

Aus der Klinik und Poliklinik für Zahnerhaltung und Parodontologie
der Ludwig-Maximilians-Universität zu München
Direktor: Prof. Dr. R. Hickel

**Über die Eignung der
*mercury sense*TM Karte
als Personendosimeter zur Kontrolle der
Hg-Belastung in der Raumluft**

Dissertation
zum Erwerb des Doktorgrades der Zahnheilkunde
an der Medizinischen Fakultät der
Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt von
Christoph Dietl
aus München
2002

Mit Genehmigung der Medizinischen Fakultät
der Universität München

Berichterstatter: Prof. Dr. Ch. Benz

Mitberichterstatter: Priv. Doz. Dr. P. Höppe
Priv. Doz. Dr. M. Wildner
Prof. Dr. R. M. Huber

Mitbetreuung durch den
promovierten Mitarbeiter: Dr. C. Haffner

Dekan: Prof. Dr. med. Dr. h.c. K. Peter

Tag der mündlichen Prüfung: 17. 12. 2002

meinem Vater gewidmet

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung und Zielsetzung der Untersuchung

2 Quecksilber

- 2.1 Quecksilber als chemisches Element
- 2.2 Verwendung von Quecksilber
- 2.3 Quecksilberbelastung durch Nahrung, Umwelt und Beruf
- 2.4 Der Weg des Quecksilbers im menschlichen Organismus
- 2.5 Toxikologie des Quecksilbers
- 2.6 Klinische Symptome einer Quecksilberintoxikation
- 2.7 Grenzwerte

3 Amalgam

- 3.1 Amalgam als dentaler Füllungswerkstoff
- 3.2 Quecksilberbelastung durch zahnärztliche Amalgame für den Patienten
- 3.3 Quecksilberdampfbelastung für das zahnärztliche Personal bei der Entfernung von Amalgamfüllungen
- 3.4 Klinische Empfehlungen bei der Amalgamentfernung

4 Quecksilber-Messverfahren

- 4.1 Messverfahren zur Bestimmung der Quecksilberdampfkonzentration in der Raumluft
- 4.2 Messverfahren zur Bestimmung der Quecksilberbelastung des Körpers

5 Material und Methode

- 5.1 Eignung des Personendosimeters *mercury sense*[™] zur Kontrolle der Hg-Belastung in der Raumluft bei der Entfernung von Amalgamfüllungen unter wechselnden Arbeitsbedingungen
 - 5.1.1 Versuchsanordnung und -durchführung
 - 5.1.2 Die Quecksilberdampfmessungen mit dem Messgerät „Jerome 431 Goldfilm Mercury Vapour Analyser“
 - 5.1.3 Umrechnung der Einzelmesswerte des „Jerome 431 Goldfilm Mercury Vapour Analyser“ in einen 8-Stunden Mittelwert

- 5.1.4 Funktionsprinzip und Design der *mercury sense*[™] Karte
- 5.1.5 Dentaleinheit und rotierende Instrumente
- 5.2 Tabellarische Darstellung des Studienablaufes und der Arbeitsbedingungen
- 5.3 Statistische Methoden und Fragestellungen

6 Ergebnisse

- 6.1 Angegebene und gemessene Nullwiderstände der Sensoren
- 6.2 Ergebnisse der Hg-Dampf-Messungen beim Arbeiten mit dem roten Winkelstück
 - 6.2.1 Verwendung der Wasserkühlung und ohne Absaugung
 - 6.2.2 Verwendung der Wasserkühlung und Absaugung
 - 6.2.3 Verzicht auf Wasserkühlung und Absaugung
- 6.3 Ergebnisse der Hg-Dampf-Messungen beim Arbeiten mit der Turbine
 - 6.3.1 Verwendung der Wasserkühlung, keine Absaugung
 - 6.3.2 Verwendung der Wasserkühlung, Absaugung
 - 6.3.3 Verwendung der Wasserkühlung, keine Absaugung, je 5 Füllungen ausgebohrt um 8 Uhr, 12 Uhr, 15 Uhr
- 6.4 Zusätzliche Versuchsreihen
- 6.5 Späteres Auslesen der Karten
- 6.6 Tabellarische Darstellung aller Ergebnisse und statistische Auswertung

7 Diskussion

- 7.1 Entfernte Amalgammenge je Untersuchungseinheit und Hg-Belastung
- 7.2 Vergleich unserer Versuchsbedingungen mit dem Praxisalltag
 - 7.2.1 Grundsätzliche Überlegungen zur Versuchsplanung
 - 7.2.2 Einfluss von Lüftung auf die Hg-Konzentration in der Raumluft
 - 7.2.3 Einfluss des Mund- und Nasenschutzes auf die Inhalation von Quecksilber
 - 7.2.4 Vergleich der Bedingungen des in-vitro Ausbohrens von Amalgamfüllungen mit der Behandlungssituation am Patienten.
- 7.3 Die Hg-Messungen mit dem „Jerome 431 Goldfilm Mercury Vapour Analyser“

- 7.4 Die Messergebnisse der *mercury sense*TM Karte
 - 7.4.1 Der Messbereich der *mercury sense*TM Karte
 - 7.4.2 Änderung der elektrischen Leitwerte nach Hg-Belastung
 - 7.4.3 Das zweite Auslesen der *mercury sense*TM Karten
 - 7.4.4 Einfluss der Raumtemperatur und der relativen Luftfeuchtigkeit auf die Messergebnisse
- 7.5 Gegenüberstellung des Gutachtens von *Prof. Wilken* mit den Ergebnissen unserer Untersuchung
- 7.6 Grenzen des *mercury sense*TM Sensorsystems
- 7.7 Praktikabilität der *mercury sense*TM Karte

8 Zusammenfassung

9 Literaturverzeichnis

10 Danksagung

11 Lebenslauf

1 Einleitung und Zielsetzung der Untersuchung

Seit über 150 Jahren werden dentale Amalgame als Füllungswerkstoff zum Ersatz von durch Karies verlorengegangene Zahnhartsubstanz verwendet.

Die mögliche gesundheitliche Schädigung durch Quecksilber aus Amalgamfüllungen hat nicht nur bei den Patienten sondern auch beim zahnärztlichen Personal Unsicherheit hervorgerufen, denn ohne Zweifel sind die im zahnärztlichen Bereich Tätigen beim Umgang mit Amalgam einer besonderen Quecksilberbelastung ausgesetzt. So wird bei der Amalgamportionierung sowie beim Ausbohren von Amalgamfüllungen Quecksilberdampf freigesetzt. Eingeatmetes, gasförmiges Hg wird in der Lunge zu 80% resorbiert, gelangt in den Blutkreislauf, und führt so zu einer Belastung des menschlichen Organismus. Die Gefährlichkeit einer langjährigen Exposition auch gegenüber geringsten Hg-Dampf-Konzentrationen beruht darauf, dass elementares Hg die Blut-Hirn-Schranke leicht überwindet und, im Gehirn durch Katalase zu Hg^{2+} oxidiert, dort akkumuliert (FALBE, 1999). Aber auch die schwangere Zahnärztin oder Helferin sollte über ihre beruflich bedingte Quecksilberbelastung informiert sein, da elementares Quecksilber in der Lage ist, die Plazentaschranke zu passieren, und sich somit in den Organen des Fetus ablagern kann (DRASCH et al., 1994).

Zum Schutz der Beschäftigten haben die Unfallversicherungsträger sowie der Gesetzgeber festgelegt, dass beim Umgang mit Gefahrenstoffen eine Gefährdungsermittlung sowie eine –beurteilung durchzuführen ist. Zur Ermittlung der Quecksilberkonzentration in der Raumluft von Zahnarztpraxen bzw. im Atembereich von Zahnarzt und Helferin werden spezielle, zum Teil sehr empfindliche kontinuierliche und diskontinuierliche Messverfahren eingesetzt. Die bisher zur Verfügung stehenden Verfahren sind jedoch sehr aufwändig und teuer. Es fehlt ein Verfahren, mit dem Quecksilber einfach und preiswert im Bereich der maximal zulässigen Arbeitsplatzkonzentration ($0,1 \text{ mg Hg/m}^3$ Luft) bestimmt werden kann.

Um eine einfache, preiswerte und verlässliche Quecksilber-Personendosimetrie im zahnärztlichen Bereich zu ermöglichen, stellte im Jahr 1997 das *Institut für Chemo- und Biosensorik* (ICB) aus Münster den Quecksilbersensor *mercury sense*TM vor, der zu Beginn dieser Arbeit kurz vor einer flächendeckenden Einführung stand. Der Zahnarzt und sein Personal tragen dabei die Sensorkarte, die lediglich die Größe einer Kreditkarte besitzt, über den Zeitraum von 8 Stunden am Arbeitskittel, in der Nähe der Respiralöffnungen; anschließend werden die „belasteten“ Sensoren ausgewertet. Der Sensor soll dann die über den Tag verteilte, mittlere Quecksilberdampfkonzentration im Atembereich von Behandler und Mitarbeitern wiedergeben.

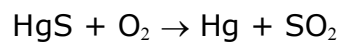
In einem Gutachten von *Prof. Wilken* (Johannes-Gutenberg-Universität, Mainz) wurde der *mercury sense*TM Karte unter Laborbedingungen eine sehr gute Eignung als Hg-Personendosimeter bescheinigt. Die vorliegende Arbeit befasst sich nun mit der Frage, inwieweit sich das Personendosimeter *mercury sense*TM auch in der Praxis zur Überwachung von Quecksilberdampfkonzentrationen in der Raumluft, wie sie beim Ausbohren von Amalgamfüllungen entstehen, eignet. Dies ist besonders interessant, da viele Praxen inzwischen, aufgrund der anhaltenden und kontrovers geführten Diskussion über mögliche Gesundheitsgefährdungen durch Amalgamfüllungen, in größerem Umfang den Austausch von Amalgam gegen Alternativfüllungsmaterial betreiben. In Deutschland werden jährlich bis zu 2500 Amalgamfüllungen in einer Zahnarztpraxis ausgebohrt (BGW, 1997). Bei 220 Arbeitstagen pro Jahr entspricht dies einem täglichen Durchschnittswert von 11,36 Füllungen.

2 Quecksilber

2.1 Quecksilber als chemisches Element

Quecksilber und der rote Zinnober (Quecksilbersulfid) waren bereits zur Zeit der alten Griechen und Römer bekannt. Weil es zum einen die Farbe von Silber, zum anderen die Eigenschaften einer Flüssigkeit besaß, war es lange Zeit in der Alchemie Gegenstand besonderen Interesses.

In kleinen Mengen kommt es in elementarer Form oder zusammen mit Silber vor. Häufiger findet man es jedoch in sulfidischer Form in Erzen wie beispielsweise Cinnabarit (Zinnober). Zur Gewinnung des Metalls aus Cinnabarit röstet man das Erz in speziellen Öfen mit Luft:



Das silberglänzende Quecksilber (lateinisch *hydrargyrum*: „Wassersilber“ oder „flüssiges Silber“, Symbol *Hg*) besitzt den niedrigsten Schmelzpunkt (-39°C) aller Metalle und ist das einzige bereits bei Raumtemperatur flüssige Metall. Aufgrund seines hohen spezifischen Gewichts (13,5 g/cm³) wird das Element in Barometern und Manometern verwendet.

Andere Metalle (z.B. Natrium, Kalium, Silber, Gold, Zinn, Cadmium, Zink, Blei) lösen sich in Hg und bilden Legierungen, sogenannte Amalgame.

Quecksilber und seine Verbindungen lassen sich in drei Hauptgruppen unterteilen:

1. Elementares Hg = metallisches Hg (Hg⁰)

Elementares Quecksilber kann flüssig oder dampfförmig auftreten. Flüssiges Quecksilber besitzt einen sehr hohen Dampfdruck. Eine gesättigte Atmosphäre enthält bei 24°C ca. 18 mg Hg/m³ (WHO, 1991) (das liegt um den Faktor 180 über dem MAK-Wert), bei steigender Temperatur nimmt die Sättigungsmenge zu, so dass bei 32°C die Konzentration bis auf 34,4

mg Hg/m³ Luft ansteigt (GERTHSEN et al., 1986). Quecksilberdampf ist farb- und geruchlos und somit für die menschlichen Sinnesorgane nicht wahrnehmbar.

2. Anorganisches Hg(I)- und Hg(II)- Salze

Die Quecksilbersalze, d.h. die anorganischen Quecksilberverbindungen, können einwertig oder zweiwertig vorliegen. Zu den Hg(I)-Salzen zählen Hg(I)-Nitrat und Hg(I)-Chlorid (Kalomel). Von wesentlicherer Bedeutung sind jedoch die Hg²⁺-Verbindungen, z.B. Hg(II)-Chlorid, Quecksilberoxycyanid, sowie Hg(II)-Rhodanid. Quecksilber(II)-sulfid wurde früher als Antiseptikum verwendet.

In Nahrungsmitteln sind anorganische Quecksilbersalze in Gemüsesorten wie Kohl, Kopfsalat, Brokkoli und Knoblauch, im Getreide, in Speisepilzen (Champignons, Schopftintlinge und Steinpilze sind besonders quecksilberbelastet) sowie in Schalentieren und dem Tintenfisch enthalten.

Anorganisches Quecksilber wird in den Sedimenten, Böden und Gewässern mikrobiologisch methyliert.

3. Organische Hg-Verbindungen

Diese Gruppe besteht aus den sog. Organoquecksilberverbindungen. Bei diesen ist das Quecksilber kovalent an ein Kohlenstoffatom gebunden.

Häufig vorkommende Organoquecksilberverbindungen sind das Methylquecksilber (CH₃Hg⁺), Ethylquecksilber, Phenylquecksilber und Dimethylquecksilber. Methyliertes Quecksilber stammt aus natürlichen und anthropogenen Quellen und wird auch aus anorganischen Quecksilberverbindungen durch Mikroorganismen synthetisiert.

Die Belastung des Menschen mit organischen Quecksilberverbindungen erfolgt über die Nahrungsaufnahme. Überwiegend handelt es sich hierbei um die Aufnahme von Methylquecksilber, welches in vergleichsweise hohen Konzentrationen in Fisch und Meeresfrüchten zu finden ist.

Diese verschiedenen Formen des Quecksilbers weisen eine unterschiedlich starke Toxizität auf und unterscheiden sich bezüglich der Aufnahme, Verteilung, Speicherung und Ausscheidung durch den Organismus.

2.2 Verwendung von Quecksilber

Die in Deutschland von der Industrie verwendete Quecksilbermenge lag 1993 bei 72,9t (UFOPLAN-Bericht 10601047).

Quecksilber wurde früher häufig in Thermometern eingesetzt. Sein Ausdehnungskoeffizient bleibt nämlich annähernd konstant, und die Volumenänderung ist für jedes Grad gleich, um das die Temperatur steigt oder fällt. Das Element kommt heute in zahlreichen anderen Geräten zum Einsatz wie Vakuumpumpen, Barometern (eine 76 Zentimeter hohe Quecksilbersäule hält dem Luftdruck das Gleichgewicht; mit einer Wassersäule wären dafür mehr als zehn Meter erforderlich), elektrischen Gleichrichtern und Schaltern.

Quecksilberdampflampen werden als ultraviolette Strahlenquellen und zum Entkeimen von Wasser verwendet. Als Elektrodenmaterial kommt Quecksilber besonders bei der Chloralkalielektrolyse zum Einsatz (ENCARTA, 2000). Bei der Produktion von bestimmten Kunststoffen (Acetaldehyd- und Vinylchloridproduktion) wird Quecksilber als Katalysator verwendet. Die früher gängigen, quecksilberhaltigen Alkali-Mangan-Batterien mussten nach einer Verordnung vom April 1998 völlig aus dem Verkauf genommen werden. Die einzigen noch quecksilberhaltigen Batterien sind die sog. Knopfzellen. Sie werden in elektronischen Geräten und Armbanduhren eingesetzt, und enthalten 32 Gewichtsprozent Quecksilber (BAUMANN, 1997).

In der Medizin wurde bereits 500 v. Chr. Quecksilber in Indien als Heilmittel verabreicht. Es scheinen jedoch arabische Ärzte gewesen zu sein, die die medizinische Verwendung von Quecksilber als erste studierten und im 10. Jahrhundert quecksilberhaltige Salben herstellten. Im 16. Jahrhundert waren Quecksilbersalben in Europa das bevorzugte Medikament bei der Behandlung von Syphilis. Obwohl bereits gegen Ende des 17. Jahrhunderts als Neurotoxikum identifiziert, wurde im Verlauf des 19. Jahrhunderts Quecksilber zum auserwählten Medikament für fast jeden Misstand, von chronischem Durchfall bis zum Typhus (ZIFF, 1985). Heute sind in der Medizin kaum mehr quecksilberhaltige Medikamente in Gebrauch. In Form von Quecksilberphenylverbindungen kommt es z.B. noch als Stabilisator in Augentropfen vor oder in Desinfektionsmitteln wie *Merfen*[®] (RIEDL, 1993).

In der Zahnmedizin kommt heute noch Hg als Bestandteil des Füllungs-
werkstoffes Amalgam zur Anwendung. Eine fertige Amalgamfüllung enthält
letztlich ca. 50% Quecksilber in gebundener Form (VIMY et al., 1990). Der
Umfang der Amalgamverarbeitung in der Zahnheilkunde ist jedoch z.Zt. stark
rückläufig (BGW, 1997).

2.3 Quecksilberbelastung durch Nahrung, Umwelt und Beruf

Quecksilber ist in der Umwelt ubiquitär vorhanden. Jährlich gelangen 30.000 t
Quecksilber durch Entgasungen der Erdkruste, Vulkanismus sowie die
Verwitterung von Gesteinen in die Atmosphäre. Weitere 10.000 t kommen
weltweit durch den Bergbau, 3.000 t durch Kohle-, 400-1.500 t durch
Ölverbrennung und 2.000 t durch Verhüttung, Stahl-, Zement- und
Phosphatproduktion gasförmig in die Umwelt, insgesamt also 46.000 t
(MACHHOLZ et al., 1989).

Eine bedeutende Quelle der Luftverschmutzung durch Quecksilber ist auch der
Chloralkaliprozess, bei dem Cl_2 und NaOH aus Salzsole hergestellt werden.
Dabei werden pro 1000 kg Cl_2 0,1-0,2 kg Quecksilber in die Umwelt
freigesetzt (ALLOWAY, 1996). Quecksilber gelangt auch bei der Produktion
von Kunststoffen (Acetaldehyd- und Vinylchloridproduktion) in Abwässer. Die
in den Nahrungsmitteln enthaltenen Quecksilberverbindungen stammen aus
den natürlichen Quellen und der industriellen Verschmutzung.

Die tägliche Quecksilberaufnahme des Menschen wird wesentlich durch den
Verzehr von Fischen oder Pilzen und deren Quecksilbergehalt bestimmt.
Abhängig vom geographischen Ort und von der Ernährungsweise ergeben sich
erhebliche Unterschiede bei der individuellen Quecksilberaufnahme. Beson-
ders in Ländern mit hohem Fischverzehr kann die tägliche, nahrungsbedingte
Quecksilberaufnahme deutlich erhöht sein. Aus diesem Grund findet man z.B.
bei den Bewohnern Skandinaviens, Grönlands und Japans wesentlich höhere
Quecksilberspiegel im Blut als bei Mitteleuropäern (SCHMALZ, 1999).

Die folgende Tabelle zeigt den Quecksilbergehalt ausgewählter Nahrungsmittel:

Nahrungsmittel	Quecksilberkonzentration gesamt ($\mu\text{g Hg/kg}$)	davon Anteil Methyl- quecksilber (%)
<i>Gemüse und Früchte</i>		
Kohl	4,1-9,0	25-29
Bohnen	0,4-1,0	n.b.
Tomaten	0,1-8,0	13
Pfeffer	1,7	13
Zwiebel	0,5-5,1	n.b.
Kopfsalat	0,1-12,2	9-17
Gurke	0,1-2,0	2
Brokkoli	1,8-5,1	6-8
Karotte	0,6-5,0	15
Knoblauch	2,1-4,8	24
Spinat	0,5-20,0	7-11
<i>Getreide</i>		
Weizen	<0,1-46	n.b.
Hafer	1,0-30	n.b.
<i>Fische</i>		
Seefische	0,35-1780	70-95
Süßwasserfische	0,5-2740	70-95
Fischerzeugnisse	2-1600	n.b.
<i>andere</i>		
Pilze	1,0-16	<1-8

Quecksilbergehalt ausgewählter Nahrungsmittel. n.b. = nicht bekannt. Zusammengestellt aus ENCYCLOPAEDIA of food science food technology and nutrition, ACADEMIC PRESS, 1993 und Lehrbuch der Lebensmittelchemie, SPRINGER-VERLAG, 1992.

Die nahrungsbedingte Quecksilberaufnahme für die nordamerikanische und europäische Bevölkerung liegt bei etwa 4,6 $\mu\text{g Hg/Tag}$, wovon 2,6 μg resorbiert werden (SCHMALZ, 1999). Dies liegt deutlich unter dem von der WHO (1991) als Grenzwert für die „vorläufig duldbare wöchentliche Aufnahmemenge“ für den Erwachsenen durch die Nahrung angegebenen 300 μg .

Gegenüber der Nahrung ist die Quecksilberaufnahme durch Trinkwasser oder Luft vernachlässigbar. GANTHER gibt 1992 die in der Bundesrepublik durchschnittlich in der Atmosphäre vorherrschende Quecksilberkonzentration mit 1-37 ng Hg/m^3 Luft an. Der Quecksilbergehalt im Wasser wurde von GANTHER (1992) wie folgt bestimmt:

Regenwasser: 1-5 ng Hg/l, max. 100 ng Hg/l
Grundwasser: 10-50 ng Hg/l, max. 200 ng Hg/l
Nebel: 2,4-3,3 ng Hg/l
Meerwasser: 0,5-3,3 ng Hg/l, max. 30 ng Hg/l
Flüsse/Seen: 1-3 ng Hg/l
Schnee: ca. 4 ng Hg/l

Quecksilbergehalt im Wasser nach GANTHER, 1992.

Wie in Kapitel 3.2 noch genauer ausgeführt, tragen auch Amalgamfüllungen zu einer Belastung des Menschen mit Quecksilber bei.

Berufliche Hg-Belastungen (wie sie z.B. beim Bergbau, bei der Herstellung von Trockenbatterien, bei der Chlor-Alkali-Elektrophorese und der Kunststoffherstellung vorkommen) treten hauptsächlich durch die Inhalation von Quecksilberdampf auf. Sie können die bestehenden Grenzwerte teilweise übersteigen (ROELS et al., 1987), was aber nicht zwangsläufig zu Gesundheitsschäden führen muss (SCHWEINSBERG et al., 1992).

2.4 Der Weg des Quecksilbers im menschlichen Organismus

Je nach Quecksilberverbindung gelangt das Quecksilber über die Lunge, den Gastrointestinaltrakt oder die Haut in den menschlichen Organismus.

Elementares Quecksilber, Hg⁰:

Elementares, flüssiges Quecksilber wird im Magen praktisch nicht (0,01%) resorbiert (MAYER, 1980). Es passiert den Gastrointestinaltrakt und wird auf natürlichem Wege wieder ausgeschieden.

Der wichtigste Absorptionsweg für elementares, gasförmiges Quecksilber verläuft über die Lunge. Aber auch die Haut ist durch den Follikel- und Talgdrüsenapparat in der Lage, gasförmiges, elementares Quecksilber zu

resorbieren. Dieser Vorgang wird durch die Lipophilie des elementaren Quecksilbers ermöglicht, die eine Diffusion und Permeation durch die Zellmembranen erleichtert. Der Resorptionsgrad in den Alveolen beträgt 80% der gesamten inhalierten Quecksilbermenge (MAGOS, 1993). Das so aufgenommene Quecksilber wird zunächst physikalisch im Blut gelöst. Der Verteilungskoeffizient von Quecksilber zwischen Luft und Lösungen begünstigt die Anreicherung im Plasma und Vollblut um das zwei- bzw. vierfache (HURSH, 1985).

Elementares Quecksilber ist in der Lage sowohl die Blut-Hirn-Schranke als auch die Plazentaschranke während der Schwangerschaft zu passieren. Hierdurch kann es zu einer eventuell länger anhaltenden Wirkung auf das Gehirn und das Zentralnervensystem des Erwachsenen und des Embryos kommen. Der größte Teil des elementaren Quecksilbers wird jedoch in Erythrozyten durch enzymatische Katalyse von Hg^0 zu Hg^{2+} oxidiert. Das zweiwertige Quecksilber wird im Plasma an Proteine und in Erythrozyten an Hämoglobin gebunden und passiert den Organismus ebenso wie organische Quecksilberverbindungen (EHRlich, 1975). Hg^{2+} kann die Blut-Hirn-Schranke nicht mehr passieren (WHO, 1991).

Quecksilberionen haben eine hohe Affinität zu den Sulfhydrylgruppen von Proteinen. Dies führt zu einer intrazellulären Anreicherung in parenchymatösen Organen. Mehr als die Hälfte der Ganzkörperbelastung ist in der Niere lokalisiert, der nächst größere Pool ist die Leber (WHO, 1991).

Zu einer Anreicherung von elementarem Quecksilber kommt es bevorzugt dann, wenn dem menschlichen Organismus für kurze Zeit eine hohe Konzentration zugeführt wird. Bei niedrigen Konzentrationen wird das elementare Quecksilber fast vollständig zu zweiwertigem ionischen Quecksilber oxidiert und kann in dieser Form fast nicht in Organe wie das Zentralnervensystem, die Niere oder die Leber übergehen (BGA, 1992).

Die Ausscheidung des elementaren Quecksilbers erfolgt als Hg^{2+} mit einer Halbwertszeit von 60 Tagen. Der größte Teil wird über den Urin, ein kleiner Teil über die Faezes ausgeschieden (BERLIN, 1986; WHO, 1976). Die Verweildauer von Quecksilber im Gehirn ist jedoch signifikant höher, es werden Halbwertszeiten bis zu mehreren Jahren angegeben (WHO, 1991).

