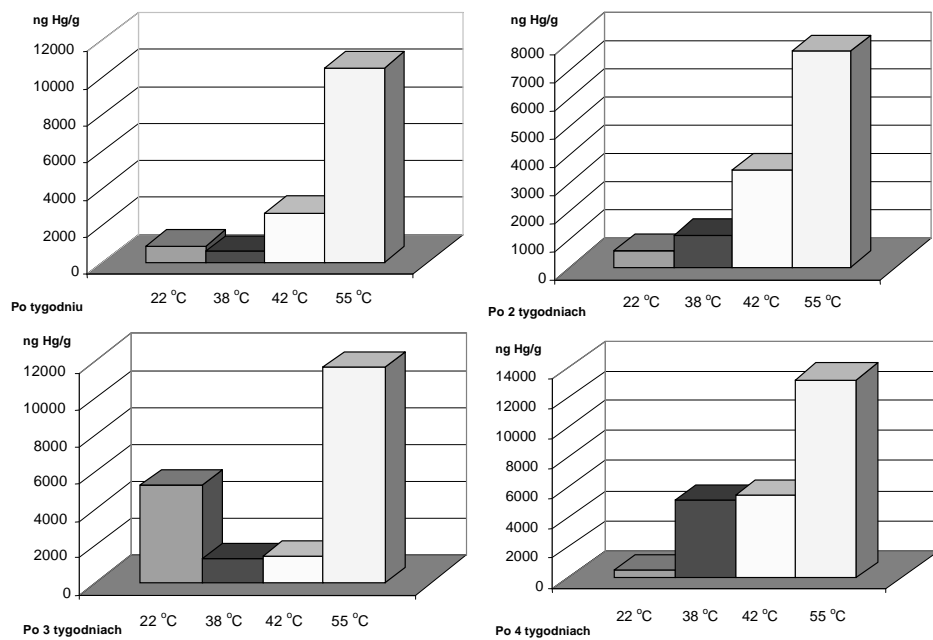
Prawie proporcjonalny wzrost ilości uwalnianej rtęci ze wzrostem temperatury obserwujemy dla amalgamatu 1.

Ilość uwalnianych jonów rtęci w niższych temperaturach badanego przez nas zakresu (22°C, 38°C) jest nieco niższa dla amalgamatu 1 zawierającego ind, w porównaniu z amalgamatem 2 nie zawierającym w swym składzie indu, co jest zgodne z danymi literaturowymi [3]. W wyższych temperaturach 42°C, 55°C obserwujemy odwrotną zależność – ilość uwalnianej rtęci z amalgamatu 1 jest nieco wyższa od ilości rtęci uwalnianej z amalgamatu 2.



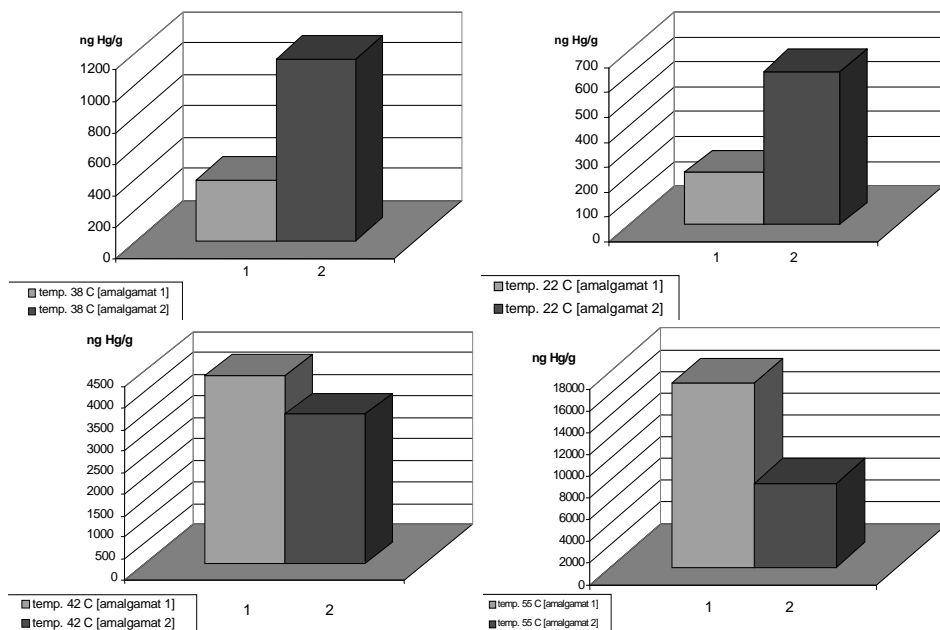
Rys. 1. Wpływ temperatury na ilość uwalnianych jonów rtęci w badanych okresach czasu dla amalgamatu 1

