

UNIVERZITA PARDUBICE
FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

2017

Aneta Balášová

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická

Složení a analýza zubních výplní
Aneta Balášová

Bakalářská práce

2017

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Akademický rok: 2016/2017

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Aneta Balášová**
Osobní číslo: **C14496**
Studijní program: **B2802 Chemie a technická chemie**
Studijní obor: **Chemie a technická chemie**
Název tématu: **Složení a analýza zubních výplní**
Zadávací katedra: **Katedra analytické chemie**

Z á s a d y p r o v y p r a c o v á n í :

1. Seznamte se se základními informacemi týkajícími se zubních výplní - vlastnosti, chemická podstata, toxicita atd.
2. Proveďte rešerši na téma chemická analýza zubních výplní a aspektů s nimi spojených.
3. V experimentální části pomocí elektronové mikroskopie a energiově disperzní rentgenové spektroskopie charakterizujte amalgámové zubní výplně.

Rozsah grafických prací:

Rozsah pracovní zprávy:

Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná**

Seznam odborné literatury:

Podle pokynů vedoucího práce.

Vedoucí bakalářské práce:

Ing. Martin Bartoš, CSc.

Katedra analytické chemie

Konzultant bakalářské práce:

Ing. Tomáš Mikysek, Ph.D.

Katedra analytické chemie

Datum zadání bakalářské práce:

20. února 2017

Termín odevzdání bakalářské práce:

7. července 2017



prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.
děkan

L.S.



prof. Ing. Karel Veitura, CSc.
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 20. února 2017

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem tuto bakalářskou práci na téma „Složení a analýza zubních výplní“ vypracovala samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využila, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Byla jsem seznámena s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorský zákon, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše.

Beru na vědomí, že v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů, a směrnicí Univerzity Pardubice č. 9/2012, bude práce zveřejněna v Univerzitní knihovně a prostřednictvím Digitální knihovny Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne

Aneta Balášová

Poděkování

Na tomto místě bych ráda poděkovala vedoucímu bakalářské práce s názvem Složení a analýza zubních výplní panu Ing. Martinu Bartošovi, CSc. za odborné vedení, trpělivost a pomoc při experimentální části této bakalářské práce. Stejně tak bych ráda poděkovala svému konzultantovi panu Ing. Tomášovi Mikyskovi, PhD., taktéž za pomoc při experimentální části.

Dále bych ráda poděkovala své rodině, která mi pomáhala jak psychicky, tak finančně.

ANOTACE

Cílem bakalářské práce s názvem Složení a analýza zubních výplní je seznámení se zubními výplněmi, především amalgámovými. První část práce se zabývá stavbou a složením zubu, dále teorií zubního kazu. Následně je k výplním uvedeno složení, výroba a toxicita. V experimentální části byla pozorována struktura a chemické složení dentální amalgámové výplně.

KLÍČOVÁ SLOVA

Dentální výplně, amalgám, rtuť, skloionomerní cementy

TITLE

Composition and analysis of dental fillings

ANNOTATION

The aim of the bachelor thesis "Composition and analysis of dental fillings" is familiar with dental fillings, especially amalgam fillings. The first part of the thesis deals with the construction and composition of the tooth, and the theory of dental caries. Subsequently, composition, production and toxicity are listed for fillings. The structure and chemical composition of the dental amalgam fillings was observed in the experimental part.

KEYWORDS

Dental fillings, amalgam, mercury, glass ionomer cements

OBSAH

Úvod.....	11
1. Teoretická část.....	12
1.1. Stavba a složení zubu.....	12
1.1.1. Sklovina.....	12
1.1.2. Dentin	12
1.1.2. Cement.....	13
1.2. Teorie vzniku zubního kazu.....	14
1.3. Amalgámové zubní výplně	16
1.3.1. Co je amalgám.....	16
1.3.2. Historie amalgámu.....	16
1.3.3. Složení dentálních amalgámů.....	17
1.3.3.1. Rtuť	17
1.3.3.2. Stříbro.....	18
1.3.3.3. Měď	19
1.3.3.4. Cín.....	20
1.3.3.5. Zinek	20
1.3.4. Výroba a tuhnutí dentálních amalgámů.....	20
1.3.5. Toxicita amalgámu	23
1.3.6. Výhody a nevýhody amalgámu	24
1.3.7. Analytické stanovení amalgámových výplní.....	25
1.4. Bílá kompozitní výplň	25
1.4.1. Kompozitní výplň.....	25
1.4.2. Skloionomerní cement.....	28
1.4.2.1. Složení skloionomerních cementů	28
1.4.2.2. Biokompatibilita skloionomerních cementů	29
1.4.3. Keramické inlaye.....	30
1.5. Provizorní výplňové materiály.....	31
1.5.1. Zinkoxidfosfátový cement.....	31
1.5.2. Polykarboxylátový cement	32
1.5.3. Zinkoxideugenolový cement	32
1.5.4. Silikátový cement	33
1.6. Skenovací elektronový mikroskop.....	34

1.6.1. Princip SEM	34
1.6.2. Energiově disperzní spektrometr.....	35
2. Experimentální část	36
2.1. Přístroje a vybavení	36
2.1.1. Elektronový mikroskop Vega3 s analyzátorem Quantax	36
2.1.2. Optický mikroskop Leica S8 APO	37
2.2. Popis a příprava vzorků	38
2.3. Postup experimentální práce	38
3. Výsledky a diskuse	39
3.1. Vzorek nepoužitého amalgámu	39
3.2. Vzorek amalgámové výplně 1	41
3.3. Vzorek amalgámové výplně 2	43
3.4. Další pozorování	45
Závěr	48
Seznam použité literatury	49

Seznam ilustrací a tabulek

Obrázek 1. Stavba zubu.[22].....	13
Obrázek 2. Schéma výroby různých amalgámových prášků a jejich reakce se rtutí.[2].	22
Obrázek 3. Příklady monomerů. [2]	26
Obrázek 4. Průběh reakce polymerace.	27
Obrázek 5. Interakce elektronů se vzorkem.....	35
Obrázek 6. Elektronový mikroskop VEGA3 SBU doplněný rentgenovým mikroanalyzátozem Quantax.....	36
Obrázek 7. Optický mikroskop LEICA S8 APO s digitální kamerou MC120 HD.....	37
Obrázek 8. Snímek nepoužitého amalgámu – šířka snímku 7 mm.....	39
Obrázek 9. SEM snímek nepoužitého amalgámu po obroušení – SE, šířka snímku 2,7 mm.	39
Obrázek 10. SEM snímek z brané části povrchu nepoužitého amalgámu – BSE, šířka snímku 200 μm . Šipky označují body, ve kterých byla provedena EDX analýza.....	39
Obrázek 11. Mapování vybraných prvků ve vzorku nepoužitého amalgámu – BSE, šířka snímku 200 μm	40
Obrázek 12. Snímek amalgámové výplně 1 – šířka snímku 9 mm.....	41
Obrázek 13. SEM snímek z brané části povrchu amalgámové výplně 1 – BSE, šířka snímku 400 μm . Šipky označují body, ve kterých byla provedena EDX analýza.....	41
Obrázek 14. Mapování vybraných prvků ve vzorku amalgámové výplně 1 – BSE, šířka snímku 400 μm	42
Obrázek 15. Snímek amalgámové výplně 2 – šířka snímku 1 cm.....	43
Obrázek 16. SEM snímek amalgámové výplně 2 – BSE, šířka snímku 4 mm.....	43
Obrázek 17. SEM snímek z brané části povrchu amalgámové výplně 2 - BSE, šířka snímku 300 μm . Šipky označují body, ve kterých byla provedena EDX analýza.....	43
Obrázek 18. Mapování vybraných prvků ve vzorku amalgámové výplně 2 – BSE, šířka snímku 300 μm	44
Obrázek 19. Vlevo – kulička téměř čisté rtuti na povrchu amalgámu – nepoužitý amalgám, BSE, šířka snímku 100 μm . Uprostřed – Špatně promíchaný amalgám v použité výplni – BSE, šířka snímku 2 mm. Vpravo – stopy po rotujícím nástroji na povrchu výplně – amalgámová výplň 2, BSE, šířka snímku 250 μm	45
Obrázek 20. Rozdíl snímků pořízených pomocí detektoru BSE (vlevo) a SE (vpravo) – amalgámová výplň 1, šířka snímku 8 mm.	45
Obrázek 21. Plošné spektrum nepoužitého amalgámu.	46
Obrázek 22. Plošné spektrum amalgámové výplně 1.	47
Obrázek 23. Plošné spektrum amalgámové výplně 2.	47
Tabulka 1. Rozdělení běžných amalgámů.[2]	16
Tabulka 2. Přehled amalgámových fází.[6]	21
Tabulka 3. Složení nepoužitého amalgámu (hmotnostní %).	40
Tabulka 4. Složení amalgámové výplně 1 (hmotnostní %).	42
Tabulka 5. Složení amalgámové výplně 2 (hmotnostní %).	44

Seznam zkratek

ADA – American Dental Association (Americká dentální asociace)

ADHD – Attention Deficit Hyperactivity Disorder (syndrom poruchy pozornosti s hyperaktivitou)

DAMS – Dental Amalgam Mercury Solutions

EDX – Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (Energiově-disperzní rentgenová spektroskopie)

EM – Electron Microscopy (Elektronová mikroskopie)

EPA – Environmental Protection Agency (Agentura pro ochranu životního prostředí)

GIC – Glass Ionomer Cement (Skloionomerní cement)

LIBS – Laser Induced Breakdown Spectroscopy

SEM – Scanning Electron Microscopy (Skenovací či rastrovací elektronová mikroskopie)

Úvod

Dříve se bolest způsobená zubním kazem řešila odstraněním celého poškozeného zubu. Následně se přešlo k méně razantnímu řešení odstranění zubního kazu, a sice že byla odvrtna poškozená část zubu a vzniklá kavita byla vyplněna dentální výplní. Dentální výplně jsou využívány již celá staletí. Používaly se různé materiály, které měly pozitivní ale i negativní vlastnostmi. Patří mezi ně zlato, ocel, ale i dřevo.

Mezi první materiály pro výrobu dentálních výplní patří amalgámy, které jsou dodnes hojně využívány, poněvadž v některých případech jsou nezastupitelné. Měly oproti ostatním velmi dobré vlastnosti i dostupnou cenu, ovšem spory o působení těžkých kovů z těchto slitin na lidský organismus jsou vedeny dodnes. Oficiální medicína dnes poškození zdraví vlivem uvolňování těžkých kovů z výplní nepotvrdila, avšak v některých případech byly potvrzeny alergické reakce apod. Amalgám je tedy kvůli těmto obavám a také kvůli svému neestetickému vzhledu nahrazován jinými materiály.

V dnešní době již existuje několik materiálů, které by měly amalgámové výplně nahradit. Řeč je o kompozitních pryskyřicích a skloionomerních cementech. Ovšem tyto materiály mají také svá pro a proti. Největším problémem těchto materiálů je jejich vysoká cena a nižší mechanická odolnost. Materiál se vybírá vzhledem k několika faktorům, kterými jsou například umístění výplně, bezpečnost, estetika, funkčnost.[19]

1. Teoretická část

1.1. Stavba a složení zubu

Zub je nástroj přizpůsobený k uchopování, dělení a rozměňování potravy. Zuby jsou v čelistech sestaveny do horního a dolního zubního oblouku. Všechny zuby umístěné v jedné polovině oblouku mají společné znaky této poloviny a jsou se zuby opačné poloviny nezaměnitelné. Drcení potravy je ovlivněno tvarem hran, hrbolků, valů, jamek a podélných i příčných rýh na žvýkacích ploškách zubů. Morfologicky se na zubu rozlišuje zubní korunka, na které je žvýkací plocha rozčleněná zubními hrbolky spojenými zubními hranami nebo lištami. Dále se rozlišuje krček zubu – oblast, kde se na rozhraní koruny a kořene stýká sklovina, zubovina a cement, kořen zubu a dutina zubu obsahující zubní dřev. Hlavní matricí tvořící zub je hydroxyapatit.[1]

1.1.1. Sklovina

Sklovina se považuje za nejtvrďší tkáň lidského těla. Je vytvářena ameloblasty, tedy aktivními epiteliálními buňkami, které vylučují matrici skloviny, která mineralizuje a vyzrává. U složení skloviny nejvíce převládá podíl anorganický (93–98 %). Hlavními složkami jsou vápník, fosfor, uhličitany, hořčík a sodík. Stopových prvků se prokázalo okolo 40, avšak koncentrace těchto prvků v různých místech jednoho zubu kolísá. Z vápníku a fosforu vznikají apatitové krystalky, které však nejsou stechiometrické kvůli přítomnosti uhličitánů a hydrogenfosforečnanů. Může dojít k tvorbě fluoroapatitu či v apatitu navázaný oktakalciumfosfát. Druhou největší složkou je voda, která se zde vyskytuje ve formě vázané a volné. Zahřátím lze volnou vodu odpařit či naopak přijmout. Sklovina funguje jako molekulární síto nebo iontový výměník, protože s proudem tekutiny do skloviny vstupují nebo z ní vystupují ionty. Malou část skloviny tvoří organický podíl skládající se z proteinů, lipidů, sacharidů, citrátů a laktátů. Na složení skloviny má vliv strava, věk, péče, stomatologická ošetření atd.[2]

1.1.2. Dentin

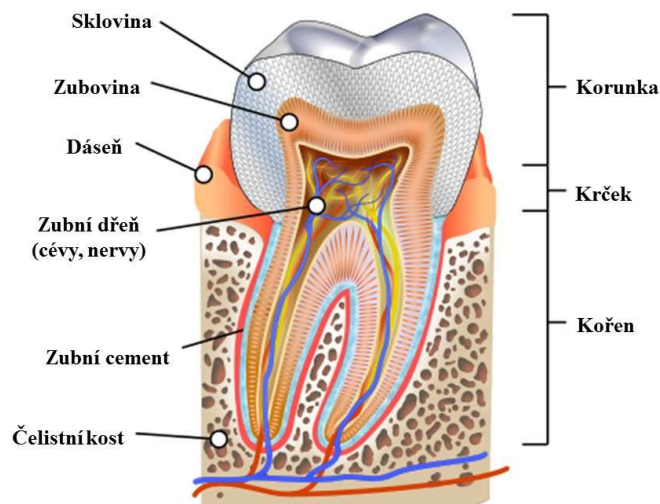
Dentin neboli zubovina tvoří největší část zubu, která obklopuje pulpu neboli zubní dřev a je bohatá na cévy. Zubovina je spojena se zubní dřeví kanálky, u tzv. odhalených krčků dochází k odkrytí těchto kanálků a zub se tak stává citlivějším a bolestivějším.[22] Dentin se tvoří v průběhu celého života zubu. Dentin má stejné složení jako sklovina avšak v jiném procentuálním zastoupení, tedy 70 % anorganického materiálu (fosfát, vápník, stopové prvky), 20 % organického materiálu

(kolagen) a zbytek tvoří voda. Anorganický materiál se vyskytuje v krystalické formě jako apatit nebo jako amorfni fosforečnan vápenatý.[2]

1.1.2. Cement

Cement je tkáň podobná hutné kosti, která kryje krček a kořen zubu. Rozlišujeme bezbuněčný a buněčný cement. Cement pochází z buněk zubního vaku (ektomezenchynu), je produkován cementoblasty a celý proces je nazýván cementogenezí. Skládá se z lamel, ve kterých jsou dutinky obsahující cementocyty, jejichž výběžky jsou uloženy v kanálcích stáčejších se k ozubici, ze které je cement vyživován.[1] Cement je nejméně mineralizovaná tvrdá zubní tkáň, která má stejné základní složení jako sklovina a dentin, avšak s rozdílným procentuálním zastoupením. Obsah minerálů tvoří přibližně 65 %, organický materiál 23 % a zbytek je voda.[2] Jak již bylo výše zmíněno, cement kryje hlavně kořen zubu.