Anorganische Quecksilbersalze, Hg(II)-Salze:

Aus toxikokinetischer Sicht unterscheiden sich anorganische Quecksilbersalze von elementarem Quecksilber im Wesentlichen nur hinsichtlich der Aufnahme in den Organismus (HALBACH, 1990).

Anorganisches Quecksilber aus der Nahrung wird im Magen-Darm-Trakt zu 5-10% resorbiert. Außerdem ist auch eine Aufnahme von Quecksilbersalzen über die Haut möglich (BERLIN, 1986). Die aufgenommene Menge Hg^{2+} verteilt sich im Blut zu gleichen Teilen zwischen Plasma und Erythrozyten (MAGOS, 1993). Im Gegensatz zu Hg^0 ist das ionische Quecksilber nicht lipidlöslich und kann somit Membranen wie die Blut-Hirn-Schranke nicht überwinden. Es erreicht also die zur Deposierung befähigten Strukturen im Gehirn nicht (UFFELMANN, 1998).

Die Ausscheidung erfolgt renal. Die mittlere Halbwertszeit für zweiwertiges Quecksilber beträgt 40 Tage (BGA, 1992).

Organische Quecksilberverbindungen:

Organische Quecksilberverbindungen, insbesondere die Methylquecksilberverbindungen, sind diejenigen mit der größten Toxizität. Die gastrointestinale Resorptionsrate beträgt beim Menschen 90-95% (SCHÄFER et al., 1994). Im Blut werden diese Quecksilberverbindungen zum größten Teil (90%) an Erythrozyten gebunden, mit deren Hilfe sie im Körper transportiert und vornehmlich in parenchymreichen Geweben wie Niere und Leber gespeichert werden. 10% der Ganzkörperbelastung fanden sich bei Traceraufnahmen im Gehirn (BRUGGEY, 2000).

Methylquecksilberverbindungen werden zu 90% biliär ausgeschieden. In der Leber werden diese Quecksilberverbindungen etwa zur Hälfte zu anorganischem Hg^{2+} demethyliert und sofort ausgeschieden, während das intakte Methyl-Hg zum größten Teil wieder resorbiert wird und enterohepatisch rezirkuliert (INSKIP, 1985; BERLIN, 1986; CLARKSON et al., 1988). Die Umwandlung zu Hg^{2+} ist also Voraussetzung für die Ausscheidung, wodurch die Eliminationshalbwertszeit verlängert ist. Beim Menschen wurden Halbwertszeiten von 70 Tagen für Methylquecksilber gemessen (SCHÄFER et al., 1994).

2.5 Toxikologie des Quecksilbers

Quecksilber wird in verschiedenen Organen des Körpers abgelagert. Die primären Stätten der Quecksilberspeicherung sind Nieren, Herz, Lunge, Leber, Gehirn und rote Blutkörperchen (ZIFF, 1985). Das Vorhandensein von Quecksilber allein bedeutet jedoch nicht, dass eine toxische Reaktion hervorgerufen wird. Eine solche ist abhängig von der Konzentration am Zielort und – noch entscheidender – von der aufgenommenen Spezies (HALBACH, 1990).

Quecksilber besitzt eine besondere Affinität zu Thiolen (das sind organische Verbindung, die eine Sulfhydrylgruppe enthalten), Chloridionen, Aminen und Aminosäuren (ZIFF, 1985). Die Sulfhydrylgruppe ist z.B. wesentlicher Bestandteil der Aminosäure Cystein, die in allen globulären Proteinen vorhanden und damit an einer Unmenge von Körperfunktionen beteiligt ist. Fast alle Enzyme des menschlichen Organismus sind aus globulären Proteinen aufgebaut. Sie sind auch am Transport von Sauerstoff, Nährstoffen und anorganischen Ionen im Blut beteiligt, dienen als Antikörper des Immunsystems und sind Bestandteil von Zellmembranen und Ribosomen. Im menschlichen Körper gibt es jedoch noch viele weitere Thiole, mit denen Quecksilber reagiert. Genannt seien das Tripeptid Glutathion (eine der drei Aminosäuren ist wieder das Cystein), das in sämtlichen Zellen vorkommt und an der Entgiftung reaktiver Sauerstoffspezies in Zellen beteiligt ist, und das Coenzym A, das bei der Metabolisierung von Glukose mitwirkt. Es wird deutlich, auf welch vielfältige Weise sich Quecksilber im menschlichen Körper bewegt und biologisch wirksam wird.

Die molekularbiologische Wirkung des Quecksilbers beruht im wesentlichen auf der Reaktion der Hg-Ionen bzw. organischen Hg-Verbindungen mit Sulfhydrylgruppen, was zur Denaturierung der betroffenen Proteine führen kann (GREENHOUSE, 1982). Es ist bekannt, dass Quecksilber Zink aus Metalloenzymen, also Enzymen, die Metallionen enthalten (z.B. alkalische Phosphatase), verdrängt, und dadurch ihre Wirkung unterbindet. Es kommt zu einer Enzyminaktivierung (MACHHOLZ, 1989).

Die unterschiedliche Affinität der einzelnen chemischen Formen von Quecksilber zu den verschiedenen Geweben bestimmt teilweise die Symptomatik der Hg-Intoxikation (HERRMANN, 1994). Die Verstoffwechslung von Quecksilber und seinen Verbindungen (Methyl-Hg \leftrightarrow Hg⁰ bzw. Hg²⁺) hat jedoch zur Folge, dass bestimmte Symptome nicht mehr ausschließlich bestimmten Verbindungen zugeordnet werden können. Die Reaktionen des Organismus lassen sich daher nicht mehr nur nach der chemischen Form von Quecksilber unterscheiden.

Man nimmt an, dass Quecksilber auch das Immunsystem beeinflussen kann. Es gibt vermutlich eine Schwelle, ab welcher immuntoxische Effekte eintreten. Chronische Quecksilberexpositionen werden in Zusammenhang gebracht mit einem vergrößerten Risiko der Immunmodulation (SWEET et al., 2001).

2.6 Klinische Symptome einer Quecksilberintoxikation

Quecksilber kann eine Reihe von gesundheitlichen Schäden bewirken, so vor allem: Zittern, Erethismus mercurialis (u.a. nervöse Reizbarkeit, Schreckhaftigkeit), Tremor mercurialis (feinschlägiger Intentionstremor der Finger, Zitterschrift), Psellismus (verwaschene Sprache), Nephritis mit Proteinurie, selten eine Stomatitis mercurialis.

Nach einer Massenvergiftung mit organischem Quecksilber von 6530 Menschen im Winter 1971/72 im Irak wurde damit begonnen, die quantitative Beziehung zwischen Beginn der ZNS-Symptome und der Ganzkörperbelastung mit Methyl-Hg genauer zu ermitteln (WHO, 1976). Durch den Verzehr von Brot, das versehentlich aus mit methylquecksilberhaltigen Fungiziden behandeltem Saatgetreide hergestellt worden war, wurde diese Massenepidemie ausgelöst, an der 495 Menschen starben. Die Auswertung der Untersuchung ergab, dass sich Parästhesien ab 25–40 mg Ganzkörperbelastung (sie wird hochgerechnet aus den Werten von 14 verschiedenen Organen), Ataxie ab 50–80mg, Sprachstörungen ab 100mg, Taubheit ab 200mg häufen und schließlich die Mortalität ansteigt (WHO, 1976).

Die Blutkonzentration stellt jedoch den entscheidenden Maßstab für eine Exposition mit Methyl-Hg dar (CLARKSON et al., 1988), da sie im Gleichgewicht von Aufnahme und Ausscheidung der Ganzkörperbelastung direkt proportional ist; 1l Blut enthält etwa 1% der Ganzkörperbelastung (INSKIP, 1985).

Hinsichtlich der Symptomatik wird zwischen einer akuten, subakuten und einer chronischen Vergiftung unterschieden:

Bei einer *akuten Quecksilbervergiftung* mit organischem Quecksilber ist aufgrund der hohen Lipidlöslichkeit und der damit verbundenen Blut-Hirn-Schranken-Permeabilität in erster Linie das Zentralnervensystem betroffen. Abgesehen vom Intentionstremor machen sich die Vergiftungserscheinungen erst nach einigen Wochen bemerkbar (MERIAN, 1986). Die ersten unspezifischen Symptome sind Parästhesien, Übelkeit und Sinnesbeeinträchtigungen. Später folgen Sehstörungen, Taubheit, Dysarthrose, Ataxien und Sprachstörungen sowie massive cerebrale Störungen (WHO, 1990). Die bei leichten und mittleren Vergiftungen teilweise reversiblen Schäden des ZNS enden in schweren Fällen mit Koma und Tod. Leitsymptome einer Inhalationsvergiftung durch elementares, dampfförmiges Quecksilber sind Stomatitis, Tremor und psychische Alterationen (ZEITLHOFER et al., 1988), sowie, abhängig vom Expositionsgrad, pulmonale Manifestationen wie Dyspnoe, thorakale Schmerzen, Hämoptoe und interstitielle Pneumonitis (WHO, 1991, CLARKSON et al., 1988). Auch akute psychotische Reaktionen, charakterisiert durch Delirium und Halluzination, können auftreten (WHO, 1991).

Das von HUNTER, BOMFORD und RUSSEL bereits 1940 beschriebene und nach ihnen benannte Syndrom charakterisiert die *subakute Vergiftung* durch Methyl-Hg und hat für die toxische Wirkung aller organischen Hg-Verbindungen Modellcharakter. Es besteht aus der Kombination von Ataxie, Sprach- und Hörstörungen und einer konzentrischen Gesichtsfeldeinengung. Zusätzlich können aber auch andere ZNS-Symptome beobachtet werden, wie sie für die chronische Intoxikation mit metallischem Hg und Hg-Salzen

beschrieben werden. Renale und gastrointestinale Störungen treten nur selten auf.

Die Leitsymptome einer *chronische Hg-Vergiftung* sind klar definiert. Neben den im Vergleich zur akuten Vergiftung im Hintergrund stehenden Nierenfunktionsstörungen und Schleimhautschädigungen im Gastrointestinaltrakt sind Intentionstremor, Stimmungslabilität und Reizbarkeit (Erethismus), Sprachstörungen (Psellismus) und ein pseudo-neurasthenisches Syndrom (u.a. mit Schlaflosigkeit und Konzentrationsschwäche) typisch (FORTH et al., 1994; BERLIN 1986).

Der Grad der ZNS-Beteiligung bei der chronischen Intoxikation liegt bei der Inhalation von metallischem Hg höher als bei der Ingestion von Hg-Salzen.

Die Zusammenfassung umfangreicher Studien an beruflich Exponierten im WHO-Bericht von 1991 zeigt, dass unterhalb von 20 µg Hg/l Blut bzw. 50 µg Hg/l Urin präklinische neurologische und renale Funktionsstörungen auch mit subtilen Tests nicht mehr feststellbar sind.

Die individuelle Empfindlichkeit ist jedoch unterschiedlich (FORTH et al., 1994). Bei „empfindlichen Menschen“ kann bereits bei einer Quecksilberkonzentration im Blut von 70-140 µg/l sowie einer Urinausscheidung von 300-600 µg/l ein Intentionstremor der Hände und Finger auftreten (HALBACH, 1990; TAUEG et al., 1992).

Bei den „adversen Effekten“, wie sie bei besonders empfindlichen Personen beschrieben werden, handelt es sich um biologische Effekte und Wirkungen, die bei intermittierender oder kontinuierlicher Exposition gegenüber Quecksilber auftreten können, jedoch die funktionellen Fähigkeiten nicht beeinträchtigen (VALENTIN et al., 1981). So wird beispielsweise beschrieben, dass bei einer Belastung von mehr als 35 µg Hg/l Blut oder mehr als 150 µg Hg/l Urin bei diesen empfindlichen Personen unspezifische Beschwerden wie Appetit- und Gewichtsverlust, Leistungsschwäche und Adynamie auftreten können (WHO, 1991)

Als „Mikromerkuralismus“ werden erste unspezifische Symptome wie Müdigkeit, Abgeschlagenheit, Nervosität, schlechte Merkfähigkeit,

Gewichtsverlust und gastrointestinale Störungen bezeichnet (HALBACH, 1990).

Berichte über das Auftreten von Allergien gegen Quecksilber sind teilweise sehr widersprüchlich. Als gesichert kann angesehen werden, dass Hg-Verbindungen Ekzeme auslösen können, die bei positiv ausfallendem Epikutantest einer allergischen Reaktion zuzuordnen sind (KLASCHKA et al., 1990).

Eine besondere Stellung innerhalb der durch Hg hervorgerufenen Gesundheitsschädigungen hat die Akrodynie (Feer-Syndrom, Selter-Swift-Feer-Syndrom). Es handelt sich um eine Stammhirnenzephalopathie des Kleinkindalters, wobei aufgrund der z.T. relativ gering erhöhten Hg-Werte unklar ist, ob eine rein toxische oder eine toxisch-allergische Schädigung zugrunde liegt (OSTER et al., 1985). Wichtigste Symptome sind Wesensveränderungen, Hyperhidrosis, als typischste Hautveränderung Akrozyanose („pink disease“) mit Parästhesien, Tachykardie, arterielle Hypertonie und Muskelschwäche. CLARKSON (1990) weist darauf hin, dass bisher ungeklärt ist, warum keine Säuglinge und Erwachsene von der Erkrankung betroffen sind, warum bei den Vergiftungs-Epidemien in Japan und Irak keine Akrodynie-Fälle beschrieben wurden und wieso unter tausend gleichartig Exponierten nur einzelne erkranken.

Eine andere Manifestation einer Quecksilberintoxikation auf der Haut stellt das mukokutane Lymphknotensyndrom (Kawasaki Krankheit) dar, das sehr viel Ähnlichkeit mit der Akrodynie besitzt und wahrscheinlich ebenfalls eine immunologisch vermittelte Reaktion darstellt.

Quecksilbervergiftungen können mit dem Komplexbildner DMPS (2,3 Dimercapto-1-propansulfonat-Natriumsalz, *Dimaval*[®]) behandelt werden. Dadurch wird vorwiegend das im Nierengewebe deponierte Quecksilber mobilisiert und zusätzlich harngängig gemacht. Die Urinkonzentration gegenüber der Spontanausscheidung lässt sich so um das 5-20 -fache steigern (SCHIELE, 1991). Im Gegensatz zur Spontanausscheidung ist die Ausscheidung von Quecksilber nach DMPS-Gabe aber von zusätzlichen Parametern (z.B. Resorptionsrate, Bioverfügbarkeit) abhängig.

PINGREE bestätigte in seinen Untersuchungen an Ratten die Wirksamkeit einer langfristigen DMPS-Behandlung bei der Reduzierung der organischen Quecksilberkonzentration in Zielgeweben des Quecksilbers (Niere, Gehirn, Blut) und bei der Verringerung der Gesamtbelastung (PINGREE et al., 2001). Gleichzeitig zeigte sich jedoch auch das Unvermögen von DMPS, die Konzentration von Hg^{2+} im Gehirn zu reduzieren. So erklärt sich auch, dass die neurologischen Schäden von Methyl-Hg nicht durch DMPS oder andere Komplexbildner behandelt werden können.

Vor allem bei beruflich exponierten Personen sollte daher jede Möglichkeit wahrgenommen werden, die Belastung möglichst gering zu halten (MERIAN, 1986).

2.7 Grenzwerte

Grenzwerte werden unter Berücksichtigung verschiedenartigster Gesichtspunkte festgelegt. Im Zusammenhang mit Quecksilber sollen folgende Grenzwerte genannt werden:

MAK -Wert:	M aximale A rbeitsplatz- K onzentration
STEL -Wert:	S hort T erm E xposure L imit
BAT -Wert:	B iologischer A rbeitsplatz- T oleranzwert
NOAEL -Wert:	N o O bserved A dverse E ffect L evel
LOAEL -Wert:	L owest O bserved A dverse E ffect L evel

Wichtige Grenzwerte für Quecksilber

Die bei beruflicher Exposition mit Quecksilber zulässige maximale Arbeitsplatzkonzentration (der MAK-Wert) ist in Ländern der EU und den meisten übrigen Staaten vom Gesetzgeber vorgegeben. Er dient dem Schutz der Gesundheit am Arbeitsplatz. „Der MAK-Wert ist die höchstzulässige Konzentration eines Arbeitsstoffes als Gas, Dampf oder Schwebstoff in der Luft am Arbeitsplatz, die nach dem gegenwärtigen Stand der Kenntnis auch bei wiederholter und langfristiger, in der Regel täglich achtstündiger Exposition, jedoch bei Einhaltung einer durchschnittlichen Wochenarbeitszeit

von 40 Stunden, im allgemeinen die Gesundheit der Beschäftigten nicht beeinträchtigt und diese nicht unangenehm belästigt“ (DFG, 1998).

Deutschland:	0,100 mg Hg/m ³ Luft
Schweiz, USA:	0,050 mg Hg/m ³ Luft
WHO:	0,050 mg Hg(anorganisch)/m ³ Luft
	0,025 mg Hg(dampfförmig)/m ³ Luft

aktuelle MAK-Werte für Quecksilber

Daneben existiert der STEL-Wert, eine sog. „Kurzzeitspitzenbegrenzung“ von Quecksilberdampf. Dieser gilt für die Exkursion der Arbeitsplatzkonzentration. Die Expositionsdauer ist auf max. 30 min begrenzt.

WHO:	0,5 mg Hg/m ³ Luft
DFG:	1,0 mg Hg/m ³ Luft

aktuelle STEL-Werte für Quecksilber

Der BAT-Wert gibt diejenige Konzentration eines Arbeitsstoffes oder dessen Metaboliten im Blut, Harn oder in der Alveolarluft an, die nach dem Stand der wissenschaftlichen Erkenntnis die Gesundheit der Beschäftigten nicht beeinträchtigt (GREIM et al., 1996).

Biomonitoring ist definiert als die Feststellung der Exposition des Menschen gegenüber Fremdstoffen und Umwelteinflüssen durch die Messung dieser Stoffe und Einflüsse und/oder deren Wirkung in biologischem Material. Für das Humanbiomonitoring von anorganischem Quecksilber werden vor allem Blut und Urin herangezogen. Während der Quecksilbergehalt im Urin speziell nach Beendigung einer aktuellen Hg-Exposition ein guter Indikator für die Quecksilberbelastung der Nieren ist, existieren keine adäquaten Methoden im Rahmen des Humanbiomonitoring zur Erfassung einer Hg-Belastung des Gehirns, dem zweiten Zielorgan bei chronischer Quecksilberexposition (CLARKSON et al., 1988).

Quecksilber lässt sich auch in den Haaren nachweisen. Es bietet sich so die Möglichkeit, auch länger zurückliegende Belastungen zu erkennen (SUZUKI, 1988).

Blut: 50 µg/l

Harn: 200 µg/l

BAT-Wert für Quecksilber und seine Verbindungen (DFG, 1998)

Ebenso bedeutsam wie umstritten für die Bewertung der Hg-Toxizität ist die Bestimmung von Schwellenwerten wie LOAEL und NOAEL (HARHAMMER, 2001). Dabei handelt es sich um Untersuchungsergebnisse, die zur Beurteilung von Dosis-Schwellenwerten auf der Basis von Dosis-Wirkungs-Beziehungen durch experimentelle Untersuchungen ermittelt wurden. Man geht davon aus, dass bei sehr niedrigen Dosen keine Wirkung eintritt („unterschwellige Dosis“), von einer bestimmten Dosis ab die Wirkung beginnt und dann schließlich einen Maximalwert erreicht. Der NOAEL Wert gibt also die Dosis knapp unterhalb der Wirkungsschwelle an, bei der noch keine erkennbare Wirkung eingesetzt hat, während der LOAEL Wert diese Schwelle knapp überschreitet.

Die von der WHO für Quecksilber angegebenen Schwellenwerte betreffen die Konzentration in der Atemluft und wurden aus den Ergebnissen von Toxizitätsstudien mit Industriearbeitern, die am Arbeitsplatz mit dampfförmigem Quecksilber kontaminiert waren, abgeleitet (ELEY, 1997):

100 µg/m³ Schwelle für klinische Mercurismus-Symptome (LOAEL)^a
50 µg/m³ Nephrotoxizitäts-Schwellenwert (LOAEL)^a ,
25 µg/m³ WHO-industrieller Schwellenwert (NOAEL)^a,
5 µg/m³ Schwellenwert für die Allgemeinbevölkerung (NOAEL)^b,
1 µg/m³ Schwellenwert für Kinder, Schwangere (NOAEL)^b

^a 40 Stunden Exposition pro Woche

^b Dauerexposition

NOAEL/LOAEL – Werte für Quecksilber

Legt man den niedrigsten Schwellenwert von 1 µg/m³ zugrunde, ergäbe sich bei einer vermuteten Ventilationsrate von 22 m³ pro Tag eine

Sicherheitsschwelle für pulmonal resorbiertes Hg von nahezu 20 µg/Tag (ELEY, 1997).

3 Amalgam

3.1 Amalgam als dentaler Füllungswerkstoff

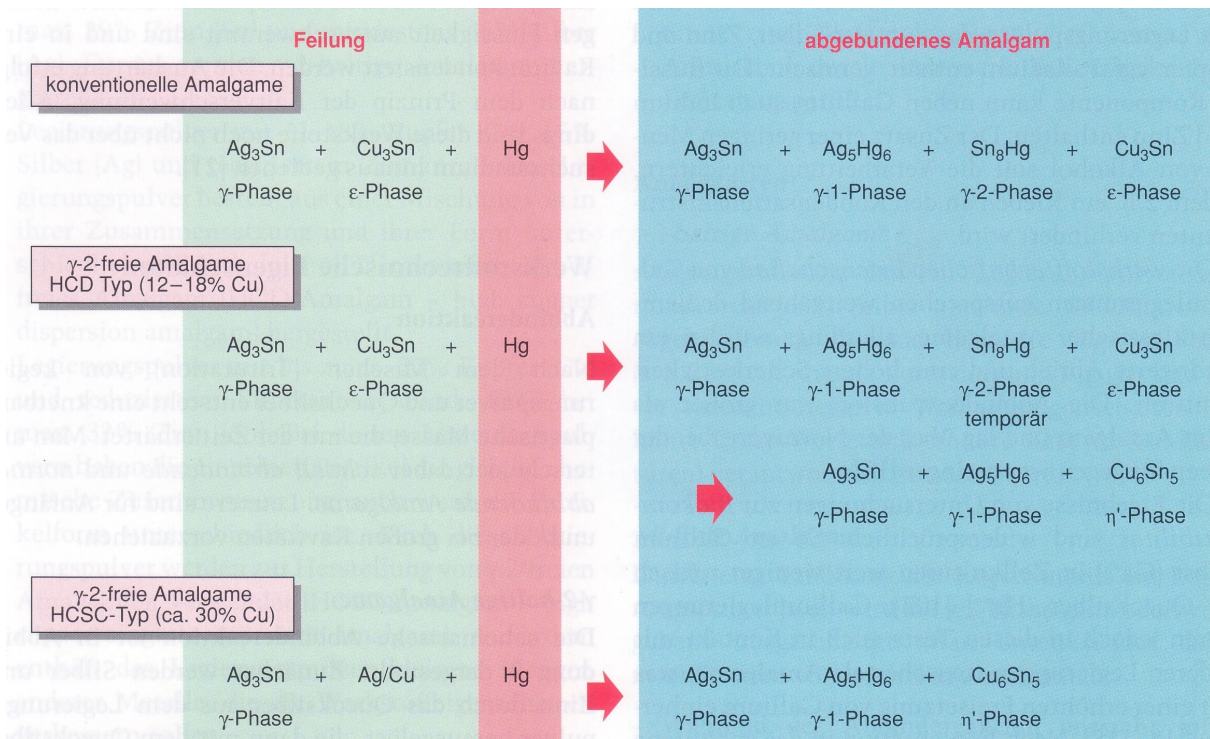
Amalgame sind Legierungen von Quecksilber mit anderen Metallen. Bei Amalgamen in der zahnärztlichen Füllungstherapie sind dies in erster Linie Silber, Zinn und Kupfer. Diese Amalgame sind nach dem Anmischen knetbar, erhärten nach einer gewissen Zeit und gehören daher zur Gruppe der plastischen Füllungswerkstoffe. Amalgame werden seit rund 150 Jahren in der konservierenden Zahnheilkunde als Füllungsmaterial verwendet. Die erste Verwendung als zahnärztlichen Füllungswerkstoff soll es allerdings bereits 600 v. Chr. in China gegeben haben.

Der deutsche Professor A. Witzel und vor allem sein amerikanischer Zeitgenosse und Kollege G. V. Black (1836 – 1915) erarbeiteten die ersten wissenschaftlichen Grundlagen zur erfolgreichen Verwendung dieses Werkstoffes. Seit dieser Zeit ist Amalgam kontinuierlich verbessert worden. So werden heute Kupferamalgame (Legierungen von Quecksilber mit ausschließlich Kupfer) nicht mehr verwendet. In den 60er Jahren wurden vermehrt Silberamalgame appliziert, bei denen ein Mindestmaß an Silber Voraussetzung für gute Werkstoffeigenschaften war. Seit den 70er Jahren haben sich die sog. γ -2-freien Amalgame, hauptsächlich wegen der verbesserten Langlebigkeit der entsprechenden Füllungen, in der Praxis durchgesetzt (SCHMALZ, 1999).

Seit mehreren Jahrzehnten war damals bereits Amalgam das am häufigsten angewendete permanente Zahnfüllungsmaterial. Ungefähr 75% aller Deckfüllungen bestanden aus Amalgam. Ohne Amalgam wäre es nicht möglich gewesen, das weltweit ständig zunehmende Auftreten von Karies zu behandeln; die Mehrzahl der kariös erkrankten Zähne hätte extrahiert werden müssen. Bei vorsichtigen Schätzungen wurden Ende der 70er Jahre weltweit täglich etwa 10 Millionen Amalgamfüllungen gelegt (DREYER JORGENSEN, 1977).

