

616.314-089.27:628.33

SEPARACE ODPADNÍHO ZUBNÍHO AMALGAMU

Ing. Rudolf RYCHLÝ, CSc.

Vojenská lékařská akademie J. E. Purkyně, Hradec Králové
(rektor: plk. prof. MUDr. Josef Fusek, DrSc.)

Úvod

Již v roce 659 před naším letopočtem byla v rukopise dynastie Tang v Číně (1) popsána výplň zubů získaná po smíchání rtuti, stříbra a cínu. Výrazu amalgam použil poprvé Němec J. Stocker (2) v roce 1528. V 19. století se obdobným materiálem úspěšně zabývali Francouzi Louis Regnard a Auguste O. Taveau, Angličané Charles Bell a bratři Crawcourové, kteří asi jako první pochopili možnosti komerčního využití amalgamu.

Zlepšit způsob přípravy a aplikace amalgamu se na konci 19. století podařilo G. V. Blackovi (3). Jeho postupy se využívaly bez větších změn až do 80. let našeho století, kdy se přechází na amalgam bez tzv. fáze gama - 2 (Sn_{7-8}Hg), která negativně ovlivňuje korozi, mechanickou odolnost, creep deformaci amalgamu. I když diskuse o toxicitě amalgamu je značně rozporuplná, skutečností je, že po Švédsku a Japonsku je Německo další zemí, kde bylo vypouštění odvrtného zubního amalgamu do odpadních vod a toků zakázáno.

Mikrostruktura amalgamu

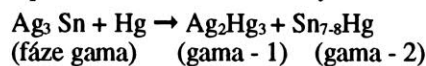
Amalgamy jsou zvláštními slitinami kovů, zčásti se jedná o jednoduché roztoky příslušných kovů ve rtuti, které mohou být podle teploty buď kapalné, nebo těstovité

měkké až pevné. Často se však tvoří i chemické sloučeniny, například inkongruentně tající krystalické Ag_3Hg_4 (b. t. 76°C), Ag_3Hg_2 , Ag_3Hg (Arbor Dianae), Ag_5Hg_8 (b. t. 127°C), CuHg (b. t. $96,2^\circ\text{C}$) aj. (V amalgamech zinku ale například nevznikají žádné sloučeniny.)

Podle americké normy přijaté ADA (Společností amerických dentistů) jako specifikace č. 1 bylo jako relativně stálé složení slitiny pro přípravu zubního amalgamu doporučováno (4):

65 - 70 % h.m. Ag
26 - 29 % Sn
3 - 6 % Cu
2 % Zn

Reakční schéma přípravy tohoto konvenčního amalgamu při smíchání uvedené slitiny se rtutí:



Pevnost a teplotní roztažnost, korozivita zubních výplní z tohoto materiálu ale nevyhovovaly (3). V roce 1963 připravili Kanaďané Innes a Youdelis (5) první směsný amalgam smícháním pilin konvenčního amalgamu se sférickými částicemi slitiny Ag - Cu v poměru 2:1. Cílem autorů bylo zvýšit pevnost amalgamu v tlaku. Později se ukázalo, že měď z přidané slitiny chemicky zasahuje do průběhu tuhnutí a tvorby fází amalgamu (6). Později byly připraveny jednosložkové amalgamové slitiny s vysokým

obsahem mědi (7). U těchto materiálů byly zjištěny vysoké hodnoty pevnosti v tahu, nízké hodnoty creepu, vyšší korozní odolnost v porovnání s konvenčním amalgamem (8). Zlepšení vlastností amalgamu se připisuje (6) účinku mědi, která obsahem 9-30 % hm. ve slitině váže cín (fáze CuSn), a redukuje tak množství mechanicky a korozně málo odolné fáze gama-2.

Podle nové normy ISO-1559-1986 by slitiny pro zubní amalgamy měly obsahovat minimálně 40 % hm. Ag a maximálně 32 % Sn, 30 % Cu, 2 % Zn, 3 % Hg (z recyklovaného amalgamu).