Neutronovou aktivační analýzou byl zjišťován vliv věku na obsah některých stopových prvků v neporušeném kořenu zubu u zdravých žen ve věku 15-55 let. Bylo zjištěno, že hmotnostní frakce Ca, Cl, K, Mg a P jsou ve věku 25-35 let maximální a od 35 roku monotónně klesají. Obsah stroncia v kořenu zubu s věkem statisticky značně roste a obsah Na a Mn je stabilní v rozmezí 15-55 let.[3]

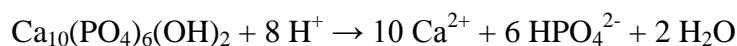


Obrázek 1. Stavba zubu.[22]

1.2. Teorie vzniku zubního kazu

Sklovina zcela postrádá schopnost autoreparace. Zubní kaz v ní začíná podpovrchovou demineralizací, která zapříčiní rozpad tkáně a vznik defektu, který pokračuje směrem k dentinu.

Nejstarší teorií vzniku zubního kazu je teorie chemicko-parazitární nebo také Milerova teorie, podle níž začíná zubní kaz narušením skloviny, které je primární a je způsobeno jejím odvápněním kyselinami, které se tvoří z kvasných produktů sacharidové stravy. Do odvápněných míst se pak dostanou mikroorganismy a narušují organické části zubních tkání. Mikrobiální flóra je v ústní dutině běžně přítomná, hlavně v zubním plaku. Chemicko-parazitární teorie předpokládá difúzi iontů vzniklých disociací organických kyselin, které byly vyprodukovány mikroorganismy, podél apatitových krystalů a jejich prizmat. Reakce vodíkových iontů s hydroxyapatitem by potom vedla ke vzniku rozpustnějšího hydrogenfosforečnanu a vody.



Difúzi a rozpouštění inhibují ionty fosforečnanové a vápenaté, které jsou obsaženy ve slinách, dále také ionty fluoridové, díky jejichž přítomnosti vzniká stabilnější fluorapatit a sklovina lépe odolává. Parazitární teorie podle Baumgärtnera a Fleischmanna pokládá za primární průnik mikroorganismů do nepoškozené skloviny a sekundárně působící účinek kyselin. Pincusova teorie předpokládá poškození skloviny kyselinou sírovou. Dle Egyediho teorie mají kyseliny původ v glykogenu, který se při mineralizaci zubu zabuduje do hydroxyapatitu.

Další teorií vzniku zubního kazu je proteolytická teorie, která předpokládá vznik kazu účinkem proteolytických bakterií. Nejprve je narušena organická část skloviny, hlavně v místech s nedokonalou mineralizací. Zubní kaz podle této teorie může vzniknout v neutrálním i mírně zásaditém prostředí. Bakteriální enzymy štěpí bílkovinné součásti matrice, postižení se projevuje typickou žlutou pigmentací. Křídově bílá pigmentace zase svědčí o narušení skloviny kyselinami. Podle této teorie nejsou samotné kyseliny schopny iniciovat zubní kaz, ale pouze napomohou k rozpouštění části skloviny a vápenaté ionty pak mohou difundovat do hlubších částí skloviny.

Teorie Martina a Schatze, tedy proteolyticko chelatační, je založena na rozkladu organického substrátu skloviny proteolytickými bakteriemi, přičemž vznikají chelátory,

kteře jsou schopné uvolňovat vápník a vytvářet s ním komplexy rozpustné v neutrálním a zásaditém prostředí.

Přirozenými chelatačními činidly jsou například peptidy, polyfosfáty, aminy a některé sacharidy, které jsou obsaženy v potravě, slinách a zubním plaku. Předpokládá se, že jsou tato činidla produkována enzymatickou hydrolýzou organických součástí zubních tkání. Csernyi se domnívá, že zubní kaz začíná uvnitř zubu demineralizací dentinu a následně skloviny účinkem ve dření vznikající fosfatázy. Šarpenjak určil dvě stádia, ve kterých je nejprve proteolýza způsobena poruchou látkové výměny bez účasti mikroorganismů a následně mikroorganismy pronikají do narušené skloviny. Za příčiny se považuje nedostatek vitaminů, především B₁ neboli thyaminu, aminokyselin, bílkovin, špatná strava, nervové choroby, onemocnění centrálního nervového systému. Rubin se domníval, že rozložené zbytky potravy vytvářejí ohniska patologického dráždění, v určitém stádiu procesu se pak porušuje celistvost skloviny a zachycují se mikroorganismy, které následně vyvolávají další dráždění. Podle Rybakova je prvotní příčinou kazu v dentinu kolagen. Odolnost zubů vůči kazivosti roste s věkem.

Příčin vzniku zubního kazu je celá řada. Zubní kaz se považuje za chorobu multikauzální a multikondicionální. Vytvoří se při optimálních podmínkách, kdy se může uplatnit několik faktorů, ať z vnějšího či vnitřního prostředí. Největší význam pro vznik a frekvenci zubního kazu má tvar, postavení a velikost zubů. Dalším činitelem jsou sliny. Čím více slin je vyloučeno, tím více se zředí kyseliny a tím lépe jsou zubní plochy omývány od zbytků potravy. Vliv můžeme dělit na mechanický a chemický, který je spjat s pH sliny, a to 6,65 až 7,15. Wolf a Neuwirt popsali remineralizační schopnost sliny tak, že spočívá v reparaci sklovinných defektů ukládáním vápenatých solí ze sliny ve formě tenkých nánosů. Domnívali se, že narušená místa skloviny se překryjí mineralizovanou vrstvou vzniklou vyvločkováním vápenobílkovinných globulek ze slin. Později se pomocí elektronového mikroskopu ukázalo, že jde pouze o překrytí koloidně viskózní organickou vrstvou.

Dalším činitelem pro vznik zubního kazu jsou již zmíněné mikroorganismy. Mikrobiální flóru tvoří bakterie, viry, plísně kvasinky a prvoci. Bez mikrobů v ústech by žádný zubní kaz nevznikal. Existenci mikrobů na povrchu zubu umožňuje zubní mikrobiální povlak. Dentální plak vzniká vytvářením tenké blanky široké 0,1 – 1 μm. Je schopna se vytvořit za 8 – 12 hodin a za 24 – 48 hodin dosáhne šířky 1 – 1,5 mm. Další příčinou zubního kazu je výživa, která ovlivňuje složení a pH slin, a tím také reguluje aerobní a anaerobní mikroorganismy. V nepřímém vztahu k bezprostřednímu vzniku

zubního kazu je dědičnost, která zvyšuje dispozici daného člověka k postižení kazem. Dalšími příčinami jsou věk, rasa, pohlaví, klima, psychické stavy atd.[4,5]

1.3. Amalgámové zubní výplně

1.3.1. Co je amalgám

Již více než 150 let slouží amalgám stříbra jako bezpečný, odolný a cenově dostupný materiál v zubním lékařství. Stříbrný amalgám vzniká smísením prášku (alloye) se rtutí.

Tabulka 1. Rozdělení běžných amalgámů.[2]

	konvenční	non- γ_2
Pilinový amalgám	nízký podíl Cu	zvýšený obsah Cu až na 25 %
Smíšený amalgám	nízký podíl Ag/Cu	zvýšený obsah Cu
Sférický amalgám	nízký obsah Cu	zvýšený obsah Cu až na 25 %
Sféroidní amalgám		zvýšený obsah Cu až na 25 %

Konvenční amalgámy obsahují měď do 6 %.[18] Důležitou charakteristikou alloye je sypaný objem. Je významný pro poměr rtuti a alloye při míchání, který by se v dávkovači měl přesně nastavit. Sférické amalgámy mají menší sypaný objem při menším specifickém povrchu než pilinové amalgámy, proto k amalgamací vždy vyžadují méně rtuti. Po zpracování získávají jednotlivé částičky vnitřní pnutí a po smíchání se rtutí dochází k rychlé reakci a krátké době zpracovatelnosti. Rychlost reakce můžeme ovlivnit ohřevem v inertní atmosféře nebo louhováním ve zředěných kyselinách. Díky novějším metalurgickým postupům se vlastnosti amalgámu výrazně změnila. Zvýšila se odolnost vůči korozi. Dříve se vyráběly amalgámy s obsahem stříbra minimálně 65 %, mědi maximálně 6 %, cínu maximálně 29 %, zinku maximálně 2 % a rtuti do 3 %. Dnes u moderních amalgámů nalezneme obsah mědi 12 – 30 % a stříbra 40 – 70 %. Rychlost tuhnutí závisí na složení slitiny, tvaru a velikosti částic. Když se smísí piliny se rtutí, vznikne plastická hmota tuhnoucí při pokojové teplotě. Plasticita se však ztrácí během 10 až 20 minut. Po 10 hodinách dosahuje amalgám tvrdosti, která se pak již nemění. Doba tuhnutí se prodlužuje při nižším obsahu stříbra, které má nejvyšší schopnost přijímat rtuť.[2]

1.3.2. Historie amalgámu

Již v době neolitu se jako zubní výplň využíval včelí vosk.[17] V roce 1819 Charles Bell doporučil amalgám vytvořený ze stříbrných pilin a rtuti pro vyplnění kavity zkažených zubů.[6] V roce 1833 dva rodáci z Anglie, Edward Crawcour a jeho synovec

Moses Crawcour, jej přenesli z Evropy do Spojených států. V roce 1844 se amalgám stal nejpopulárnější a nejpoužívanější zubní výplní.[9] V roce 1881 J. Foster Flag publikoval výsledky svých laboratorních testů a pětileté klinické pozorování nových slitin s 60 % stříbra a 40 % cínu jako hlavními složkami. Greene Vardiman Black díky velkému množství pokusů definoval optimální složení slitiny: 68,5 % stříbra, 25,5 % cínu, 5 % zlata a 1 % zinku. To posunulo pokročilé amalgámy do moderní doby. V roce 1959 Dr. Wilmer Eames doporučila poměr rtuti a práškové alloye 1:1. V roce 1962 byly zavedeny částice sférického tvaru, které následovně vykazaly vyšší účinnost díky většímu obsahu mědi oproti předchozím slitinám.[10]

V historii bylo několik tzv. amalgámových válek. Přibližně v padesátých letech 18. století začala první amalgámová válka. Mnoho zubařů mělo námitky ohledně používání takového nebezpečného materiálu. V roce 1845 požádala ASD (americká společnost zubních lékařů) své členy, aby podepsali závazek o nepoužívání tohoto materiálu. Druhá amalgámová válka byla v roce 1920 v Německu, když chemik Alfred E. Stock upozornil na nepříznivé účinky amalgámu. Třetí amalgámová válka přišla s moderními technikami detekce stopových množství rtuti například pomocí hmotnostní spektrometrie. Vědci přišli na další problémy, z amalgámu se uvolňovalo značné množství rtuti, rtuť se distribuovala v tkáních, procházela placentou a projevovala nežádoucí fyziologické účinky na imunitní systém, centrální nervovou soustavu a ústní a střevní mikroflóru.[11]

1.3.3. Složení dentálních amalgámů

Alloy se skládá ze slitiny stříbra, cínu a mědi s přísadou zinku a rtuti. Složky slitiny jsou odváženy, roztaveny a spolu odlity do formy. Poté se buď zpracují na piliny a vzniká pilinový amalgám (lathe cut) nebo se tryskou rozptýlí do atmosféry ochranných plynů. Při náhlém ochlazení vznikají kulovité (sférický amalgám) nebo kapkovité částičky (sféroidní amalgám). Smíšený amalgám (blend) obsahuje piliny i částice sférického tvaru různého složení.

1.3.3.1. Rtuť

Elementární rtuť, známá také jako koloidní rtuť či tekuté stříbro, má relativní atomovou hmotnost 200,59, atomové číslo 80, bod tání $-38,87\text{ }^{\circ}\text{C}$, bod varu $356,72\text{ }^{\circ}\text{C}$ a hustotu $13,534\text{ g/cm}^3$ při $25\text{ }^{\circ}\text{C}$. Tlak jejích par je $0,3\text{ Pa}$ při teplotě $25\text{ }^{\circ}\text{C}$. Je relativně nerozpustná ve vodě ($56\text{ }\mu\text{g/l}$ při $25\text{ }^{\circ}\text{C}$), naopak je rozpustná v lipidech, kyselině dusičné, pentanu, kyselině chlorovodíkové a vroucí kyselině sírové. Rtuť je do prostředí

transportována vzduchem, vodou a mikroorganismy prostřednictvím potravního řetězce. Rtuť lze kombinovat například s chlorem, sírou a dalšími prvky, s nimiž tvoří anorganické sloučeniny. Nejčastější formy rtuti vyskytující se v abiotickém prostředí jsou: kovová rtuť, sulfid rtuťnatý, chlorid rtuťnatý a chlorid rtuťný. Nejběžnější organickou formou rtuti je methylrtuť.[7]

Rtuť vstupuje do lidského organismu především ve formě methylrtuti obsažené v rybách, po uvolnění z dentálního amalgámu nebo při očkování, kde se používá látka thimerosal obsahující ethylrtuť jako antiseptikum.[15]

Hlavními cílovými orgány, na kterých se projevuje toxicita rtuti, jsou plíce, ledviny a centrální nervový systém. V důsledku žvýkání, konzumace horkých a kyselých nápojů a pohyby vedoucími k obrušování amalgámové výplně se malé množství elementární rtuti uvolní z povrchu náplně do úst. Žvýkáním se obsah rtuti v ústech zvyšuje přibližně 6x. Průměrné odhady množství rtuti uvolněné ze zubních amalgámů se pohybují v rozmezí 3 – 17 $\mu\text{g}/\text{den}$ v závislosti na počtu výplní v ústní dutině. Biologický poločas rtuti v lidském těle je přibližně 40 dní pro anorganickou formu a 70 – 80 dní pro methylrtuť.

Studii účinku rtuti na plod se podrobilo 99 matek ve věku 18 – 42 let. Byly zaznamenány i charakteristiky účastnic (věk, vzdělání, národnost, zdali byly prvorodičky, kouření během těhotenství,...). Studie byla realizována pomocí atomové absorpční spektrometrie. Průměrná koncentrace Hg v pupečnickové krvi byla 0,86 $\mu\text{g}/\text{l}$ (0,15 – 2,54 $\mu\text{g}/\text{l}$). V mateřské krvi byla průměrná koncentrace 0,79 $\mu\text{g}/\text{l}$ (0,14 – 2,9 $\mu\text{g}/\text{l}$).[8]

Podle EPA (Agentura pro ochranu životního prostředí) je méně než 1 % rtuti uvolněno do životního prostředí kvůli lidské aktivitě v zubním lékařství. V různých zemích se přímo v zubních ordinacích instalují separátory amalgámu, které zachytí 80 % odpadu a zbylých 20 % se zachytí v čistírnách odpadních vod. Okolo 95 % amalgámového odpadu je zachyceno za účelem jeho recyklace.[16]

1.3.3.2. Stříbro

Stříbro má atomové číslo je 47 a atomovou hmotnost 107,87. Stříbro je ušlechtilý kov, který se využívá v lékařství jako materiál chirurgických nástrojů, dále k výrobě šperků, slitin a jejich pájení, dezinfekci pitné vody a vody v bazénech, v elektronice,

jako antibakteriální činidlo, používá se též v pastilkách a žvýkačkách, aby pomohly lidem přestat kouřit, atd.