Die folgende Grafik zeigt die Abbindereaktion alter, γ -2-haltiger und moderner, γ -2-freier Amalgame. γ -2-freie Amalgame weisen bessere

werkstofftechnische und klinische Eigenschaften auf und sind daher den konventionellen Amalgamen vorzuziehen. Durch eine Erhöhung des Kupferanteils wird die unerwünschte γ -2-Phase ganz oder weitgehend ausgeschaltet:



Abbindereaktion verschiedener Amalgame. Aus: Praxis der Zahnheilkunde, Urban&Schwarzenberg Verlag, 1999.

Das Legierungspulver (Feilung oder Alloy genannt) ist also mehrfach und grundlegend geändert worden, während das Quecksilber bis auf den Reinheitsgrad im Laufe der Zeit keinen größeren Veränderungen unterzogen wurde. Das Legierungspulver γ -2-freier Amalgame besteht aus mind. 40% Silber, max. 32% Zinn, max. 30% Kupfer, max. 2% Zink und max. 3% Quecksilber (BGA, 1992).

In der ersten Hälfte des 19. Jahrhunderts wurde zum manuellen Zusammenmischen von Alloy und Quecksilber der Glasmörser und Pistill verwendet. Dabei entstand eine hohe Quecksilberdampfkonzentration in der Luft. Heute übernehmen mechanische Anmischgeräte diese Aufgabe. Zudem ist durch die

Verwendung von vordosierten, geschlossenen Kapselsystemen die Quecksilberfreisetzung während des Anmischens praktisch ausgeschlossen.



Glasmörser und Pistill zum Anmischen von Amalgam. J.F. Flagg, 1891

In der Geschichte des Amalgams kam es, v.a. in den USA, unter den Zahnärzten phasenweise zu den heftigsten Streitigkeiten, die die Zahnärzteschaft jemals erleben musste (DREYER JORGENSEN, 1977). Die letzte dieser Streitigkeiten, der sogenannte 3. Amalgamkrieg, wird noch immer ausgefochten, und betrifft die möglichen gesundheitlichen Folgen des aus den Amalgamfüllungen austretenden Quecksilbers. Seit der Einführung von Amalgam in der Zahnmedizin wurde über die gesundheitlichen Risiken durch Quecksilber aus Amalgamfüllungen berichtet (DAUNDERER, 1989; EGGLESTON, 1989; SMRZ, 1986; STOCK, 1926). Die Diskussion darüber hat sich weit über die professionellen Kreise hinweg ausgebreitet. Verstärkt durch eine oft unausgewogene und überspitzte Darstellung der gesamten Problematik in den Medien kam es dabei auch zu einer erheblichen Verunsicherung in der Bevölkerung.

Im Laufe der Jahre fanden zunehmend andere Füllungsmaterialien Anwendung. Beispielsweise wurde mit der Einführung von zusammengesetzten Kunststoff-Füllungsmaterialien, sog. Komposite, Amalgam im Frontzahnbereich weitestgehend verdrängt.

Im Jahre 1992 sprach das Bundesgesundheitsamt (BGA) erstmalig eine Anwendungsbeschränkung für Amalgam aus. Hiernach darf Amalgam nunmehr ausschließlich im Bereich von kautragenden Flächen und nur beim

Fehlen eines geeigneten Ersatzmaterials zum Einsatz kommen. Für den Frontzahnbereich oder auf Zahnflächen, die nicht überwiegend Kaulast zu tragen haben, wurde die Verwendung anderer zahnärztlicher Werkstoffe empfohlen. Im April 1995 ordnete das Bundesinstitut für Arzneimittel und Medizinprodukte (BfArM) weitere Anwendungsbeschränkungen an z.B. für Patienten mit Nierenfunktionsstörungen, für Schwangere, für retrograde Wurzelfüllungen und die Behandlung von Milchzähnen.

Infolge der inzwischen verbesserten Kariesprophylaxe vor allem bei Kindern und Jugendlichen, weiterentwickelter Alternativmaterialien und der von vielen Patienten geäußerten Ablehnung von Amalgam und dem Wunsch nach zahnfarbenen Füllungen, ist der Umfang der Amalgamverarbeitung in den letzten Jahren in deutschen Zahnarztpraxen stark rückläufig (BGW, 1997).

3.2 Quecksilberbelastung durch zahnärztliche Amalgame für den Patienten

Eine Amalgamfüllung enthält ca. 50% Quecksilber (VIMY et al., 1990), das jedoch durch den Legierungsprozess nach Angaben des BGA fest eingebunden sein soll (BGA, 1992).

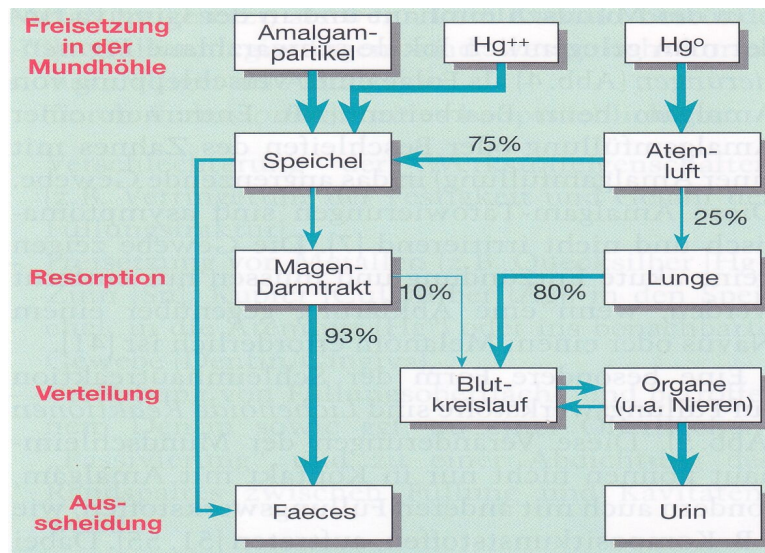
Amalgamfüllungen tragen möglicherweise in größerem Umfang zur individuellen Quecksilberbelastung der Bevölkerung bei, als es in den letzten Jahren aus experimentellen Modellversuchen abgeleitet werden konnte (CLARKSON et al., 1988; BEGEROW et al., 1994).

Aus den ausgehärteten Amalgamfüllungen werden kontinuierlich verschiedene Metalle freigesetzt, u.a. Quecksilber als

- Quecksilberdampf in elementarer Form (Hg^0)
- Korrosionsprodukte in ionischer Form (Hg^{2+})
- Teil von Amalgampartikeln in gebundener Form.

Quecksilber kann außerdem auch durch Korrosion von Amalgamfüllungen *per diffusionem* in die Mundschleimhaut übergehen (WILLERSHAUSEN-ZÖNNCHEN, 1992).

Die folgende Grafik gibt einen Überblick über den Weg des Quecksilbers aus Amalgamfüllungen im menschlichen Organismus:



Überblick über den Weg des Quecksilbers aus Amalgamfüllungen im menschlichen Organismus. Aus: Praxis der Zahnheilkunde, Urban&Schwarzenberg Verlag, 1999.

Es ist zwischen einer Quecksilberexposition und der tatsächlichen Aufnahme in den Organismus, der Resorption, zu unterscheiden. Insbesondere die Amalgampartikel aus dem ausgehärteten Füllungsmaterial besitzen im Hinblick auf die Quecksilberbelastung des Körpers kaum toxikologische Relevanz. Die Resorption von freigesetztem elementarem Quecksilber erfolgt hauptsächlich durch die Lunge und durch den Magen-Darmtrakt (HALBACH, 1995). So werden ca. 25% des entstandenen Quecksilberdampfes inhaled, und davon ca. 80% in der Lunge resorbiert. Die Lunge spielt daher bei der Quecksilberaufnahme eine besondere Rolle. Die restlichen 75% werden im Speichel gelöst, verschluckt, aber in dieser Form kaum aufgenommen. Auch ionisches Quecksilber wird mit dem Speichel verschluckt, jedoch nur zu ca. 10% im Magen-Darmtrakt resorbiert (SCHMALZ, 1999). Andere Resorptionswege wie die Hg-Aufnahme über die Pulpa, Gingiva oder die Mundschleimhaut sind mit hoher Wahrscheinlichkeit zu vernachlässigen (HARHAMMER, 2001).

Ob das aus Amalgamfüllungen freigesetzte Quecksilber toxikologisch relevante Auswirkungen auf den menschlichen Organismus hat, hängt von der

Menge ab, die pro Zeiteinheit aufgenommen wird. Die Bestimmung dieser Menge war und ist Gegenstand einer Reihe von Untersuchungen mit zum Teil sehr unterschiedlichen Ergebnissen. Dies findet in der von der WHO 1991 veröffentlichten Abschätzung der täglichen Quecksilberbelastung aus Amalgamfüllungen seinen Ausdruck, in der Werte von 3,8 bis 21 $\mu\text{g Hg/Tag}$ angegeben werden (WHO, 1991). In einem Modellversuch betrug die aus zwei 50 mm² großen Füllungen abgegebene Quecksilbermenge 0,3 $\mu\text{g Hg/Tag}$ (STRUBELT et al., 1988). SNAPP et al. (1989) ermittelten eine mittlere tägliche Quecksilberaufnahme aus Amalgamfüllungen von ca. 3,3 $\mu\text{g Hg/Tag}$. Ein hoher Wert von 27 $\mu\text{g Hg/Tag}$ bei zwölf Amalgamfüllungen wurde von VIMY und LORSCHNEIDER berichtet, während SKARE und ENGQVIST 7,3 $\mu\text{g Hg}$ bei zehn Amalgamfüllungen bestimmten (VIMY et al., 1985; SKARE et al., 1994). Spätere Berechnungen ergaben, dass diese Werte einer zum Teil erheblichen (um mehr als den Faktor 10) Überbestimmung der Quecksilberbelastung entsprachen (OSBORNE et al., 1999). So setzten VIMY und LORSCHNEIDER die Hg^o-Konzentration in der Mundhöhle gleich der Hg^o-Konzentration in der Einatemluft. Darüber hinaus können verschiedene weitere Faktoren wie Atemfrequenz, Inspirationsvolumen, Flussrate und Sammelvolumen der Messinstrumente ebenfalls zu einer Überbestimmung der Hg^o-Resorption führen (MACKERT et al., 1997).

Zum Vergleich: die nahrungsbedingte Quecksilberaufnahme für die nordamerikanische und europäische Bevölkerung liegt bei ca. 4,6 $\mu\text{g Hg/Tag}$, wovon 2,6 μg resorbiert werden (SCHMALZ, 1999).

In verschiedenen Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass die Menge der Quecksilberabgabe aus Amalgamfüllungen durch individuelle Faktoren wie häufiges oder langes Putzen der Zähne, Genuss saurerer Getränke, Kaugummikauen oder Zähneknirschen erhöht werden kann (GEURTSSEN, 1990; BGA, 1992). Auch Art (γ -2-haltiges oder γ -2-freies Amalgam) und Qualität (Homogenität der Oberfläche und Stopfdruck) von Amalgamfüllungen hatten bei in-vitro-Studien entscheidenden Einfluss auf die Emission von Hg (HELLWIG et al., 1990; MEYER et al., 1989). Bei einer unpolierten Amalgamfüllung ist die Füllungsoberfläche etwa um den Faktor 100 größer als bei einer

polierten Füllung, wobei proportional mit der Oberfläche auch die Quecksilberfreisetzung ansteigt. Zusätzlich neigen unpolierte Füllungen zu einer verstärkten Korrosion. Auch dies führt dazu, dass sich Quecksilber verstärkt aus der Füllungsoberfläche löst.

In einer von KINGMAN und Mitarbeitern bei über 1100 Personen durchgeführten Studie zeigte sich, dass die Hg-Konzentration im Urin um ca. 1 µg/l pro zehn Amalgamflächen ansteigt (KINGMAN et al., 1998).

Amalgamfüllungen tragen also ohne Zweifel zur Gesamtbelastung beruflich nicht exponierter Personen mit Quecksilber bei. Es handelt sich dabei allerdings stets um Konzentrationen im sog. Niedrig-Dosisbereich.

Im folgenden werden die von MAYER (1980) gemessenen Quecksilberdampfkonzentrationen in der Mundhöhle bei der zahnärztlichen Verarbeitung von Amalgam wiedergeben:

Amalgamfüllung Arbeitsphase	Mittelwerte µg Hg/m³ Luft
Stopfen	
Manuell	0,32
Mechanisch	0,77
Politur	
Trocken	>1,00
Nass	0,35
Ausbohren	
<i>Rotes WS</i>	
Trocken	0,85
Nass	0,12
<i>Turbine</i>	
Trocken	>1,00
Nass	0,85

Quecksilberdampfmessungen in der Mundhöhle bei verschiedenen Arbeitsschritten der Amalgamverarbeitung (MAYER, 1980).

3.3 Quecksilberdampfbelastung für das zahnärztliche Personal bei der Entfernung von Amalgamfüllungen

Die zunehmende Verunsicherung der Bevölkerung veranlasst viele Patienten, sich vorsorglich auch intakte Amalgamfüllungen entfernen und gegen anderes Füllungsmaterial austauschen zu lassen. Einige Patienten fragen sogar nach der Notwendigkeit einer, mit einem solchen Füllungsaustausch verbundenen, zusätzlichen medikamentösen „Quecksilberentgiftung“ z.B. mit *Dimaval*[®] (KLEBER et al., 1994).

In der Literatur finden sich mehrere Studien, die die Freisetzung von Quecksilberdampf während des Vorgangs der Amalgamentfernung untersucht haben. In diesen wird mehrfach darüber berichtet, dass die dabei messbaren Quecksilberdampfkonzentrationen im Atembereich von Patient und Behandler die in den USA zulässige maximale Arbeitsplatz-Konzentration von 0,05 mg Hg/m³ Luft übersteigen (BRUNE et al., 1980; COOLEY u. BARKMEIER, 1978; REINHARDT et al., 1983; RICHARDS u. WARREN, 1985). HÖRSTEDT-BINDSLEV et al. berichteten 1993 darüber, dass es während der Entfernung von Amalgamfüllungen bei insuffizienter Wasserkühlung und Absaugung zu einer signifikanten Überschreitung des in Dänemark gültigen *STEL-Wertes* kommen kann.

Eine zusätzliche Quecksilberbelastung des Patienten durch die Entfernung vorhandener Amalgamfüllungen ist also wahrscheinlich, jedoch sind es der Zahnarzt und sein Team, die von dieser Quecksilberexposition besonders betroffen sind.

In der Literatur werden deshalb zunehmend auch Zahnärzte und zahnärztliche Assistenzberufe der Gruppe der beruflich exponierten Personen zugerechnet (ARENHOLDT-BINDSLEV, 1995). Verschiedene Autoren haben die Belastung des zahnärztlichen Personals untersucht. Dabei wurden sowohl der Hg-Gehalt in der Inspirationsluft der Behandler gemessen als auch Blut- und Urinwerte ausgewertet. HÜTHER et al. (1992) stellten bei ihren Untersuchungen bezüglich der Quecksilberkonzentration in der Raumluft Marburger Zahnarztpraxen fest, dass beim Herausbohren alter Amalgamfüllungen perioral kurzfristig Werte von bis zu 0,3 mg Hg/m³ verzeichnet werden. RICHARDS

und WARREN (1985) haben den Quecksilberdampf in der Inspirationsluft des Zahnarztes gemessen. Ihre Daten belegen, dass hochoffenes Entfernen von Amalgam-Füllungen ohne Wasserspray in der Atemzone des Zahnarztes zu einer Quecksilberdampfkonzentration führt, die weit über $1,0 \text{ mg Hg/m}^3$ Luft liegt. Hohe Quecksilberwerte ($0,19 \text{ mg Hg/m}^3$) fanden sich dann auch in der Expirationsluft des Zahnarztes. Arbeitet der Zahnarzt jedoch mit Wasserkühlung, konnte in der Expirationsluft des Zahnarztes kein Hg mehr nachgewiesen werden, die Quecksilberkonzentration im Atembereich des Zahnarztes betrug nur mehr $0,1 - 0,46 \text{ mg Hg/m}^3$. NIMMO (1990) stellte allerdings fest, dass der Zahnarzt während des Entfernens von Amalgamfüllungen, auch bei korrekter Benutzung von Wasserspray und Absaugung, Amalgam-Partikel inhaliert. CHANG et al. (1992) fanden signifikant erhöhte Quecksilberkonzentrationen im Blut von Zahnärzten im Vergleich zu beruflich nicht quecksilberexponierten Menschen. Auch AKESSON et al. (1991) bestätigen die berufsbedingte Belastung von Zahnärzten anhand einer erhöhten Hg-Ausscheidung im Urin.

KESSEL et al. (1980) untersuchten die Quecksilberdampfkonzentrationen in der Raumluft, im Blut und Urin bei zahnärztlicher Tätigkeit in einer Klinik und in Praxen niedergelassener Zahnärzte. Bei den Zahnärzten und Helferinnen lagen die im Urin gefundenen Quecksilberkonzentrationen um ca. $6 \text{ } \mu\text{g Hg/l}$ höher als bei der nicht exponierten Kontrollgruppe ($4 \text{ } \mu\text{g Hg/l}$). ZANDER et al. fanden 1992 bei der Untersuchung von 22 Zahnärzten und 42 Helferinnen durchschnittliche Quecksilberkonzentrationen im Spontanurin von $1,4 \text{ } \mu\text{g Hg/l}$ (max. $5,2 \text{ } \mu\text{g Hg/l}$ bei Zahnärzten) bzw. $3,7 \text{ } \mu\text{g Hg/l}$ (max. $14,7 \text{ } \mu\text{g Hg/l}$ bei Zahnärzthelferinnen). Sonstige Mitarbeiter in den Praxen, die keinen Umgang mit Amalgam hatten, wiesen Konzentrationen von $0,8 \text{ } \mu\text{g Hg/l}$ (max. $5,5 \text{ } \mu\text{g Hg/l}$) an. Das Kollektiv von 29 beruflich nicht belasteten Personen wies einen Vergleichswert von $0,5 \text{ } \mu\text{g Hg/l}$ (max. $4,1 \text{ } \mu\text{g Hg/l}$) an.

In einigen Autopsiestudien wird über einen erhöhten Quecksilbergehalt in Organen von Zahnärzten berichtet. Nach Untersuchungen von NYLANDER (1989) kommt es bei zahnärztlichem Personal z.T. zu einer hohen Quecksilberspeicherung besonders in der Schilddrüse, der Hypophyse, der Niere und dem Gehirn. Diese Untersuchung belegte zudem, dass Quecksilber eine lange biologische Halbwertszeit besitzt.

Die Bewertung von Mortalitätsstudien lieferte bislang keine Hinweise dafür, dass infolge einer erhöhten Quecksilberbelastung die Lebenserwartung von Zahnärzten reduziert ist oder bestimmte Erkrankungen gehäuft auftreten (AMERICAN DENTAL ASSOCIATION, 1998; BUREAU OF ECONOMIC RESEARCH AND STATISTICS, 1975; MCCOMB, 1997).

Eingehend werden auch die möglichen Folgen einer Quecksilberexposition auf die Gesundheit des weiblichen zahnärztlichen Personals und deren Kinder diskutiert. Eine Untersuchung an 558 Zahnärztinnen und 450 Lehrerinnen in Norwegen ergab, dass die Belastung mit Quecksilber am zahnärztlichen Arbeitsplatz nicht mit einer reduzierten Fruchtbarkeit der untersuchten Zahnärztinnen einhergeht (DAHL, 1999). Auch konnte keine erhöhte Missbildungsrate bei 8000 Kindern von schwedischen Zahnärztinnen und Helferinnen festgestellt werden (ERICSON u. KÄLLEN, 1989). Da jedoch elementares Quecksilber in der Lage ist, die Plazentaschranke zu passieren, und sich als solches in den Organen des Fetus ablagern kann (DRASCH et al., 1994), ist dennoch aus präventivmedizinischer Sicht eine erhöhte Vorsicht bei werdenden Müttern geboten.

Einzelne Untersuchungen, die subklinische neurologische bzw. Verhaltens-effekte bei Zahnärzten beschreiben (NGIM et al., 1992; ECHEVERRIA et al., 1995), können aus methodischen Gründen (z. B. fehlende oder ungeeignete Kontrollgruppen) nicht als ausreichend für die Schlussfolgerung quecksilberinduzierter Nebenwirkungen bei Zahnärzten angesehen werden (LANG-WORTH et al., 1997).

3.4 Klinische Empfehlungen bei der Amalgamentfernung

Aus Gründen des vorbeugenden Gesundheitsschutzes ist die Quecksilberexposition für den Patienten und insbesondere das zahnärztliche Team so gering wie möglich zu halten. Aus ärztlicher Sicht ist wegen des nur schwer abschätzbaren Gesundheitsrisikos die Expositionsminderung in den Vordergrund

zu stellen (LICHTENEGGER et al., 1997). Dies kann erreicht werden, wenn folgendes beachtet wird:

- Der Arbeitsraum sollte regelmäßig gelüftet werden. Nach Untersuchungen von WIRTZ und VALENT (1985) übertrifft der Faktor Lüftung den Einfluss anderer Faktoren zur Reduktion der Hg-Konzentration in Praxisräumen weitgehend.
- Das zahnärztliche Personal trägt einen Mund- und Nasenschutz (POWELL et al., 1994, NIMMO et al., 1990).
- Bei der Amalgamentfernung mit rotierenden Instrumenten ist auf eine ausreichende Wasserkühlung zu achten.
- Die Führung des Handstückes sollte mit möglichst geringem Druck erfolgen.
- Die Amalgamrestauration sollte in möglichst großen Fragmenten entfernt und nicht weitgehend zerspannt werden.
- Der Speichelsauger sollte ständig im Mund und in Betrieb sein.
- Nach der Amalgamentfernung ist die Mundhöhle sofort mit dem großen Hochleistungssauger zu reinigen.
- Die verwendeten rotierenden Instrumente müssen ausreichend scharf sein.
- Die Anwendung von Kofferdam zum Schutz des Patienten vor Amalgampartikeln wird empfohlen (KREMERS et al., 1996).
- Amalgamreste werden in verschließbaren Behältern unter Wasser, das eine Quecksilberabgabe auf etwa die Hälfte verringert, oder - noch wirkungsvoller - unter Röntgenfixierlösung gelagert (BGA, 1992).
- Der Fußboden des Behandlungsraumes sollte fugenlos sein und keine Verstreuung von Quecksilbertröpfchen in für die Reinigung unzugängliche Bereiche zulassen. Eine Teppichauslegung wird abgelehnt (MAYER, 1980).
- Eine einwandfreie Reinigung des Arbeitsraumes muss gegeben sein (MAYER, 1980).

Es gibt bis heute keine wissenschaftlich Grundlage dafür, dass Antioxidantien und Vitamin A vermeintliche Folgen beim Legen oder Entfernen von Amalgam-Füllungen vermeiden helfen (ARENHOLDT-BINDSLEV und SCHMALZ, 1995).

4 Quecksilber-Messverfahren

4.1 Messverfahren zur Bestimmung der Quecksilberdampfkonzentration in der Raumluft

Für Quecksilber sind vielfältige Meßmethoden in Gebrauch (WILKEN, 1992). Grundsätzlich unterscheidet man zwischen kontinuierlichen und diskontinuierlichen Messverfahren. Durch kontinuierliche, direktanzeigende Messverfahren ist eine Überprüfung des Konzentrationsverlaufes und damit die Beurteilung von kurzzeitig auftretenden Belastungen möglich, während bei den diskontinuierlichen Messverfahren Probennahme und Analyse zeitlich und räumlich getrennt sind. Da die Probennahme über einen längeren Zeitraum erfolgt, stellen die Messergebnisse bei den diskontinuierlichen Messverfahren die mittlere Konzentration über den Messzeitraum dar (BGW, 1997).

Das inzwischen klassische Quecksilbermessverfahren ist die Atomabsorptionsspektroskopie, bei der das Quecksilber im Analysengang zu elementarem Quecksilber reduziert und als solches durch die Schwächung des Lichtstrahls aus einer Quecksilberlampe (Quecksilberatome absorbieren UV-Licht bei einer Wellenlänge von 253,7 nm) quantitativ bestimmt werden kann.

Im Folgenden sind die Begriffe *Absorption* und *Adsorption* grundsätzlich voneinander zu unterscheiden. Adsorption findet an Oberflächen statt, das Adsorbat wird dabei aufgrund von Oberflächenkräften (also nicht durch chemische Bindung) auf der Oberfläche des Adsorbens festgehalten. Im Gegensatz dazu versteht man unter Absorption das Eindringen von Stoffen (Adsorbat) in Flüssigkeiten oder Festkörper (Absorbens). Dabei spielen Oberflächeneffekte eine untergeordnete Rolle.

Messgeräte, die nach dem Absorptionsprinzip arbeiten, sind im Handel und werden für unterschiedliche Messungen eingesetzt. Die Methode erlaubt es, Quecksilber im Kaltdampfverfahren bis hinunter zu Umweltkonzentrationen in Böden und Sedimenten zu bestimmen. Die Konzentrationen liegen typischerweise im Bereich einstelliger Milligrammwerte pro Kilogramm der untersuchten Probe. Da Hg das einzige Element (außer den Edelgasen) ist, das bei Raumtemperatur einen genügend hohen Dampfdruck besitzt und dadurch in

der Gasphase einatomig ist, kann es ohne besondere Atomisierungseinrichtungen mit Hilfe der Atomabsorptionsmessung bestimmt werden. Die Quecksilberkonzentrationen in Luft sind um Größenordnungen geringer als in Böden und Sedimenten. Deshalb muss Quecksilber aus Luft auf Adsorbentien angereichert werden, um schließlich in einer nachweisbaren Menge in ein Analysegerät überführt werden zu können. Ein mögliches Verfahren ist dabei die Absorption und Oxidation des Quecksilbers beim Hindurchleiten des zu analysierenden Luftstromes durch eine Permanganat-Lösung. Inzwischen ist diese Methode allerdings in die Kritik geraten, weil Kalium- oder Natriumpermanganat durch den Herstellungsprozess über eine Quecksilber-Alkalielektrolyse mit Quecksilber kontaminiert sein kann, und somit die Absorption in einer solchen Lösung zu systematisch falschen, weil zu hohen, Werten führt (WILKEN, 1997).