Rozdělení současných komerčních amalgamových slitin znázorňuje tabulka 1:

1. KONVENČNÍ SLITINY (obsah Cu do 6 % hm.)

- a) pilinové
- b) sférické

2. SLITINY S VYSOKÝM OBSAHEM MĚDI

- a) disperzní (směs 2 slitin různého složení a tvaru)
- b) sférické
- c) pilinové
- d) admixy (1 slitina s částicemi různého tvaru)

U nás byla sledována (9) mikrostruktura čtyř amalgamů po smíchání komerčních amalgamových slitin se rtutí v poměrech slitina : Hg, jak udávají výrobci následovně:

Konvenční typ SAFARGAM SPECIAL, výrobce Safina Vestec (CZ), smícháním se rtutí v amalgamátoru Chirama po dobu 10 sekund.

AMALCAP NON GAMMA-2 (disperzní slitina s vysokým obsahem mědi, výrobce Degussa, Německo), VALIANT (slitina s vysokým obsahem Cu ve formě sfér, výrobce Caulk Dentsply, USA) a ANA 2000 (slitina ve formě pilin s vysokým obsahem mědi, výrobce Nordiska Dental AB, Švédsko) po dobu 6 s, 6 s a 12 s.

Tabulka 2

Chemické složení amalgamových slitin (% hm.)

Slitina:	Ag	Sn	Cu	Hg	Pd
Safargam Special	69,1	25,0	3,9	2,0	-
Amalcap Non-Gamma 2	71,0	19,0	10,0	-	-
ANA 2000	44,8	29,0	24,6	1,6	-
VALIANT	50,5	29,5	19,55	-	0,45

U všech sledovaných amalgamů (9) byla matrix tvořena fází gama-1 (Ag_2Hg_3 , teoreticky obsahující 26,4 % hm. Ag a 73,6 % Hg). Fáze gama-2 ($\text{Sn}_{7,8}\text{Hg}$, teoret. 80,6 % Sn a 19,4 % Hg) byla potvrzena v konvenčním amalgamu Safargam Special a u disperzního amalgamu Amalcap Non-Gamma 2. Fáze gama (Ag_3Sn , teoret. 73,2 % Ag a 26,8 % Sn) byla součástí nezreagovaných částic (nejvíce u Safargam Special). U amalgamu ANA 2000 fáze gama částic původní slitiny nebyla zaregistrována. V částicích nezreagované slitiny se vyskytovala tzv. fáze epsilon (Cu_3Sn , teoret. 38,3 % Sn a 61,7 % Cu), u VALIANTU splývala s fází gama, u amalgamu ANA 2000 se vyskytovala s fází eta (Cu_6Sn_5 , teoret. 60,9 % Sn a 39,1 % Cu).

Fáze eta nebyla přítomna v Safargam Special, v amalgamu Amalcap Non-Gamma 2 a u VALIANTU byla součástí reakčního prstenu (Asgar-Mahlerův, o šířce 2 až 3 mikrometry) spolu s fází gama-1. V amalgamu ANA 2000 pak tato fáze vytvářela cípate ostrůvky uložené v matrix - u tohoto amalgamu byl v eta fázi zjištěn poměrně vysoký obsah zinku (2, 3 % hm.), fáze epsilon zde neobsahovala žádný zinek.

Disperzní amalgamové slitiny s vysokým obsahem Cu jsou tvořeny směsí pilin konvenčního amalgamu se sférickými částicemi slitiny Ag-Cu (např. DISPERALLOY).

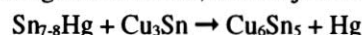
Ternární, případně kvartérní slitiny Ag-Sn-Cu-(Pd,In) s vyšším obsahem mědi, ve formě sfér či sféroidních částic (VALIANT) anebo pilin (ANA 2000) mají přibližné složení: 40-70 % Ag, 15-30 % Sn, 9-30 % Cu.

Eliminace fáze gama-2 probíhá difúzí cínu do oblastí s mědí (Ag-Cu), kde vznikají fáze eta a gama-1. Ve sférických slitinách dochází k reakci:



a fáze gama-2 vůbec nevzniká.