Dlouhodobé používání stříbrných solí a jejich následná bioakumulace v organismu může vést k formě otravy nazývané argyrie, což je onemocnění, při kterém je poškozena kůže, spojivky, sliznice a orgány.[12] Je znám případ, kdy se osmačtyřicetiletý muž trpící depresemi a syfilidou léčil pomocí tablet dusičnanu stříbrného. Trpěl pak rozsáhlou tmavou pigmentací kůže, pigmentována byla i řada dalších orgánů.[13] Bylo zpozorováno, že výraznější pigmentace se obvykle objevuje na místech, která jsou vystavena slunečnímu záření, jako je obličej a ruce. Předpokládá se, že uložené stříbro stimuluje melanocyty a sluneční záření zvyšuje produkci melaninu.

Stříbro je velmi důležitou složkou amalgámu, zvyšuje jeho korozní odolnost, pevnost, urychluje tuhnutí a pozvolna se slučuje se rtutí.[14]

1.3.3.3. Měď

Měď je načervenalý, lesklý, kujný kov, mající atomové číslo 29, relativní atomovou hmotnost 63,55, bod tání 1083 °C, bod varu 2595 °C a hustotu 8,94 g/cm³. Je rozpustná v HNO₃ a horké koncentrované H₂SO₄. Měď je využívána v bateriích, elektronice a elektrotechnice a jako konstrukční materiál. Spolu se zinkem tvoří mosaz a s cínem bronz. Okolo 80 % mědi na světě je získáváno ze sulfidických rud.

Prachové částice obsahující měď mohou být do těla absorbovány inhalací, požitím, očním či kožním kontaktem. Poté může následovat podráždění horních cest dýchacích, kašel, bolest hlavy, bolest krku, dušnost, dermatitida, nevolnost, zvracení, průjem. Při vyšších dávkách může dojít k poškození jater a akutnímu selhání ledvin.[12]

Ve vodě rozpustné sloučeniny mědi srážejí bílkoviny. Její perorální smrtelná dávka je asi 10 g síranu měďnatého. Měď má fungicidní účinky, brání množení bakterií. Měď je nezbytnou složkou živých organismů. V lidském těle se nachází cca 150 mg mědi, hlavní podíl se nachází v játrech. Měď je transportována bílkovinou ceruloplasminem. Nedostatek mědi v potravě (minimálně 2 mg denně) znemožňuje vázání Fe do krevní bílkoviny transferrinu, což vede k poruše krve tvorby, nedostatek souvisí také se snížením činnosti řady enzymů (cytochromoxidasa, kožní a jaterní tyrosinasa, plazmatická aminosidasa).[4]

V amalgámu je měď elementem zvyšující pevnost.

1.3.3.4. Cín

Cín je měkký, kujný, lesklý, bílý až stříbřitý kov. Jeho atomové číslo je 50, relativní atomová hmotnost je 118,71, bod tání 231,9 °C, bod varu 2507 °C a hustota 7,3 g/cm³. Cín je obsažen v plechovkách používaných na potraviny, nápoje a aerosoly. Fluorid cínatý je obsažen v některých zubních pastách jako zdroj fluoru. Další sloučeniny se používají v parfémeh, mýdlech, barvivech, potravinářských aditivech atd. Organické sloučeniny, jako je například tributylcín či trifenylcín, se používají k výrobě plastů, obalů na potraviny, v plastových trubkách, jsou obsaženy v pesticidech. Cín v amalgámu snižuje pevnost a korozní odolnost na rozdíl od stříbra.[12]

1.3.3.5. Zinek

Zinek je namodralý lesklý kov. Jeho atomové číslo je 30, relativní atomová hmotnost 65,38, bod tání 419,53 °C, bod varu 907 °C a hustota 7,133 g/cm³ při 25 °C. Je důležitým stopovým prvkem, tvořícím podstatnou část mnoha enzymů (erytrocytární karboanhydrasa, jaterní alkoholdehydrogenasa, svalové a srdeční dehydrogenasy,...) a insulinu, hraje důležitou roli při syntéze proteinů a dělení buněk. Nedostatek zinku je spojen s anémií, malým vzrůstem, poruchou hojení ran a geofágií (pojídání hlíny). V lidském těle jsou asi 2 g zinku. V potravě jsou hlavními zdroji zinku játra, tmavé maso, vaječné žloutky, mléko, fazole, ořechy, ústřice, atd. Při vyšších dávkách působí zinek a jeho sloučeniny toxicky, smrtelná dávka je asi 10 g síranu zinečnatého. Jeho sloučeniny jsou používány v lékařství k dezinfekci, v mastech, pudrech.[4,12]

1.3.4. Výroba a tuhnutí dentálních amalgámů

Výroba práškových slitin (alloyí) používaných k přípravě zubních amalgámů se provádí následovně. Jednotlivé odvážené složky se spolu taví za kontrolované atmosféry, následně se tavenina odlévá do ingotů, které se homogenizují zahříváním na 400 °C po dobu 1 až 2 týdnů. Poté se ingoty opracovávají soustružením na jemné piliny či mletím například v kulových mlýnech. Materiál se poté proseje a vhodné částičky se zahřívají na 100 °C, aby se snížilo vnitřní pnutí, které vzniklo během přípravy pilinek.[4]

Zavedení rozprašovacího procesu při výrobě zubních amalgámů vedlo k dramatickému zlepšení kvality a snadné manipulaci s tímto materiálem. Tento proces zahrnuje rozstříkávání roztavené slitiny do komory obsahující inertní plyn. Roztavený

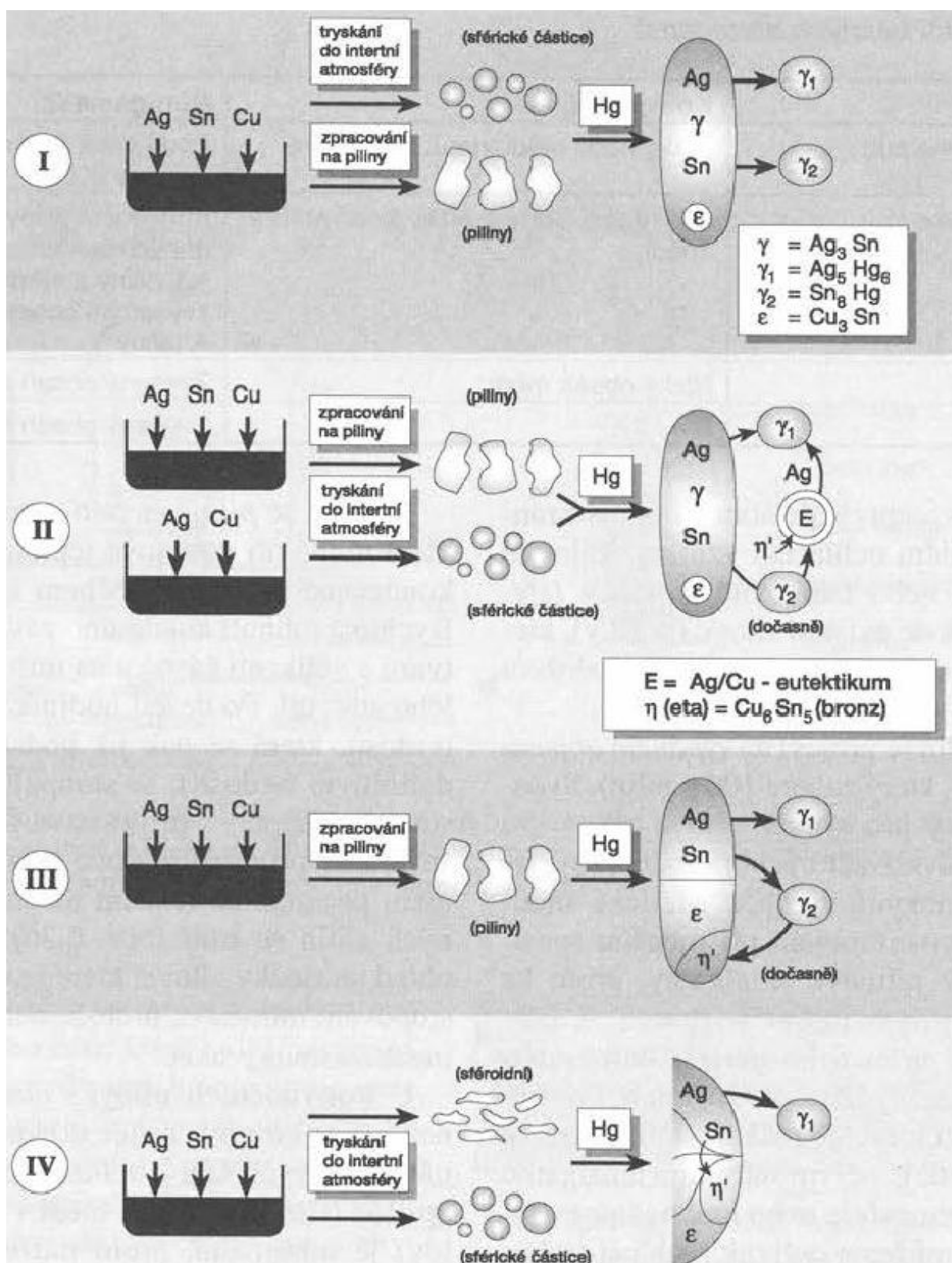
kov tvoří kapičky, které tuhnou, ty se potom podrobí určitému tepelnému zpracování a vytvoří se sférické částice.[10]

Mechanismus reakce práškových slitin (alloyí) s amalgámem je popsán následovně (viz obrázek 2 a tabulka 2). Při reakci typu I vzniká konvenční amalgám obsahující fázi γ_2 (Sn_7Hg). U konvenčních alloyí s obsahem mědi menším než 6 % se kovové částice skládají ze dvou homogenních kovových fází – fáze γ (Ag_3Sn) mající hexagonální krystalovou mřížku a fáze ε (Cu_3Sn). Jelikož obsah mědi je v prášku minimální, můžeme fázi ε při reakci zanedbat. Přidáním rtuti vzniká fáze γ_1 (Ag_2Hg_3), která krystaluje v krychlové soustavě a je měkčí než výchozí γ fáze a fáze γ_2 , která krystaluje v hexagonální soustavě, je měkká, málo pevná a reaktivní. Z částic se uvolňuje stříbro a cín. Nezareagovaná γ fáze je obklopena fází γ_1 a γ_2 , která je náchylná na korozi. Díky korozi vznikají oxidy cínu na povrchu výplně a uvolněná rtuť difunduje do hloubky výplně, kde se spojí s dalším stříbrem a vytvoří se opět γ_1 fáze. Tento proces trvá několik dní, až zreaguje veškerá rtuť. Směsný poměr prášku a rtuti je 1:1.

Při další reakci vzniká non- γ_2 amalgám. Celkový obsah mědi je zvýšen na 12 %. Při smísení pilin se rtutí vzniká opět fáze γ_1 a γ_2 . V druhé reakci reagují měď ze sférických částic s cínem z γ_2 fáze a vzniká tak stabilnější fáze η . Reakce trvá přibližně čtyři týdny, poté se fáze γ_2 úplně spotřebuje. Fáze η se ve ztuhlém amalgámu nachází v okolí sférických částic eutektika a tato zóna se nazývá Asgar-Mahlerova reakční zóna. Výsledkem je tedy existence fáze γ , γ_1 a η . Další slitiny non- γ_2 amalgámů obsahují pouze fáze s různým obsahem Ag (40 – 70 %), Sn (15 - 20 %) a Cu (9 – 30 %) a nazývají se ternární slitiny. Existovat mohou i kvarterní slitiny, což jsou slitiny modifikované paladiem, které zvyšuje mechanickou odolnost a pevnost, či indiem. Slitina ternárních amalgámů obsahuje dvě fáze - γ a ε . Při tuhnutí rtuť reaguje s fází γ za vzniku γ_1 a γ_2 fáze, dále reaguje s ε fází za vzniku γ_2 fáze a měď z fáze ε reaguje s cínem z γ_2 fáze za vzniku fáze η . Děj probíhá tam, kde je mědi do 20 %, γ_2 fáze kompletně vymizí. U sférické slitiny mají částice větší povrch a vlivem vysoké afinity mědi a cínu se γ_2 fáze nevytváří vůbec.[2,6]

Tabulka 2. Přehled amalgámových fází.[6]

Fáze	Označení	Stechiometrie
Ag – Hg	γ_1	Ag_2Hg_3
Sn – Hg	γ_2	Sn_7Hg
Ag – Sn	γ	Ag_3Sn
Cu – Sn	η	Cu_6Sn_5
Cu – Sn	ε	Cu_3Sn



Obrázek 2. Schéma výroby různých amalgámových prášků a jejich reakce se rtutí.[2]

1.3.5. Toxicita amalgámu

Největším problémem amalgámu je rtuť, jejíž toxicita byla popsána výše. Mezi onemocnění, která mohou souviset s amalgámem, patří například onemocnění imunitního systému – rtuť snižuje počet T-lymfocytů, jedné z nejdůležitějších složek patřící imunitnímu systému. Následně se může vyskytnout autoimunitní onemocnění, jako je roztroušená skleróza (příznaky: píchání v obličeji, chvění, třes a necitlivost končetin) či zánětlivé onemocnění střev apod. Otrava rtutí způsobuje často chronickou únavu – rtuť snižuje schopnost erytrocytů (červených krvinek) přenášet kyslík až na polovinu, ačkoliv je hladina hemoglobinu v normě. Bylo zjištěno, že rtuť může ovlivnit plodnost, padání vlasů, potíže gastrointestinálního traktu, může způsobit či zhoršit některé plísňe. Jako prevenci je nutno na pracovištích zajistit dokonalou ventilaci a naopak dokonalé těsnění technologických zařízení, kde se rtuť a její páry vyskytují. Kromě technických opatření se i pracovníci musí podrobit řádné prevenci, a to tak, že dodržují přísnou hygienu, procházejí sprchovými lázněmi, je zavedena kontrola ovzduší na pracovišti, stěny a stropy se oplachují pravidelně mýdlovým roztokem nebo roztokem manganistanu draselného.