Die aktive Anreicherung (z.B. durch Pumpen) von Quecksilber aus Luft an Gold- oder Silberwolle ist ein weiteres bekanntes Verfahren. Dabei wird Luft durch ein Rohr gezogen, in dem sich der Adsorbent befindet. Es ist bekannt, dass an Gold alle Quecksilberverbindungen, also sowohl elementares Quecksilber als auch Methylquecksilber und Dimethylquecksilber, sehr schnell adsorbiert werden. Dies ist bei Silber als Adsorbent nicht der Fall: die organischen Verbindungen werden schlechter gehalten. Diesen Effekt kann man zur Differenzierung von Quecksilberverbindungen nutzen (HEMPEL et al., 1995).

In der Spurenanalytik ist das beschriebene Atomabsorptionsverfahren bei Untersuchungen kleiner Konzentrationen durch das Atomfluoreszenzverfahren ersetzt worden. Das Messprinzip beruht auf der Fluoreszenz von elementaren Quecksilberatomen aus der Probe, das mit Licht aus einer Quecksilberdampflampe angeregt wird. Die auf dem Markt befindlichen Geräte können eine Nachweisgrenze erreichen, die um den Faktor 1000 unter der Atomabsorption liegen (WILKEN, 1992).

Die Nachteile dieser Verfahren für die Raumluftüberwachung sind (WILKEN, 1997):

- Aktives Aufkonzentrieren an Gold-Adsorbentien durch Pumpen definierter Luftmengen.
- Komplizierte Handhabung, deshalb Bedienung durch geschultes Personal nötig.
- Hohe Kosten für die Geräte von einigen Tausend Euro (Atomabsorption und Atomfluoreszenz) bis hin zu 50.000 Euro bei der Atomfluoreszenz im Tandemverfahren, bei dem zwei Adsorbentien nacheinander beaufschlagt und zur Messung gebracht werden.

Bei einer Untersuchung von WIRTZ und VALENT (1985) über Quecksilberdämpfe in Zahnarztpraxen wurde als Personendosimeter ein passiver Diffusionssammler eingesetzt, der dem Funktionsprinzip der *mercury sense*TM Karte entspricht. Bei dem verwendeten *3M 3600 mercury vapor monitor* (3M Deutschland GmbH, 41453 Neuss) handelte es sich um eine an der Arbeitskleidung anheftbare Vorrichtung von ähnlichem Format wie ein Röntgendosimeter. Der *3M 3600 mercury vapor monitor* diente zur Bestimmung der durchschnittlichen Quecksilber-Umgebungskonzentration während eines Arbeitstages. Das Gerät enthält eine Membran, die mit einer Goldschicht (99,95% reines Gold) überzogen ist. Diese Membran adsorbiert spezifisch Quecksilber proportional zur Umgebungskonzentration. Nach der Exposition kann die aufsummierte Hg-Menge bei der Herstellerfirma bestimmt werden, wobei die Änderung der elektrischen Leitfähigkeit zur Bestimmung der Hg-Konzentration dient. Der Vertrieb des Gerätes wurde im Jahr 2000 wegen mangelnder Nachfrage eingestellt.

Eine inzwischen historisch anmutende Methode zur Quecksilberdampfanalyse wird in einem Amalgam-Lehrbuch der 70er Jahre beschrieben. Sie beruht darauf, dass Quecksilberdämpfe mit dem schwach gelblichen PdCl₂ unter Ausscheidung schwarzen, metallischen Palladiums reagieren. Praktisch führt man die Analyse so durch, dass Filterpapierblätter, die gleichmäßig mit einer Palladiumchloridlösung imprägniert sind, in der Luft aufgehängt werden, in der man die Quecksilberdampfkonzentration analysieren wünscht. Die Reaktion zwischen PdCl₂ und Quecksilberdampf führt zu einer Grauschwärzung des Papiers. Da das Ausmaß der Grauschwärzung proportional der Exponierungszeit und der Quecksilberdampfkonzentration ist, kann diese

Methode als halbquantitative Analyse der Quecksilberdampfkonzentration in der Luft benutzt werden, indem man den Schwärzungsgrad des Papiers mit einer kalibrierten Graufarbskala vergleicht. Bei den in zahnärztlichen Behandlungsräumen vorkommenden Quecksilberdampfkonzentrationen verläuft die Grauschwärzung langsam, weshalb es in der Regel erforderlich ist, das PdCl_2 -Testpapier vier Wochen lang zu exponieren. Das so erzielte Analysenergebnis ist danach also ein Maß für die mittlere Quecksilberdampfkonzentration in der Luft (DREYER JORGENSEN, 1977).

4.2 Messverfahren zur Bestimmung der Quecksilberbelastung des Körpers

Blut- und Urinproben können mittels der Kaltdampf-Atomabsorptionsspektroskopie (AAS) auf Quecksilber untersucht werden. Sie ist eine speziell für Hg in Lebensmitteln und biologischem Material geeignete Standardmethode.

Das zumeist eingesetzte flammenlose Verfahren beruht auf der Absorption der Strahlung eines Referenzstrahlers (Hohlkathode) des zu bestimmenden Elements durch den atomaren Dampf dieses Elements. Die Schwächung des Referenzstrahlers durch den atomaren Dampf der untersuchten Probe ist ein Maß für die Konzentration des zu bestimmenden Elements (SCHNEIDER, 1977). Bei der Atomabsorptionsspektrometrie wird die zu untersuchende Probe durch Energiezufuhr zunächst in atomaren Dampf überführt. Strahlt man in diesen Dampf die Emissionslinie desselben Elements ein, das sich auch im Atomdampf befindet, kommt es zur elementspezifischen Resonanzabsorption in der Atomwolke. So wird die Schwächung der in den Atomdampf eingestrahlten Lichtenergie als Extinktion messbar. Die AAS ist jedoch keine Methode zur Messung von Absolutwerten; die lineare Beziehung zwischen der Konzentration an freien Atomen im Strahlengang und der gemessenen Extinktion machen sie zu einer Relativmethode (SCHRAMMEL, 1986).

Weitere mögliche Messverfahren sind die Neutronenaktivierungsanalyse, die jedoch sehr teure Instrumente und Erfahrung in der Handhabung erfordert, und die Gaschromatographie/Massenspektrometrie. Diese Methoden erlauben einen Nachweis im Nanogramm-Bereich (FALBE, 1999).

5 Material und Methode

5.1 Eignung des Personendosimeters *mercury sense*[™] zur Kontrolle der Hg-Belastung in der Raumluft bei der Entfernung von Amalgamfüllungen unter wechselnden Arbeitsbedingungen

5.1.1 Versuchsanordnung und -durchführung

In einem unbelüfteten Versuchsraum wurden an 14 Versuchstagen insgesamt 200 standardisierte, dreiflächige mesio-okkluso-distale (mod) Amalgamfüllungen *in-vitro* aus dem Seitenzahnbereich ausgebohrt. Die dabei in dem Versuchsraum herrschende Hg-Konzentration wurde durch das *mercury sense*[™] Personendosimeter und ein direktanzeigendes, tragbares Messgerät zur Hg-Belastung der Luft („Jerome 431 Goldfilm Mercury Vapour Analyser“, Jerome Instruments, Arizona 86131, USA) gemessen. Die standardisierten mod-Kavitäten der für die Aufnahme der Amalgamfüllungen verwendeten 200 Frasaco-Seitenzähne wurden zuvor mit je einer Sure-Cap-Kapsel Amalgam der Firma *DeTrey Dentsply* (78467 Konstanz) Typ: *Valiant Ph.D.-XT*, Größe 2, gefüllt. Nach Herstellerangaben enthält eine Sure-Cap-Kapsel der Größe 2:

Pulver:

Silber, elementar	315,0 mg
Zinn, elementar	178,2 mg
Kupfer, elementar	105,0 mg
Palladium, elementar	1,8 mg

Flüssigkeit:

Quecksilber, elementar	546,0 mg
------------------------	----------

Bestandteile einer Sure-Cap-Kapsel Amalgam, Größe 2, der Firma DeTrey Dentsply

Die mod-Amalgamfüllungen hatten also ungefähr ein Gewicht von je 1,1 g, da in jede mod-Kavität der Frasacozähne der gesamte Inhalt einer Sure-Cap-Kapsel der Größe 2 eingebracht, und kein Überschuss entfernt wurde.

Bevor die *mercury sense*[™] Karten einer Belastung durch Hg ausgesetzt wurden, wurde deren elektrischer Nullwiderstand $R(\text{Start})$ gemessen und notiert. Vor der Messung des Nullwiderstandes lag die Karte etwa 20 Minuten in dem noch unbelasteten Versuchsraum, um sie an das Raumklima zu adaptieren.

Die Versuche wurden in einem fensterlosen, geschlossenen Raum ($L \cdot B \cdot H = 3,90 \cdot 3,20 \cdot 3,25 \text{ (m)} = 15,73\text{m}^3$) ohne Lüftung durchgeführt.

Pro Tag wurde eine Versuchsreihe durchgeführt. Mit einer Ausnahme wurden pro Versuchsreihe 15 mod-Amalgamfüllungen über einem Waschbecken mit verschiedenen rotierenden Instrumenten und entweder mit einem roten Winkelstück bei 160.000 U/min oder einer Turbine bei 300.000 U/min ausgebohrt. Überdies wurde entweder mit oder ohne Absaugung gearbeitet. In einer Versuchsreihe (Kap. 6.2.3) wurden anstatt der zunächst vorgesehenen 15 lediglich 5 Amalgamfüllungen ausgebohrt, da bereits nach dem Ausbohren der ersten 5 Füllungen bedenklich hohe Hg-Konzentrationen auftraten.

Die Arbeitsbedingungen beim Ausbohren der Amalgamfüllungen variierten in jeder Versuchsreihe. Das Ausbohren einer Amalgamfüllung dauerte im Mittel etwa 50 Sekunden (± 10 Sekunden). Das Ausbohren der 15 Amalgamfüllungen pro Versuchsreihe dauerte im Mittel etwa 20 Minuten, da zwischen dem Ausbohren der einzelnen Amalgamfüllungen je eine Pause von 10 Sekunden gemacht wurde, und das Ausbohren für die Hg-Referenzmessungen mit dem „Jerome 431 Goldfilm Mercury Vapour Analyser“ nach 5 und 10 ausgebohrten Amalgamfüllungen für jeweils etwa 2,5 Minuten unterbrochen wurde.

In 13 Versuchsreihen wurden jeweils 15 Amalgamfüllungen und in einer Versuchsreihe 5 Amalgamfüllungen ausgebohrt. Insgesamt wurden also 200 dreiflächige und gleichwertige Amalgamfüllungen ausgebohrt.

Pro Versuchsreihe wurde eine Testkarte (mit zwei Sensorchips) und eine Referenzkarte (mit einem Sensorchip) eingesetzt. Die Testkarte wurde am Kragen des Behandlers getragen (also ca. 20 cm unter dem Mund) und war

während des Ausbohrens der Amalgamfüllungen etwa 25-30 cm von den Füllungen entfernt. Nach dem Ausbohren der Füllungen wurde die Testkarte 43 cm über dem Waschbecken (auf einer Höhe von 130 cm über dem Zimmerboden) aufgehängt und verblieb insgesamt 8 Stunden im geschlossenen Raum. Die Referenzkarte befand sich auf gleicher Höhe wie das Waschbecken (Höhe 85 cm), an dem gearbeitet wurde, und etwa 25 cm neben den Füllungen. Auch sie verblieb insgesamt 8 Stunden im Raum. Direkt neben der Referenzkarte wurde auch mit dem „Jerome 431 Goldfilm Mercury Vapour Analyser“ die Hg-Belastung gemessen.

Mit dem „Jerome 431 Goldfilm Mercury Vapour Analyser“ wurde die Hg-Belastung unmittelbar vor dem Ausbohren der Füllungen, nach je 5, 10 und 15 Füllungen, sowie nach 8 Stunden auf 85 cm Höhe gemessen. Eine weitere Messung erfolgte nach 8 Stunden auf dem Boden unter dem Waschbecken.

Die *mercury sense*[™] Karten wurden also jeweils über einen Zeitraum von 8 Stunden einer Quecksilberdampfatosphäre ausgesetzt, die durch das in-vitro-Ausbohren einer bestimmten Zahl von Amalgamfüllungen unter verschiedenen, genau definierten Bedingungen erzeugt wurde. Nachdem die Karten 8 Stunden im Raum gelegen waren, wurde ihr elektrischer Widerstand erneut gemessen. Sowohl die oben erwähnte Messung des Nullwiderstandes $R(Start)$ als auch die Messung des elektrischen Widerstandes der belasteten Sensoren $R(End)$ erfolgte mit dem vom ICB entwickelten und freundlicherweise bereitgestellten Lesegerät (Lesegerät 01, Software Ver.: 1.00, Institut für Chemo- und Biosensorik e.V., 48149 Münster).

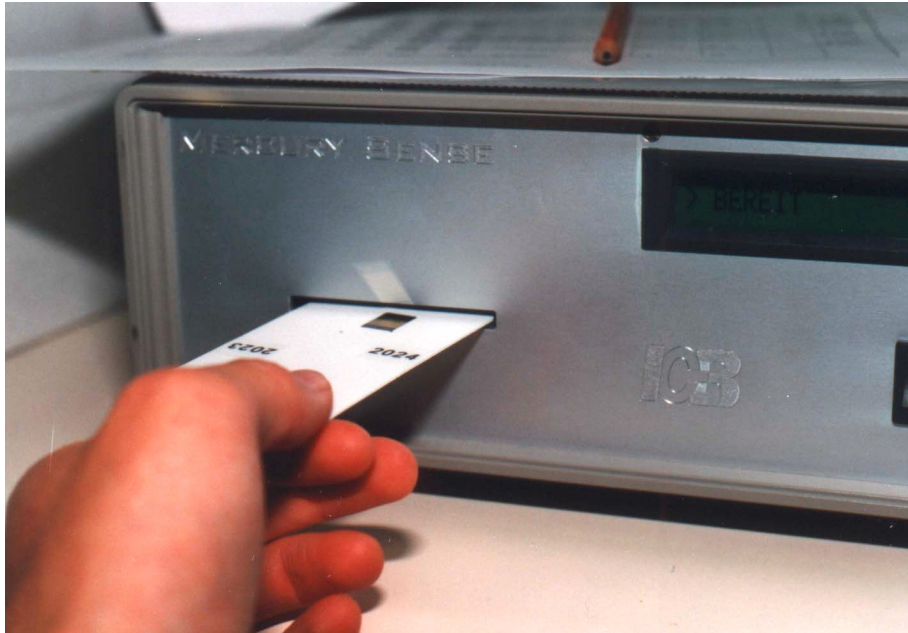
Zu Beginn und am Ende jeder Versuchsreihe wurde die Temperatur und die relative Luftfeuchtigkeit im Versuchsraum mit einem geeichten Digitalinstrument (Thermo-Hygrometer, Conrad Electronic GmbH, 92240 Hirschau), das uns ebenfalls vom ICB zur Verfügung gestellt wurde, gemessen und notiert.



200 mod-Amalgamfüllungen wurden in 14 Versuchsreihen ausgebohrt. Die Hg-Messungen mit dem „Jerome 431 Goldfilm Mercury Vapour Analyser“ erfolgten nach jeweils 5 ausgebohrten Füllungen.



Die Messung der Nullwiderstände $R(\text{Start})$ der mercury sense™ Karten und der Widerstandsänderung nach 8-stündiger Belastung $R(\text{End})$ erfolgte mit dem vom ICB entwickelten Lesegerät (links), das zur Darstellung der Messergebnisse direkt an einen Laptop angeschlossen war.



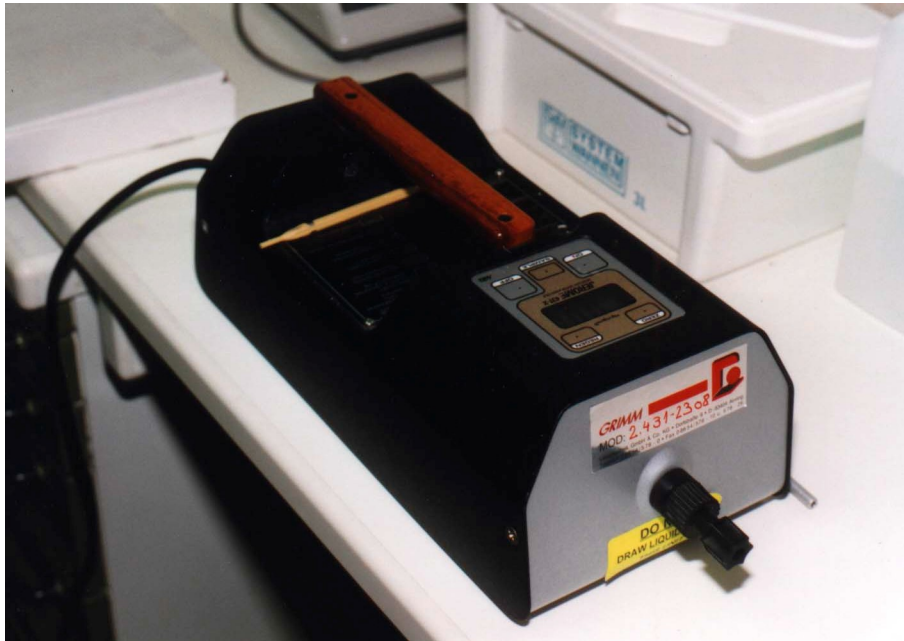
Nahaufnahme des Lesegerätes und einer mercury sense™ Karte. Das Gerät misst den elektrischen Widerstand des Sensors auf der mercury sense™ Karte.

5.1.2 Die Quecksilberdampfmessungen mit dem Messgerät „Jerome 431 Goldfilm Mercury Vapour Analyser“

Die Messungen der Quecksilberdampfkonzentration in der Luft wurde mittels eines „Jerome 431 Goldfilm Mercury Vapour Analyser“ (Jerome Instruments, Arizona 86131, USA) durchgeführt.

Bei diesem Gerät handelt es sich um einen Quecksilberdampfdetektor zur sofortigen Bestimmung der in der Luft vorliegenden Quecksilberdampfkonzentration. Geräte dieser Art wurden bereits in anderen Untersuchungen zur Bestimmung von Quecksilberdampfkonzentrationen verwendet, wie sie im Zusammenhang mit dem Legen, Entfernen oder Bearbeiten zahnärztlicher Amalgamfüllungen auftreten (PULSMEYER u. OTT, 1990; DÜNNINGER, 1992; DERMANN u. DERMANN, 1993; POWELL et al., 1994). Die Genauigkeit und Zuverlässigkeit des „Jerome 431 Goldfilm Mercury Vapour Analyser“ ist dort umfassend dokumentiert.

Durch eine Vakuumpumpe wird 12 Sekunden lang eine Luftprobe von insgesamt 150 ml in die Messzelle des Geräts eingesaugt. Der Luftstrom wird dabei zunächst durch einen Acidgasfilter (Säureschutzfilter) geleitet. Dieser Filter entfernt schwefelhaltige Verbindungen wie SO₂, H₂S oder Mercaptane, die aufgrund einer chemischen Reaktion mit der Goldfolie in der Messzelle zu falsch positiven Messergebnissen führen könnten. Der in der Luftprobe enthaltene Quecksilberdampf wird dann über die Amalgambildung integrativ an die Goldmessfolie adsorbiert. Dabei erhöht sich der elektrische Widerstand der Goldfolie proportional zur Menge des adsorbierten Quecksilbers. Die Leitfähigkeitsänderung wird vom Gerät erfasst und über einen integrierten Prozessor in die Quecksilberdampfkonzentration in *mg Quecksilber pro m³ Luft* umgerechnet. Der Messwert wird digital angezeigt. Bei jeder weiteren Messung wird von dem Gerät die relative Änderung des elektrischen Widerstandes für die Berechnung der Quecksilberdampfkonzentration genutzt. Die Anzahl der Quecksilberdampfmesszyklen ist aufgrund der zunehmenden Amalgamierung der Goldfolie begrenzt. Die Messkapazität des Gerätes ist bei Quecksilberdampfmessungen im Konzentrationsbereich von 0,1 mg/m³ nach etwa 65 Einzelmessungen erschöpft. Danach muss eine Regeneration der Goldfolie erfolgen. Hierzu wird diese auf 250 °C erhitzt (*film heat*), um das über die Amalgambildung fixierte Quecksilber abzdampfen. Der Messbereich, in dem das Gerät verwendet werden kann, liegt zwischen einer Quecksilberdampfkonzentration von 0,001 mg/m³ und 0,999 mg/m³. Die Nachweisgrenze beträgt 0,001 mg/m³ (MATTHIAS, 1996). Die Genauigkeit der Messergebnisse beträgt nach Herstellerangaben ±5% Abweichung bei 0,107 mg Hg/m³, die Arbeitstemperatur liegt zwischen 0°C und 40°C.



Das Quecksilberdampfmessgerät „Jerome 431 Goldfilm Mercury Vapour Analyser“.



Der „Jerome 431 Goldfilm Mercury Vapour Analyser“ befindet sich auf gleicher Höhe wie das Waschbecken, über dem die Füllungen ausgebohrt werden.

5.1.3 Umrechnung der Einzelmesswerte des „Jerome 431 Goldfilm Mercury Vapour Analyser“ in einen 8-Stunden Mittelwert

Um die Ergebnisse der beiden in dieser Studie eingesetzten Messverfahren vergleichen zu können, müssen wir die Hg-Einzelmesswerte des „Jerome 431 Goldfilm Mercury Vapour Analyser“ in einen 8-Stunden Mittelwert umrechnen, wie ihn die *mercury sense*TM Karte in Form der elektrischen Widerstandsänderung ausgibt. Dies kann aufgrund der geringen Zahl von Einzelmesswerten nur näherungsweise erfolgen. Dazu wird ein mathematisches Modell verwendet, das im Folgenden dargestellt werden soll.

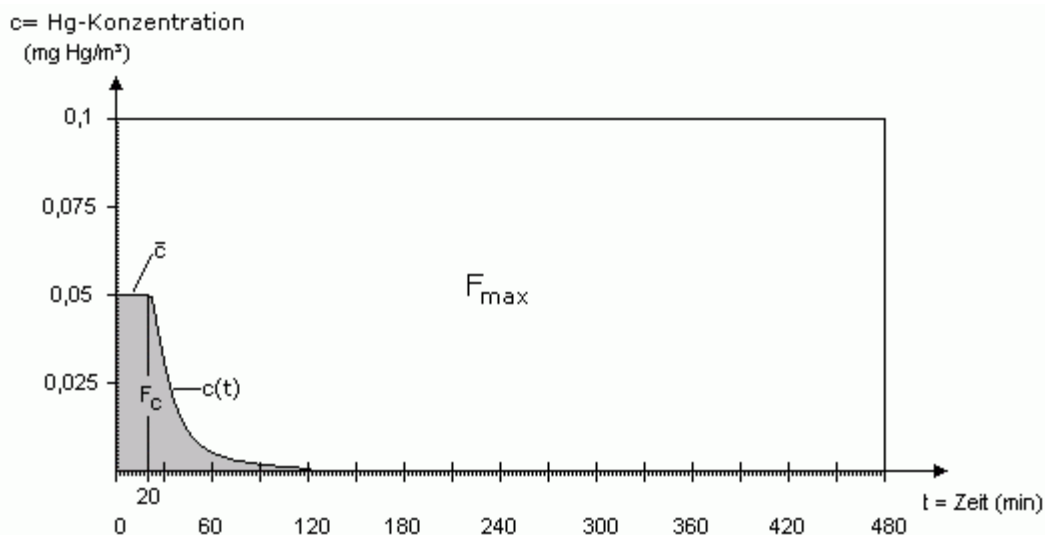
Die *mercury sense*TM Karte ist ein Passivsammler, dessen Beladung sich als integrale Summe aus der am Ort des Sensors herrschenden Hg-Konzentration $c = c(t)$ und der Zeitdauer der Exposition ergibt. Da die Expositionsdauer für jede Karte 8 Stunden (= 480 Minuten) beträgt, kann man als Maß für die Hg-Beladung einer Karte den numerischen Wert des Integrals

$$\int_0^{480} c(t) dt$$

heranziehen.