U pilinových amalgamů s obsahem mědi 13,6 % hm. fáze gama-2 vzniká, eliminuje se však reakcí (4):



I u nás byla včas věnována pozornost trendům zlepšování fyzikálních vlastností amalgamových slitin (4, 9, 10, 11).

Toxicita zubního amalgamu

Rtuť (b. t. = -39 °C, b. v. = 357 °C) je jedním z nejstarších a dosud nejzávažnějších průmyslových jedů. Zprávy z počátku římského císařství se zmiňují o nemoci otroků z hispánských dolů v důsledku otravy rtutí, postižení byli i ostatní, kteří s rtutí přicházeli do styku (alchymisté, mastičkáři, zubaři a jejich pacienti aj.). Hlavním zdrojem chronických otrav je kovová rtuť (vstřebává se i kůží), nejzávažnější je vdechování par rtuti. Problematikou koncentrace par rtuti v ovzduší stomatologické ordinace se u nás zabýval například O. Brázda (12).

Zubní amalgam byl považován za poměrně stabilní materiál, ovšem již v 19. století zaznamenáváme první kritické výhrady vůči amalgamu stříbra, kterému většina zubařů přisuzovala značné vedlejší účinky (13). V roce 1926 se díky článku Němce Alfreda Stocka (14) zvedla další vlna intenzivního odporu proti aplikacím amalgamu v zubařské praxi, která se střídavou intenzitou trvala až do 70. let, kdy vyvrcholila.

Ve Švédsku byl zjištěn (15) zvýšený obsah rtuti v rybách z jezer a jako jeden ze skrytých zdrojů rtuti byl určen zubní amalgam vypouštěný ze zubařských souprav do odpadních vod (30). Následně pak došlo ve Švédsku k zákazu vypouštění odvrtného amalgamu do komunálních vod a toků.

Značně rozsáhlá a kontroverzní odborná i laická diskuse o toxicitě zubního amalgamu nadále pokračuje (1, 16, 17, 20, 31), zejména v Německu (18, 19). Skutečností je, že po Japonsku a Švédsku je Německo od 1. ledna 1990 další

zemí, kde byl vyhlášen zákaz vypouštění odpadního zubního amalgamu do komunálních vod a toků. Podle německého doporučení (21) musí dojít alespoň k 95 % separaci amalgamu z odpadní vody. Od března 1992 pak v Německu platí doporučení nepoužívat klasický konvenční amalgam, výhledově se pak má přecházet na materiály zubních výplní bez rtuti.

Stále chybí dostatek údajů o přímých měřeních uvolňování rtuti ze zubních amalgamů (22), jisté však už je, že k uvolňování rtuti dochází v mikroměřítku, např. i při žvýkání nebo při pití různých nápojů (23). Nadějnou se ukazuje být metoda přímého stanovování obsahu rtuti pomocí nukleární mikrosondy (24). Zvýšené riziko je zejména u dětí a těhotných žen a u alergiků (25-28). Pojišťovny v cizině již také uznávají nároky pacientů na odškodnění v důsledku vedlejších účinků rtuti uvolňované ze zubního amalgamu (29).

Testování odlučovačů zubního amalgamu

Při zavádění odlučovačů amalgamu z odpadních vod stomatologických ordinací byl ve Švédsku v 70. letech zaveden separátor na principu nucené sedimentace (32), tedy řešení laciné a dostatečně účinné. Funkční doba separátoru do naplnění cca 1 kg pevného odpadu při jednosměnném provozu zubařského křesla je 8 měsíců, a to s dostatečnou rezervou. Po této době provede výrobce, resp. pověřená servisní organizace, výměnu odlučovače za nový, prázdný. Personál ordinace tedy nepřijde do styku s rizikovým odpadem. Jedinou jeho povinností je každodenně po skončení práce propláchnout "plivátko" a sací hadice zubařského křesla asi 1,5 l zředěného dezinfekčního roztoku na bázi chlomanu sodného, rovněž dodávaného výrobcem odlučovače. Pro naše testování jsme zvolili švédský výrobek typu SR, který je zhotoven z PVC, výplně sedimentačních kazet jsou keramické, kazety jsou kombinací PVC a nerezové sítoviny.