K léčbě otravy rtuťovými parami se používají antitusika, mukolytika, za doprovodu inhalace čerstvého vzduchu a klidu. Při chronické intoxikaci je vyžadována chelatační terapie dimerkaptopropansulfonátem sodným či dimerkaprolem a je třeba podpůrné neurologické léčby. Při perorální intoxikaci anorganickými solemi je nutné vyvolat zvracení pomocí mléka s rozšlehaným bílkem (tvoří se Hg-albuminát), popřípadě výplach žaludku. Při léčení otravy organickými sloučeninami rtuti je opět účinný dimerkaptopropan sulfonát sodný nebo lze použít i kyselinu 2,3-dimerkaptojantarovou.[26]

Za účelem vzdělání veřejnosti ohledně nebezpečí dentálních amalgámových výplní a způsobů, jak může zubní lékařství ovlivnit naše zdraví, byla založena v roce 1990 nezisková společnost Dental Amalgam Mercury Solutions (DAMS). Tato společnost shromáždila více než 150 studií poukazujících na vystavení stomatologů nepříznivým účinkům rtuti. U dentistů a zubních pracovníků se mohou rozvíjet neurologické stavy, jako je podrážděnost, deprese, náladovost, výpadky paměti, bolesti hlavy, mohou mít zvýšené reprodukční problémy (neplodnost, menstruační poruchy, spontánní potraty nebo mají děti, které trpí vrozenými vadami či nižším IQ). Dalším problémem může být potravinová nesnášenlivost, která může velmi komplikovat život jedince. Rtuť a jiné toxické kovy způsobují zvýšenou permeabilitu střev, tím je narušena absorpce živin a

toxiny se dostanou do krevního oběhu. Často jde o látky, které se vyskytují v obvyklých potravinách, jsou to například glutamát sodný, různá barviva, aspartam, kukuřičný sirup s vysokým obsahem fruktózy, laktóza, atd. Díky této poruše se následně mohou objevit neurovývojové poruchy jako je porucha ADHD. Prakticky u 100 % lidí trpící schizofrenií, autismem a ADHD se zjistila při testování intolerance pšeničného lepku a kaseinu obsaženého v mléce.[20]

Hyperaktivita spojená s poruchou pozornosti ADHD neboli hyperkinetická porucha HKP je porucha, která se projevuje nejen u dětí, převážně u chlapců 3 – 3,5 let, ale i u dospělých osob bez významných rozdílů mezi pohlavím. Mezi příznaky tohoto onemocnění patří hyperaktivita, neschopnost organizovat každodenní drobnosti, jedinec dělá více věcí najednou, má nevhodné poznámky, ztrácí pozornost, stále se nudí, a proto hledá nové zájmy, u kterých nesetrvává dlouho, jsou nedůslední, impulzivní, náladoví, neklidní, mají sníženou sebeúctu, deprese, sklony k závislostem (alkohol, drogy, hry, jídlo, práce,...), poruchy spánku – pacienti chodí spát déle a usínají více než hodinu po ulehnutí, a mnoho dalších.[32]

Evropská komise s platností od 1. 7. 2018 schválila zákaz použití amalgámu u dětí do 15 let, u těhotných a kojících žen. Avšak zároveň bude platit, že pokud zubní lékař shledá použití amalgámové výplně za nezbytně nutné, tak ji může použít i u této skupiny pacientů. Od roku 2030 je plánován plošný zákaz použití amalgámu.[30]

1.3.6. Výhody a nevýhody amalgámu

Mezi výhody amalgámu patří mechanická odolnost, snadná opracovatelnost, odolnost vůči tlaku vzniklého žvýkáním, trvanlivost, díky Ag a Cu má bakteriostatické účinky (vzhledem k obsahu stříbra vykazuje určitou míru antibakteriálního působení), vysoká leštitelnost a zároveň se na něm usazuje plak v menší míře, při výrobě této slitiny je menší náchylnost k technologickým chybám, díky tzv. selfsealing efektu se zapečetí mikrospáry mezi výplní a zubem – amalgám přirozeně koroduje. Největší nevýhodou amalgámové výplně je estetika, dnes je považován za velmi nevyhovující kvůli své stříbrné barvě, u starších variant šedo-černému kovovému vzhledu.[23] Mezi další nevýhody patří již zmíněná bezpečnost, při tuhnutí mírně expanduje, což má za následek zvyšování tlaku v zubu a hrozí i prasknutí či odlomení určitého kusu zubu nejčastěji u křehkých zubů.[24]

1.3.7. Analytické stanovení amalgámových výplní

Pomocí LIBS (Laser Induced Breakdown Spectroscopy) byly kvalitativně analyzovány zdravé a zkažené zuby a vyhodnocováno pronikání prvků amalgámu do dentální matrice. LIBS je varianta atomové emisní spektrometrie, kterou lze využít in situ. Zuby pacientů byly zbaveny bakterií pomocí roztoku 5 % NaClO po dobu 5 minut. Spektrum vykazovalo přítomnost dominantních prvků Ca a P a malá množství Mg, Na, K, Sr, C, H a Zn. Pro vyhodnocení pronikání prvků amalgámu do matrice byl vzorek zubu rozříznut a stanovovány dva body, ve kterých se prokázalo, že pronikání bylo snižené. Čím více laserových pulsů procházelo do zubu, tím nižší byly obsahy Hg, Sn, Ag a Cu.[21]

Ztráta kovu ze zubního amalgámu byla studována na přibližně 30 let starém vzorku, který byl analyzován metodou PIXE (Particle Induced X-Ray Emission), principiálně srovnatelnou s metodou rentgen-fluorescenční. Mezi amalgámem a sklovinou bylo ostré rozhraní, nebylo pozorováno přecházení kovových prvků do skloviny. Veškeré úniky kovů z ústní dutiny do těla jsou tedy způsobeny opotřebením v důsledku žvýkání a koroze.[35]

Vypařování rtuti z dentálních amalgámů bylo studováno pomocí rentgenové fotoelektronové spektroskopie (XPS) a rentgenové difrakce (XRD). Studoval se vztah mezi povrchovým složením a uvolňováním rtuti. Některé vzorky byly vystaveny oxidaci po dobu 30 dnů, poté byly stanoveny obsahy prvků v povrchové vrstvě. Při zvýšené oxidaci se obsah cínu, zinku a kyslíku zvýšil a obsah mědi a rtuti snížil. Na povrchu se snadno vytvořila oxidická vrstva prvků, která následně potlačila uvolňování rtuti.[34]

1.4. Bílá kompozitní výplň

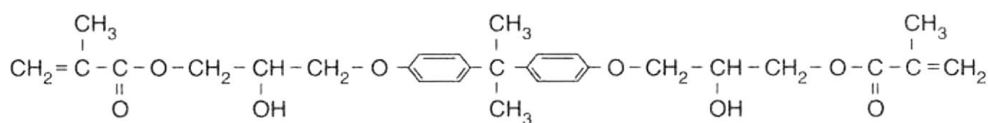
Bílé kompozitní výplně se používají hlavně z estetických důvodů. Do tzv. bílých plomb řadíme fotokompozitní výplně neboli kompozitní pryskyřici, skloionomerní cementy a keramické inlaye.

1.4.1. Kompozitní výplň

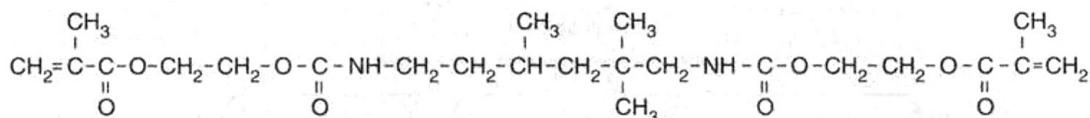
Kompozitní výplň neboli kompozitní pryskyřice je plastický adhezivní materiál, který se po odstranění zubního kazu a úpravě zubu dostane i do mikroprostorů a tuhne chemicky či po dodání energie. Skládá se z anorganické části (plnivo), kterou jsou skelné částice, z části organické (pojivo), kterou je monomer a spojovací fáze (silany,

kopolymery). Tvrdnutí materiálu se uskutečňuje světlem (je zapotřebí fotoinicátoru), kdy se z monomeru stává polymer. Tyto materiály nazýváme fotokompozitní. Velkou výhodou je široká škála barevných odstínů a opacity. Každý jedinec má jinak zbarvené zuby a tak se lze díky vrstvení a intenzitě záření přiblížit k ideálnímu barevnému odstínu. Mechanická odolnost je snížena oproti amalgámové výplni. Díky své estetičnosti se používá výhradně v okolí předního úseku chrupu. Největší nevýhodou je citlivost na důkladnou ústní hygienu, při nesprávném čištění chrupu se rychle vytváří spára, kde dochází ke kumulaci bakterií a vzniku dalšího kazu. Časem tyto výplně tmavnou díky kouření, barevným nápojům, kávě, atd.[23,27]

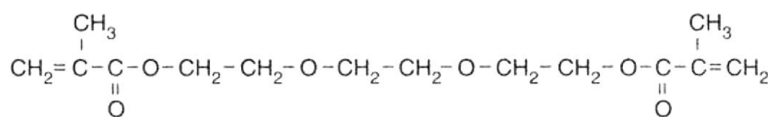
U použitých monomerů se téměř výhradně jedná o polyfunkční metakryláty, které lze charakterizovat vzorcem MA-R-MA, kde R mohou být alifatické řetězce, aromatické cykly nebo polyétery – tato část molekuly je zodpovědná za mechanické vlastnosti. MA představuje esterové zbytky kyseliny metakrylové. Tyto látky vykazují dobré fyzikální vlastnosti, barevnou stálost, minimální toxické účinky a chuťovou či pachovou neutralitu.[2]



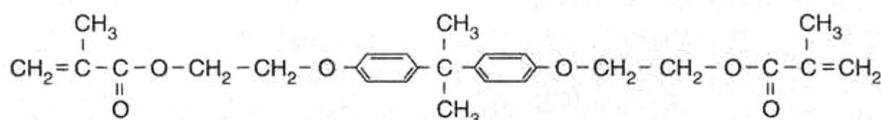
Bis-GMA = 2,2-Bis[4(3'-metakryloyl-oxy-2'hydroxypropoxy)fenyl]propan



UDMA = 7,7,9-Trimethyl-4,13-dioxo-3,14-dioxa-5,12-diazahexadekan-1,16-dioxy-dimetakrylát



TEDMA = Triethylenglykoldimetakrylát

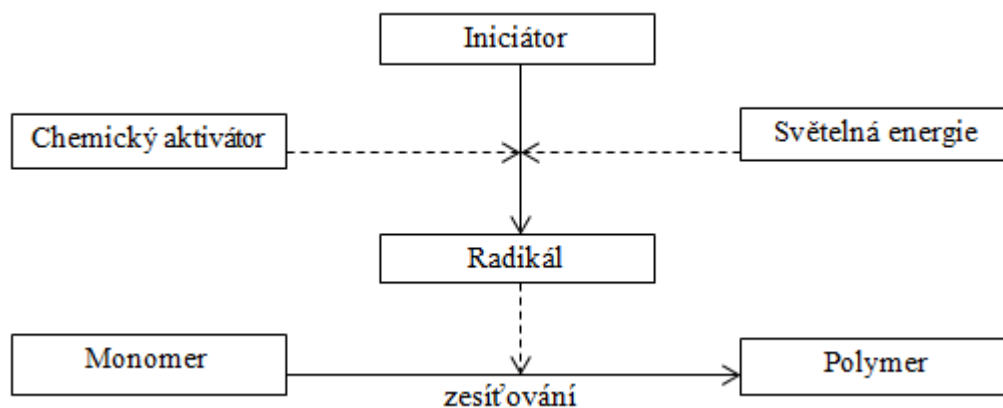


Bis-EDMA = 2,2-Bis[4(3'-metakryloyl-oxyethoxy)fenyl]propan

Obrázek 3. Příklady monomerů. [2]

Mezi další části těchto materiálů patří anorganické a organické pigmenty, aditiva (změkčovadla, látky chránící před světlem), plniva. Plniva zlepšují fyzikální a mechanické vlastnosti. Makrofilní plniva sestávají z křemene, skla nebo keramiky, dále mohou obsahovat těžké kovy (baryum, stroncium) a jejich velikost se pohybuje v rozmezí 0,1 až 100 μm . Mikrofilní plniva obsahují kulovité částičky vysoce dispergovaného oxidu křemičitého a jejich velikost se pohybuje v rozmezí 0,007 až 0,04 μm .

Jako výplňový materiál můžeme použít chemicky nebo světlem tuhnoucí kompozity. Polymerace je zahajována aktivací molekuly iniciátoru, kdy je molekula vlivem energie rozložena na radikály. Chemicky tuhnoucí kompozity obsahují jako iniciátor většinou benzoylperoxid, který při míchání reaguje s akcelerátorem (terciární amin). U viditelným světlem tuhoucích kompozitů, tedy tuhoucích halogenovým světlem, kde se jako fotoiniciátor používá diketon (např kafrechinon), vstupující do reakce s alifatickým aminem. Při iniciaci UV zářením se používá benzoinmethyleter. Jako inhibitor působí kyslík, ale také zbytky eugenolu.



Obrázek 4. Průběh reakce polymerace.

Mezi modifikace kompozitních materiálů patří kompomery (kompozity modifikované kyselinou polyalkenoátovou, která je složkou GIC). Zpravidla se jedná o jednosložkový materiál tuhnoucí po přívodu světla. Matrice se skládá z polymerizovatelných plastů a karboxylových kyselin, jež mají polymerizovatelné dvojné vazby (na rozdíl od GIC), na základě toho by měla být možná jak radikálová polymerizace, tak acidobazická reakce, která je charakteristická pro GIC. Vazbu na tvrdé zubní tkáň zajišťují adheziva, tak jako u kompozitních materiálů. Další modifikací jsou ormocery (organicky modifikované keramické materiály) nebo

materiály založené na poly(mer)sklech, jejichž matrice se skládá z tetra- až hexafunkčních molekul a polyglobulárních plniv.

1.4.2. Skloionomerní cement

Skloionomery (sklopolyalkenoáty, GIC – glass ionomer cement) jsou adhezivní materiály vznikající smísením fluoro-hlinito-křemičitanového skla s vodným roztokem polyalkenoátové kyseliny. Toto složení vytváří poměrně pevnou chemickou vazbu mezi ionty výplně a ionty zubní tkáně. Klasický skloionomerní cement tuhne chemickou reakcí, zatímco skloionomer modifikovaný pryskyřicí obsahuje fotoiniciátory a tuhne chemickou reakcí i osvětlením polymerační lampou. Materiál má specifické fáze tuhnutí a je citlivý na vlhkost, proto se po zhotovení na něj aplikuje ochranný lak. Velkým pozitivem je chemická vazba ke sklovině, za určitých okolností jsou tyto výplně schopné podpořit regeneraci zuboviny pomocí absorpce iontů fluoru, mají antibakteriální vlastnosti, riziko vzniku kazu v místě mikrospáry je minimální, skvěle drží na tvrdých zubních tkáních. Oproti amalgámové výplni nemají takovou mechanickou odolnost a aplikují se v místech s menším defektem. Skloionomery jsou využívány v dětské stomatologii a u případů s vysokou kazivostí zubů, jsou používány u sendvičových výplní jako podložka pod amalgámovou výplň.[23,27]

Skloionomerní cementy se každým rokem zlepšují a vynikají dlouhodobými výsledky. Jejich četné formulace, klinické využití a jedinečné výhody učinily tyto materiály zásadní součástí každodenní praxe v dětské stomatologii z hlediska vynikající manipulace, snadného použití, adhezních vlastností a relativní hydrofilicity a v neposlední řadě schopnosti uvolňovat fluor.[38]

1.4.2.1. Složení skloionomerních cementů

Tato skla jsou vyrobena smícháním SiO_2 , Al_2O_3 , Na_3AlF_6 , CaF_2 , AlF_3 a AlPO_4 při 1050 – 1350 °C po dobu 45 – 120 minut. Po tomto ohřátí následuje rychlé zchlazení. Výsledkem je jemný prášek. Kapalná část je tvořena 40 – 55 % vodnými roztoky homopolymerů kyseliny akrylové nebo kopolymery tvořenými jinými alifatickými ethylenovými sloučeninami o molekulové hmotnosti 5 000 – 30 000, například kopolymery s kyselinou itakonovou a maleinovou. Když se tato prášková část smísí s kapalnou, vznikne pasta, která ztuhne během 2 až 10 minut. U probíhající reakce se předpokládá, že hydratované protony z kapalné části proniknou do povrchové oblasti prášku a vytěsní kationty Al^{3+} a Ca^{2+} . Vápenaté ionty se rozpouštějí rychleji.