Die Hg-Konzentration $c = c(t)$ können wir für die relativ kurze Zeit des Ausbohrens der Amalgamfüllungen ($0 \leq t \leq 20$) in erster Näherung als monoton steigend, für die Zeit nach dem Ausbohren bis zum Ende der Messphase ($20 \leq t \leq 480$) als exponentiell fallend annehmen. Der exakte Verlauf der Kurve $c(t)$ ist mit den insgesamt 6 Messungen des „Jerome 431 Goldfilm Mercury Vapour Analyser“ natürlich nicht zu ermitteln. Er wäre durchaus interessant, ist aber für unsere Zwecke nur von sekundärer Bedeutung, da wir ja nur die „Mittelwerte“ aus „Konzentration mal Zeit“ benötigen. Für $0 \leq t \leq 20$ wählen wir als mittlere (und somit konstante) Hg-Konzentration \bar{c} in der Umgebung des Behandlers das arithmetische Mittel der drei Hg-Messungen mit dem „Jerome 431 Goldfilm Mercury Vapour Analyser“ nach 5, 10 und 15 ausgebohrten Amalgamfüllungen, und ersetzen den exakten Wert des obigen Integrals für die Zeitspanne $0 \leq t \leq 20$ näherungsweise durch den Wert des Rechteckes $20 \bar{c}$. Für die Zeitspanne $20 \leq t \leq 480$ setzen wir $c(t)$ als exponentiell fallend voraus, und folgern daraus, dass $c(t)$

proportional zu $e^{-\alpha t}$ ist für ein $\alpha > 0$ ($e = \text{Eulersche Zahl}$). Damit ergibt sich für $c(t)$ der in der folgenden Grafik dargestellte Verlauf, und die von $c(t)$ und der Zeitachse eingeschlossene (grau unterlegte) Fläche F_c entspricht dem Wert des oben angegebenen Integrals. Da im Zeitraum $20 < t < 480$ (min) keine Messungen erfolgt sind, müssen wir den Konzentrationsgradienten für diesen Zeitraum schätzen. Aufgrund des höheren spezifischen Gewichts von Hg-Dampf im Vergleich zu dem der Luft und unter Berücksichtigung der weitgehend fehlenden Luftbewegungen in diesem Zeitraum erhalten wir sicherlich eine brauchbare obere Schranke für den Konzentrationsverlauf, wenn wir annehmen, dass nach dem 5-fachen der Zeit, die wir für die relativ kontinuierliche Erzeugung und Verteilung des Hg-Dampfes in der Raumluft benötigt haben, also nach $t = 120$ min, die Hg-Konzentration wieder auf Werte unterhalb der Nachweisgrenze des „Jerome 431 Goldfilm Mercury Vapour Analyser“ abgesunken ist. Diese Überlegung wird gestützt durch die Messungen in Kap. 6.3.3.



Die Kurve $c(t)$ zeigt den für die Umrechnung in einen 8-Stunden-Mittelwert angenäherten zeitlichen Verlauf der Hg-Konzentration am Ort des „Jerome 431 Goldfilm Mercury Vapour Analyser“. Der konstante Wert \bar{c} (hier: $\bar{c} = 0,05 \text{ mg Hg/m}^3$) für $0 \leq t \leq 20$ ist das arithmetische Mittel der drei in dieser Zeitspanne durchgeführten Messungen mit dem „Jerome 431 Goldfilm Mercury Vapour Analyser“. Für die Zeit nach dem Ausbohren der Füllungen wird $c(t)$ als exponentiell fallend angenommen. Bis zum Zeitpunkt $t = 120 \text{ min}$ sollte die Konzentration in allen Versuchsreihen auf Werte unter die Nachweisgrenze des „Jerome 431 Goldfilm Mercury Vapour Analyser“ gesunken sein.

Die Fläche F_c berechnet sich nun nach der Formel:

$$F_c = 20\bar{c} + \bar{c} \int_{20}^{480} e^{-\alpha t} dt$$

Wählt man nun α in der obigen Grafik so, dass nach $t = 120$ min die Nachweisgrenze des „Jeromy 431 Goldfilm Mercury Vapour Analyser“ von $0,001$ mg Hg/m³ erreicht, dann ergibt sich aus der Beziehung $e^{-100\alpha} = 0,001$ der Wert $\alpha = 0,0691$. Setzt man nun noch $c(t) = 0$ für $t > 120$ min, dann lässt sich die Beziehung weiter vereinfachen zu

$$F_c = \bar{c} \left(20 + \frac{1}{\alpha} e^{-20\alpha} \right)$$

mit dem oben bestimmten Wert für α .

Das in der obigen Grafik dargestellte Rechteck mit der Fläche

$$F_{\max} = 0,1 \text{ (mg Hg/m}^3\text{)} \cdot 480 \text{ (min)} = 48 \text{ (min} \cdot \text{mg Hg/m}^3\text{)}$$

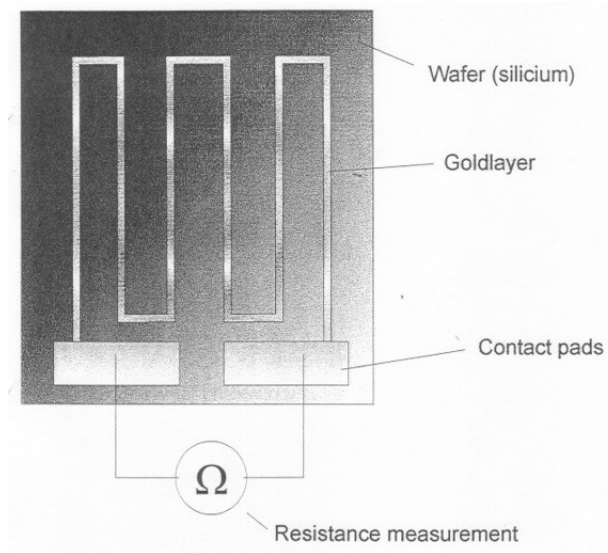
entspricht der 8-stündigen Beladung der *mercury sense*TM Karte bei einer als konstant angenommenen Arbeitsplatzkonzentration von $0,1$ mg Hg/m³, der gesetzlich zulässigen „konstanten“ MAK während der gesamten Expositionsdauer.

Der Quotient F_c/F_{\max} ist nun ein relatives Maß für die 8-stündige Beladung der Karte bei einer entsprechend unserem Modell verlaufenden Hg-Konzentration. Der Term $(F_c/F_{\max}) \cdot 0,1$ mg Hg/m³ ergibt dann einen 8-Stunden Mittelwert der Hg-Konzentration der Luft, der prinzipiell zur gleichen Beladung des Sensors und damit zur gleichen Widerstandsänderung der *mercury sense*TM Karte führen muss wie der in unserem Modell näherungsweise angenommene zeitliche Verlauf der tatsächlichen Hg-Konzentration am Ort der *mercury sense*TM Karten.

5.1.4 Funktionsprinzip und Design der *mercury sense*TM Karte

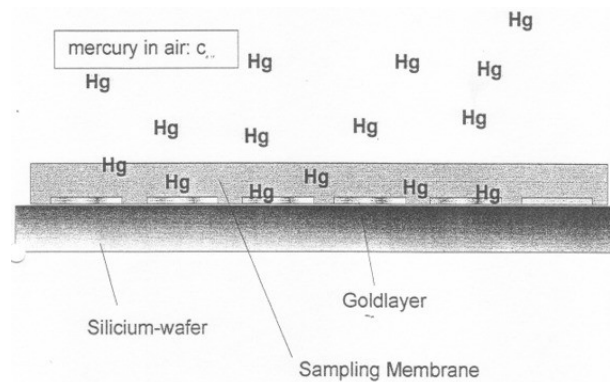
Das Institut für Chemo- und Biosensorik (ICB, Mendelstrasse 7, 48149 Münster) wurde 1991 gegründet. Es ist ein eigenständiges, vom Land NRW gefördertes Forschungsinstitut. Das ICB entwickelt u.a. Chemo- und Biosensoren, die in der Medizintechnik Anwendung finden. Die *mercury sense*TM Karte wurde erstmals auf der Fachmesse „Sensor '97“ in Nürnberg vorgestellt. Das Patent wird von Dr. H. Roth (München) gehalten. Es handelt sich um ein Personendosimeter in Chiptechnologie zur quantitativen Bestimmung der personenbezogenen Belastung von Quecksilber in Luft. Mit der hier vorgestellten Version der Karte soll die mittlere, über einen 8-stündigen Tag verteilte Hg-Konzentration registriert werden. Der Messbereich der Karten liegt nach Herstellerangaben zwischen 0,02 mg Hg/m³ und 20 mg Hg/m³ ($\pm 0,01$ mg Hg/m³).

Das Funktionsprinzip der *mercury sense*TM Karte ist dem des „Jeromy 431 Goldfilm Mercury Vapour Analyser“ nicht unähnlich. Es beruht auf der Änderung des elektrischen Widerstandes einer Goldmeanderschicht bei der Amalgamierung durch Quecksilber. Im Unterschied zu dem „Jeromy 431 Goldfilm Mercury Vapour Analyser“ wirkt die Sensorkarte jedoch als Passivsammler und akkumuliert das in seiner Umgebung befindliche Hg. Der Quecksilbersensor ist in einen Chip der Größe 13·10 mm² eingebaut und hat eine Dicke von 300 µm. Der Chip selbst besteht aus einem Glas- oder Siliziumträger, der mit einer sehr feinen Goldleiterbahn versehen ist. Durch mäanderförmige Führung erreicht die Bahn auf der Fläche einer Geldmünze eine Länge von über einem Meter und somit eine relativ große Adsorptionsfläche. Mit diesen Abmessungen sind Widerstände im kΩ-Bereich verbunden, die nach einer Adsorption von Quecksilber auf der Goldleiterbahn messbar ansteigen.



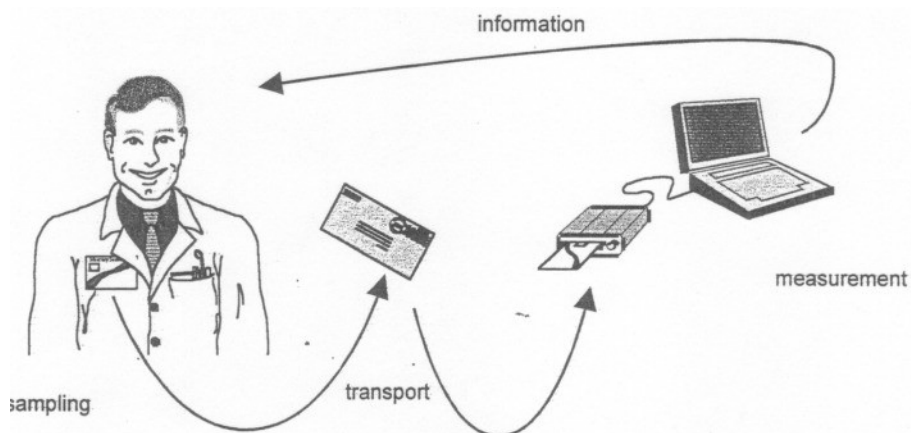
Die mäanderförmige Anordnung der Goldleiterbahn auf einer Fläche von nur 13 · 10 mm ergibt eine Gesamtlänge des Goldleiters von mehr als einem Meter.

Das luftgetragene Quecksilber diffundiert dabei passiv durch eine Membran zum Goldabsorber. Dabei macht man sich die besondere Affinität der Goldmäanderschicht zu elementarem Quecksilber zunutze. Eine solche diffusionskontrollierte Sammlung erlaubt eine quantitative Bestimmung auch bei unterschiedlichen Luftbewegungen. Die Sammelrate hängt, wie bei anderen passiv sammelnden Luftprobennehmern auch, nur von der Konzentration des Analyten (Hg) ab (WILKEN, 1997). Durch die spezielle, patentierte hydrophobe Polymerbeschichtung der Membran werden laut Herstellerangaben Querempfindlichkeiten zu Lösungsmitteln und Feuchtigkeit auf ein Minimum reduziert.



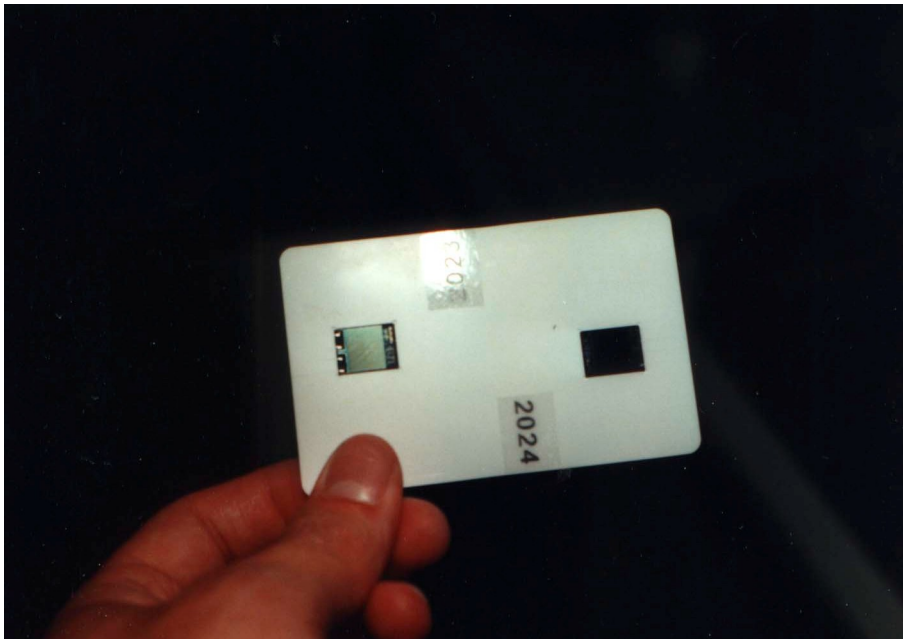
Der Aufbau des Messchips im Querschnitt.

Die Chipkarte soll von dem Zahnarzt und seinem Personal in der Nähe der Respirolöffnungen, also beispielsweise außen am Revers oder an der Brusttasche der Arbeitskleidung getragen werden. Am Ende eines Tages wird der neue elektrische Widerstand auf dieser Chipkarte temperaturkompensiert vermessen. Die Widerstandsänderung müsste dann mittels einer Kalibrierung in Quecksilberkonzentrationen umgerechnet werden. Dies kann extern in einer geeigneten Auswertestation oder im überwachten Betrieb selber vorgenommen werden. Ein Messgerät besteht dabei aus einer von den Telefonkarten her bekannten Aufnahmevorrichtung und einer entsprechenden PC-Software. Das in unseren Versuchen eingesetzte Lesegerät 01 mit der Software Ver. 1.00 des ICB hat nach Herstellerangaben eine Genauigkeit von 10%.



Der Weg der mercury sense™ Karte und der auf ihr gespeicherte Information.

Die Karte gibt beim Auslesen den Summenparameter der jeweiligen Tagesbelastung an. Um alle Messungen in gleicher Weise bewerten zu können, werden die Messwerte so aufbereitet, dass daraus Messergebnisse entstehen, die als zeitlichen Bezug die Schichtlänge eines Arbeitstages (i.d.R. 8 Stunden) haben. Ist die Expositionsdauer (z.B. bei einer Teilzeitkraft, die weniger als 8 Std./Tag arbeitet) kürzer als die reguläre Schichtlänge, so sind die Messwerte der Expositionsmessung auf die tatsächliche Arbeitszeit umzurechnen.



Die in den Versuchsreihen verwendeten Testkarten sind – um die Reproduzierbarkeit der Messergebnisse beurteilen zu können - mit zwei Messchips bestückt und müssen zweimal ausgelesen werden. Die für den Zahnarzt als Dosimeter bestimmten Karten haben – wie die ebenfalls verwendeten Referenzkarten - nur einen Sensor.

5.1.5 Dentaleinheit und rotierende Instrumente

Die Durchführung der Untersuchungen erfolgte an einer Dentaleinheit KaVo-Dentalsystem *Regie*[®] (KaVo-Werk, Dentale Einrichtungen GmbH, 7950 Biberach).

Die Versuche wurden sowohl mit einem roten Winkelstück der Firma KaVo Typ „INTRAmatic 25 CH“ als auch mit einer Turbine der Firma KaVo vom Typ „SuperTorque 630B“ durchgeführt. Das rote Winkelstück wurde mit einer Drehzahl von 160.000 U/min, die Turbine mit einer Drehzahl von 300.000 U/min eingesetzt. Die Durchflussleistung der über das Winkelstück oder die Turbine austretenden Wasserspraykühlung betrug 50 ml/min. Der bei den Versuchen verwendete große Sauger hatte eine Saugleistung von 220 l/min.



Turbine der Firma KaVo vom Typ „SuperTorque 630B“ (links) und rotes Winkelstück der Firma KaVo vom Typ „INTRAmatic 25 CH“ (rechts).

Folgende rotierenden Instrumente kamen zum Einsatz:

- diamantierter Zylinder, Diamantkörnung grob (grün), Größe 14, Länge 8mm.

Komet (Gebr. Brasseler GmbH & Co. Kg., 32631 Lemgo)

REF: S6837314014

- Hartmetallfräse, Typ: Amalgamentferner, Kreuzverzahnung, Größe 12, Länge 4,2 mm.

Komet (Gebr. Brasseler GmbH & Co. Kg., 32631 Lemgo)

REF: H32314012

- Diamantschleifer, Typ: Amalgamentferner, Diamantkörnung grob, Größe 16, Länge 7mm.

Mds citoMant (56203 Möhr-Grenzhausen)

Art.Nr.: 50002, D Zyl. 7



V.l.n.r.: Diamantschleifer vom Typ Amalgamentferner, grüner diamantierter Zylinder und Hartmetallfräse vom Typ Amalgamentferner.

Alle drei rotierenden Instrumente wurden in den Versuchen sowohl mit dem roten Winkelstück als auch mit der Turbine verwendet.

Um eine gleichbleibende Schneidleistung zu gewährleisten, wurden die rotierenden Instrumente nach jeder Versuchsreihe ausgewechselt. So konnte sichergestellt werden, dass nicht durch stumpfe Instrumente eine erhöhte Quecksilberdampfbelastung entstand.

Es wurde in einigen arbeitstechnischen Details darauf geachtet, die Amalgamentfernung unter praxisnahen Bedingungen durchzuführen. Ein möglichst geringer und gleichmäßiger Druck wurde ausgeübt. Bei der Entfernung der Amalgamfüllung wurde versucht, möglichst große Füllungs-

fragmente zu erzielen. Die Füllungen wurden also mittels Trennfugen in kleinere Segmente aufgeteilt, und die einzelnen Stücke aus der Kavität gelöst.

Der Arbeitsraum wurde, um reproduzierbare Bedingungen zu erhalten, während des gesamten Arbeitstages nicht gelüftet. Dies – und auch das ausschließliche Ausbohren von 15 Amalgamfüllungen in Serie – entspricht natürlich nicht dem üblichen Praxisablauf. Es ging bei dieser Studie nicht in erster Linie darum, den Praxisalltag zu simulieren, sondern primär darum, zu prüfen, ob die neu entwickelte *mercury sense*[™] Karte geeignet ist, die in einer zahnärztlichen Praxis *möglicherweise* auftretenden Hg-Konzentrationen in der Raumluft und die daraus resultierende Belastung für den Behandler und sein Personal ausreichend genau und reproduzierbar zu bestimmen. Inwieweit die in-vitro Bedingungen dieser Studie für den Praxisalltag relevant sind, wird in Kap. 7.2 diskutiert.

5.2 Tabellarische Darstellung des Studienablaufes und der Arbeitsbedingungen

Der zeitliche Ablauf einer Versuchsreihe sah wie folgt aus:

Gründliche Lüftung des Versuchsraumes, danach wird der Raum geschlossen.
↓
Die verwendete Testkarte (mit zwei Sensorchips) und die verwendete Referenzkarte (mit einem Sensorchip) werden zur Adaptation an das Raumklima bereits 20 min vor Versuchsbeginn in den noch unbelasteten Versuchsraum gelegt.
↓
Die Temperatur und die Luftfeuchtigkeit zu Versuchsbeginn (8 Uhr) werden mit einem vom ICB geeichten Digitalinstrument gemessen und notiert.
↓
Die zwei Nullwiderstände der Testkarte und der Nullwiderstand der Referenzkarte werden mit dem Lesegerät gemessen und auf dem Laptop gespeichert.
↓

<p><i>Die Amalgamfüllungen werden entweder mit dem rotem Winkelstück bei 160.000 U/min oder der Turbine bei 300.000 U/min und mit einem der drei in Kapitel 5.1.4 genannten rotierenden Instrumente ausgebohrt. Dabei wird wahlweise auf die Benutzung des großen Saugers verzichtet. In einer Versuchsreihe (Kap. 6.2.3) wird auf die Verwendung der sonst immer benutzten Wasserkühlung verzichtet.</i></p>
↓
<p>Die ersten 5 Amalgamfüllungen werden ausgebohrt, danach erfolgt die erste Hg-Messung mit dem „Jerome 431 Goldfilm Mercury Vapour Analyser“. Die Messdauer des Gerätes beträgt 12 Sek. Das Ausbohren einer Amalgamfüllung dauert im Mittel etwa 50 sek. Die Messung mit dem „Jerome 431 Goldfilm Mercury Vapour Analyser“ und die Notierung des Messwertes benötigt etwa eine Minute.</p>
↓
<p>Die nächsten 5 Amalgamfüllungen werden ausgebohrt und es erfolgt eine zweite Hg-Messung mit dem „Jerome 431 Goldfilm Mercury Vapour Analyser“.</p>
↓
<p>Die letzten 5 Amalgamfüllungen werden ausgebohrt und es erfolgt eine dritte Hg-Messung mit dem „Jerome 431 Goldfilm Mercury Vapour Analyser“. Das reine Ausbohren der 15 Amalgamfüllungen dauert im Mittel 15 Min., da eine Pause von ungefähr 10 Sek. nach jeder ausgebohrten Amalgamfüllung gemacht wurde.</p>
↓
<p><i>Der Raum wurde daraufhin verlassen und bis 16 Uhr abgeschlossen.</i></p>
<p>Die Temperatur und die Luftfeuchtigkeit werden zu Versuchende (16 Uhr) mit dem geeichten Digitalinstrument gemessen und notiert.</p>
↓
<p>Erneute Hg-Messung mit dem „Jerome 431 Goldfilm Mercury Vapour Analyser“ sowohl auf Höhe des Waschbeckens (85 cm über dem Boden) als auch auf dem Boden unter dem Waschbecken.</p>
↓
<p>Auslesen der zwei Widerstände der Testkarte und des Widerstandes der Referenzkarte mit dem Lesegerät und Speicherung der Werte auf dem Laptop. Der Anstieg des elektrischen Widerstandes ist das Maß für die Belastung des Sensors mit Hg.</p>
↓
<p>Regeneration des „Jerome 431 Goldfilm Mercury Vapour Analyser“.</p>
↓
<p>Lüftung des Raumes.</p>

Die Durchführung der Versuche erfolgte unter folgende Rahmen- und Arbeitsbedingungen:

Dentaleinheit:	KaVo-Dentalsystem <i>Regie</i> [®]
Behandlungsraum:	15,73m ³ , fensterlos, zur Simulation ungünstiger Lüftungsverhältnisse geschlossene Türe.
Absaugung (fakultativ):	Saugleistung 220l/min
Wasserkühlung (fakultativ):	50 ml/min
Rotes Winkelstück:	<i>KaVo</i> „INTRAmatic 25 CH“ mit 160.000 U/min
Turbine:	<i>KaVo</i> „SuperTorque 630B“ mit 300.000 U/min
Rotierende Instrumente:	grob diamantierter Zylinder, kreuzverzahnte Hartmetallfräse bzw. grober Diamantschleifkörper vom Typ Amalgamentferner
Dauer des Ausbohrens einer Amalgamfüllung:	50 sek ± 10sek
Dauer des Ausbohrens aller 15 Amalgamfüllungen:	ca. 20 min (inkl. Hg-Referenzmessungen und Pausen)
Gewicht einer Amalgamfüllung:	ca. 1,1 g
Hg-Referenzmessung:	Jerome 431 Goldfilm Mercury Vapour Analyser, Genauigkeit: ±5% Abweichung bei 0,107 mg Hg/m ³ (Herstellerangabe)
Auslesegerät der mercury sense [™] -Karten:	Lesegerät 01, Software Ver.: 1.00, ICB, Genauigkeit: 10% (Herstellerangabe)

5.3 Statistische Methoden und Fragestellungen

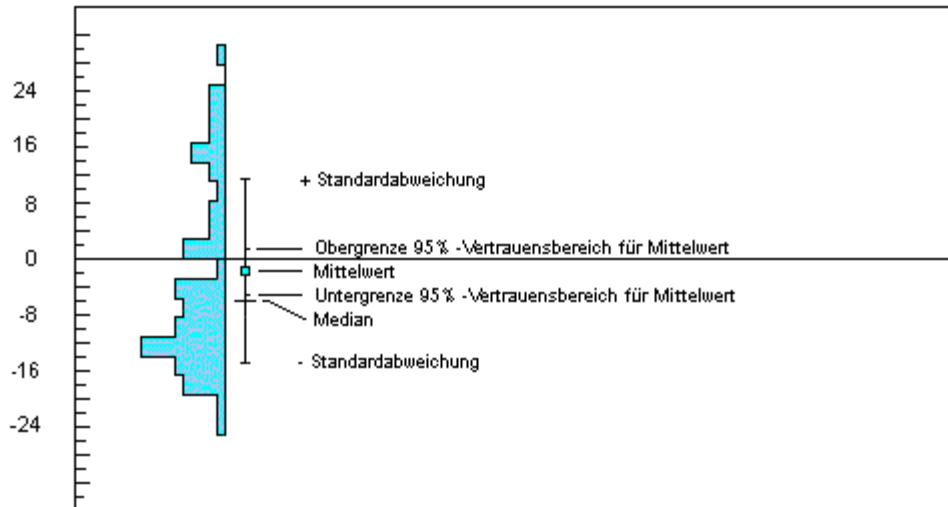
Die statistischen Berechnungen erfolgten mit dem Statistikprogramm-Paket *SPSS* (Statistic Package for Social Sciences) Vers. 10.0. Entsprechend dem orientierenden Charakter dieser Studie wurde das Signifikanzniveau (α) auf 0,05 festgelegt. Korrelationen wurden durch den Korrelationskoeffizienten (r) nach *Pearson-Bravais* ermittelt.

Die Prüfung abhängiger Stichproben wurde mit dem *Wilcoxon Matched Pair Test* durchgeführt. Bei unabhängigen Stichproben wurde der *t-Test* bzw. der *Mann-Whitney-U-Test* eingesetzt. Zur Prüfung von Sensitivität und Spezifität der *mercury sense*TM-Messwerte wurde ein *4-Felder-Test* angewendet. Die Irrtumswahrscheinlichkeit, mit der die Nullhypothese zurückgewiesen wird, ist – wie in der Statistik allgemein üblich – mit p bezeichnet.

