

Asiaa amalgaamista. Osa I

Amalgaami hammaslääketieteen materiaalina on verraten pitkään herättänyt keskustelua sen turvallisuudesta. Kuitenkin, se on jokapäiväinen täyteateriaali Aasiassa ja USA:ssa. Norjassa se on jo virallisesti kielletty, kysymys kuuluu, seuraavatko muut skandinavian maat perässä? Millainen materiaali amalgaami on? Mitä sellaisia piirteitä siihen liittyy, jotka herättävät polemiikkaa? Onko se vaarallinen materiaalina vai onko kaikki keskustelu vahvasti liioiteltua? Mikä on elohopean rooli ja miksi elohopea voi olla nestemäinen metalli huoneenlämpötilassa? Miten elohopea voi kovettua metallijauheen kanssa ja mistä käytetty metallijauhe koostuu? Miten se sidostuu hammaskudokseen vai sidostuuko se ollenkaan! Entä amalgaamipöly? Mitä vaihtoehtoja amalgaamille on modernien komposiittien lisäksi? Tässä hammastekniikan näkökulmasta laaditussa kaksiosaisessa yleiskatsauksessa valotetaan hammastekniikan ammattilaisille amalgaamin olemusta ja elohopean kemiaa. Tarkastelen myös toksikologia- ja työskentelyturvallisuusnäkökohtia.

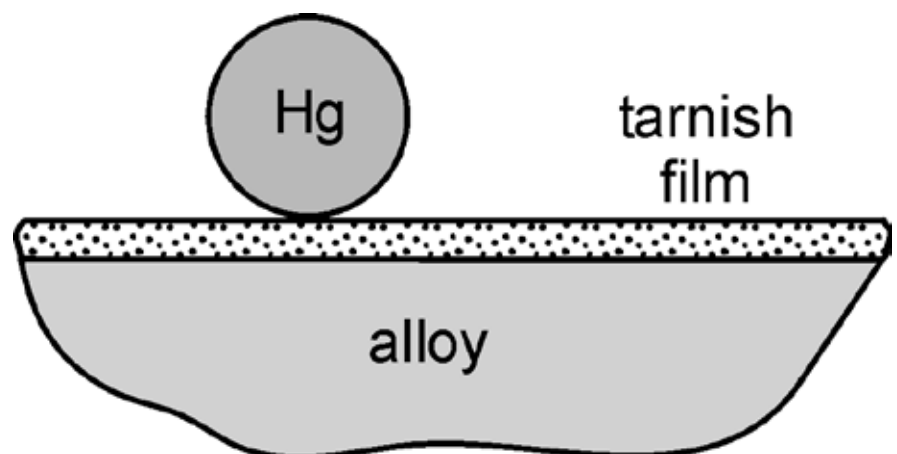
Hopeakolikosta se alkoi

Hopea-amalgaami eli tavallisesti kutsuttuna amalgaami (vanhemmassa kielenkäytössä amalgaama) sai materiaalihistoriallisen alkunsa 1800-luvun alussa, kun Yhdysvalloissa kiertelevät hammaslääkäriväliskärit keksivät käyttää sitä täyteaineena. Jostain syntyi alunperin idea puukolla vuolla pieniä lastuja hopeakolikoista ja sekoittaa ne huhmareessa pieneen määrään elohopeaa ja havaita, että seos jähmettyi, kovettui. Nopeasti syntyi oivallus, että hopean (Ag) tuli olla tuore, koska hapettunut (ja tummunut) hopea, pinnallaan yhdistettä Ag_2O ja Ag_2S , ei liennut elohopeaan (Kuva 1).

Yllättävää oli, että tämä ”varhaisamalgaami” toimi liki ongelmattomasti: se kiinteytyi, pakkautui tiiviisti ja kovettui, kun se instrumentilla täpättiin karioituneeseen hampaaseen. Usein amalgaamitäyte saatiin pysymään paikoillaan, usein ne kuitenkin tippuivat ulos samantien. Seuraava edistysaskel oli poistaa kovertamalla vaurioitunutta hammaskudosta ensin niin, että syntyi sellainen kolo, kaviteetti, josta se ei enää täppäyksen jälkeen päässyt vapaasti irtomaan. Mekaanisen retention rooli havaittiin siis alkuvaiheessa. Sinänsä itse

amalgaamimateriaali ei tuntunut aiheuttavan kudossyhteensopivuusongelmia tai ainakaan niitä ei koskaan raportoitu - tai osattu tunnistaa. Ongelmat liittyivät lähinnä sekundäärikarieksen muodostumiseen ja siitä johtuviin potilaiden ongelmiin.