Fig. 1. An influence of temperature on the amount of released mercury ions studied within certain periods of time for amalgam 1



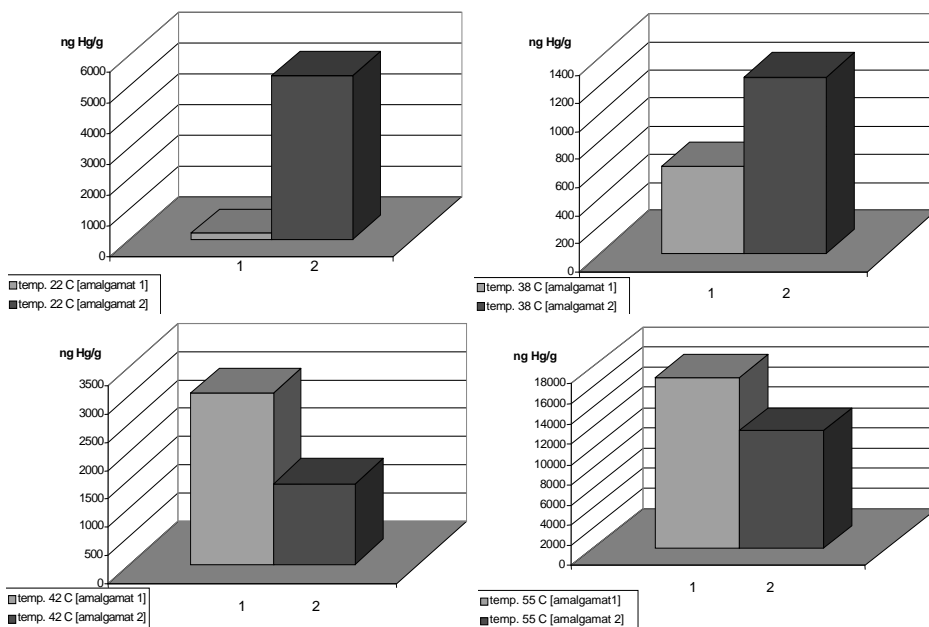
Rys. 2. Wpływ temperatury na ilość uwalnianych jonów rtęci w badanych okresach czasu dla amalgamatu 2

Fig. 2. An influence of temperature on the amount of released mercury ions studied within certain periods of time for amalgam 2



Rys. 3. Porównanie ilości uwalnianych jonów rtęci z plomb amalgamatowych z dwóch różnych amalgamatów po 2 tygodniach

Fig. 3. The comparison of the amount of mercury ions released from amalgam fillings from different amalgams after 2 weeks