Mit Hilfe der statistischen Tests wurden folgende Fragen untersucht:

- Ist eine Widerstandserhöhung nach Hg-Belastung der *mercury sense*TM Karten statistisch signifikant nachweisbar?
- Bestehen statistisch signifikante Unterschiede zwischen den Ergebnissen der Testkarte und der Referenzkarte?
- Bestehen statistisch signifikante Unterschiede in der Widerstandsänderung zwischen der 1. und der 2. Auslesung?
- Wie groß ist die Korrelation zwischen den Messwerten der *mercury sense*TM Karte und dem „Jerome 431 Goldfilm Mercury Vapour Analyser“?
- Wie groß ist die Sensitivität und Spezifität der Messwerte der *mercury sense*TM Karten?

Die Darstellung der statistischen Untersuchungen erfolgt z.T. durch einen in der folgenden Grafik dargestellten Plot:



Zeichenerklärung zu den verwendeten Plots

Zusätzlich zur graphischen Darstellung sind in der statistischen Analyse folgende Daten enthalten:

N.....	Stichprobenumfang
Mean.....	Mittelwert
SD.....	Standardabweichung
Median.....	Median
Gauss.....	Kolmogorov-Smirnov-Anpassungstest auf Gauss'sche Normalverteilung
LSD-Class.....	Post-Hoc-Test (Least Significance Difference) auf Kontraste ($p= 0.05$)
Groups.....	Gruppenname (evtl. mit Untergruppierung)

Das Ergebnis des t-Tests beim Vergleich von nur 2 Gruppen (= $p(t)$) bzw. das Ergebnis der Varianz-Analyse (= $p(AOV)$) beim Vergleich von mehr als 2 Gruppen ist unterhalb des Variablennamen angegeben.

Der LSD-Test (ein sog. Post-Hoc-Test auf Kontraste) teilt alle Gruppen in gewisse Gruppen-Klassen (Cluster) ein (z.B. A oder B oder C) deren Mitglieder sich untereinander auf dem 5%-Niveau nicht voneinander trennen lassen . Die Gruppen einer Klasse unterscheiden sich aber von denen einer anderen Klasse, sie bilden einen Kontrast auf dem 5%-Niveau.

6 Ergebnisse

6.1 Angegebene und gemessene Nullwiderstände der Sensoren

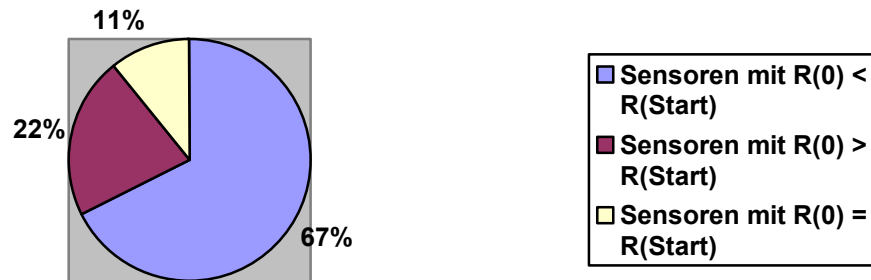
Die Sensoren haben bereits vor Belastung mit Quecksilber einen elektrischen Widerstand, den sog. Nullwiderstand. Dieser Widerstand wurde vor der Auslieferung der Karten vom Institut für Chemo- und Biosensorik (ICB) in Münster gemessen und uns mitgeteilt (im Folgenden als $R(0)$ bezeichnet). Unmittelbar vor den Versuchen wurde von uns der Nullwiderstand erneut gemessen und als $R(Start)$ aufgezeichnet. Sowohl in Münster als auch bei unseren Messungen wurde das Lesegerät 01 (Software Ver. 1.00, ICB) verwendet.

Die folgende Tabelle zeigt, dass zwischen $R(0)$ und $R(Start)$ zum Teil eine erhebliche Differenz (von -11 bis $+26$ Ohm) bestand.

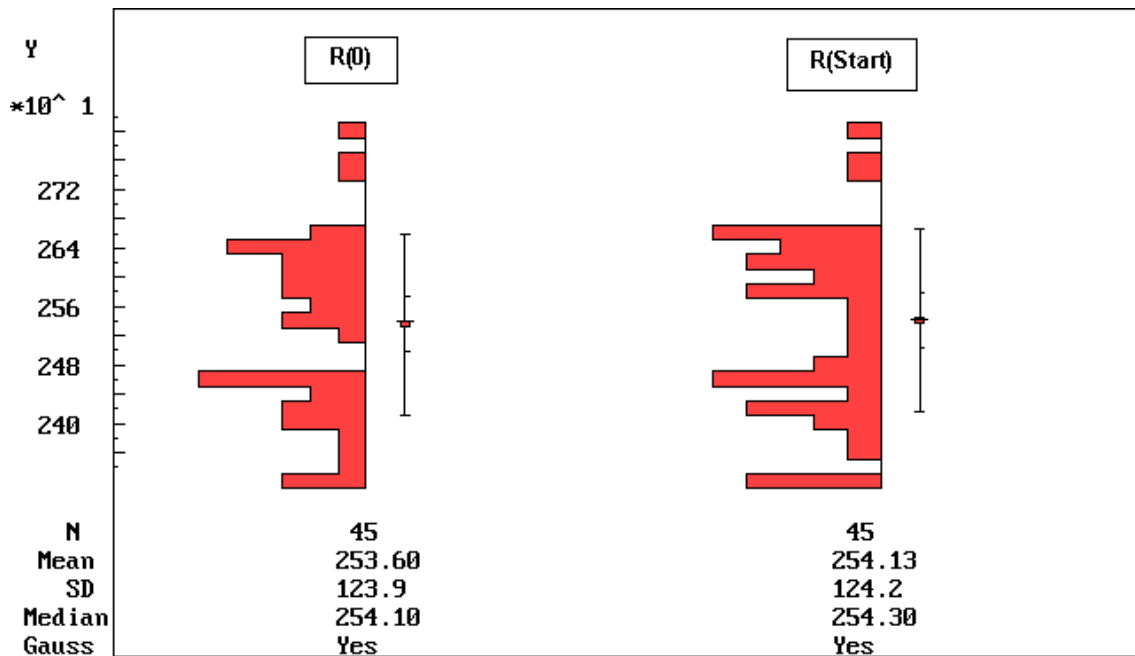
Sensornummer	R(0) (Ω)	R(Start) (Ω)	Differenz
Test 2001	2754	2748	-6
Test 2002	2596	2596	0
Test 2003	2521	2515	-6
Test 2004	2541	2536	-4
Test 2005	2656	2656	0
Test 2006	2643	2638	-5
Test 2007	2446	2446	0
Test 2008	2378	2378	0
Test 2009	2541	2543	2
Test 2010	2668	2669	1
Test 2011	2811	2818	7
Test 2012	2637	2652	15
Test 2013	2580	2586	6
Test 2014	2612	2628	16
Test 2015	2658	2664	6
Test 2016	2653	2665	12
Test 2017	2473	2477	4
Test 2018	2418	2433	15
Test 2019	2463	2474	11
Test 2020	2600	2626	26
Test 2021	2764	2774	10
Test 2022	2566	2581	15
Test 2023	2471	2487	16
Test 2024	2462	2481	19
Test 2025	2548	2563	15
Test 2026	2615	2615	0
Test 2027	2412	2417	5
Test 2028	2321	2332	11
Test 2029	2330	2336	6
Test 2030	2432	2440	8
Ref 2033	2398	2399	1
Ref 2034	2431	2432	1
Ref 2035	2597	2594	3
Ref 2036	2680	2675	-5
Ref 2037	2616	2620	4
Ref 2038	2636	2642	6
Ref 2039	2465	2472	7
Ref 2040	2416	2424	8
Ref 2041	2473	2480	7
Ref 2042	2655	2669	14
Ref 2043	2628	2627	-1
Ref 2044	2423	2420	-3
Ref 2045	2333	2332	-1
Ref 2046	2341	2337	-4
Ref 2047	2460	2462	2
Ref 2048	2504	2493	-11

R(0) ist der in Münster vom ICB gemessenen Nullwiderstände, R(Start) der kurz vor Beginn der Versuchsreihen gemessenen Nullwiderstände.

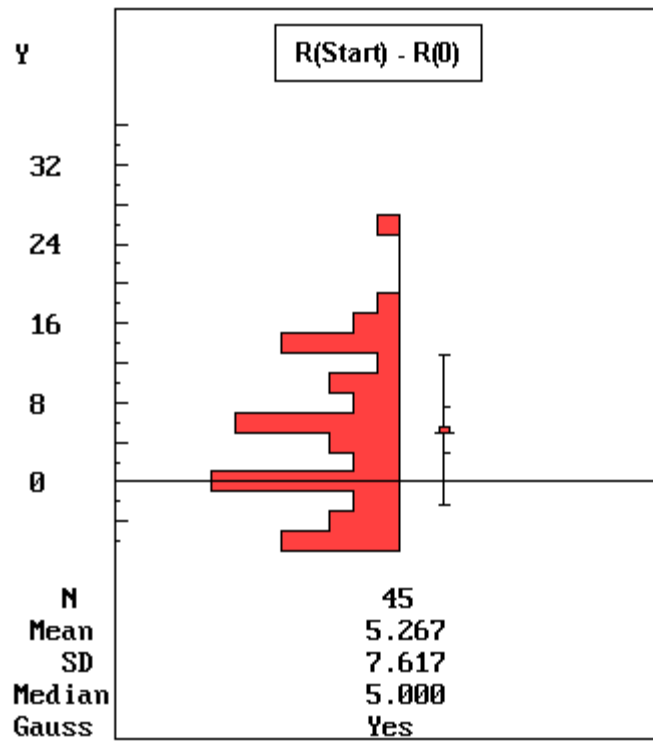
Es zeigte sich, dass 67% der Nullwiderstände beim Auslesen in Münster ($R(0)$) niedriger waren als beim Auslesen kurz vor Beginn der Versuchsreihen ($R(\text{Start})$). Nur 11% der Widerstände blieben konstant:



Veränderung der Anfangswiderstände $R(0)$ und $R(\text{Start})$.



Verteilungsplot der Variablen $R(0)$ und $R(\text{Start})$ der mercury sense™ Karten als Folge von fabrikationsbedingten Toleranzen.



Verteilungsplot der Variablen „R(Start) – R(0)“ der mercury sense™ Karten.

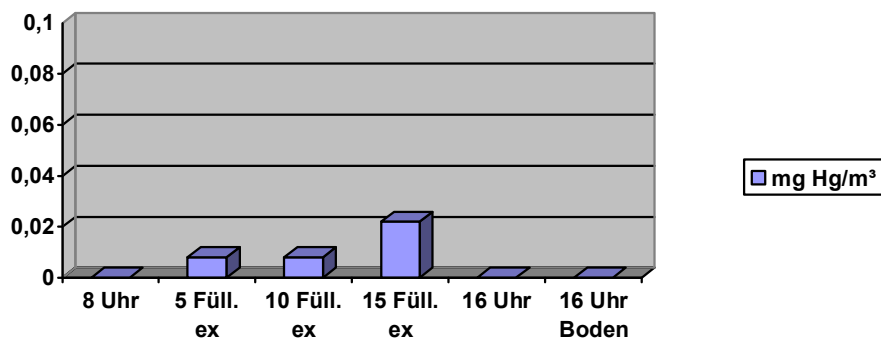
6.2 Ergebnisse der Hg-Dampf-Messungen beim Arbeiten mit dem roten Winkelstück

Mit Ausnahme der in Kap. 6.2.3 dargestellten Untersuchung wurde in jeder der folgenden Versuchsreihen jeweils 15 Amalgamfüllungen mit einem roten Winkelstückes bei 160.000 U/min ausgebohrt. Die Unterschiede in den einzelnen Versuchsreihen bestanden in der Anwendung verschiedener rotierender Instrumente sowie im Einsatz bzw. dem Verzicht auf den „großen“ Sauger. Da alle Versuchsreihen prinzipiell nach einem einheitlichen Schema durchgeführt wurden, werden in den folgenden Abschnitten in knapper Form nur die für die jeweilige Versuchsreihe relevanten Parameter aufgeführt und die zugehörigen Messergebnisse graphisch bzw. tabellarisch dargestellt. In Kap. 6.6 folgt dann - der besseren Lesbarkeit halber - nochmal eine tabellarische Auflistung aller Messergebnisse und anschließend deren statistische Auswertung.

6.2.1 Verwendung der Wasserkühlung und ohne Absaugung

In dieser Versuchsserie wurde mit dem roten Winkelstück und Wasserkühlung, jedoch ohne Absaugung gearbeitet:

Bei Verwendung des diamantierten Zylinders:

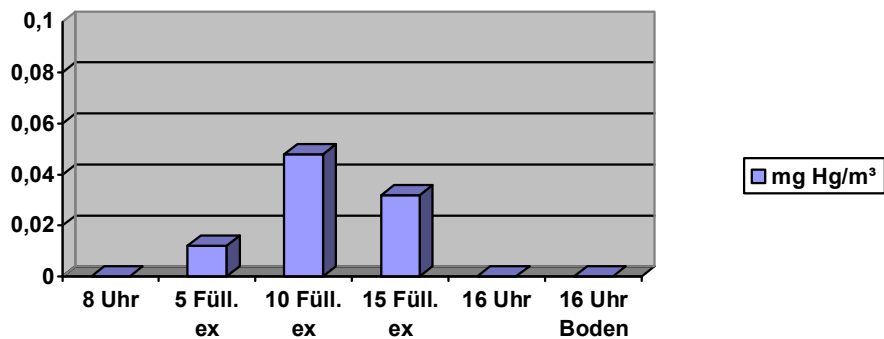


Verlauf der Hg-Konzentration gemessen durch den „Jerome 431 Goldfilm Mercury Vapour Analyser“

Sensor	R _{Start} (Ohm)	R _{End} (Ohm)	Differenz R _{End} - R _{Start}	Temp (°C) 8 / 16 Uhr	Feuchte (%) 8 / 16 Uhr
Test 2001	2748	2743	-5	23,3 / 23,7	45 / 45
Test 2002	2596	2593	-3		
Ref 2033	2399	2389	-10		

Differenz der elektrischen Anfangs- und Endwiderstände (R_{Start} bzw. R_{End}) der drei in dieser Versuchsreihe eingesetzten Sensoren der mercury sense™ Karte nach 8-stündiger Hg-Belastung.

Bei Verwendung des Diamantschleifers, Typ Amalgamentferner:

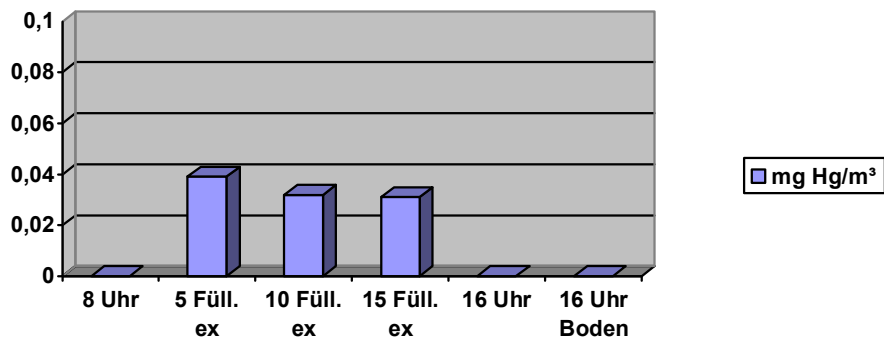


Verlauf der Hg-Konzentration gemessen durch den „Jerome 431 Goldfilm Mercury Vapour Analyser“

Sensor	R _{Start} (Ohm)	R _{End} (Ohm)	Differenz R _{End} - R _{Start}	Temp (°C) 8 / 16 Uhr	Feuchte (%) 8 / 16 Uhr
Test 2013	2586	2572	-14	22,9 / 24,1	58 / 50
Test 2014	2628	2635	+7		
Ref 2039	2472	2462	-10		

Differenz der elektrischen Anfangs- und Endwiderstände (R_{Start} bzw. R_{End}) der drei in dieser Versuchsreihe eingesetzten Sensoren der mercury sense™ Karte nach 8-stündiger Hg-Belastung.

Bei Verwendung der Hartmetallfräse, Typ Amalgamentferner:



Verlauf der Hg-Konzentration gemessen durch den „Jerome 431 Goldfilm Mercury Vapour Analyser“

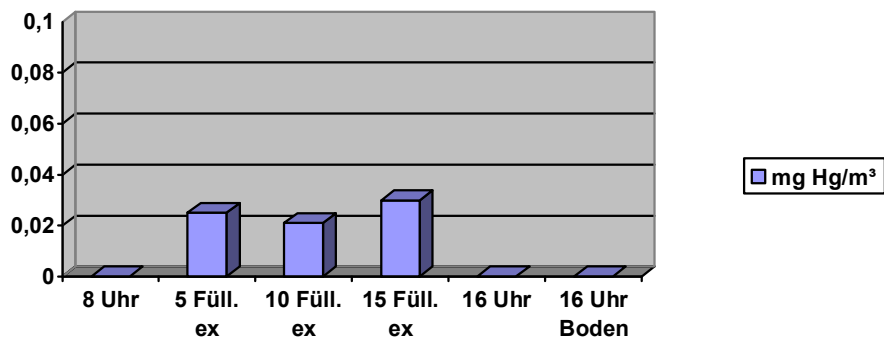
Sensor	R _{Start} (Ohm)	R _{End} (Ohm)	Differenz R _{End} - R _{Start}	Temp (°C) 8 / 16 Uhr	Feuchte (%) 8 / 16 Uhr
Test 2009	2543	2563	+20	22,5 / 23, 2	53 / 52
Test 2010	2669	2676	+7		
Ref 2037	2620	2607	-13		

Differenz der elektrischen Anfangs- und Endwiderstände (R_{Start} bzw. R_{End}) der drei in dieser Versuchsreihe eingesetzten Sensoren der mercury sense™ Karte nach 8-stündiger Hg-Belastung.

6.2.2 Verwendung der Wasserkühlung und Absaugung

In dieser Versuchsserie wurde nun mit dem roten Winkelstück unter Wasserkühlung und mit der Absaugung gearbeitet:

Bei Verwendung des diamantierten Zylinders:

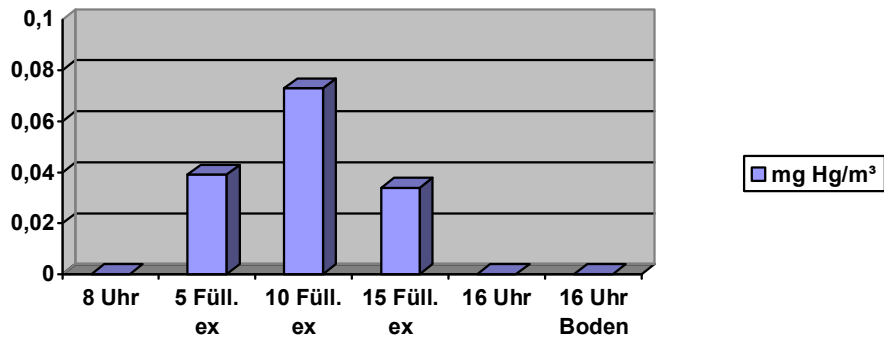


Verlauf der Hg-Konzentration gemessen durch den „Jerome 431 Goldfilm Mercury Vapour Analyser“

Sensor	R _{Start} (Ohm)	R _{End} (Ohm)	Differenz R _{End} - R _{Start}	Temp (°C) 8 / 16 Uhr	Feuchte (%) 8 / 16 Uhr
Test 2025	2563	2541	-22	26,2 / 27, 2	51 / 53
Test 2026	2615	2615	0		
Ref 2045	2332	2328	-4		

Differenz der elektrischen Anfangs- und Endwiderstände (R_{Start} bzw. R_{End}) der drei in dieser Versuchsreihe eingesetzten Sensoren der mercury sense™ Karte nach 8-stündiger Hg-Belastung.

Bei Verwendung des Diamantschleifers, Typ Amalgamentferner:

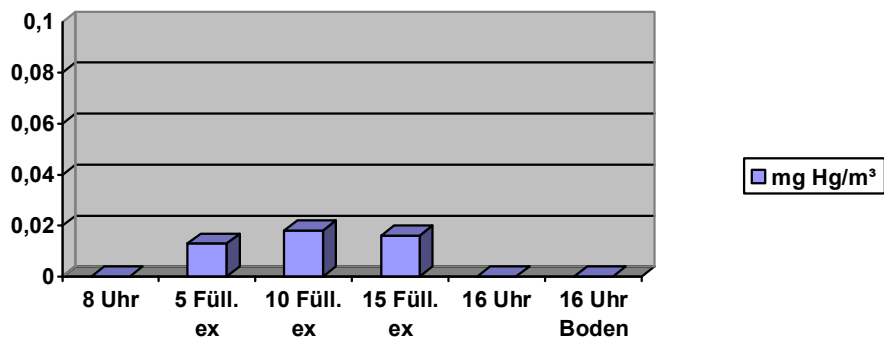


Verlauf der Hg-Konzentration gemessen durch den „Jerome 431 Goldfilm Mercury Vapour Analyser“

Sensor	R _{Start} (Ohm)	R _{End} (Ohm)	Differenz R _{End} - R _{Start}	Temp (°C) 8 / 16 Uhr	Feuchte (%) 8 / 16 Uhr
Test 2017	2477	2469	-8	23,0 / 31,2	55 / 41
Test 2018	2433	zu klein	-----		
Ref 2041	2480	zu klein	-----		

Differenz der elektrischen Anfangs- und Endwiderstände (R_{Start} bzw. R_{End}) der drei in dieser Versuchsreihe eingesetzten Sensoren der mercury sense™ Karte nach 8-stündiger Hg-Belastung. Der Widerstandswert der Sensoren Test 2018 und Ref 2041 ist unter die Kalibrierungsgrenze des Lesegerätes gesunken, so dass der Wert als „zu klein“ ausgewiesen wurde.

Bei Verwendung der Hartmetallfräse, Typ Amalgamentferner:



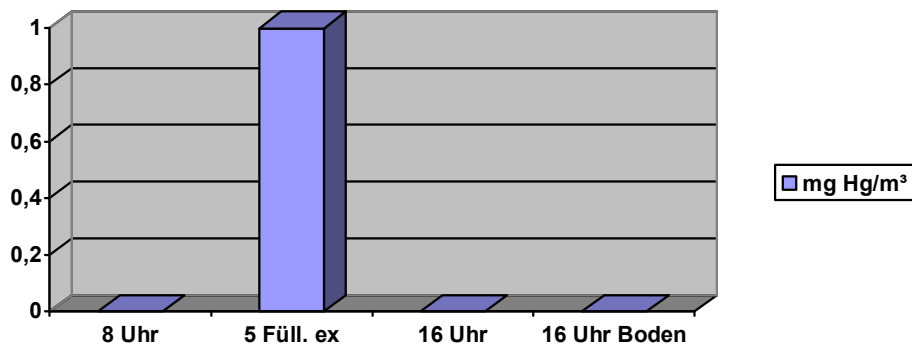
Verlauf der Hg-Konzentration gemessen durch den „Jerome 431 Goldfilm Mercury Vapour Analyser“

Sensor	R _{Start} (Ohm)	R _{End} (Ohm)	Differenz R _{End} - R _{Start}	Temp (°C) 8 / 16 Uhr	Feuchte (%) 8 / 16 Uhr
Test 2019	2474	2452	-22	23,3 / 25,2	52 / 41
Test 2020	2626	2600	-26		
Ref 2042	2669	zu klein	----		

Differenz der elektrischen Anfangs- und Endwiderstände (R_{Start} bzw. R_{End}) der drei in dieser Versuchsreihe eingesetzten Sensoren der mercury sense™ Karte nach 8-stündiger Hg-Belastung. Der Widerstandswert des Sensors Ref 2042 ist unter die Kalibrierungsgrenze des Lesegerätes gesunken, so dass der Wert als „zu klein“ ausgewiesen wurde.

6.2.3 Verzicht auf Wasserkühlung und Absaugung

In dieser Versuchreihe wurde wieder mit dem roten Winkelstück, jedoch ohne Wasserkühlung und ohne Absaugung gearbeitet. Es kam lediglich ein rotierendes Instrument, die Hartmetallfräse vom Typ Amalgamentferner, zum Einsatz:



Verlauf der Hg-Konzentration gemessen durch den „Jerome 431 Goldfilm Mercury Vapour Analyser“. Man beachte die gegenüber den vorherigen Balkendiagrammen geänderte Skalierung der vertikalen Achse

Nach dem Entfernen von 5 Amalgamfüllungen ohne Wasserkühlung und ohne Absaugung war bereits eine Raumbelastung von $>0,999$ mg Hg/m³ erreicht, das ist das 10-fache des MAK-Wertes für Hg. Wegen der hohen Hg-Belastung wurde in dieser Versuchsreihe nur 5 Amalgamfüllungen ausgebohrt und von einer Variation der rotierenden Instrumente abgesehen.

Sensor	R_{Start} (Ohm)	R_{End} (Ohm)	Differenz R_{End} - R_{Start}	Temp (°C) 8 / 16 Uhr	Feuchte (%) 8 / 16 Uhr
Test 2011	2818	2845	+27	22,4 / 24,3	58 / 52
Test 2012	2652	2671	+19		
Ref 2038	2642	2658	+16		

Differenz der elektrischen Anfangs- und Endwiderstände (R_{Start} bzw. R_{End}) der drei in dieser Versuchsreihe eingesetzten Sensoren der mercury sense™ Karte nach 8-stündiger Hg-Belastung.