Kuuluisa amerikkalainen hammaslääkäri *Greene Vardiman Black* (1836-1915), paremmin tunnettu legendaarisena *G.V. Black*:nä, kehitti hopea-amalgaamia ja sen kliinisiä ominaisuuksia ja nykyisinkin käytössä olevan **kaviteettiluokituksen** (nk. luokat I-VI). Innoite aikanaan vallankumoukselliseen tutkimus- ja kehitystyöhön syntyi Amerikan sisällissodan vuosina (1861-1865). Aikansa pioneerinä Black teki tutkimusta myös **fluoroosin** olemuksesta. Fluoroosi on oireyhtymä, joka liittyy kiilteen vajaavaiseen mineralisaatioon ja sen aiheuttaa liiallinen fluorin (F) saanti. Näkyvinä muutoksina ilmenevät valkoiset läikät hampaissa. Jalkakäyttöinen **pora** oli niinkään Blackin innovaatioita, puhumattakaan, että hän pohti kivuttoman hammashoidon perusteita ja keksi kokeilla jo tuolloin **ilokaasun** (typpioksiduuli, N_2O) käyttöä hampaanpoistossa potilaan tuntemaa kipua helpottamaan.



Kuva 1. Elohopealla on korkea pintajännitys ja se ei levity, ts. pysty kostutamaan oksidoituneita pintoja, vaan pysyy pisaroituneena. Kontaktikulma on tällöin suuri. Amalgaamin jauhekomponentissa sen metallipartikkelien (pyöreät partikkelit tai epäsäännölliset lastut) tulee olla hapettumattomia. Ilmiöllä on suuri merkitys siihen, saadaanko sekoitettua homogeeninen amalgaami ja miten se kovettuu. Kuvassa: *alloy* = lejeerinki, amalgaamin jauhekomponentti, *tarnish film* = tummuma, hapettumafilmi pinnalla. Kuva: Brian W. Darvell, 2009; julkaistu luvalla [4].

Jo 1900-luvun alkuvuosina amalgamin pioneerikäyttö ja G.V. Black:n ekstensivinen materiaalikehitystyö olivat johtanut tilanteeseen, jossa hopea-amalgaami pystyttiin valmistamaan teollisessa mitakaavassa siten, että tuotteen käsittelyominaisuudet olivat ennustettavissa ja hallittavissa. Mutta 1960-luvun loppuun mennessä amalgaamin kehitystyössä ei tapahtunut juurikaan edistysaskeleita kuluneiden viiden vuosikymmenen aikana. Viimeisten reilun 30 vuoden aikana amalgaamikehitysvälineitä on ollut ja uusia formulaatioita amalgaamin koostumuksen kehittämiseksi on luotu ja kehitetty hammashoidon täytemateriaaliksi. Toisaalta, aivan uudentyyppiset materiaalit alkoivat intensiivisesti syrjäyttää amalgaamia täytemateriaaleina useastakin syystä johtuen. Tällaisia uusia ratkaisuja materiaalitekniikassa olivat mm. dentiinisidostuskonseptit adhesiiveineen [1], lasijonomeeri [2] ja komposiitit l. vanhahtavasti ilmaistuna yhdistelmämuovit [3].

Mistä hopea-amalgaami koostuu?