Hlinitokřemičitá síť degraduje na hydratovaný křemičitý gel. Kationty, ať už jednoduché nebo jako fluoridové komplexy migrují do vodní fáze cementové pasty, kde se tvoří kovové solné můstky mezi dlouhými řetězci nabitých polykarboxylátových iontů, zesílují se a vytvoří se kalciumpolykarboxylátový gel, který je citlivý na vlhkost a vysychání.[31]

Následkem počáteční kontaminace vlhkostí je zpoždění nástupu tuhnutí, snížení tvrdosti a odolnosti v tlaku, ztráta translucence, porézní a hrubý povrch a rychlejší eroze výplně. Vysušení má za následek matný vzhled cementu, zvýšenou tvorbu fraktur a kontrakci při tuhnutí. Výplň se proto musí chránit lakem, pečetidlem nebo matricí. Slinování umožňuje zabudovat do částic skla kovy. Stříbro redukuje pnutí a způsobuje vyšší pevnost v ohybu a odolnost proti otěru. Jsou-li v cementu použity částice kovu, nazýváme takovéto cementy cermetovými (Ceramic-Metal-Glassionomer cement). Dalším vývojem vznikly tzv. kondenzovatelné skloionomerní cementy s vysokou viskozitou. Tekutá část světlem tuhoucích skloionomerů (pryskyřici modifikované, resin-modified GIC, hybridní ionomery) obsahuje kromě kyseliny ještě další složky, například hydrofilní monomery (HEMA – hydroxyethylmetakrylát), Bis-GMA – bisfenol-A-glycidylmetakrylát a fotoiniciátory. Na molekulu polyakrylátové kyseliny se připojí metakrylátové skupiny, světlem řízenou kopolymerizací vznikají kovalentní a iontové vazby a dochází k tuhnutí materiálu.[2]

Během procesu roste hodnota pH z 2 do 5,5. Skloionomerní cement má oproti silikátovému cementu určité výhody, povrch je odolnější vůči zbarvení a kyselým atakům, které mohou být v ústní dutině přítomné. Navíc by neměl dráždit zubní dřeň, jelikož kyselina polyakrylová je méně kyselá než kyselina fosforečná.[31]

1.4.2.2. Biokompatibilita skloionomerních cementů

Řada kovů, z nichž se dentální výplně skládají, může za určitých okolností nepříznivě ovlivňovat náš organismus.

Byla provedena studie, která se zabývala ovlivněním zbytkové organické hmoty skloionomerním cementem. Vzorek Vitremer (obsahující HEMA, Bis-GMA, iniciátory, atd.) byl použit jako vložka v hluboké dutině trvalého chrupu u mladého člověka. Dále byly zkoumány cementy Vitrebond (obsahující HEMA, vodu, modifikovanou polyakrylovou kyselinu, atd.) a Dycal (obsahující oxid zinečnatý, oxid titaničitý, hydroxid vápenatý, atd.). U vzorku Vitremer byla dutina předem ošetřena základním nátěrem, tedy polyakrylová kyselina s 2-hydroxyethylmethakrylátem. Studie byla

vyhodnocována mikroskopicky u 36 zubů po 7 nebo 30 dnech od vložení vzorku GIC do zubu. Během času docházelo k vnitřní difúzi materiálové komponenty do zubu prostřednictvím dentálních tubulů, dále k narušení odontoblastické vrstvy a mírné zánětlivé reakci. Tyto vlastnosti byly zpozorovány u jednoho zubu po 30 dnech. U Vitrebond došlo k mírné zánětlivé reakci a u Dycal nedošlo k poškození pulpy.[37]

Nanese-li se skloionomerní cement přímo na pulpu, působí toxicky. Tato toxicita se snižuje, pokud mezi cementem a pulpou leží bariéra dentinu, pokud je materiál již ztuhlý anebo je použit skloionomerní cement mísitelný s vodou. Přecitlivělost se odvozuje z chemicko-toxických vlivů cementů a také z jejich nedostatečných antibakteriálních vlastností.[2]

1.4.3. Keramické inlaye

Keramické inlaye a onlaye se nejvíce přiblížily všem náročným požadavkům na kvalitní výplň a představují špičku v estetice i kvalitě zubního ošetření. Keramické inlaye je možné vyrobit přímo při jedné návštěvě pomocí CAD/CAM technologie CEREC (Chairside Economical Restoration of Esthetic Ceramics). Připravená kavita se naskenuje speciální 3D kamerou, připraví se trojrozměrný obraz budoucí inlaye, následně se inlay vyfrézuje z keramického bloku příslušné barvy, dále proběhne úprava povrchu inlaye a nakonec se inlay nahrazující ztracenou zubní tkáň upevní na své místo, kde takřka neviditelně nahradí ztracenou část zubu. Navíc za dobu užívání keramických materiálů v ústech nebyl popsán jediný případ alergie či projevů toxicity, keramika je s lidským organismem plně biokompatibilní. Mezi výhody keramických výplní patří skvělá estetika, výplň je mnohdy takřka neodlišitelná od vlastní tvrdé zubní tkáně, vysoká odolnost a otěruvzdornost, velmi dlouhá životnost (u nových druhů materiálů se navíc snížilo riziko prasknutí na minimum), absolutní biologická snášenlivost, nelpí na nich plak, nehrozí sekundární zubní kaz, nemění barvu, lze jimi nahradit i velký defekt zubu. Mezi nevýhody těchto materiálů patří pracnost zhotovení ve srovnání s plastickými materiály a vyšší cena.[24]

1.5. Provizorní výplňové materiály

Tyto materiály se používají z důvodu překrytí krátkodobých dezinfekčních vložek, když se z jakéhokoli důvodu nemůže použít definitivní výplň – tzv. vyčkávací terapie, není-li čas, atd.

Provizorní výplňové materiály by měly splňovat tato kritéria: nízká toxicita, chemická a objemová stálost, snadná aplikace i odstranění, měly by mít dostatečnou mechanickou odolnost a adhezi k zubní tkáni a také by ji neměly zabarvovat. Mezi tyto materiály patří zinkoxidfosfátový cement, zinkoxideugenolový cement, polykarboxylátový cement, zinkoxidsulfátový cement, zubní sádry apod. Většinou se v praxi dodávají zvlášť ve formě prášku a ve formě tekutiny a obě tyto formy se při aplikaci na zubní tkáň smíchají dohromady na skleněné podložce za pomoci třítka. Několik vybraných cementů, které se provizorně používají, je uvedeno níže.

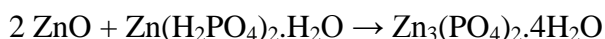
1.5.1. Zinkoxidfosfátový cement

Prášek: ZnO, MgO, SiO₂, Al₂O₃.

Tekutina: H₃PO₄.

Použití: provizorní výplň, k fixaci korunek, nástaveb a můstků, podložka pro amalgám.[33]

Reakce tuhnutí:
$$\text{ZnO} + 2 \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$$



Prášek tohoto cementu se skládá z oxidu zinečnatého a hořečnatého, jejichž váhový poměr bývá zhruba 9:1. Dále je zde přítomen oxid křemičitý a stopy dalších oxidů a modifikátorů. Přípravuje se tavením této směsi při 1 000 – 1 400 °C, která se po ztuhnutí mele na prášek o vhodné velikosti zrn. Pokud se smíchá samotný oxid zinečnatý s kyselinou fosforečnou, vznikne jako produkt fosforečnan zinečnatý a uvolní se teplo – reakce je exotermická. Přidá-li se vhodné množství fosforečnanu hlinitého a zinečnatého, reakce se zpomalí a je uskutečnitelná za stomatologických podmínek. Doba tuhnutí cementu se řídí velikostí částic. Čím větší jsou částice, tím je tuhnutí pomalejší. Tuhnutí je závislé na teplotě, proto se třecí sklo mírně ochlazuje, aby se prodloužila doba zpracování. Obsah vody v kyselině fosforečné kolísá mezi 28 – 38 %, což je určeno stupněm disociace kyseliny fosforečné, a vedle toho je voda součástí produktu. Každý výrobce tento obsah kontroluje a upravuje jej tak, aby reakce probíhala optimální rychlostí. Nežádoucí změny může vnést vodní pára ze vzduchu. Při pohlcení

vody probíhá reakce rychleji vzhledem k větší aktivitě iontů ve zředěné kyselině. Prášek se pomalu vmíchá do tekutiny. Čím hustší směs, tím rychlejší tuhnutí a ve výsledku mechanicky odolnější výplň. Řídké směsi jsou méně pevné, jsou rozpustnější ve slinách a svou zbytkovou kyselostí mohou dráždit zubní dřeň. Při míchání má směs pH okolo 3, avšak při tuhnutí se pH zvyšuje a po dvou dnech má neutrální hodnotu.[4]

1.5.2. Polykarboxylátový cement

Prášek: ZnO, MgO, Al₂O₃.

Tekutina: kyselina polykarboxylová.

Použití: provizorní výplň, cementace, podložka.[33]

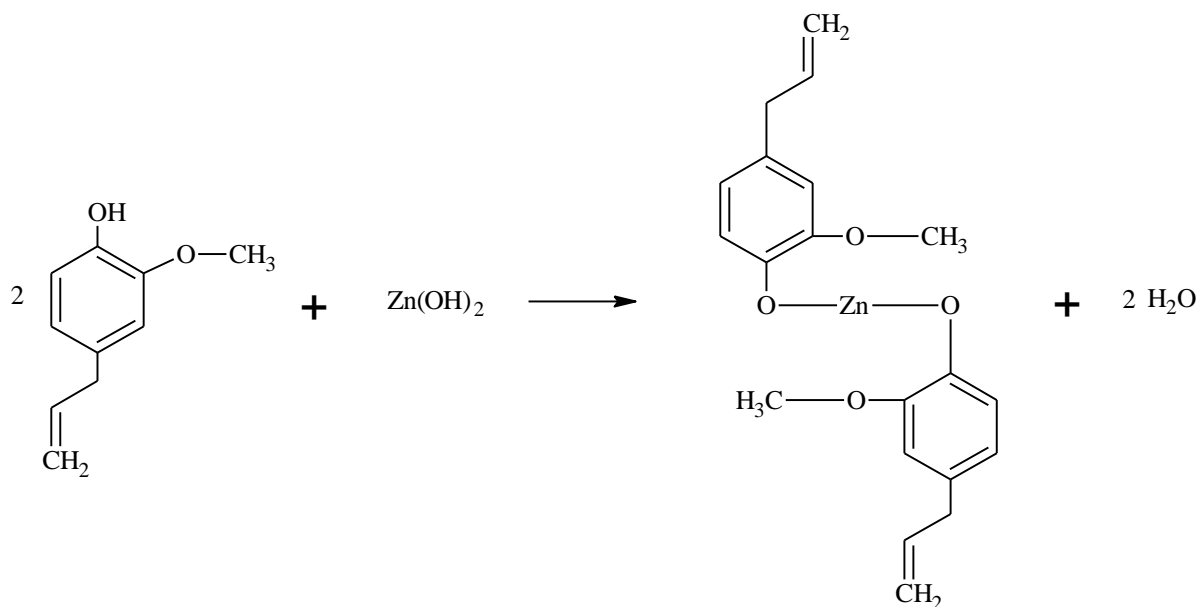
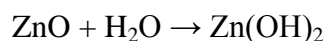
1.5.3. Zinkoxideugenolový cement

Prášek: ZnO, Ba, stearát a acetát zinečnatý.

Tekutina: eugenol.

Použití: jako sealer v endodoncii, pro dočasné tmelení definitivních fixních konstrukcí.

Vlastnosti: má analgetické účinky, alergizující účinky, narušuje proces hojení, poměrně dlouho tuhne.[33]



Tyto modifikované zinkoxidové cementy obsahují mimo jiné stříbrné soli a oxidy mědi, které dodávají cementu antiseptické účinky. Eugenol je složka obsažena v hřebíčkovém oleji, která tiší bolest zubů. Smíchá-li se pouze eugenol s oxidem zinečnatým, vznikne hmota, která tuhne 12 až 24 hodin, proto se přidávají látky jako je

křemelina, kalafuna, hydrogenfosforečnan vápenatý, octan zinečnatý. Kromě rychlejšího tuhnutí dodávají tyto látky hladkost a lepší opracovatelnost. Jako akcelerátory též působí stopy vody, alkoholu nebo kyseliny octové. Eugenol dává výplni typickou vůni. Faktory ovlivňující tuhnutí jsou v zásadě stejné jako u cementu zinkoxidfosfátového, avšak zinkoxideugenolové cementy mají menší pevnost. Ke zvýšení pevnosti se část kapalné složky nahrazuje kyselinou ortoethoxybenzoovou a k práškové složce se přidá zpevňující přísada, jako je křemelina, polymethylmetakrylát nebo polystyren.[4]

1.5.4. Silikátový cement

Prášek: SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , NaF , CaF_2 , Na_2SiF_6 , anorganické pigmenty.

Tekutina: H_3PO_4 .

Použití: provizorní výplň, dočasná fixace pevných zubních náhrad.[33]

Nevýhodou těchto cementů je jejich adhezivní schopnost, kterou však nahrazuje jejich transparentnost, barva a lesk, díky kterým jsou z estetického hlediska předurčené k takovému konzervačním pracím a kde není adekvátní použít jiný výplňový materiál. Rozhodně se nepoužívají k vyplnění míst, kde se vyskytuje žvýkací tlak. Výhodou je, že překrývají a chrání zbývající zubní tkáň a díky fluoridům zabraňují tvorbě nových zubních kazů.

Prášek se zhotovuje tavením již zmíněných sloučenin při 1 400 °C, ochlazením, mletím a úpravou na vhodnou velikost částic. Anorganické pigmenty se přidávají k dosažení potřebné barvy a neprůhlednosti. Tekutina je velmi podobná jako u zinkoxidfosfátového cementu, tedy kyselina fosforečná, která ovšem obsahuje více solí, tedy fosforečnan hlinitý, zinečnatý a hořečnatý. Reakce tuhnutí probíhá po smíchání prášku s tekutinou, dochází k rychlému uvolňování Al^{3+} , Na^+ , Ca^{2+} a F^- a ke vzniku kyseliny ortokřemičité, která polymerizuje v silikagel, přesněji v přítomnosti Al^{3+} na hlinitokřemičitý gel, který dále reaguje s Ca^{2+} a fosfátovými ionty za vzniku pevné amorfní struktury. Reakce je peritektického typu, povrch nezreagovaných částic je obklopen reakčním produktem, reakce se zpomaluje kvůli rostoucí obtížně prostupné vrstvě, která odděluje reaktanty. Toto má za následek, že může být přítomna volná kyselina fosforečná, která dodává cementu kyselou reakci i několik týdnů. Během ukládání do kavity a tuhnutí se cement nesmí setkat s vodou, jinak dojde k přerušení tvorby gelu, který zbobtná a vznikne struktura se snadno inkrustovatelným povrchem a naopak po ztuhnutí a dodržení zásad se výplň udržuje ve vlhkém prostředí, jinak gelová

matrice ztratí vodu a dojde k nenávratnému poškození struktury a tvarovému zhroucení celé výplně.[4] Ač se již tento cement nepoužívá, je zde zahrnut, poněvadž je předchůdcem skloionomerních cementů, které jsou v dnešní době využívány.