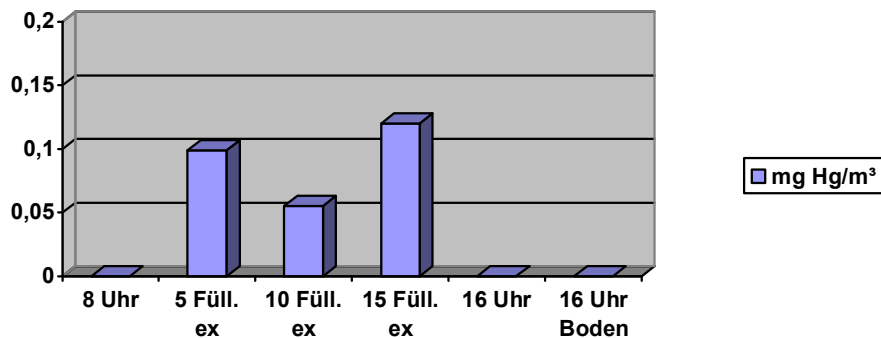
6.3 Ergebnisse der Hg-Dampf-Messungen beim Arbeiten mit der Turbine

In den nun folgenden Versuchsreihen wurden wieder jeweils 15 Amalgamfüllungen ausgebohrt. Jetzt wurde jedoch mit der bei 300.000 U/min laufenden Turbine gearbeitet. Die Unterschiede in den einzelnen Versuchsreihen bestanden wie in Kap. 6.2 in der Anwendung verschiedener rotierender Instrumente unter Einsatz bzw. Verzicht der Absaugung.

6.3.1 Verwendung der Wasserkühlung, keine Absaugung

In dieser Versuchsserie wurde mit der Turbine und Wasserkühlung, jedoch ohne Anwendung der Absaugung gearbeitet:

Bei Verwendung des diamantierten Zylinders:

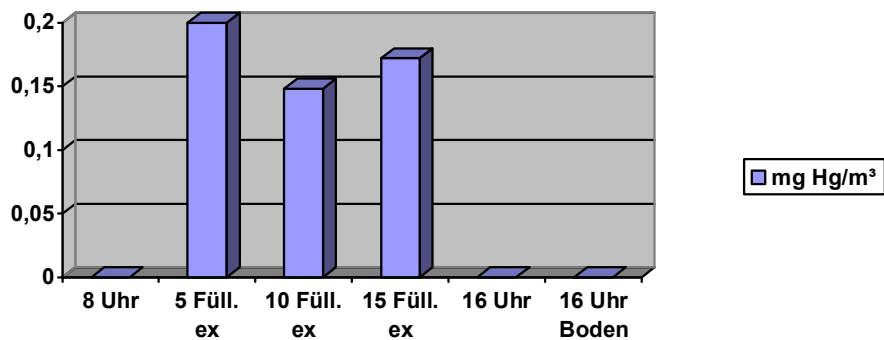


Verlauf der Hg-Konzentration gemessen durch den „Jerome 431 Goldfilm Mercury Vapour Analyser“

Sensor	R _{Start} (Ohm)	R _{End} (Ohm)	Differenz R _{End} - R _{Start}	Temp (°C) 8 / 16 Uhr	Feuchte (%) 8 / 16 Uhr
Test 2003	2515	2528	+13	22,4 / 24,2	50 / 41
Test 2004	2536	2545	+9		
Ref 2034	2432	2441	+9		

Differenz der elektrischen Anfangs- und Endwiderstände (R_{Start} bzw. R_{End}) der drei in dieser Versuchsreihe eingesetzten Sensoren der mercury sense™ Karte nach 8-stündiger Hg-Belastung.

Bei Verwendung des Diamantschleifers, Typ Amalgamentferner:

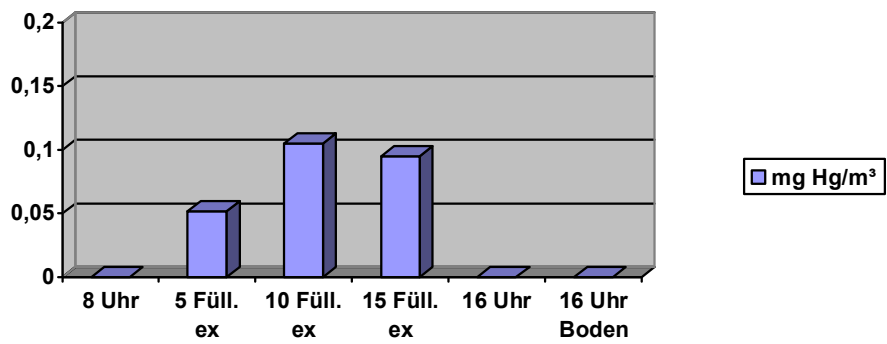


Verlauf der Hg-Konzentration gemessen durch den „Jerome 431 Goldfilm Mercury Vapour Analyser“

Sensor	R _{Start} (Ohm)	R _{End} (Ohm)	Differenz R _{End} - R _{Start}	Temp (°C) 8 / 16 Uhr	Feuchte (%) 8 / 16 Uhr
Test 2007	2446	2459	+13	22,1 / 23,8	53 / 54
Test 2008	2378	2384	+6		
Ref 2036	2675	2686	+11		

Differenz der elektrischen Anfangs- und Endwiderstände (R_{Start} bzw. R_{End}) der drei in dieser Versuchsreihe eingesetzten Sensoren der mercury sense™ Karte nach 8-stündiger Hg-Belastung.

Bei Verwendung der Hartmetallfräse, Typ Amalgamentferner:



Verlauf der Hg-Konzentration gemessen durch den „Jerome 431 Goldfilm Mercury Vapour Analyser“

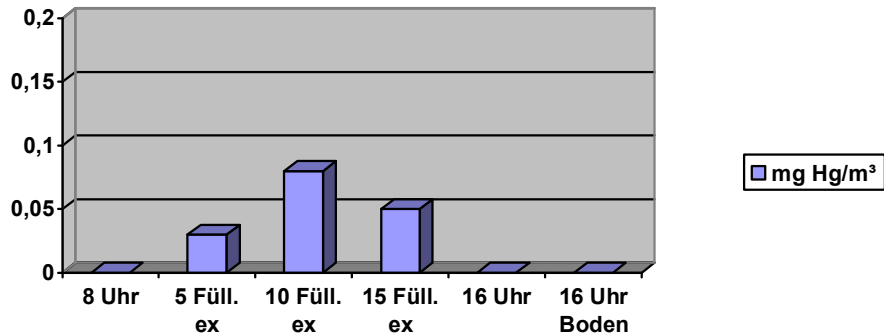
Sensor	R _{Start} (Ohm)	R _{End} (Ohm)	Differenz R _{End} - R _{Start}	Temp (°C) 8 / 16 Uhr	Feuchte (%) 8 / 16 Uhr
Test 2015	2664	2690	+26	23,3 / 24,5	56 / 52
Test 2016	2665	2674	+9		
Ref 2040	2424	2429	+5		

Differenz der elektrischen Anfangs- und Endwiderstände (R_{Start} bzw. R_{End}) der drei in dieser Versuchsreihe eingesetzten Sensoren der mercury sense™ Karte nach 8-stündiger Hg-Belastung.

6.3.2 Verwendung der Wasserkühlung, Absaugung

Nun wurde mit der Turbine, Wasserkühlung und Absaugung gearbeitet:

Bei Verwendung des diamantierten Zylinders:

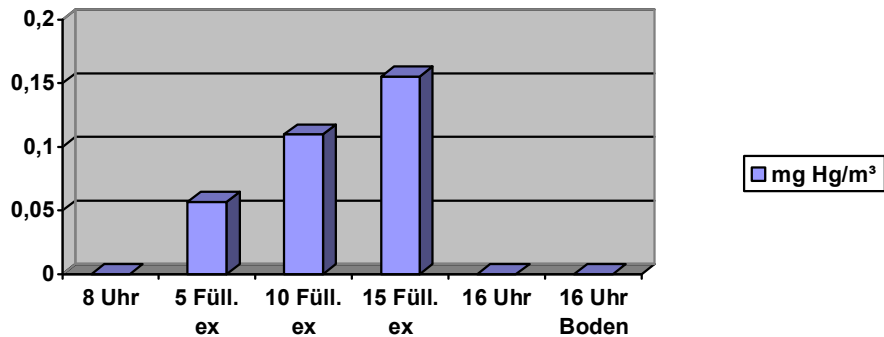


Verlauf der Hg-Konzentration gemessen durch den „Jerome 431 Goldfilm Mercury Vapour Analyser“

Sensor	R _{Start} (Ohm)	R _{End} (Ohm)	Differenz R _{End} - R _{Start}	Temp (°C) 8 / 16 Uhr	Feuchte (%) 8 / 16 Uhr
Test 2023	2487	zu klein	----	25,9 / 26,5	56 / 45
Test 2024	2481	zu klein	----		
Ref 2044	2420	2417	-3		

Differenz der elektrischen Anfangs- und Endwiderstände (R_{Start} bzw. R_{End}) der drei in dieser Versuchsreihe eingesetzten Sensoren der mercury sense™ Karte nach 8-stündiger Hg-Belastung. Der Widerstandswert der Sensoren Test 2023 und Test 2024 ist unter die Kalibrierungsgrenze des Lesegerätes gesunken, so dass der Wert als „zu klein“ ausgewiesen wurde.

Bei Verwendung des Diamantschleifers, Typ Amalgamentferner:

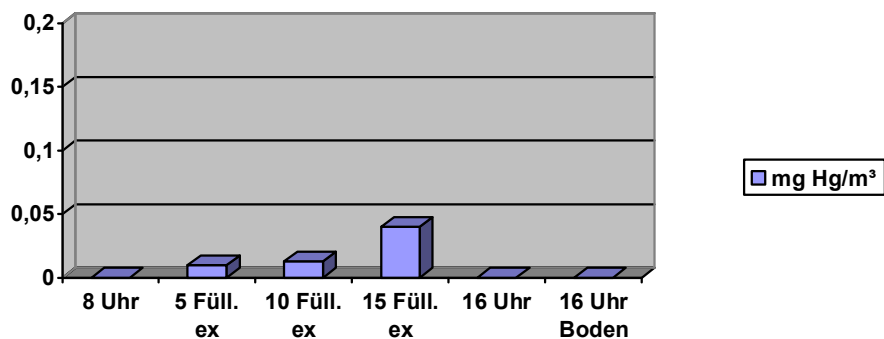


Verlauf der Hg-Konzentration gemessen durch den „Jerome 431 Goldfilm Mercury Vapour Analyser“

Sensor	R _{Start} (Ohm)	R _{End} (Ohm)	Differenz R _{End} - R _{Start}	Temp (°C) 8 / 16 Uhr	Feuchte (%) 8 / 16 Uhr
Test 2021	2774	2764	-10	24,3 / 26,9	65 / 53
Test 2022	2581	2571	-10		
Ref 2043	2627	2628	+1		

Differenz der elektrischen Anfangs- und Endwiderstände (R_{Start} bzw. R_{End}) der drei in dieser Versuchsreihe eingesetzten Sensoren der mercury sense™ Karte nach 8-stündiger Hg-Belastung.

Bei Verwendung der Hartmetallfräse, Typ Amalgamentferner:



Verlauf der Hg-Konzentration gemessen durch den „Jerome 431 Goldfilm Mercury Vapour Analyser“

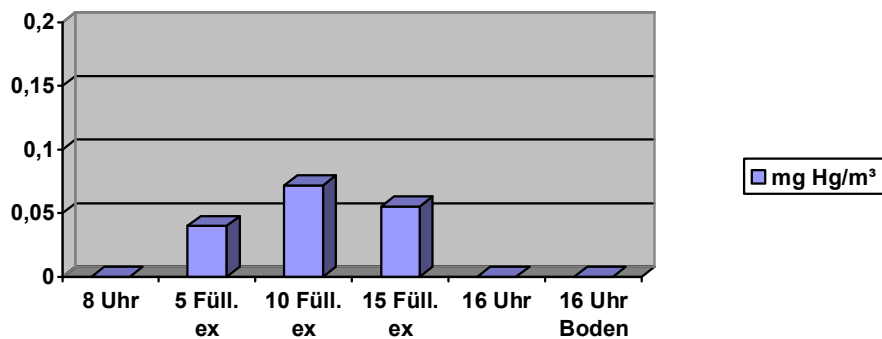
Sensor	R_{Start} (Ohm)	R_{End} (Ohm)	Differenz R_{End} - R_{Start}	Temp (°C) 8 / 16 Uhr	Feuchte (%) 8 / 16 Uhr
Test 2027	2417	2413	-4	25,6 / 27,0	51 / 47
Test 2028	2332	2310	-22		
Ref 2046	2337	2333	-4		

Differenz der elektrischen Anfangs- und Endwiderstände (R_{Start} bzw. R_{End}) der drei in dieser Versuchsreihe eingesetzten Sensoren der mercury sense™ Karte nach 8-stündiger Hg-Belastung.

6.3.3 Verwendung der Wasserkühlung, keine Absaugung, je 5 Füllungen ausgebohrt um 8⁰⁰, 12⁰⁰ bzw. 15⁰⁰ Uhr

Bei der folgenden Versuchsreihe wurden 15 Amalgamfüllungen mit der Turbine unter Wasserkühlung jedoch ohne Verwendung der Absaugung ausgebohrt. Es liegen hier gegenüber den vorherigen Versuchen geänderte Versuchsbedingungen vor:

5 Füllungen wurden um 8⁰⁰ Uhr, weitere 5 um 12⁰⁰ Uhr und die letzten 5 um 15⁰⁰ Uhr ausgebohrt. Zwischen dem Ausbohren der letzten 5 Füllungen und der insgesamt letzten Hg-Dampfmessung liegt diesmal nur eine Stunde. Als rotierendes Instrument wurde nur der diamantierte Zylinder eingesetzt:



Verlauf der Hg-Konzentration gemessen durch den „Jerome 431 Goldfilm Mercury Vapour Analyser“

Sensor	R _{Start} (Ohm)	R _{End} (Ohm)	Differenz R _{End} - R _{Start}	Temp (°C) 8 / 16 Uhr	Feuchte (%) 8 / 16 Uhr
Test 2005	2656	2676	+20	23,5 / 25,2	48 / 51
Test 2006	2638	2642	+4		
Ref 2035	2594	2594	0		

Differenz der elektrischen Anfangs- und Endwiderstände (R_{Start} bzw. R_{End}) der drei in dieser Versuchsreihe eingesetzten Sensoren der mercury sense™ Karte nach 8-stündiger Hg-Belastung

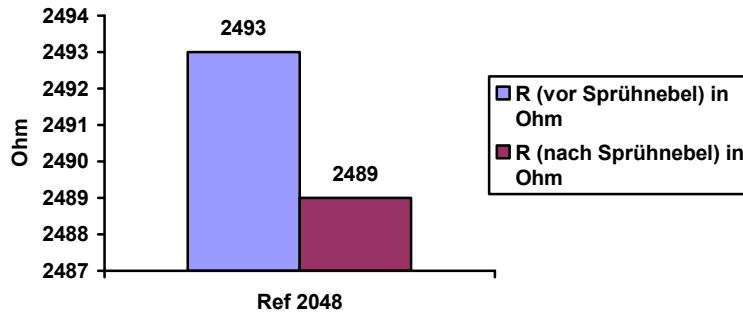
6.4 Zusätzliche Versuchsreihen

Eine Sensorkarte und eine Referenzkarte wurden über einen Zeitraum von 8 Stunden in dem ungelüfteten Versuchsaum belassen. In dieser Zeit wurden keine Amalgamfüllungen ausgebohrt. Zu Beginn und am Ende der 8 Stunden erfolgte eine Messung mit dem „Jerome 431 Goldfilm Mercury Vapour Analyser“, die jeweils eine Hg-Belastung der Raumluft von 0 mg Hg/m³ ergab. Eine Belastung der Karten mit Hg kann also während dieser Zeit ausgeschlossen werden. Die Temperatur blieb über den Zeitraum von 8 Stunden annähernd konstant (sie sank von 26,0°C auf 25,6°C) die rel. Luftfeuchtigkeit sank von 49% auf 42%.

Sensor	R _{Start} (Ohm)	R _{End} (Ohm)	Differenz R _{End} - R _{Start}	Temp (°C) 8 / 16 Uhr	Feuchte (%) 8 / 16 Uhr
Test 2029	2336	2306	-30	26,0 / 25,6	49 / 42
Test 2030	2440	2411	-29		
Ref 2047	2462	2425	-37		

Differenz der elektrischen Anfangs- und Endwiderstände (R_{Start} bzw. R_{End}) der drei in dieser Versuchsreihe eingesetzten Sensoren der mercury sense™ Karte nach 8 Stunden.

Überdies wurde in einem zusätzlichen Versuch der Einfluss des Sprühnebels, der aus den Winkelstücken und Turbinen zur Kühlung austritt, und beim Arbeiten unbeabsichtigt auf die Sensoren der Karte gelangen kann, getestet. Ein Sensor (Ref 2048) wurde dafür absichtlich für etwa 0,5 Sekunden dem Sprühnebel des roten Winkelstückes ausgesetzt. Der Widerstand des Sensors sank daraufhin (die Karte wurde sofort danach ausgelesen) um 4 Ohm:



Veränderung des elektrischen Widerstandes einer mercury sense™ Karte durch den Einfluss von Sprühnebel aus dem roten Winkelstück.

Außerdem wurde untersucht, ob und wie stark die Messwerte des elektrischen Widerstands eines Sensors bei mehrmaligem, aufeinanderfolgendem Auslesen variieren. Dazu wurde der Sensor *Ref. 0016* in kurzem Abstand mehrmals hintereinander ausgelesen. Dabei ergab sich, dass die angezeigten Widerstandswerte des Sensors in einem Bereich von ± 4 Ohm schwanken. Diese Schwankungen konnten auch beim Auslesen der in den Versuchsreihen verwendeten Sensoren bestätigt werden.

6.5 Späteres Auslesen der Karten

Alle belasteten Sensoren wurden ein zweites Mal ausgelesen. Die Versuchsreihen wurden vom 31. 7. 2000 bis 22. 8. 2000 durchgeführt. Das zweite Auslesen der belasteten Karten fand am 25. 8. 2000 statt. Der Zeitraum zwischen der Hg-Belastung und dem zweiten Auslesen betrug also, je nach Sensor, 3-25 Tage. Eine weitere Belastung der Karten mit Hg bis zum zweiten Auslesen fand nicht statt, die Karten befanden sich quecksilberdicht verpackt in einem anderen Raum. Die Raumtemperatur beim zweiten Auslesen betrug 25.6°C, die relative Luftfeuchtigkeit 46%.

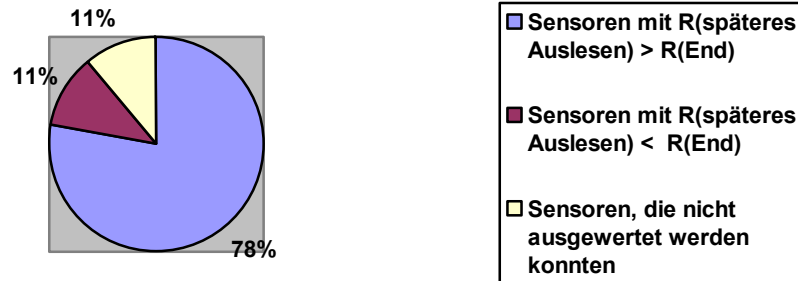
Die nachfolgende Tabelle zeigt die elektrischen Widerstandswerte beim ersten und zweiten Auslesen (R_{End} bzw. $R_{\text{späteres Auslesen}}$) und deren Differenz. Es fällt

auf, dass sich der Widerstand der Sensoren bis zum zweiten Auslesen stark verändert hat, und zum Teil erheblich gestiegen ist:

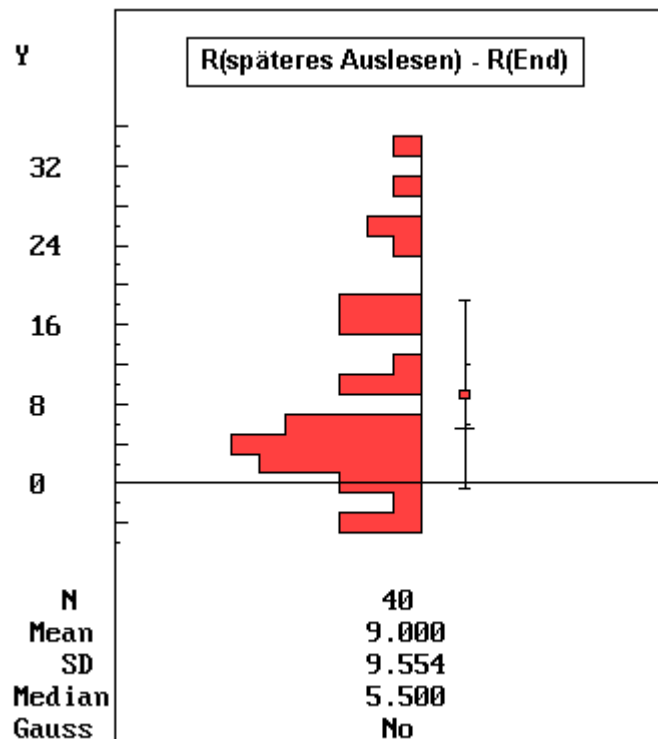
Sensornummer	R _{End} (Ω)	R _{späteres Auslesen} (Ω)	Differenz
Test 2001	2743	2759	16
Test 2002	2593	2597	4
Test 2003	2528	2531	3
Test 2004	2545	2548	3
Test 2005	2676	2680	4
Test 2006	2642	2639	-3
Test 2007	2459	2461	2
Test 2008	2384	2388	4
Test 2009	2563	2562	-1
Test 2010	2676	2672	-4
Test 2011	2845	2855	10
Test 2012	2671	2682	11
Test 2013	2572	2578	6
Test 2014	2635	2637	2
Test 2015	2690	2695	5
Test 2016	2674	2681	7
Test 2017	2469	2487	8
Test 2018	zu klein	2434	
Test 2019	2452	2487	35
Test 2020	2600	2626	26
Test 2021	2764	2782	18
Test 2022	2571	2589	18
Test 2023	zu klein	2493	
Test 2024	zu klein	2484	
Test 2025	2541	2571	30
Test 2026	2615	2620	5
Test 2027	2413	2420	7
Test 2028	2310	2337	27
Test 2029	2306	2330	24
Test 2030	2411	2415	4
Ref 2033	2389	2402	13
Ref 2034	2441	2442	1
Ref 2035	2594	2591	-3
Ref 2036	2686	2689	3
Ref 2037	2607	2623	16
Ref 2038	2658	2658	0
Ref 2039	2462	2478	16
Ref 2040	2429	2432	3
Ref 2041	zu klein	2487	
Ref 2042	zu klein	2675	
Ref 2043	2628	2629	1
Ref 2044	2417	2421	4
Ref 2045	2328	2335	7
Ref 2046	2333	2340	7
Ref 2047	2425	2436	11

Differenz zwischen dem „ersten“ und „zweiten“ Auslesen der Sensoren. R_{End} bezeichnet den elektrischen Widerstand in Ohm beim Auslesen direkt nach 8-stündiger Belastung, R_{späteres Auslesen} bezeichnet den Widerstand bei späterem Auslesen. Sank der Widerstandswert der entsprechenden Sensoren unter die Kalibrierungsgrenze des Lesegerätes, wurde der Wert als „zu klein“ ausgewiesen. Eine Differenz konnte dann nicht gebildet werden.

Es zeigte sich, dass 78% der Widerstände während der Zeit zwischen dem ersten und zweiten Auslesen gestiegen sind:



Veränderung der elektrischen Widerstände der mercury sense™ Karten beim zweiten Auslesen (3-25 Tage nach der Hg-Exposition).



Verteilungsplot der Variablen „ $R(\text{späteres Auslesen}) - R(\text{End})$ “ der mercury sense™ Karten.

6.6 Tabellarische Darstellung aller Ergebnisse und statistische Auswertung

Eine Umrechnung der elektrischen Widerstandswerte der *mercury sense*TM Karten in Hg-Konzentrationen – und damit ein direkter Vergleich der beiden in dieser Studie eingesetzten Messverfahren – ist nicht möglich, da das Projekt vom ICB aufgrund unserer Ergebnisse eingestellt wurde, und deshalb keine Kalibrierung vorgenommen werden konnte.

Tabelle 1 enthält alle Ergebnisse dieser Untersuchung. Dabei bezeichnet $R(0)$ den vom ICB gemessenen, elektrischen Nullwiderstand (in Ohm) der *mercury sense*TM-Karte, $R(Start)$ den von uns gemessenen Widerstand zu Versuchsbeginn und $R(End)$ den Widerstandswert nach 8-stündiger Verweildauer im Versuchsraum. Die Spalte $R(späteres\ Auslesen)$ zeigt die Widerstandswerte der *mercury sense*TM-Karte beim zweiten Auslesen (siehe Kap. 6.5). Mit dem „Jeromy 431 Goldfilm Mercury Vapour Analyser“ sind die Hg-Messwerte (in mg Hg/m³) im Versuchsraum dokumentiert. Dabei bezeichnet der erste Messwert die Hg-Konzentration vor Versuchsbeginn (um 8 Uhr), der zweite Messwert die Hg-Konzentration nach 5 ausgebohrten Amalgamfüllungen, der dritte Messwert die Hg-Konzentration nach 10 ausgebohrten Amalgamfüllungen, der vierte Messwert die Hg-Konzentration nach 15 ausgebohrten Amalgamfüllungen. Der fünfte Messwert gibt die Hg-Konzentration um 16 Uhr im Versuchsraum auf Arbeitshöhe (130 cm über dem Zimmerboden) an, während durch den sechsten Messwert die Hg-Konzentration um 16 Uhr am Boden des Versuchsraumes registriert wurde. \bar{c} bezeichnet dabei den Mittelwert aus den drei Messwerten nach 5, 10 bzw. 15 ausgebohrten Amalgamfüllungen. $8h\ MW$ ist die über den 8-stündigen Arbeitstag gemittelte Hg-Konzentration. Zusätzlich sind sowohl die Zimmertemperatur (in °C) als auch die relative Luftfeuchtigkeit (in %) um 8 bzw. 16 Uhr notiert.