Rakenteellisesti amalgaameja tarkasteltaessa on syytä huomata, että ne ovat myös materiaaliteknisesti **komposiitteja**, sillä ne koostuvat elohopeasta ja kiinteästä metalliseosjauheesta, jonka koostumus vaihtelee suuresti (ks. alempana). Amalgaami on erikoistapaus **lejeeringeistä** eli metallien keskinäisistä seoksista, joissa on vähintään kaksi metallia periaatteessa homogeenisesti sekoitettuna toisiinsa. Amalgaameja on siis hyvinkin erilaisia ja niille on yhteistä, että keskeinen komponentti on elohopea (Hg), jota on yleensä puolet valmiiksi sekoitetun amalgaamin massasta. Elohopea liuottaa kultaa (Au), sinkkiä (Zn) ja monia muita metalleja, muttei rautaa (Fe), joten rautaisia säilytysastioita voidaan käyttää elohopean säilytykseen. Lattialle valunut elohopea voidaan imeyttää rikkijauheeseen, aktiivihieleen tai sinkkijauheeseen.

Kaikki, mitä olet aina halunnut tietää elohopeasta

Elohopea (engl. *Mercury, Quicksilver*, lat. *Hydrargyrum* ja kreikaksi *Hydrargyros*, vesihopea) on metalli, jonka atomimassa on 200,59 g/mol. Sen kiehumispiste on 359,5 °C ja sillä on useita pysyviä isotooppeja, joista yleisin on ²⁰²Hg. Radioaktiivisuusmielessä se on vaaraton alku-

aine. Hg:n tiheys huoneenlämpötilassa on 13.5 g/cm³ ja on nestemäinen ja kiinteytyy vasta -38,86 °C lämpötilassa, jolloin sen tiheys on 14.1 g/cm³. Tämä sulamislämpötila on poikkeuksellinen ja epätavallisen alhainen ns. pääryhmän metallille. Toisaalta tunnetaan eräitä muita metalleja, joiden sulamislämpötila on huoneenlämpötilan vaiheilla, nimittäin cesium (Cs), frankium (Fr), gallium (Ga) ja rubidium (Rb). Elohopea johtaa huonosti lämpöä, mutta kohtalaisen hyvin sähköä muihin metalleihin verrattuna. Väritään elohopea on hopeanharmaa ja sillä on metalleille ominainen kiilto. Kemiallisesti se kuuluu ns. alkuaineiden jaksollisessa järjestyksessä d-lohkoon (*d-block*) metalleihin. Sen elektroniverhon rakenne yhdessä kvanttifyysiikan teorioiden kanssa selittävät sen inhimillisesti ajateltuna oudon sulamispisteen; elohopean elektronikonfiguraatio muistuttaa jalokaasujen (s.o. helium, neon, argon krypton ksenon ja radon) siinä mielessä, että elohopean tietyiltä elektronikuorilta on vaikea poistaa elektroneja. Tästä seuraa, että elohopea käyttäytyy kuin jalokaasut eli muodostaa "helposti" ts. alhaisessa lämpötilassa sulavan kiinteän aineen – vain vähän tarvitaan lämpöenergiaa sen sulamiseen. Elohopealla onkin alhaisen sulamispistensä johdosta runsaasti sovelluksia teknisissä mittalaitteissa, kuten paine- ja lämpötilamittareissa. Tästä on peräisin paineen mittayksikkönä käytetty elohopeamillimetri, mmHg eli torri. Elohopea on ns. raskasmetalli, ts. sillä on ihmiselle haitallisia lääketieteellisiä vaikutuksia. Elohopea ja sen kemialliset yhdisteet vahingoittavat munuaisia, keuhkoja ja aivoja. Luonnon ravintoketjuissa järvisissä ja merissä elohopea kumuloituu kaloihin erittäin myrkyllisinä vesiolosuhteissa syntyneinä orgaanisina yhdisteinä, kuten metyylielohopea.

Elohopea ei reagoi laimeiden mineraalihappojen kanssa, mutta konsentroidut vetykloridi-, rikki- ja typpihappo muodostavat elohopean kanssa Hg₂Cl₂, HgCl₂, HgSO₄ ja Hg(NO₃)₂. Hg muodostaa suoloja valenssilä (hapetuslukuilla) +I ja +II. Mielenkiintoista on, että näistä Hg₂Cl₂ eli **kalomeli**, elohopea(I)kloridi (merkurokloridi) on käytössä mm. lääketieteessä, kun taas HgCl₂ l. **sublimaatti**, elohopea(II)kloridi (merkurikloridi) on syövyttävä ja hyvin myrkyllinen. Kuumennettaessa Hg muodostaa oksidin, HgO, joka edelleen kuumennettaessa hajoaa takaisin elohopeaksi ja hapeksi.