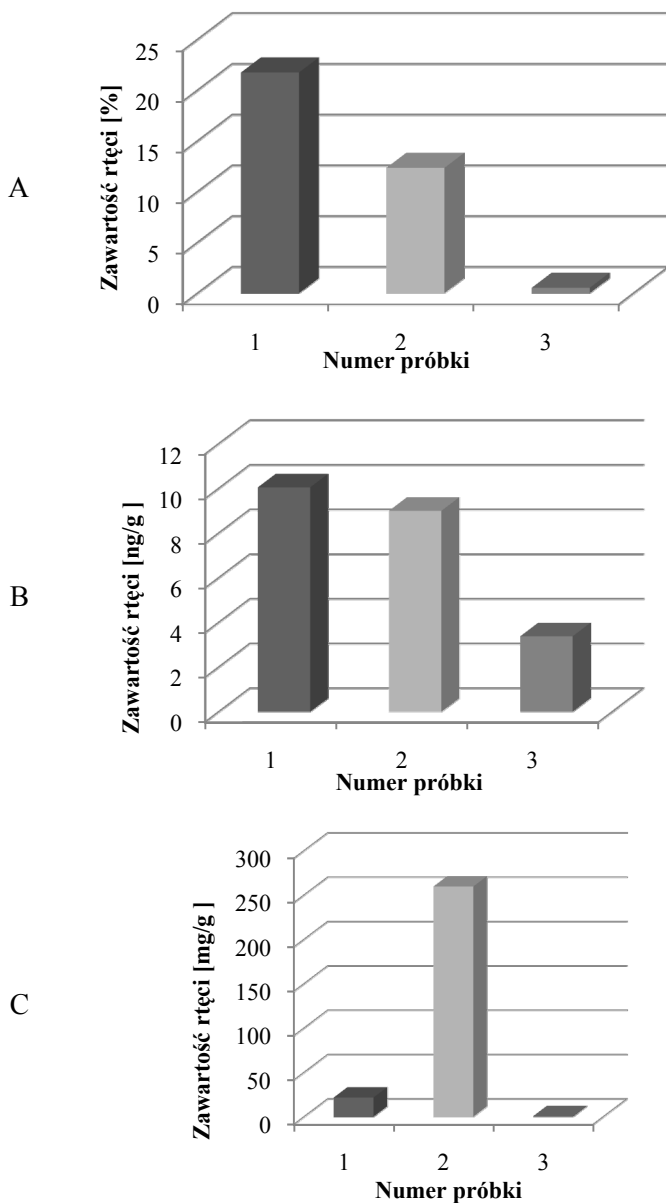


Rys. 4. Porównanie ilości uwalnianych jonów rtęci z plomb amalgamatowych z dwóch różnych amalgamatów po 3 tygodniach

Fig. 4. The comparison of the amount of mercury ions released from amalgam fillings from different amalgams after 3 weeks

Na rysunku 5 przedstawiono uzyskane wyniki badań trzech próbek usuniętych zębów z wypełnieniem amalgamatowym (zęby te egzystowały w jamie ustnej pacjentów około 10÷15 lat). Badania ilości uwalnianej rtęci z plomb amalgamatowych pochodzących z usuniętych zębów do roztworu „sztucznej śliny” wykonano dla temperatury 22°C i 4 tygodni.

Jak można zaobserwować z rysunku 5 B uwalnianie rtęci z wypełnień amalgamatowych jest procesem ciągłym i dotyczy również wypełnień, które kilkanaście lat egzystowały w jamie ustnej pacjenta. Ilość uwalnianej rtęci do roztworu „sztucznej śliny” (rys. 5B) koreluje z zawartością rtęci w amalgamacie (5A). Zawartość rtęci w zębinie zęba wypełnionego przez kilkanaście lat plombą amalgamatową nie jest zbyt duża (rys. 5C), we włosach ludzkich najczęściej obserwujemy zawartości rtęci 300÷500 ng/g, u osób nie wykazujących częstego spożywania ryb [11].



Rys. 5. Porównanie zawartości rtęci: w amalgamacie [A], w sztucznej ślinie [B] i w zębinie [C] dla trzech próbek usuniętych zębów
Fig. 5. The comparison of mercury content: in amalgam [A], in artificial saliva [B], and in dentine [C] for 3 samples of extracted teeth

6. Podsumowanie

Uwalnianie rtęci jest procesem ciągłym. Największe ilości uwalniają się w pierwszych siedmiu dniach, tym niemniej nawet z usuniętych zębów z amalgamatem, które przez długi okres „egzystowały” w ludzkim organizmie, po zanurzeniu ich w roztworze „sztucznej śliny” obserwujemy w dalszym ciągu uwalnianie rtęci.