Obr. 1 Odlučovač odpadního zubního amalgamu SG-31 (SKANTECH s. r. o., Hradec Králové)

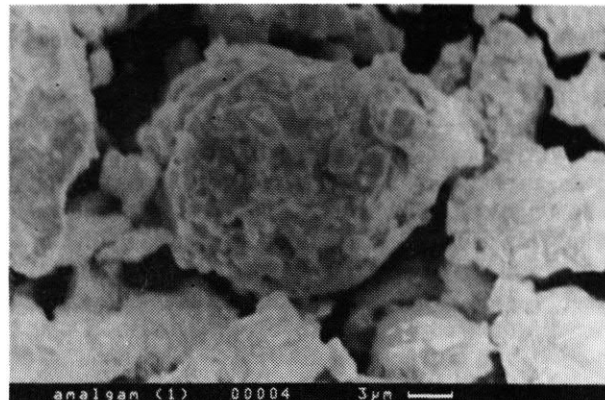
Separátor SG-31 firmy SKANTECH Hradec Králové (obr. 1) používá rovněž principu nucené sedimentace, je celoskleněný (čiré plavené sklo Float), včetně výplně kazet (sodno-vápenato-křemičité sklo s obsahem oxidu boritého). Stěny kazet tvoří nerezové ocelové síto DIN 1.4541 z materiálu č. 17246. Přívod a výstup v horní desce

separátoru tvoří skleněné trubice z borito-křemičitého skla Simax. Skleněná nádoba separátoru je slepena bezbarvým silikonovým tmelem švédské výroby. Aby se omezil růst bakterií a řas při pronikání ultrafialového záření, je zkompletovaný separátor opatřen černým nátěrem. Přívodní a výstupní hadice jsou z PVC. Technické parametry: délka 290 mm, šířka 180 mm, výška 166 mm, hmotnost 10 kg. Separační účinnost lepší než 95 % při průtoku vody odlučovačem 6 l/min.

Švédská státní zkušebna navrhla (33) standardní test při průtoku 6 l/min a se vzorkem amalgamu s frakcemi:

- 50 % částic 2,0 až 1,0 mm,
- 25 % částic 1,0 až 0,355 mm,
- 15 % částic 0,355 až 0,045 mm,
- 10 % částic 0,045 až 0,020 mm

Další vývoj vedl (zejména v Německu) k separátorům využívajícím princip odstředivky. Tyto separátory (např. výrobky firmy Metasys, Duerr Dental aj.) jsou funkčně složitější, řízené sofistikovanou elektronikou a tedy značně drahé (cca 5000 DEM).

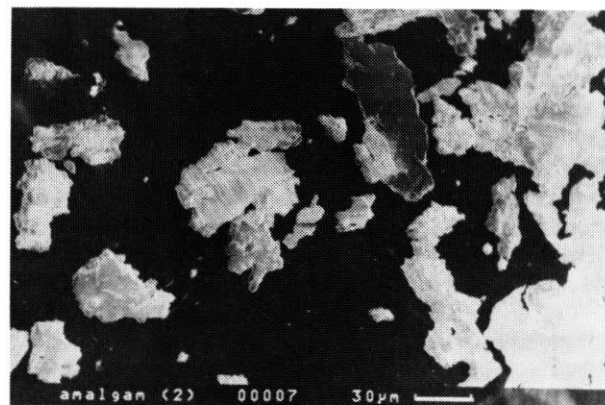


Obr. 2 SEM mikrosnímek částic amalgamu připravených drcením (sekundární elektrony, CamScan S-4DV)

Německé atesty (34) jsou prováděny se standardním vzorkem amalgamu s frakcemi:

- 16 % částic 3,0 až 0,5 mm,
- 4 % částic 0,5 až 0,1 mm,
- 80 % částic pod 0,1 mm

při maximálním průtoku vody 4,5 l/min.