Jo antiikin aikaan elohopeaa käytettiin erilaisiin salvoihin, mutta muuten lääketieteelliset sovellutukset jäivät vähäisiksi. Hg:n oletettu terveysvaikutus perustui siihen, että se lisäsi syljen eritystä ja hiukilua. Uudella ajalla elohopealääkkeet ja elohopeaan perustuvat hoitokeinot (mm. sukupuolitauteihin) olivat Euroopassa käytössä viime vuosisadalle saakka.

Maankuoressa esiintyy vain vähän elohopeaa, arviolta n. 0,08 ppm (miljoonasosaa). Tärkein elohopean lähde on kirkkaanpunainen mineraali nimeltään sinoberi (sinooperi) eli HgS, kemiallisesti elohopeasulfidi. Kenties yllättävää, mutta elohopean sulfidit ovat ihmiselle periaatteessa vaarattomia, sillä ne ovat veteen liukenemattomia.

Amalgaamin jauhekomponentti

Tarkkaan ottaen amalgaamista ei voida puhua, ennenkuin viitataan materiaaliin, joka syntyy elohopean ja jauheen - itse asiassa jauhe on jo lejeerinki - välisessä reaktiossa. Tämä jauhekomponentti koostuu hopeasta (Ag), tinasta (Sn), kuparista (Cu) ja toisinaan elohopeasta. Tyypillisesti niiden pitoisuudet ovat (massaprosentteina): Ag 67-74%, Sn 25-28%, Cu 0-6%. Mikäli amalgaami sisältää tämän ylärajan verran kuparia, on se ns. korkeakuparipitoinen amalgaami (*high copper amalgam*). Hopea on jauheen pääkomponentti ja se esiintyy tinan kanssa metallien välisinä yhdisteinä, kuten Ag₃Sn, joka tunnetaan nimellä γ-faasi (gamma-faasi). Tämä faasi reagoi välittömästi elohopean kanssa ja muodostaa amalgaamin. Kuparin merkityksenä on lisätä amalgaamin kovuutta ja mekaanista lujuutta, sinkillä ei ole mitään erityistä roolia. Toisinaan elohopeaa lisätään jauheeseen jo sen valmistusvaiheessa nopeuttamaan kovettumisreaktioita, kun komponentit sekoitetaan keskenään (ns. esiamalgamoiminen). Jauheen partikkeleiden koko ja muoto ovat kriittisiä tekijöitä amalgaamin käsittelyominaisuuksiin ja itse amalgaamipaikan syntymiseen.

Jauhe voi koostua pyöreistä (engl. *spherical*) tai epäsäännöllisistä, sorvatuista lastumaisista (engl. *lathe cut*) partikkeleista. Jauhetta on saatavissa karkeana, medium ja hienojakoisena ja kukin tyyppi sekoittuu elohopean kanssa hieman eri tavoin. Amalgaamin kontakti hammaskudoksen kanssa on riippuvainen mm. edellä mainitusta seikasta (Kuva

2) ja siitä riippuu paikkauksen kliininen onnistuminen.

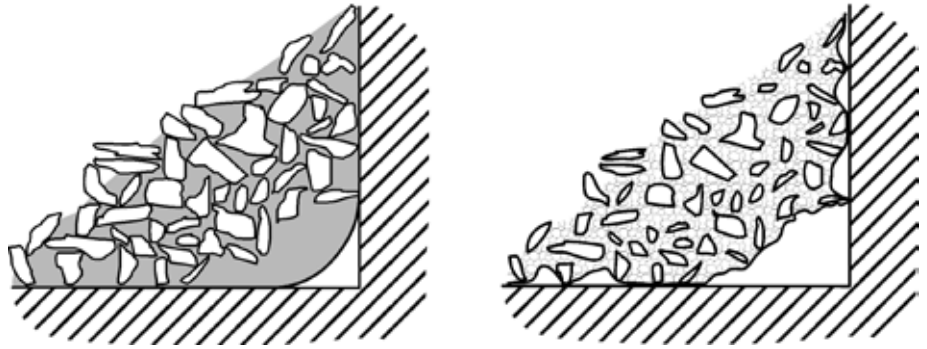
Käytettäväksi aiotun elohopean tulee olla erittäin puhdasta, muutoin se ei liuota jauhepartikkeleita (vrt. Kuva 1) ts. amalgaamoitusreaktiot eivät käynnisty. Elohopeonkin usein kolmeen kertaan tislattua.