Niezależnie od składu amalgamatu ilość uwolnionej rtęci rośnie znacząco ze wzrostem temperatury. Osoby z wypełnieniami amalgamowymi powinny unikać więc spożywania gorących potraw i picia gorących płynów.

Ilość uwalnianych jonów rtęci w niższych temperaturach badanego przez nas zakresu (22°C, 38°C) jest nieco niższa dla amalgamatu 1 zawierającego ind, w porównaniu z amalgamatem 2 nie zawierającym w swym składzie indu. W wyższych temperaturach 42°C, 55°C obserwujemy odwrotną zależność – ilość uwalnianej rtęci z amalgamatu 1 jest nieco wyższa od ilości rtęci uwalnianej z amalgamatu 2.

Literatura

1. **Abraham J.E., Svare W.C., Frank C.W.:** *The effect of dental amalgam restorations on blond Mercury levels.* J. Dent. Res., 63, 71-73, 1984.
2. **Boszke L., Kowalski A., Surdacka A., Czajka-Jakubowska A.:** *Rtęć w moczu mieszkańców Poznania.* Materiały konferencji: Rtęć w środowisku, Identyfikacja zagrożeń dla zdrowia człowieka, I Ogólnopolska Konferencja Naukowa, 181, Gdynia 9-11 maja 2007.
3. **Craig R.G., Powers J.M., Wataha J. C.:** *Dental materials. Properties and manipulation.* Wydawnictwo Mosby Inc., Wydanie I polskie, *Materiały stomatologiczne* . pod redakcją Limanowskiej-Shaw H., Wydawnictwo Medyczne Urban & Partner, Wrocław 2000.
4. **Duxbury A.J., Ead R.D., Mc Murrough S., D. C. Watts D.C.:** *Allergy to mercury in dental amalgam.* Br. Dent. J., 152, 47-48, 1982.
5. **Dye B.A., Schober S.E., Dillon C.F., Jones R. L., Fryar C., McDowell M., T. H. Sinks T.H.:** *Urinary mercury concentrations associated with dental placements in adult women aged 16-49 years.* United States, Occup. Eed., 62: 368-375, 1999-2000, 2005.
6. **Emler B.F.:** *An assessment of mercury in mounth air.* J. Dent. Res., 1985, 64, Special issue, 64, 247, 1985.
7. **Gay D.D., Cox R.D., Reinhardt J.W.:** *Chewing releases mercury from fillings.* Lancet, 1, 985-986, 1979.