Obr. 3 SEM mikrosnímek částic amalgamu připravených odvrtáváním zubařskou vrtačkou

V Německu byly prováděny granulometrické analýzy amalgamu odvrtaného různými typy zubních vrtaček. Naše výsledky snímání drcených a odvrtávaných částic amalgamu získané pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu CamScan S-4DV jsou na obr. 2 a 3. Potvrzují závěry německé práce (34) o rozdílném tvaru částic získaných uvedenými způsoby přípravy vzorků amalgamu. Naše výsledky měření separační účinnosti odlučovačů švédské proveniencí (SR) a českého prototypu (SG-31) se vzorky získanými oběma způsoby přípravy však neukázaly významné rozdíly v naměřené účinnosti (tab. 3, řádky 11. a 12.). Vzhledem k tomuto výsledku a s uvažováním velké pracnosti a rizikovitosti způsobu přípravy částic odvrtáváním (nebezpečí odtěkávání rtuti a velká prašnost) navrhuje v testovacím postupu (35) použití pro standardní vzorky metodu přípravy drcením amalgamu.

Z výsledků testování uvedených v tabulce 3 vyplývá, že separátor Skantech SG-31 vyhovuje nejen švédské normě, ale také přísnějšímu německému doporučení (80 % částic amalgamu menších než 0,1 mm)

Tabulka 3

Separční účinnost odlučovačů zubního amalgamu

Typ separátoru:	Rok:	Průtok vody:			Měřeno v:	
		4,5 l/min	6 l/min	10 l/min		
1. METASYS (D)	1987	98,6 %	-	-	(D)	(3)
2. "-	1987	99,8 %	-	-	(A)	(3)
3. DUERR DENTAL	1987	95 %	-	-	(D)	(3)
4. SR (S)	1983	-	99,5 %	-	(S)	(1)
5. "-	1992	-	98,9 %	95,7 %	(CZ)	(1)
6. "-	1992	-	92,9 %	88,6 %	(CZ)	(2)
7. "-	1992	-	89,8 %	-	(CZ)	(2)
8. SKANTECH (CZ)	1992	-	99,9 %	99,5 %	(CZ)	(1)
9. "-	1992	-	96,7 %	94,3 %	(CZ)	(2)
10. "-	1992	-	96,8 %	-	(CZ)	(2)
11. "-	1992	-	97,5 %	-	(CZ)	(3)
12. "-	1992	-	97,4 %	-	(CZ)	(4)

- (1) drcený vzorek amalgamu se švédskou granulometrií
 (2) vzorek se švédskou granulometrií plus 20 % částic pod 0,02 mm (drcený vzorek)
 (3) drcený vzorek s německou granulometrií
 (4) vzorek s německou granulometrií (drcený amalgam, plus 25 % částic menších než 0,1 mm, připraveno odvrtáváním zubní vrtačkou, z toho 20 % částic menších než 0,02 mm)

Závěr

Na základě testování odlučovače odpadního zubního amalgamu SG-31 (princip nucené sedimentace, výrobek firmy SKANTECH s. r. o., Hradec Králové) můžeme konstatovat, že odlučovač splňuje jak švédský atest, tak i přísnější německou normu (separace více než 95 % částic

amalgamu z modelové suspenze s převahou 80 % částic menších než 0,1 mm) i při průtoku 6 l/min. Výhodou odlučovače je jeho jednoduchost, tedy i nízká cena, a zcela uzavřený systém, kdy obsluhující personál stomatologických pracovišť nepřichází do styku s rizikovým odpadem.

Souhrn

Zubní amalgam odvrtávaný na stomatologických křeslech (na 80 % částic menších než 0,1 mm) se u nás zatím volně vypouští do odpadních vod a toků, i když se jedná nesporně o toxický odpad, což můžeme dokumentovat tím, že pojišťovny v cizině již začaly uznávat nároky pacientů na odškodnění v důsledku vedlejších účinků rtuti uvolňované ze zubního amalgamu.

V článku je uveden přehled mikrostruktury amalgamu, chemického složení konvenčního a nově modifikovaného amalgamu, toxicita amalgamu a výsledky srovnávacího testování odlučovačů odpadního zubního amalgamu fungujících na principu nucené sedimentace.