Amalgaamien kovettumisreaktiot

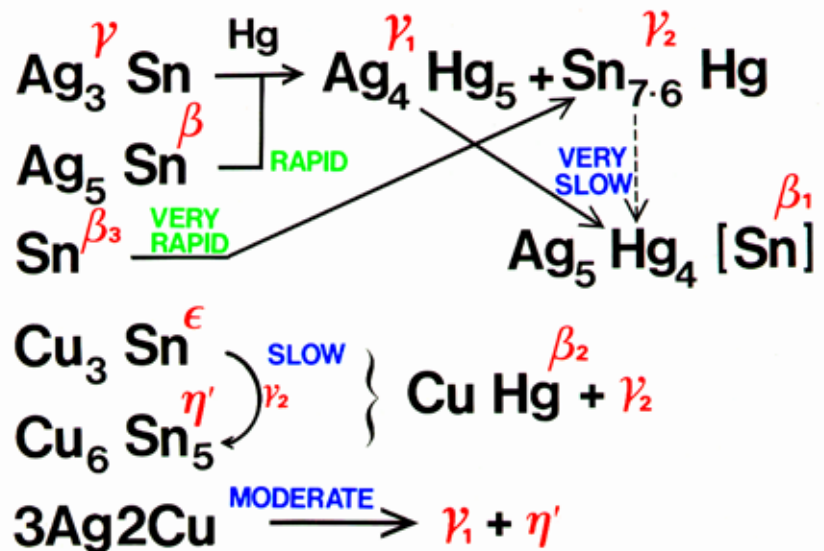
Nykyään amalgaami on valmiina kapseloituna käytännöllisyyden ja työskentelyturvallisuuden kannalta. Ennen vanhaan elohopea ja jauhe kaadettiin sekoituslaitteeseen tai sekoitettiin keskenään jopa huhmareessa potilaan vieressä. Ag-Sn lejeerinkijauheen (mukana myös siis muitakin metalleja) ja elohopean keskinäinen reaktio saadaan aikaan, kun sekoituskapseli, jossa nämä komponentit ovat kalvolla toisistaan erotettuina ja toisinaan pienen petkeen kanssa, sekoitetaan l. trituroidaan amalgaamisekoituslaitteessa (engl. *triturator*). Tällöin jauhekomponenttien partikkelien uloimmat pintaosat liukenevat elohopeaan ja syntyy kaksi uutta faasia, jotka ovat kiinteitä huoneenlämpötilassa. Monimutkainen reaktio voidaan kuvata seuraavasti (Kuva 3 ja kuvateksti).

Amalgaamin kovettumisreaktiossa kaikki jauhe ei liukene elohopeaan, vaan huomattava osa voi jäädä jauhepartikkelien sisään reagoimattomana, muodostaen silti homogeenisen amalgaamin. Kupari on läsnä hyvin pitkälti reagoimattomana erillisinä Cu_3Sn ”alueina” amalgaamimatriksissa, kun kyse on ”*lathe cut*”-tyyppin amalgaamista. Mikäli jauheen partikkelit ovat pallomaisia, kupari amalgaamoituu paremmin. Amalgaami tulee kondensoida eli täpätä riittävästi voimaa käyttäen. On arvioitu, että noin 40 N täppäysvoima johtaa hyvään lopputulokseen. Amalgaamin mekaaninen lujuus ilmaistuna esim. puristuslujuutena molaarialueella on verrattoman hyvä. Amalgaamin kovettuminen lopulliseen muotoonsa vie noin vuorokauden (Kuva 4 ja 5).