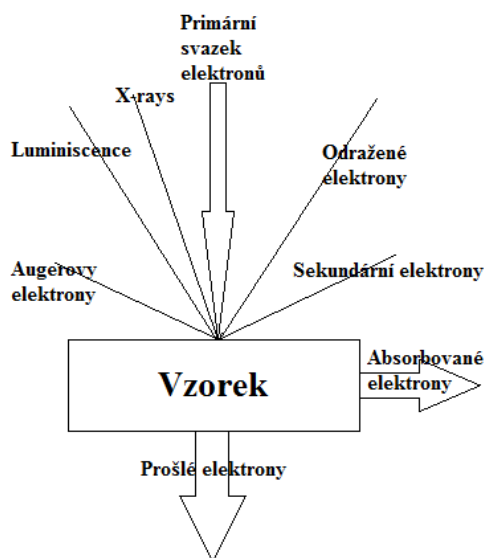
1.6. Skenovací elektronový mikroskop

Skenovací elektronová mikroskopie (SEM), je určena pro pozorování povrchu vzorků. Skládá se z elektronové optické kolony, vakuového systému, elektroniky a softwaru.[29] K zobrazení předmětu metodou skenovací elektronové mikroskopie lze využít sekundární elektrony (SE) nebo odražené elektrony (BSE). Zdrojem elektronů je žhavená katoda (wolframový drát nebo tyčinka z hexaboridu lanthanu LaB_6). Svazek elektronů je usměrněn elektronovou optikou. Těsně nad vzorkem je deflekční cívka, která vychyluje svazek tak, že přejíždí po řádcích celou plochu vzorku. Odražené či sekundární elektrony jsou pomocí detektoru převáděny na optický signál na obrazovce. V pracovním prostoru je vakuum a vzorky jsou vodivé či opatřeny napařenou vodivou vrstvou. Obraz vzniká na základě různé emise sekundárních (resp. odražených) elektronů. Materiály s vyšším atomovým číslem odrážejí elektrony více než látky s nižším atomovým číslem. Metoda BSE má menší rozlišovací schopnost než metoda SE (odražené elektrony jsou vybudovány z větší hloubky vzorku než sekundární elektrony). Rozlišovací schopnost skenovacích elektronových mikroskopů je kolem 2-10 nm, dosažitelné zvětšení až 200 000x.[39]

1.6.1. Princip SEM

Odražené elektrony se pružně odrazí od atomů vzorku bez ztráty své rychlosti (viz obrázek 5). Energie odražených elektronů se pohybuje kolem 50 eV. Jakmile elektron předá část své energie atomu a dále se pohybuje s nižší kinetickou energií, dochází k ionizaci atomu vzorku a k uvolňování sekundárních elektronů. Jejich energie se pohybuje řádově v desítkách až jednotkách eV. Sekundární elektrony se uvolňují jen z velmi tenké povrchové vrstvy vzorku. Jsou vyraženy z vnější elektronové slupky atomů vzorku. Část primárních elektronů je vzorkem pohlcena (absorbované elektrony). Množství absorbovaných elektronů závisí na chemickém složení a velikosti proudu procházejícím vzorkem. Je-li vzorek dostatečně tenký, část elektronů jím projde (prošlé elektrony). Dalším jevem, ke kterému dochází v místě dopadu primárního svazku elektronů, je vznik charakteristického rentgenového záření o vlnové délce 0,01 až 10 pm. Dochází k přechodu některého z elektronů z vyšší energetické hladiny do vakance, uvolní se kvantum energie a dojde k emisi záření. Energie fotonů rentgenového záření

je 0,1 – 100 keV. Rentgenové spektrum, emitované vzorkem, je tvořeno sérií spektrálních čar, jejichž poloha (vlnová délka) je charakteristická vždy pro určitý prvek (tzv. charakteristické záření). Kromě toho je vždy přítomna i spojitá složka, která tvoří pozadí.[39]



Obrázek 5. Interakce elektronů se vzorkem

1.6.2. Energiově disperzní spektrometr

Energiově disperzní spektrometry, zkráceně EDX, slouží ve spojení se SEM jako analyzátoři rentgenového záření emitovaného vzorkem. Do detektoru dopadají fotony vybuzeného charakteristického záření současně. Detektor produkuje napěťové pulsy, jejichž velikost je úměrná energii dopadajících fotonů. Tyto napěťové pulsy se zesilují a dále jsou zpracovávány multikanálovým analyzátořem, který třídí polychromatické impulsové spektrum do jednotlivých kanálů dle jejich velikosti. Velikost pulsu je úměrná energii fotonu a jejich počet intenzitě záření.[36]

Ke zpřesnění výsledku se využívá metody ZAF, kde Z označuje korekci na protonové číslo, A korekci na absorpci a F korekci na sekundární fluorescenční efekt. Pomocí ZAF algoritmu se charakteristické rentgenové intenzity vypočítávají ve vztahu ke střední úrovni současně zaznamenaného pozadí brzdného záření. Z – korekce na BSE, které opouštějí vzorek, aniž by došlo k produkci rentgenového záření. A – charakteristické záření je částečně pohlcováno hmotou vzorku v závislosti na chemickém složení zkoumané oblasti a energii daného rentgenového záření. F – charakteristické a spojité rentgenové záření vyvolává emisi sekundárního rentgenového záření o nižší energii.[28]

2. Experimentální část

2.1. Přístroje a vybavení

Elektronový mikroskop Vega3 s energiově disperzním analyzátozem Quantax

Optický mikroskop Leica S8 APO

Binokulární lupa IMOCOT

Ultrazvuková lázeň UCC1, Powersonic

Křemenný brousek

Korundová porézni destička (pro výrobu tištěných elektrod)

Diamantová brusná pasta 1 μm

2.1.1. Elektronový mikroskop Vega3 s analyzátozem Quantax

Měření bylo prováděno na kompaktním skenovacím elektronovém mikroskopu VEGA3 SBU (Tescan, Brno, Česká republika) spojeném s rentgenovým mikroanalýzovým systémem Quantax (Bruker Nano XFlash® Detektor 410-M, software Quantax Esprit 1.9, Bruker Nano GmbH, Berlín, Německo). Urychlovací napětí bylo 20 kV, byl použit detektor zpětně odražených elektronů (BSE) a detektor sekundárních elektronů (SE). Měření probíhalo v režimu vysokého vakua.



Obrázek 6. Elektronový mikroskop VEGA3 SBU doplněný rentgenovým mikroanalýzátorem Quantax.

V programu VEGA3 byly sledovány jednotlivé fáze amalgámu, jejich velikost a tvar. V programu Esprit 1.9 bylo stanoveno chemické složení amalgámu pomocí bodové a plošné analýzy.

2.1.2. Optický mikroskop Leica S8 APO

K základnímu seznámení se vzorky byl použit optický mikroskop LEICA S8 APO doplněný o digitální kameru MC120 HD. Šířka zorného pole byla plynule proměnná od 1 cm do 1 mm. Dvě sady kruhově umístěných světelných diod zajišťovaly spodní a horní osvětlení preparátu. Dálkové ovládání zajišťovalo pořízení snímku, který byl následně uložen na paměťovou kartu.



Obrázek 7. Optický mikroskop LEICA S8 APO s digitální kamerou MC120 HD.

2.2. Popis a příprava vzorků

K dispozici byly dva vzorky použitých amalgámových výplní, které pocházely z různých stomatologických ordinací, a nepoužitý zbytek amalgámu. Velikost výplní byla 8 x 4 mm a 7 x 4 mm, jejich tvar byl nepravidelný, menší část povrchu byla stříbřitě lesklá (žvýkací plocha), větší část povrchu byla téměř černá, matná. Nepoužitý amalgám měl rozměr 7 x 2 mm, doutníkovitý tvar a matný šedý povrch.

Příprava vzorků. Vzorky byly před měřením umístěny do kádinky s demineralizovanou vodou a sonifikovány několik minut na ultrazvukové lázni. Poté byla vhodná ploška vyleštěna nejprve s pomocí křemenného brousku a posléze na korundové porézní destičce, na kterou byla umístěna kapka diamantové brusné pasty. Po co nejdůkladnějším vyleštění byl získán měřitelný povrch. Poté byly vzorky důkladně opláchnuty demineralizovanou vodou a vysušeny při pokojové teplotě.

2.3. Postup experimentální práce

Pomocí binokulární lupy IMOCOT byl pozorován vzhled jednotlivých vzorků v průběhu leštění. Po úpravě byly obroušené plošky vzorků zkoumány pomocí optického mikroskopu LEICA S8 APO a digitální kamerou MC120 HD byly pořízeny jejich snímky.

Po umístění vzorků do komory elektronového mikroskopu byly nastaveny parametry měření – vysoké vakuum jak v komoře, tak v tubusu, urychlovací napětí 20 kV, intenzita paprsku 10, pracovní vzdálenost 15 mm.

V programu Esprit 1.9 bylo stanoveno složení jednotlivých vzorků v určených bodech. Pomocí plošné analýzy bylo stanoveno průměrné složení vybrané oblasti vzorku. Příslušná spektra byla průběžně ukládána.

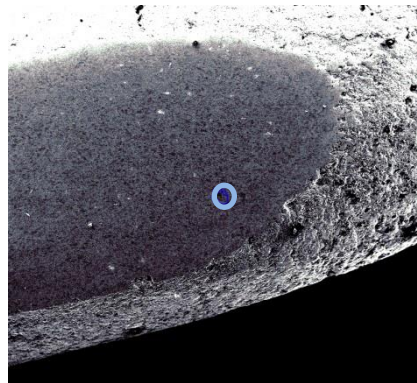
3. Výsledky a diskuse

Pomocí skenovacího elektronového mikroskopu s energiově disperzním analyzátozem byla studována struktura a fázové a chemické složení vzorků amalgámů.

3.1. Vzorek nepoužitého amalgámu

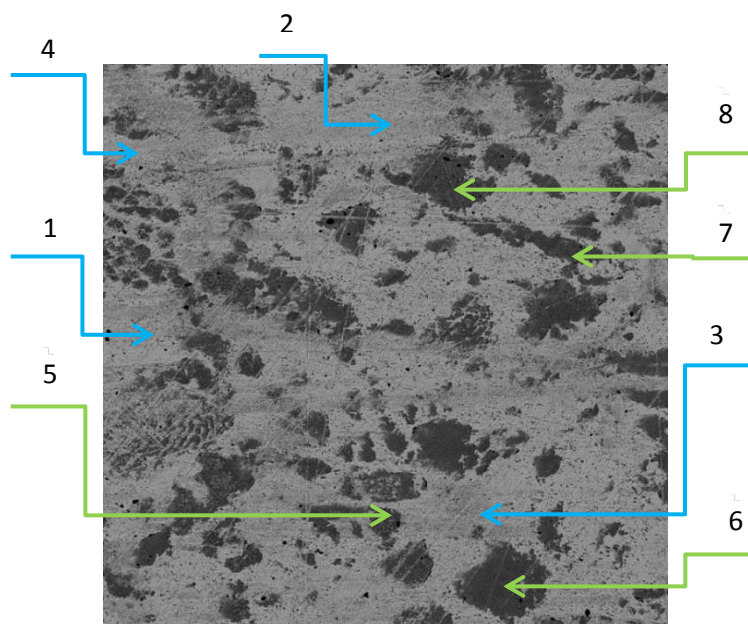


Obrázek 8. Snímek nepoužitého amalgámu – šířka snímku 7 mm.



Obrázek 9. SEM snímek nepoužitého amalgámu po obroušení – SE, šířka snímku 2,7 mm.

Na obrázku 8 je snímek vzorku nepoužitého amalgámu pořízený optickým mikroskopem. Obrázek 9 ukazuje část nábrusu vzorku nepoužitého amalgámu. Kroužkem je označena plocha zobrazená na obrázcích 10 a 11.

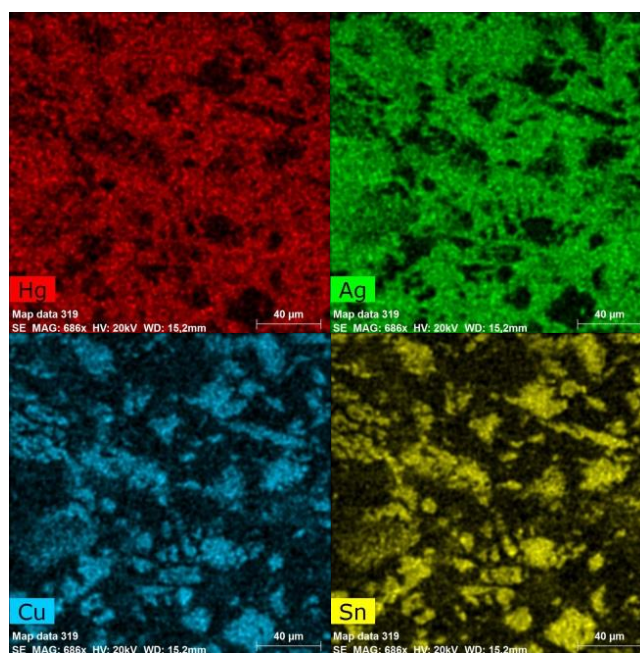


Obrázek 10. SEM snímek z brané části povrchu nepoužitého amalgámu – BSE, šířka snímku 200 μ m. Šipky označují body, ve kterých byla provedena EDX analýza.

Na obrázku 10 je SEM-BSE snímek vybrané části obroušeného povrchu. Nepravidelná zrna tmavé fáze o velikosti částic v rozmezí přibližně 3 až 30 μm jsou obklopena světlejší fází. EDX analýza (viz obrázek 10 a tabulka 3) prokázala ve tmavé fázi především cín a měď doprovázené menším množstvím rtuti. Světlá fáze obsahovala rtuť a stříbro. Body 1 – 4 v tabulce 3 určují složení světlejší fáze a body 5 – 8 složení tmavší fáze.

Tabulka 3. Složení nepoužitého amalgámu (hmotnostní %).

	1	2	3	4	5	6	7	8	Plocha
Hg [%]	66,19	61,37	57,46	52,06	13,48	9,15	14,8	14,05	53,11
Ag [%]	22,75	19,81	15,5	11,58	-	-	-	-	15,68
Cu [%]	3,22	6,55	9,52	16,83	33,74	35,64	30,74	35,55	9,94
Sn [%]	7,84	12,27	17,52	19,53	52,78	55,21	54,46	50,4	21,28



Obrázek 11. Mapování vybraných prvků ve vzorku nepoužitého amalgámu – šířka snímku 200 μm .

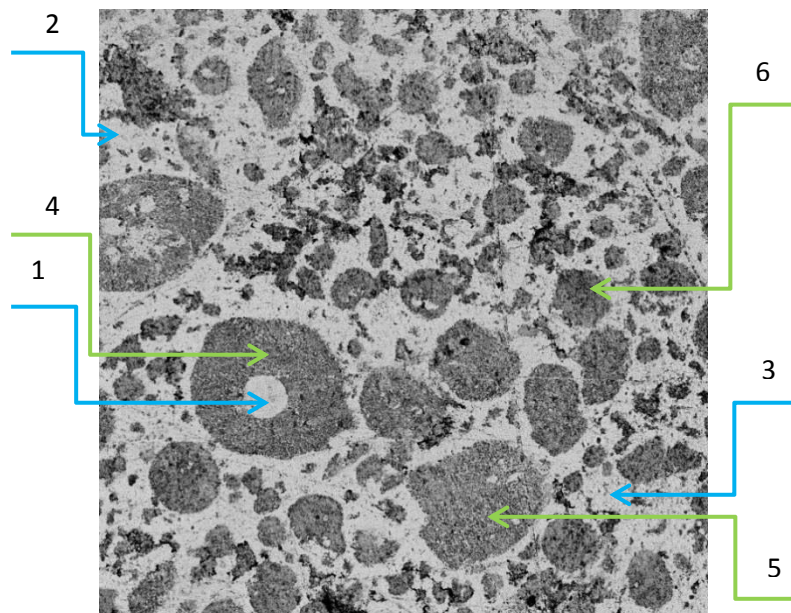
Pomocí plošné analýzy (režim Mapping programu Quantax) byly znázorněny obsahy jednotlivých prvků ve vzorku nepoužitého amalgámu (viz obrázek 11). Je zřejmé, že v místech, kde je zvýšený obsah rtuti a stříbra je snížen obsah cínu a mědi a naopak.