Odlučovač SG-31 firmy SKANTECH s. r. o., Hradec Králové splňuje nejen švédský atest, ale i přísnější německou normu. Zachytí více než 95 % částic při průtoku 6 l/min modelové suspenze obsahující 80 % částic amalgamu menších než 0,1 mm.

Literatura

- MOLIN, C.: Scand. J. Dent. Res., 100, 1992, s. 66.
- RIETHE, P.: Dtsch. Zahnärztl. Z., 21, 1980, s. 301.
- CANNON, M. S. et al.: J. Hist. Med. allied Sci., 40, 1985, s. 309.
- RŮŽIČKOVÁ, T. - STRNAD, L.: Čs. Stomatol., 86, 1986, č. 2, s. 115.
- INNES, B. B. K. - YOUDELLIS, W. V.: J. Canad. dent. Ass., 29, 1963, s. 587.
- MAHLER, D. B.: J. dent. Res., 54, 1975, 218 s.
- MALHORTA, M. L. - ASGAR, K.: J. dent. Res., 56, 1977, s. 1481.
- MAHLER, D. B. - ADEY, J. D.: J. dent. Res., 63, 1984, s. 921.
- RŮŽIČKOVÁ, T. et al.: Čs. Stomatol., 91, 1991, č. 3/4, s. 184.
- RŮŽIČKOVÁ, T. et al.: Čs. Stomatol., 86, 1986, č. 3, s. 189.
- KYSELOVÁ, J.: Čs. Stomatol., 77, 1977, č. 1, s. 41.
- BRÁZDA, O.: Prakt. zub. Lék., 21, 1973, s. 209.
- WHITE, J. D.: Dent. Cosmos, 4, 1963, s. 312.
- STOCK, A.: Med. Klin., 22, 1926, s. 1209, 1250.
- EKROTH, G.: Rapport Statens Naturvaardsverket PM1072. Solna 1978.
- DODES, J. E.: Oper. Dent., 13, 1988, č. 1, s. 36.
- HOERSTED-BINDSLEV, V. P. et al.: Dental Amalgam-A Health Hazard? Munksgaard, Copenhagen 1991. 140 s.
- HEIDEMANN, D.: Zahnärztl. Prax., 41, 1990, č. 3, s. 96, 98.
- BRAUTIGAM, H. H.: Die Zeit, 1992, č. 9.
- NAMIKOSHI, T. et al.: J. oral Rehabil., 17, 1990, č. 4, s. 377.
- Wasserhaushaltsgesetz (BRD) - Par. 7a, Abs. 1, Satz 3, Rahmen-Abwasser-Verwaltungsvorschrift, 1990.
- SOH, G. et al.: Quintessence Int., 22, 1991, č. 3, s. 225.
- LUSSI, A. et al.: Dent. Mater., 6, 1990, č. 4, s. 279.
- LINDH, U.: Nucl. instrum. Methods in physics Res. B54, 1991, 160-70.
- VALERIO, M. et al.: Minerva Stomatol., 39, 1990, č. 8, s. 625.
- VIMY, M. J. et al.: Am. J. Physiol., 258, 1990, s. R939.
- MANDEL, I. D.: J. Am. dent. Assoc., 122, 1991, č. 9, s. 62.
- SIBLERUD, R. L.: Sci. total Environm., 99, 1990, č. 1/2, s. 23.
- FURHOFF, A. K. - HAAKANSSON, J.: Laekartidningen, 88, 1991, s. 2995.
- BINDSLEV, D. A. - LARSEN, A. H.: Tandlaegebladet, 94, 1990, s. 410.

31. GLANTZ, P. O. - MJOR, I. A.: Int. J. Techn. Assess. Health Care, 6, 1990, č. 3, s. 363.
32. US. Patent, 4, 591. 437.
33. Statens Naturvaardsverket: Standard test for separation device for waste containing mercury from discharge from dental units. Solna (S) 1980.
34. ROTGANS, J.: Ann. Meeting Int. Ass. Dent. Res., Hague 27.6.1986.

35. Pracovní předpis "Měření separační účinnosti separátoru amalgamu", SKANTECH Hradec Králové, 1992.

Klíčová slova: Zubní amalgam; Separace odpadu.

Do redakce došlo 2. 7. 1993