Paikkamateriaalina amalgaamia puolustaa myös se, että se on viskoelastinen ts. sillä on elastisen ja viskoosin materiaalin ominaisuuksia ja se voi haakea viimeisteltyä muotoaan ja istuvuutta potilaan suussa normaalin purentatoiminnan rajoissa kuitenkin lohkeamatta.



Kuva 2. Amalgaami saattaa muodostaa vajaavaisen kontaktin kaviteetin seinämien kanssa johtuen sen kutistumisesta kovettumisen aikana. Elohopealla on myös korkea pintajännitys, kuten kuvassa 1 käy ilmi ja tämä seikka vaikuttaa kontaktin syntymiseen hampaassa. Kuva: Brian W. Darvell, 2009; julkaistu luvalla [4].



Kuva 3. Amalgaamin kovettumisreaktiot pelkistettyinä. Ag_3Sn eli γ -faasi reagoi elohopean (Hg) kanssa ja reaktiotuotteet γ_1 ja γ_2 . Ag_5Sn reagoi nopeasti ja muodostaa samaa faasia. Sn reagoi hyvin nopeasti ja muodostaa faasin $Sn_{7.6}Hg$ eli γ_2 . Reaktiotuotteet γ_1 ja γ_2 muodostavat hyvin hitaasti faasin $Ag_5Hg_4 [Sn]$. Cu_3Sn (ϵ -faasi) ja $(Cu_3Sn)_5$ (η' -faasi) reagoivat hitaasti muodostaen mm. $CuHg$ (β_2 -faasi) ja γ_2 . Kuva: Brian W. Darvell, 2009; julkaistu luvalla [4].

VIITTEET:

[1] Matinlinna J. Hammaslääketieteen adhesiivit – mitä niistä on hyvä tietää hammastekniikassa? Hammasteknikko 2008; 3: 6-9.

[2] Matinlinna J. Hammaslääketieteen kiinnityssementit. Osa II: Lasi-ionomeerisementti. Hammasteknikko 2009; 1: 6-10.

[3] Matinlinna J. Hammashoidon ja hammastekniikan komposiitit. Hammasteknikko 2008; 2: 4-7.

[4] Darvell B.W. Materials Science for Dentistry. 8. painos. B.W. Darvell (omakustanne), Hong Kong, 2006. ISBN 962-85391-8-3.

KIRJALLISUUS:

van Noort R. Introduction to Dental Materials. 3. painos. Mosby Elsevier, Edinburgh, 2007. ISBN 978-0-7234-3404-7.

Powers J.M. ja R.L. Sakaguchi. Craig's Restorative Dental Materials, 12. painos, Mosby Elsevier, St. Louis, USA, 2006. ISBN 978-0-323-03606-1.

Darvell B.W. Materials Science for Dentistry. 8. painos. B.W. Darvell (omakustanne), Hong Kong, 2006. ISBN 962-85391-8-3

Matinlinna J.P. ja Mittal K.L. Adhesion Aspects in Dentistry. 1. painos, VSP BRILL, Leiden, 2009. ISBN 978 90 04 17271 5.