3.2. Vzorek amalgámové výplně 1



Obrázek 12. Snímek amalgámové výplně 1 – šířka snímku 9 mm.

Po očištění byl vzorek amalgámové výplně 1 vyfocen pomocí optického mikroskopu (obrázek 12).



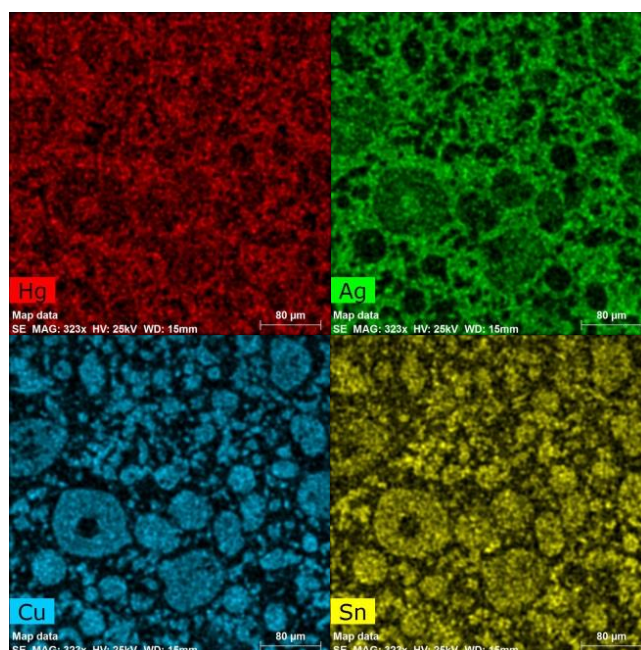
Obrázek 13. SEM snímek z brané části povrchu amalgámové výplně 1 – BSE, šířka snímku 400 μm . Šipky označují body, ve kterých byla provedena EDX analýza.

Na obrázku 13 je SEM-BSE snímek vybrané části obroušeného povrchu. Tmavá fáze, která má zvláště u větších částic pravidelný kulový tvar, je obklopena světlejší fází. Ve vybraných bodech (viz obrázek 13 a tabulka 4) bylo posléze stanoveno složení těchto fází. Body 1 – 3 určují složení světlejší fáze a body 4 – 6 složení tmavší fáze. Průměr kulových částic se pohybuje v mezích přibližně 10 až 120 μm .

Tabulka 4. Složení amalgámové výplně 1 (hmotnostní %).

	1	2	3	4	5	6	Plocha
Hg [%]	66,97	73,57	75,2	63,57	54,41	40,96	60,93
Ag [%]	15,26	24,25	24,35	5,14	2,63	-	10,73
Cu [%]	9,16	1,12	0,07	19,81	26,26	36,79	16,4
Sn [%]	8,6	1,06	0,37	11,48	16,71	19,31	11,95

V tabulce 4 jsou uvedeny výsledky EDX analýzy jednotlivých bodů ve vzorku amalgámové výplně 1 v hmotnostních %. Ve světlejší i tmavší části je nejvíce zastoupena rtuť. Obdobně jako u nepoužité amalgámové výplně je ve tmavé fázi obsažen cín a měď a ve světlejší fázi rtuť a stříbro.



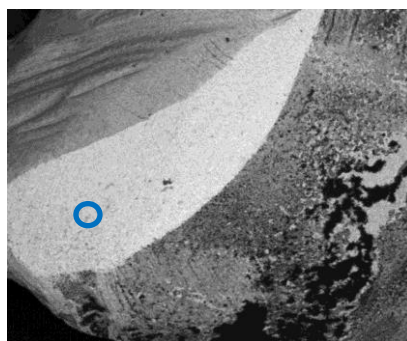
Obrázek 14. Mapování vybraných prvků ve vzorku amalgámové výplně 1 – BSE, šířka snímku 400 µm.

Pomocí plošné analýzy byly znázorněny obsahy jednotlivých prvků ve vzorku amalgámové výplně 1 (viz obrázek 14). Výsledky jsou podobné jako u vzorku nepoužitého amalgámu – v místech, kde je zvýšený obsah rtuti a stříbra je snížen obsah cínu a mědi a naopak.

3.3. Vzorek amalgámové výplně 2

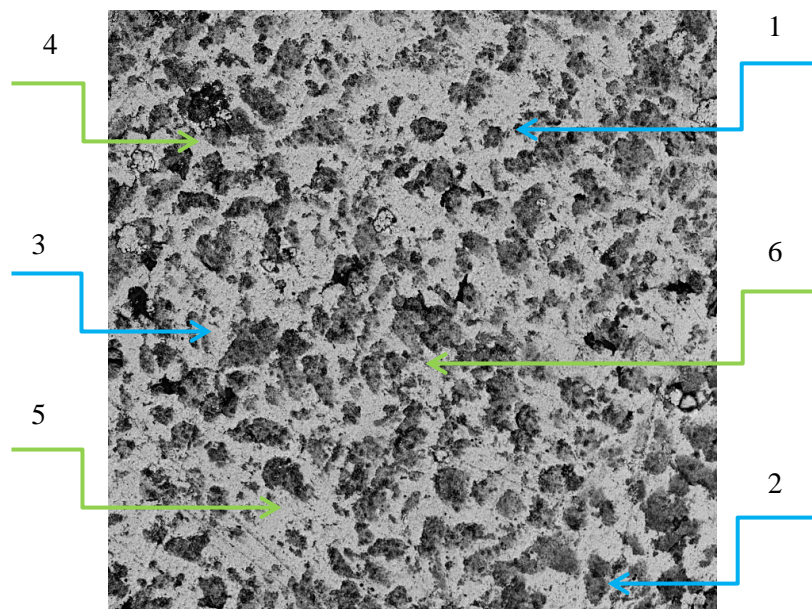


Obrázek 15. Snímek amalgámové výplně 2 – šířka snímku 1 cm.



Obrázek 16. SEM snímek amalgámové výplně 2 – BSE, šířka snímku 4 mm.

Vzorek amalgámové výplně 2 je na obrázku 15. Obrázek 16 ukazuje část nábrusu vzorku. Kroužkem je označena plocha zobrazená na obrázcích 17 a 18.



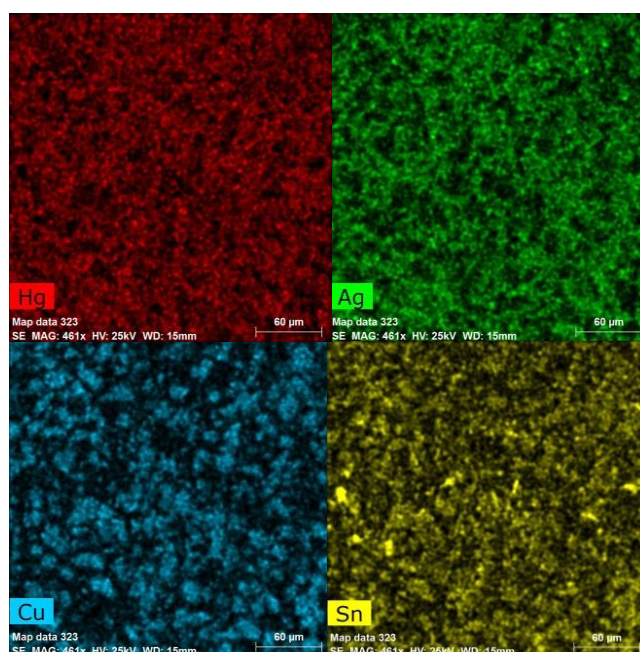
Obrázek 17. SEM snímek z brané části povrchu amalgámové výplně 2 - BSE, šířka snímku 300 µm. Šipky označují body, ve kterých byla provedena EDX analýza.

Na obrázku 17 je SEM-BSE snímek vybrané části obroušeného povrchu amalgámové výplně 2. Tmavou fází tvoří zrna nepravidelného tvaru ale relativně jednotné velikosti do 50 µm. Zrna jsou obklopena světlejší fází. Ve vybraných bodech (viz obrázek 17 a tabulka 5) bylo posléze určeno složení těchto fází. Body 1 – 3 určují složení světlejší fáze a body 4 – 6 složení tmavší fáze.

Tabulka 5. Složení amalgámové výplně 2 (hmotnostní %).

	1	2	3	4	5	6	Plocha
Hg [%]	77,35	70,85	78,62	28,61	30,52	27,35	59,42
Ag [%]	20,77	21,35	20,42	0,42	-	2,35	11,18
Cu [%]	0,79	2,68	0,83	46,57	44,52	40,83	15,39
Sn [%]	1,09	5,13	0,13	24,4	24,96	29,47	14,01

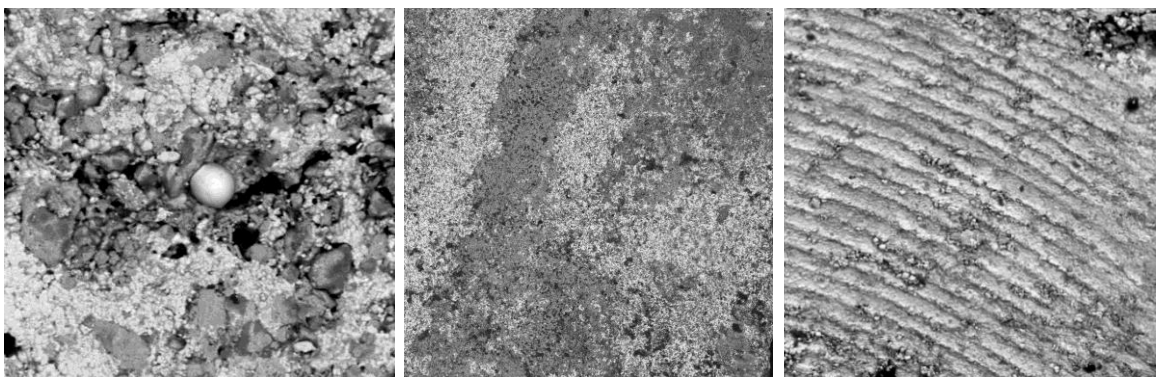
V tabulce 5 jsou uvedeny výsledky EDX analýzy jednotlivých prvků ve vzorku amalgámové výplně 2 v hmotnostních %. Ve světlejší části je nejvíce zastoupena rtuť. Tmavší část obsahuje převážně cín a měď.



Obrázek 18. Mapování vybraných prvků ve vzorku amalgámové výplně 2 – BSE, šířka snímku 300 μm.

Pomocí plošné analýzy byly znázorněny obsahy jednotlivých prvků ve vzorku amalgámové výplně 2 (viz obrázek 18). Podobně jako u předchozích vzorků bylo zjištěno, že v místech, kde je zvýšený obsah rtuti a stříbra je snížen obsah cínu a mědi a naopak.

3.4. Další pozorování



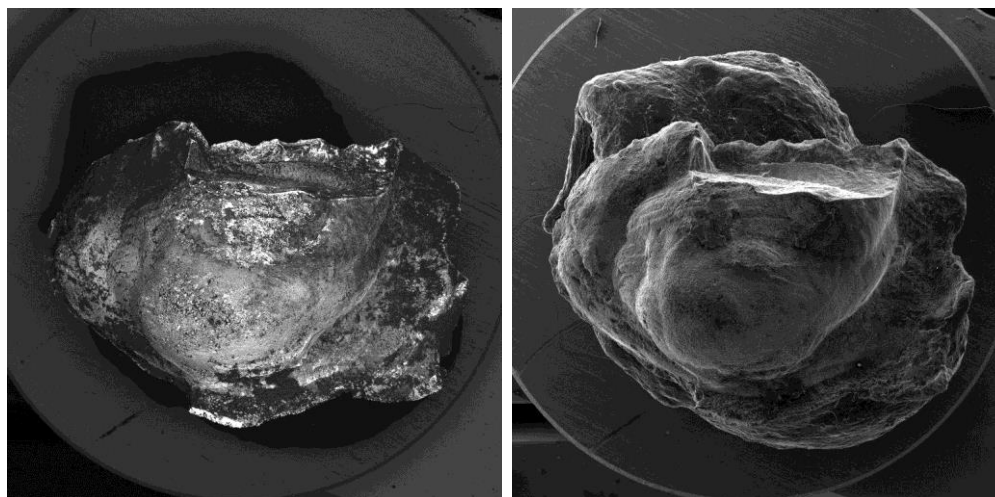
Obrázek 19.

Vlevo – kulička téměř čisté rtuti na povrchu amalgámu – nepoužitý amalgám, BSE, šířka snímku 100 μm .

Uprostřed – Špatně promíchaný amalgám v použité výplni – BSE, šířka snímku 2 mm.

Vpravo – stopy po rotujícím nástroji na povrchu výplně – amalgámová výplň 2, BSE, šířka snímku 250 μm .

Na obrázku 19 jsou některé další jevy viditelné pod elektronovým mikroskopem – rtuťová kulička, která nezreagovala s práškem, nedokonale promíchaný amalgám a stopa po zubním vrtáku. Obdobně lze snadno sledovat porozitu výplně, případné pozůstatky zubní tkáně atd.



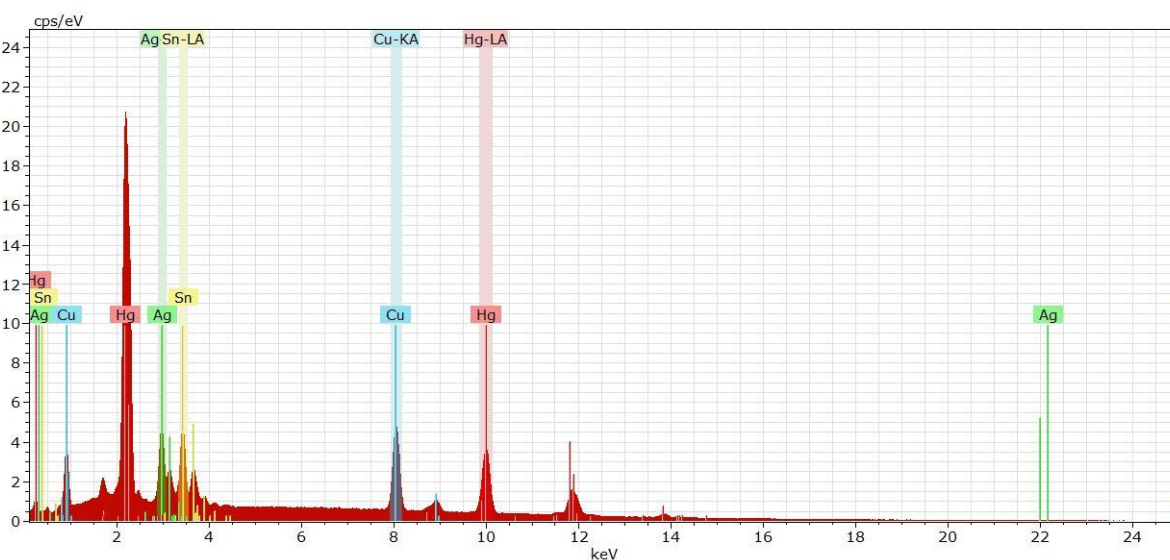
Obrázek 20. Rozdíl snímků pořízených pomocí detektoru BSE (vlevo) a SE (vpravo) – amalgámová výplň 1, šířka snímku 8 mm.