8. **Hamilton E. I., M. J. Minski M. J.:** *Abundance of the chemical elements In man's diet and possible relations with environmental factors.* Sci. Total Environm., 1, 375-394, 1972/73.
9. **Kröneke A., Ott K., Petschelt A., Schaller K.H., Szécsi M., Valentin H.:** *ÜBER DIE Quecksilberkonzentrationen in Blut und Urin von Personem mit und ohne Amalgamfüllungen.* Dtsch. Zahnarztl. Z., 35, 803-808, 1980.
10. **Langworth S., Elinder C.G., Akesson A.:** *Mercury exposure from dental fillings. I. Mercury concentration In blond and vrine.* Swed. Dent. J., 12, 69-70, 1988.
11. **Leśniewska E., Paryjczak T., Pawlaczyk A., Szykowska M.I.:** *Studies of total mercury content in hair samples collected from people living in Gdansk region.* 35th International Symposium on Environmental Analytical Chemistry, , Book of Abstracts p.318, Gdańsk, 22-26.06. 2008.
12. **Leśniewska E., Szykowska M.I., Paryjczak T.:** *Główne źródła rtęci w organizmie ludzi nienarażonych zawodowo.* Rocznik Ochrona Środowiska, Tom 11. 403, Rok 2009.
13. **Olędzka A.:** *Pelzająca śmierć – rtęć w plombach.* Wegetariański Świat, 5, 8, 1998.
14. **Olstad M.L., Holland R.I., Wandel N., Hensten-Pettersen A.:** *Correlation between amalgam restorations and Mercury concentrations in urine.* J. Dent. Res., 1987, 66, 1179-1182, 1987.
15. **Patterson E. J., Weissberg, B.G., Dennison P.J.:** *Mercury In human breath from dental amalgams.* Bull. Environ. Contim. Toxicol., 34, 459-468, 1985.
16. **Piątkowska D. (red):** *Kompendium próchnicy zębów.* WM, Warszawa 1999.
17. **Reinhardt J.W., Boyer D.B., Gay D.D., Frank, C. W., Svare C.W., Cox D. R.:** *Exhaled mercury following removal and insertion of amalgam restorations.* J. Prosth. Dent., 49, 652-656, 1983.
18. **Reinhardt J.W., Boyer D.B., Gay D.D., Frank, C. W., Svare C.W.:** *Merkury Vapor expired after restorative treatment, Preliminary study.* J. Dent. Res., 58, 2005, 1979.
19. **Svare C., Peterson L., Reinhardt J., Boyer D., Frank C., Gay D., Cox R.:** *The effect of dental amalgams on Merkury levels In expired air.* J. Dent. Res., 1981, 60, 1668-1671, 1981.
20. **Szykowska M.I., Leśniewska E., Paryjczak T.:** *Konieczność kontrolowania stężenia rtęci w środowisku,* Przemysł Chemiczny 82/3, 240, 2003.
21. **Vimy M.J., Lorscheider F. L.:** *Intra-oral air mercury released from dental amalgam.* J. Dent. Res., 64, 1069-1071, 1985.
22. **WHO,** *Environmental health criteria 118. Inorganic mercury.* Geneva, 1991.

Analysis of the Mercury Transition from Dental Amalgams into the Artificial Saliva

Abstract

Dental amalgam is a mixture of silver alloy with mercury. Mercury is up to 50% by weight of amalgam. Silver alloy is fine powder, which mainly consists of silver, tin and copper. After mixing the silver alloy with mercury, a chemical reaction leading to the formation of dental amalgam takes place.

According to ADA (American Dental Association), dental amalgam fillings do not cause any adverse effects, hypersensitivity to mercury can occur in about 1% of the population. But mercury can be released from amalgam fillings into the mouth, being the main source of mercury exposure to humans who are not exposed due to their occupation and people, who rarely eat fish and seafood. Many authors have provided scientific evidence that chewing gum increases the release of mercury vapor from amalgam fillings.

The aim of the presented study was to investigate the extent to which the dental amalgam fillings are the source of mercury for the human body. The release of mercury from dental amalgams (two amalgams of different composition – one containing indium) to the solution of “artificial saliva” at several different temperatures and at different times as well as the release of mercury into the solution of “artificial saliva” from extracted teeth filled with amalgam were studied.

The tests were performed using Mercury Analyzer SP-3D, a Japanese company, Nippon Instruments Corporation, and the method of atomic emission spectrometry with inductively coupled plasma (ICP-AES spectrometer, an American company, Thermo Jarrell Ash.

Regardless of the composition of amalgam the amount of the released mercury increases significantly with an increasing temperature, therefore, people with amalgam fillings should avoid hot food and hot liquids. Release of mercury is a continuous process. The largest amounts are released in the first seven days, however, a significant increase is observed after a period of six months. Considerable amounts of mercury are even released from the extracted teeth filled with amalgam, which “existed” in the human body for a long time after immersing them in the solution of artificial saliva.

The amount of mercury ions released at lower temperatures of investigated range (22°C, 38°C) is slightly lower for an amalgam containing indium, compared to the amalgam 2, not containing indium in its composition. At higher temperatures of 42°C, 55°C an inverse relationship was observed – the amount of mercury released from amalgam 1 is a bit higher than the amount of mercury released from amalgam 2.