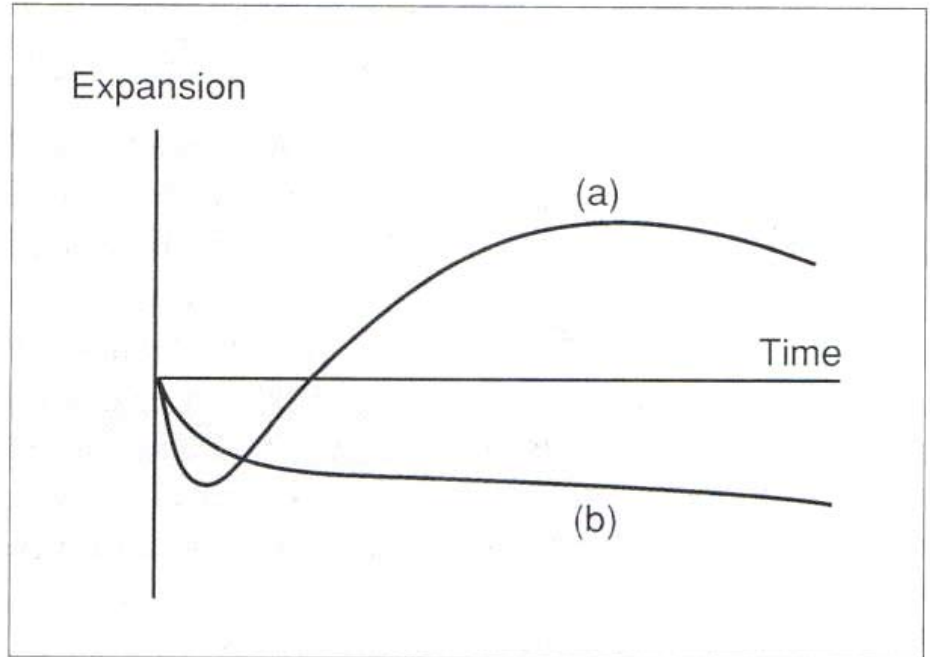
Jukka Pekka Matinlinna

Professori
The University of Hong Kong,
Faculty of Dentistry,
Dental Materials Science,
Hong Kong.

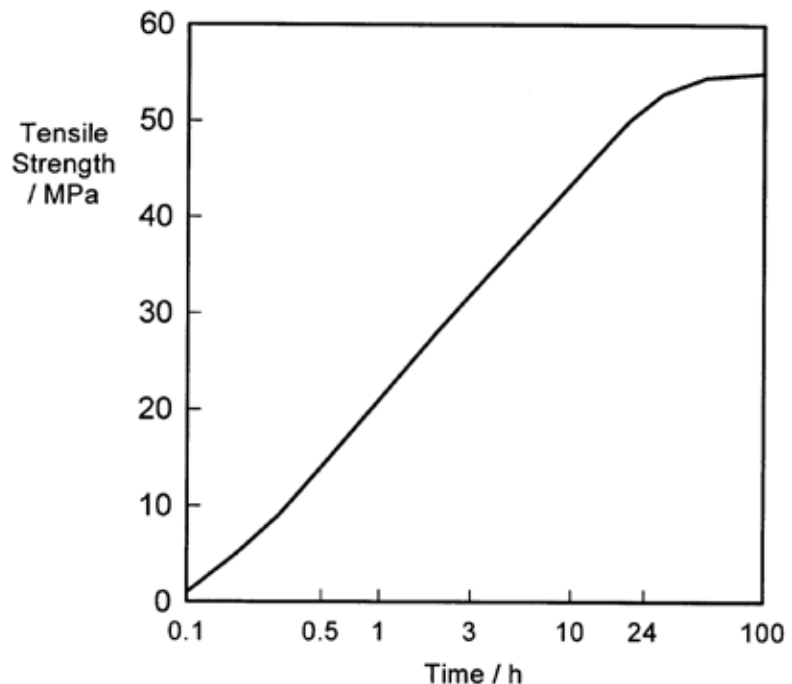
Dosentti
Turun yliopisto,
Hammaslääketieteen laitos

Dosentti
Turun yliopisto, Kemian laitos

E-mail: jpmat@hku.hk
www.facdenthk.org



Kuva 4. Kahden amalgaamin kovettuminen ja niiden laajeneminen (*expansion*) ajan funktiona. Kuvassa (a) on perinteinen, käsin sekoitettu amalgaami ja (b) moderni, mekaanisesti trituraattorilla sekoitettu amalgaami. Amalgaami on "lopullisesti" kovettunut n. vuorokauden kuluttua paikkaamisesta. Kuva kirjasta : R van Noort, Introduction to Dental Materials. 3. painos. Mosby Elsevier, Edinburgh, 2007.



Kuva 5. Amalgaamin kovettuminen ja sen vetolujuuden (Tensile Strength/MPa) dramaattinen kasvu ajan (Time/h) funktiona. Amalgaami on "lopullisesti" kovettunut n. vuorokauden kuluttua paikkaamisesta. Kuva: Brian W. Darvell, 2009; julkaistu luvalla [4].