Obrázek číslo 20 ukazuje rozdíl mezi sledováním vzorku pomocí zpětně odražených elektronů (BSE) a sekundárních elektronů (SE). Detektor SE je vhodný ke

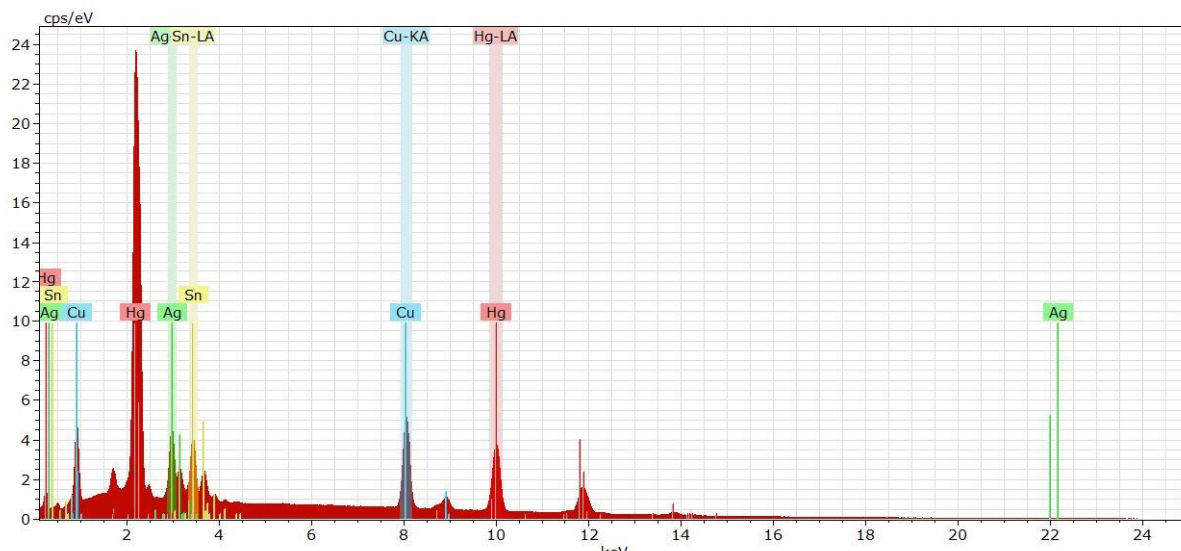
sledování povrchového reliéfu. U detektoru BSE je výsledný obraz kombinací topografie a průměrného atomového složení vzorku. Místa s vyšším průměrným atomovým číslem poskytují intenzivnější signál. BSE detektor je tedy vhodnější pro zjišťování fázového složení vzorku – viz obrázky 10, 13 a 17.

U každého vzorku byly provedeny dvě analýzy. Bodová analýza umožňovala zjistit složení v daném bodě určité fáze a plošná analýza procentuální množství prvků z celého sledovaného povrchu vzorku. U všech vzorků měla rtuť největší procentuální zastoupení.

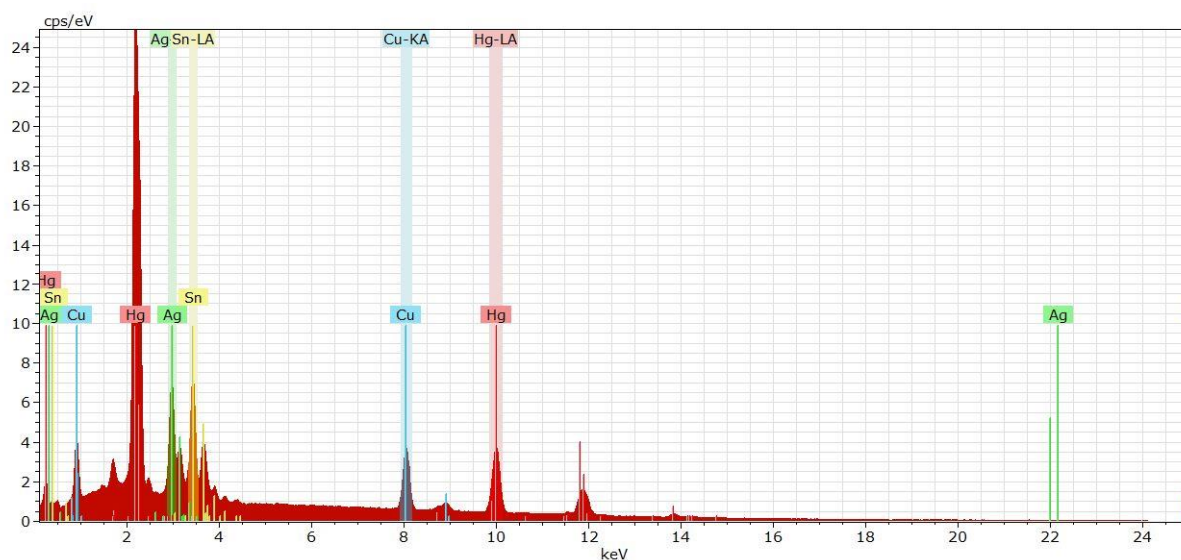
Procentuální složení jednotlivých vzorků odpovídá výšeměďnatým non- γ_2 amalgámům, používaným v zubním lékařství. Výsledky analýzy byly převedeny z hmotnostních procent na molární poměry a bylo zjištěno, že světlá část přibližně odpovídala fázi γ_1 (Ag_2Hg_3) a tmavá část fázi ε (Cu_3Sn) a η (Cu_6Sn_5). To znamená, že fáze γ a ε , které ternární slitiny obsahovaly, se po styku se rtuťí přeměnily na fázi γ_1 , η a ε .



Obrázek 21. Plošné spektrum nepoužitého amalgámu.



Obrázek 22. Plošné spektrum amalgámové výplně 1.



Obrázek 23. Plošné spektrum amalgámové výplně 2.

K jednotlivým vzorkům jsou uvedena příslušná spektra, která byla analyzována plošnou analýzou. U spektra vzorku nepoužitého amalgámu bylo složení: 53,1 % Hg, 15,7 % Ag, 9,9 % Cu, 21,3 % Sn. U spektra vzorku amalgámové výplně 1 bylo složení: 60,9 % Hg, 10,7 % Ag, 16,4 % Cu, 12,0 % Sn. U spektra vzorku amalgámové výplně 2 bylo složení: 59,4 % Hg, 11,2 % Ag, 15,4 % Cu, 14,0 % Sn.

Závěr

Dentální amalgámy jsou zatím stále nejpoužívanějšími zubními výplněmi. Postupně jsou nahrazovány estetičtějšími a bezpečnějšími výplněmi, jako jsou kompozitní pryskyřice a skloionomerní cementy. V budoucnu se již amalgámové výplně pravděpodobně využívat nebudou. V této práci je uvedeno jejich složení, historie, toxicita, pozitiva, negativa, výroba a další.

Amalgámové výplně jsou tvořeny prvky Hg, Ag, Cu, Sn a Zn. Novější produkované práškové slitiny již zinek neobsahují. Před nanesením do vyčištěné kavity je prášková slitina smíchána s dentální rtutí v amalgamátoru. V procesu tuhnutí dochází k postupné tvorbě několika kovových fází lišících se svým chemickým složením.

Kompozitní pryskyřice jsou výplně, které tuhnou díky fotoiniciátoru. Skládají se ze skelných částic, monomerů (Bis-GMA) a spojovací části. Skloionomerní cementy jsou výplně tuhnoucí acidobazickou reakcí, skládají se z polyalkenoátové kyseliny (kyselina polyakrylová, itakonová maleinová) a jemně mletého křemičitého skla s vysokým obsahem hliníku a fluoru. V pokročilém zubním lékařství byly vyvinuty modifikace, kdy je umožněno tuhnutí jak chemickou reakcí, tak po osvětlení lampou.

V experimentální části byly analyzovány vzorky amalgámových výplní pomocí elektronového mikroskopu s energiově-disperzním rentgenovým analyzátozem. U všech vzorků byla zjištěna heterogenní struktura amalgámu tvořená dvěma fázemi, z nichž fáze tvořená přibližně 75 % Hg a 25 % Ag tvoří síť, ve které jsou rozmístěna zrna fáze obsahující směs Cu + Sn + Hg. Studium struktury a složení amalgámu tedy prokázalo přítomnost prvků Hg, Ag, Cu a Sn v amalgámu.

Díky velkému přiblížení lze na vzorcích zpozorovat různé vady, které byly způsobeny nesprávným mícháním či zacházením materiálu při vyplňování kavity a úpravě.

Seznam použité literatury

- [1] Klepáček I., *Klinická anatomie ve stomatologii*, Praha: Grada, 2001, 332 s., 21-25.
- [2] Hellwig E. a kol., *Záchovná stomatologie a parodontologie*, Praha: Grada, 2003, 332 s, 17-23.
- [3] Zaichick V., Zaichick S., The effect of age on Ca, Cl, K, Mg, Mn, Na, P and Sr contents in roots of human female permanent teeth. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. 2016, 309(1), 295-301.
- [4] Večerek B. a kol., *Lékařská chemie pro stomatologii I.*, Praha: Avicenum, 1981, 452 s, 111-113, 117-128, 412-414.
- [5] Novák L., *Základy záchovné stomatologie. Učebnice pro lékařské fakulty*, Praha: Avicenum, 1981, 324 s, 38-52.
- [6] Roubalíková L., *Amalgámová výplň*, Brno: Institut pro další vzdělávání pracovníků ve zdravotnictví, 1997, 68 s, 5-6, 12-20.
- [7] RISHER J. F., Elemental mercury and inorganic mercury compounds: human health aspects, Geneva, *World Health Organization*, 2003, 61 s, 23-24.
- [8] Palkovicova L. a kol., Maternal amalgam dental fillings as the source of mercury exposure in developing fetus and newborn, *Journal of Exposure Science and Environmental Epidemiology.*, 2008, 18(3), 326-333.
- [9] History of the ADA and Amalgam Mercury, *Open4bioclean*, 2016, Dostupné z: <https://open4bioclean.com/forum/dental-waste-management/articles/history-of-the-ada-and-amalgam-mercury> (18. 3. 2017).
- [10] Bharti R. a kol., Dental amalgam: An update. *Journal of Conservative Dentistry*, 2010, 13(4), 204-208.
- [11] Anuraag Gurtu a kol, The amalgam controversy: an overview, *Journal of Dental Sciences and Oral Rehabilitation*, 2012, 13-16.
- [12] PubChem Compound Database, *NCBI*, Ag, Cu, Sn, Zn, Dostupné z: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pccompound/> (23. 3. 2017).
- [13] Hall A. J., Argyria. *British Medical Journal*, 1942, 1(4239), 450 s.
- [14] Kwon H. B. a kol., A Case of Argyria Following Colloidal Silver Ingestion, *Annals of Dermatology*, 2009, 21(3), 308-310.
- [15] Clarkson T. W., The three modern faces of mercury, *Environmental Health Perspect*, 2002, 110(1), 11-23.
- [16] American dental asociation, Dostupné z: www.ada.org (13. 4. 2017).

- [17] Bernardini F. a kol., Beeswax as Dental Filling on a Neolithic Human Tooth. *PLOS ONE*, 2012, 7(9), 1-9.
- [18] Lacko J., Mechanické vlastnosti dentálních výplní. Brno, 2006, 90 s, Diplomová práce, Mendelova zemědělská a lesnická univerzita v Brně, Agronomická fakulta. Vedoucí práce doc. Ing. Michal Černý, CSc.
- [19] Lev J., Mechanické vlastnosti dentálních výplní, Brno, 2007, 84 s, Diplomová práce, VUT v Brně, Fakulta strojního inženýrství. Vedoucí práce doc. Ing. Michal Černý, CSc.
- [20] DAMS – Dental amalgam mercury solutions. 2017. Dostupné z: <http://amalgam.org/>
- [21] Gazmeh M. a kol., Qualitative analysis of teeth and evaluation of amalgam elements penetration into dental matrix using laser induced breakdown spectroscopy, *Journal Lasers in Medical Science*, 2015, 6(2), 67-73.
- [22] Zuby – to, co nevidíme, Klub Energy Tábor, 2017, Dostupné z: <http://blog.energy-tabor.cz/zuby-to-co-nevidime/> (21. 4. 2017).
- [23] Zuby.cz, Přímé zubní výplně, Dostupné z: <http://www.zuby.cz/html> (21. 4. 2017).
- [24] Neumann M., Zubní centrum Petřiny, 2011, Dostupné z: <http://www.muizubar.cz/vyplne.html> (20. 4. 2017).
- [25] Preben Hörsted-Bindslev, Amalgam toxicity – environmental and occupational hazards, *Journal of Dentistry*, 2004, 32, 359-365.
- [26] Mlčoch Z., Otrava rtuťí - příznaky, projevy, léčba, prevence, amalgám, Dostupné z: <http://www.zbynekmlcoch.cz/informace/medicina/nemoci-lecba/otrava-rtuti-priznaky-projevy-lecba-prevence-amalgam> (28. 4. 2017).
- [27] Zub za zubem, Bílá kompozitní výplň, Dostupné z: <http://www.zubzazubem.cz/> (21. 4. 2017)
- [28] Wells O. C., *Scanning electron microscopy*, New York: McGraw-Hill, 1974, 421 s, 260-265.
- [29] FEI, *An introduction to electron microscopy*, 2010. Dostupné z: <https://www.fei.com/introduction-to-electron-microscopy/> (12. 5. 2017)
- [30] Časopis ČSK LKS, Informace z jednání představenstva ČSK, 2017; 27(2), 21-44.
- [31] Wilson A. D., Kent B. E., The Glass-Ionomer Cement, a New Translucent Dental Filling Material, *Journal of Applied Chemistry and Biotechnology*, 1971, 21, 313.

- [32] Cahová P., Pejčochová J., Ošlesková H., Hyperkinetická porucha/ADHD v dospívání a dospělosti: diagnostika, klinický obraz a komorbidita, *Neurologie pro praxi*, 2010, 11(6), 373–377.
- [33] Dostálová T., Beznosková Seydlová M., *Stomatologie*. Praha: Grada, 2008. ISBN 978-80-247-2700-4.
- [34] Uo M. a kol., Surface analysis of dental amalgams by X-ray photoelectron spectroscopy and X-ray diffraction, *Academy of Dental Materials*, 2003, 19(7), 639-644.
- [35] Ridthee Meesat, Wanwisa Sudprasert, Edouard Guibert, Liping Wang, Thibault Chappuis, Harry J. Whitlow, Micro-PIXE study of metal loss from dental amalgam, *Academy of General Dentistry*, 2017, 404, 106-109.
- [36] Černohorský T., Jandera P., *Atomová spektroskopie*, Univerzita Pardubice, 1997, 218 s, 169-170.
- [37] Soares D. G. a kol., Biocompatibility of a restorative resin-modified GIC applied in very deep cavities prepared in human teeth, *Academy of General Dentistry*, 2016, 389(41), 33-40.
- [38] Berg Joel H., Glass ionomer cements, *Journal of Pediatric Dentistry*, 2002, 24(5), 430-438.
- [39] Dolníček Z., *Laboratorní metody výzkumu*, Univerzita Palackého, Olomouc, 2005, 60 s, 51-54.