Die statistische Prüfung mit dem *Wilcoxon Matched Pair Test* ergab, dass eine statistisch signifikante Widerstandserhöhung der *mercury sense*TM Karten nach Hg-Belastung nicht nachgewiesen werden kann ($p= 0,647$). Es bestehen auch

keine statistisch signifikanten Unterschiede zwischen den Ergebnissen der Testkarte und der Referenzkarte (*Mann-Whitney-U-Test*, $p = 0,696$).

Grafik 1 zeigt die Korrelation zwischen der Differenz der Widerstandswerte von $R(\text{End})$ und $R(\text{Start})$ der *mercury sense*TM Karten und den Mittelwerten der Hg-Messwerte des „Jeromy 431 Goldfilm Mercury Vapour Analyser“.

Grafik 2 enthält den Verteilungsplot der 14 Versuchsreihen (= *Class Groups*) mit der Variablen „ $R(\text{End}) - R(\text{Start})$ “ der *mercury sense*TM Karte.

Aus den Ergebnissen des LSD-Tests ist ersichtlich, dass zwischen den verschiedenen rotierenden Instrumenten (B1 - B3) innerhalb einer Versuchsserie (Gr1 - Gr6) keine statistisch signifikanten Unterschiede zu sichern sind.

In *Grafik 3* ist der 4-Felder-Test zur Bestimmung von Sensitivität (Wahrscheinlichkeit für eine signifikante Änderung der Widerstände nach Hg-Beladung) und Spezifität (Wahrscheinlichkeit für höchstens nicht signifikante Widerstandsänderungen bei fehlender Hg-Beladung) der *mercury sense*TM Karten gezeigt. Aus den Feldbesetzungen ergibt sich eine Sensitivität von 80% und eine Spezifität von 68%.

In *Tabelle 2* sind zur besseren Veranschaulichung die Differenzen der Widerstandsänderungen zwischen dem unbelasteten Sensor und dem ersten Auslesen nach 8-stündiger Hg-Belastung ($\text{Diff } R_1$), sowie dem unbelasteten Sensor und dem zweiten Auslesen zu einem späteren Zeitpunkt ($\text{Diff } R_2$) dargestellt (siehe Kapitel 6.5). Die Sensoren waren in der Zeit zwischen dem ersten und zweiten Auslesen quecksilberdicht in einer mitgelieferten Schutztüte verpackt und in einem anderen Raum, in dem nicht mit Amalgam hantiert wird, gelagert. Man kann also eine zusätzliche Hg-Belastung in dieser Zeit ausschließen.

Die Prüfung mit dem *Wilcoxon Matched Pair Test* zeigt, dass statistisch höchst signifikante Unterschiede zwischen der ersten und zweiten Auslesung der *mercury sense™* Karten bestehen ($p= 0,0001$).

Grafik 4 zeigt den Verteilungsplot mit der Variablen „R(End) – R(Start)“ im Vergleich mit der Variablen „R(späteres Auslesen) – R(Start)“ der *mercury sense™* Karten.

Grafik 5 enthält den Verlauf der Einzelwerte der Variablen „R(End) – R(Start)“ zu den Variablen „R(späteres Auslesen) – R(Start)“.

In *Tabelle 3* sind die für die n-te Messreihe ($n=1, \dots, 14$) berechneten Mittelwerte \bar{c} , die Werte F_c , F_c/F_{\max} und $(F_c/F_{\max}) \cdot 0,1 \text{ mg Hg/m}^3$ aufgelistet.. Der Quotient F_c/F_{\max} ist ein relatives Maß für die 8-stündige Beladung der Karte bei einer entsprechend dem in Kap. 5.1.3 dargestellten Modell verlaufenden Hg-Konzentration. Der Term $(F_c/F_{\max}) \cdot 0,1 \text{ mg Hg/m}^3$ ergibt dann einen 8-Stunden Mittelwert der Hg-Konzentration der Luft, der prinzipiell zur gleichen Beladung des Sensors und damit zur gleichen Widerstandsänderung der *mercury sense™* Karte führen müsste wie der in unserem Modell näherungsweise angenommene zeitliche Verlauf der tatsächlichen Hg-Konzentration am Ort der *mercury sense™* Karten.

Tabelle 1:

Versuchsreihe	Sensor	R(0) (Ohm)	R(Start) (Ohm)	R(End) (Ohm)	R(späteres Auslesen) (Ohm)	Jeromy 431 Goldfilm Mercury Vapour Analyser (mg Hg/m ³)	Temp um 8 / 16 Uhr (°C)	rel. Feuchte um 8 / 16 Uhr (%)
rotes WS, Wasserkühlung, keine Absaugung, je 15 Fig. (siehe Kap. 6.2.1)								
Hartmetallfräse	Test 2009	2541	2543	2563	2562	.000/ .039 / .032 / .031 / .000 / .000	22,5 / 23,2	53 / 52
	Test 2010	2668	2669	2676	2672	$\bar{c} = 0.034$		
	Ref. 2037	2616	2620	2607	2623	8h MW = 0.0017		
grüner diamant. Zylinder	Test 2001	2754	2748	2743	2759	.000 / .008 / .008 / .022 / .000 / .000	23,3 / 23,7	45 / 45
	Test 2002	2596	2596	2593	2597	$\bar{c} = 0.013$		
	Ref. 2033	2398	2399	2389	2402	8h MW = 0.0006		
diamant. Amalgamentf.	Test 2013	2580	2586	2572	2578	.000 / .012 / .048 / .032 / .000 / .000	22,9 / 24,1	58 / 50
	Test 2014	2612	2628	2635	2637	$\bar{c} = 0.031$		
	Ref. 2039	2465	2472	2462	2478	8h MW = 0.0015		
rotes WS, Wasserkühlung, Absaugung, je 15 Fig. (siehe Kap. 6.2.2)								
Hartmetallfräse	Test 2019	2463	2474	2452	2487	.000 / .013 / .018 / .016 / .000 / .000	23,3 / 25,2	52 / 41
	Test 2020	2600	2626	2600	2626	$\bar{c} = 0.016$		
	Ref. 2042	2655	2669	zu klein	2675	8h MW = 0.0008		
grüner diamant. Zylinder	Test 2025	2548	2563	2541	2571	.000 / .025 / .021 / .030 / .000 / .000	26,2 / 27,2	51 / 53
	Test 2026	2615	2615	2615	2620	$\bar{c} = 0.025$		
	Ref. 2045	2333	2332	2328	2335	8h MW = 0.0012		
diamant. Amalgamentf.	Test 2017	2473	2477	2469	2487	.000 / .039 / .073 / .034 / .000 / .000	23,0 / 31,2	55 / 41
	Test 2018	2418	2433	zu klein	2434	$\bar{c} = 0.049$		
	Ref. 2041	2473	2480	zu klein	2487	8h MW = 0.0024		
Turbine, Wasserkühlung, keine Absaugung, je 15 Fig. (siehe Kap. 6.3.1)								
Hartmetallfräse	Test 2015	2658	2664	2690	2695	.000 / .052 / .105 / .095 / .000 / .000	23,3 / 24,5	56 / 52
	Test 2016	2653	2665	2674	2681	$\bar{c} = 0.084$		
	Ref. 2040	2416	2424	2429	2432	8h MW = 0.0041		
grüner diamant. Zylinder	Test 2003	2521	2515	2528	2531	.000 / .099 / .055 / .120 / .000 / .000	22,4 / 24,2	50 / 41
	Test 2004	2541	2536	2545	2548	$\bar{c} = 0.091$		
	Ref. 2034	2431	2432	2441	2442	8h MW = 0.0045		
diamant. Amalgamentf.	Test 2007	2446	2446	2459	2461	.000 / .205 / .148 / .172 / .000 / .004	22,1 / 23,8	53 / 54
	Test 2008	2378	2378	2384	2388	$\bar{c} = 0.175$		
	Ref. 2036	2680	2675	2686	2689	8h MW = 0.0086		
Turbine, Wasserkühlung, Absaugung, je 15 Fig. (siehe Kap. 6.3.2)								
Hartmetallfräse	Test 2027	2412	2417	2413	2420	.000 / .010 / .013 / .040 / .000 / .000	25,6 / 27,0	51 / 47
	Test 2028	2321	2332	2310	2337	$\bar{c} = 0.021$		
	Ref. 2046	2341	2337	2333	2340	8h MW = 0.0010		
grüner diamant. Zylinder	Test 2023	2471	2487	zu klein	2493	.000 / .030 / .080 / .050 / .000 / .000	25,9 / 26,5	56 / 45
	Test 2024	2462	2481	zu klein	2484	$\bar{c} = 0.053$		
	Ref. 2044	2423	2420	2417	2421	8h MW = 0.0026		
diamant. Amalgamentf.	Test 2021	2764	2774	2764	2782	.000 / .057 / .110 / .155 / .000 / .000	24,3 / 26,9	65 / 53
	Test 2022	2566	2581	2571	2589	$\bar{c} = 0.107$		
	Ref. 2043	2628	2627	2628	2629	8h MW = 0.0053		

**rotes WS, keine Absaugung,
keine Wasserkühlung, 5 Flg.
(siehe Kap. 6.2.3)**

Hartmetallfräse	Test 2011	2811	2818	2845	2855	.000 / >.999 / - / - / .000 / .000	22,4 / 24,3	58 / 52
	Test 2012	2637	2652	2671	2682	$\bar{c} = 0.999$		
	Ref. 2038	2636	2642	2658	2658	8h MW = 0.0492		

**Turbine, Wasserkühlung,
keine Absaugung, je 5 Flg.
ausgebohrt um 8 Uhr, 12 Uhr,
15 Uhr (siehe Kap. 6.3.3)**

grüner diamant. Zylinder	Test 2005	2656	2656	2676	2680	* .000 / .040 / .000 / .072 / .000 /	23,5 / 25,2	48 / 51
	Test 2006	2643	2638	2642	2639	.055 / .000 / .000		
	Ref. 2035	2597	2594	2594	2591	$\bar{c} = 0.056$ 8h MW = 0.0027		

**Karte 8 Std im Raum, ohne
Amalgambelastung (siehe
Kap. 6.4)**

	Test 2029	2330	2336	2306	2330	keine Hg Belastung	26,0 / 25,6	49 / 42
	Test 2030	2432	2440	2411	2415			
	Ref. 2047	2460	2462	2425	2436			

**Karte vor/nach Sprühnebel
aus WS (siehe Kap. 6.4)**

	Ref. 2048	2504	2493	2489		keine Hg Belastung	26	49
--	-----------	------	------	------	--	--------------------	----	----

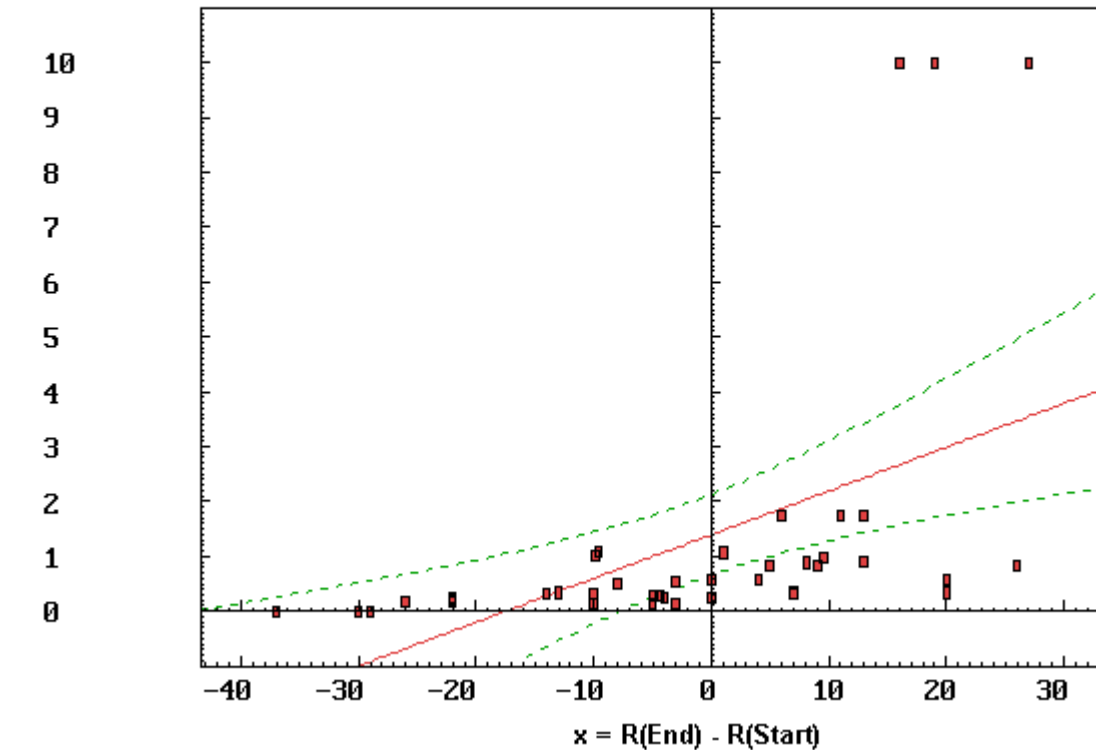
Tabelle 1: Darstellung aller Versuchsdaten. R(0) bezeichnet den angegebenen Nullwiderstand (in Ohm) der mercury sense™ -Karte, R(Start) den von uns gemessenen Nullwiderstand zu Versuchsbeginn und R(End) den Widerstandswert nach 8-stündiger Verweildauer im Versuchsraum („zu klein“ bedeutet, dass der Widerstandswert unter die Kalibrierungsgrenze des Auslesegerätes gesunken ist). Die Spalte R(späteres Auslesen) zeigt die Widerstandswerte der mercury sense™ -Karte beim zweiten Auslesen. Die Spalte Jeromy 431 Goldfilm Mercury Vapour Analyser stellt die Hg-Messwerte (in mg Hg/m³) zu verschiedenen Zeitpunkten im Versuchsraum dar. Dabei bezeichnet der erste Messwert die Hg-Konzentration vor Versuchsbeginn (um 8 Uhr), der zweite Messwert die Hg-Konzentration nach 5 ausgebohrten Amalgamfüllungen, der dritte Messwert die Hg-Konzentration nach 10 ausgebohrten Amalgamfüllungen, der vierte Messwert die Hg-Konzentration nach 15 ausgebohrten Amalgamfüllungen. Der fünfte Messwert gibt die Hg-Konzentration um 16 Uhr im Versuchsraum auf Arbeitshöhe (130 cm über dem Zimmerboden) an, während durch den sechsten Messwert die Hg-Konzentration um 16 Uhr am Boden des Versuchsraumes registriert wurde. \bar{c} ist das arithmetische Mittel der drei Hg-Messwerten nach 5, 10 bzw. 15 ausgebohrten Amalgamfüllungen. 8h MW ist die über den 8-stündigen Arbeitstag gemittelte Hg-Belastung. Zusätzlich sind sowohl die Zimmer-temperatur (in °C) als auch die relative Luftfeuchtigkeit (in %) um 8 bzw. 16 Uhr notiert.

*) geänderte Versuchsbedingungen: Es wurden je 5 Amalgamfüllungen um 8, 12 und 15 Uhr ausgebohrt. Die Hg-Messungen mit dem „Jeromy 431 Goldfilm Mercury Vapour Analyser“ erfolgten um 8, 12 und 16 Uhr jeweils vor und nach dem Ausbohren der Füllungen sowie um 16 Uhr auf Höhe des Wasbeckens und am Boden des Versuchsraumes.

Grafik 1:

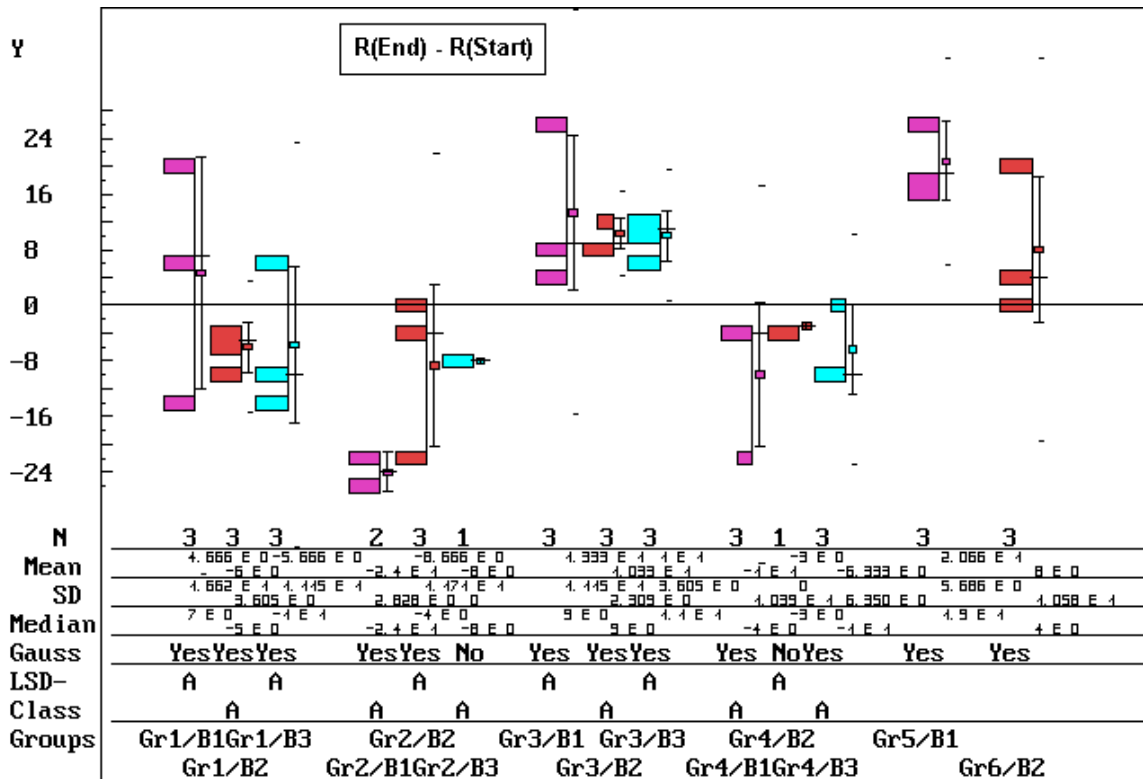
y = MW Jeremy 431

$\hat{A} = .1388202$ *** (95% VB $6.620287E-02 < A < .2114376$)
 $B = 7.981385E-03$ ** (95% VB $.0033557 < B < 1.260707E-02$)
 $r = .4931003$ ** [Asympt.Sig.: $p = 1.2010E-03$ (2-seit.)]
 $r :$ (95% VB $.2043279 < r < .7029214$)



Grafik 1: Korrelation zwischen der Differenz der Widerstandswerte von R(End) und R(Start) der mercury sense™ Karten (auf der x-Achse) und den Mittelwerten der Hg-Messwerte des „Jeremy 431 Goldfilm Mercury Vapour Analyser“ (auf der y-Achse). Man kann eine mittelgroße ($r = 0,49$) Korrelation zwischen den Messwerten ($R(\text{Start}) - R(0)$) der mercury sense™ Karten und den Mittelwerten des „Jeremy 431 Goldfilm Mercury Vapour Analyser“ erkennen, die statistisch signifikant ist ($p = 0,0012$). Durch A (y-Achsenabschnitt) und B (Steigung der Geraden) ist die Gerade eindeutig festgelegt. Zusätzlich ist auch der 95%-Vertrauensbereich für die Korrelationsgerade eingezeichnet (gestrichelte Hyperbel).

Grafik 2:



Grafik 2: Verteilungsplot der 14 Versuchsreihen (=Class Groups) mit der Variablen „R(End) – R(Start)“ der mercury sense™ Karten.

Gr1: Versuchsserie mit rotem Winkelstück, Wasserkühlung und ohne Absaugung (Kap. 6.2.1).

Gr2: Versuchsserie mit rotem Winkelstück, Wasserkühlung und Absaugung (Kap. 6.2.2).

Gr3: Versuchsserie mit Turbine, Wasserkühlung und ohne Absaugung (Kap. 6.3.1).

Gr4: Versuchsserie mit Turbine, Wasserkühlung und Absaugung (Kap. 6.3.2).

Gr5: Versuchsserie mit rotem Winkelstück, ohne Wasserkühlung und ohne Absaugung (Kap. 6.2.3).

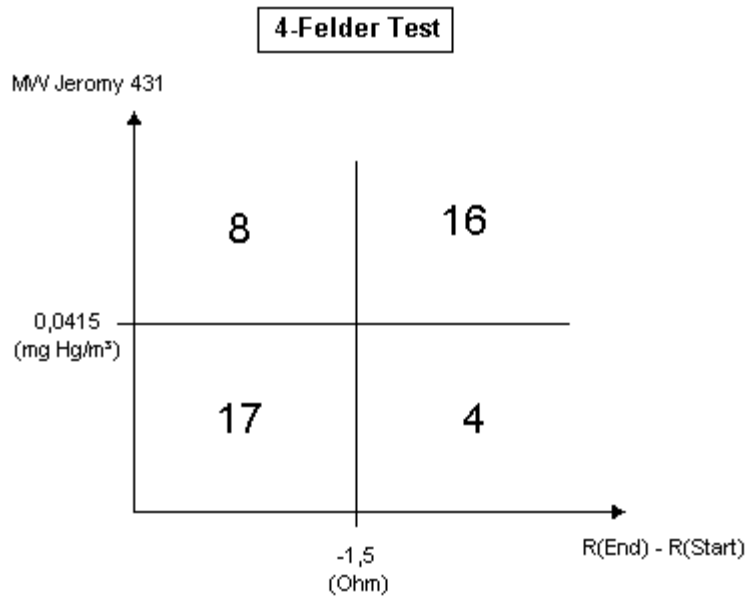
Gr6: Versuchsserie mit Turbine, Wasserkühlung und ohne Absaugung. Geänderte Versuchsbedingungen (Kap. 6.3.3).

B1: rotierendes Instrument ist die Hartmetallfräse.

B2: rotierendes Instrument ist der grüne diamantierte Zylinder.

B3: rotierendes Instrument ist der diamantierte Amalgamentferner.

Grafik 3:



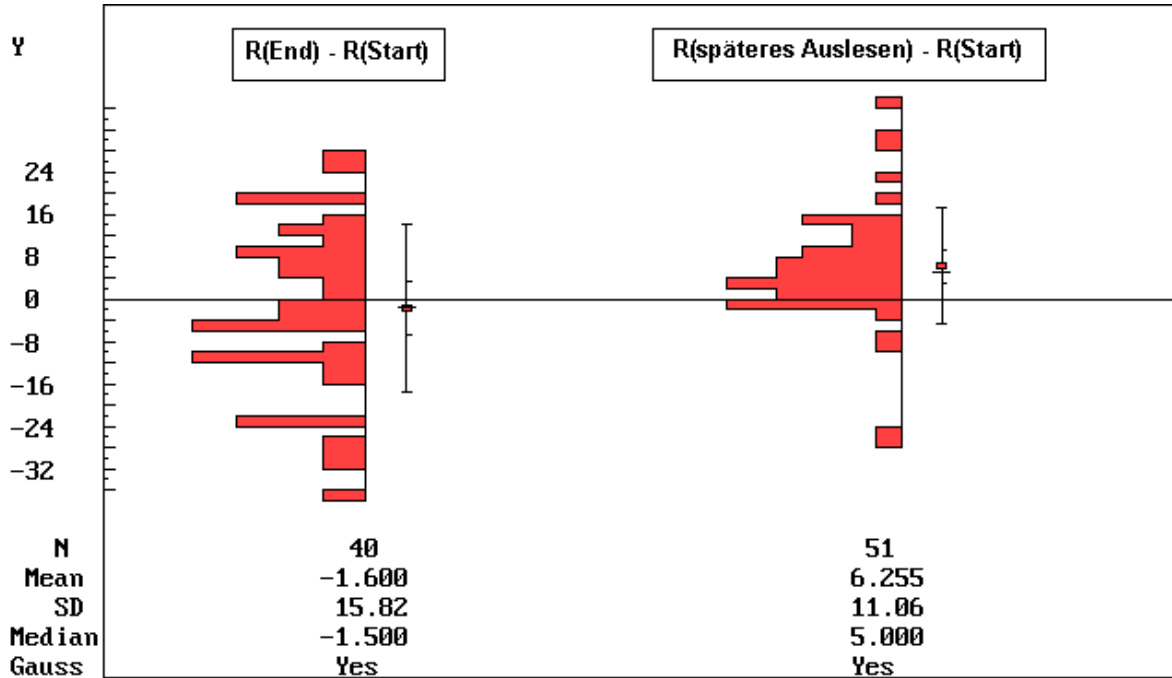
Grafik 3: 4-Felder-Test zur Bestimmung von Sensitivität und Spezifität der Messwerte der mercury sense™ Karte. Aus diesen Feldbesetzungen wurde die Sensitivität= 80% und die Spezifität= 68% berechnet.

Tabelle 2:

Sensornummer	Diff R ₁ (Ohm)	Diff R ₂ (Ohm)	Diff R ₂ - Diff R ₁
Test 2001	-5	11	16
Test 2002	-3	1	4
Test 2003	13	16	3
Test 2004	8	11	3
Test 2005	20	24	4
Test 2006	6	3	-3
Test 2007	13	15	2
Test 2008	4	8	4
Test 2009	20	19	-1
Test 2010	7	3	-4
Test 2011	27	37	10
Test 2012	19	30	11
Test 2013	-14	-8	6
Test 2014	7	9	2
Test 2015	26	31	5
Test 2016	9	16	7
Test 2017	-8	0	8
Test 2018	zu klein	1	
Test 2019	-22	13	35
Test 2020	-26	0	26
Test 2021	-10	8	18
Test 2022	-10	8	18
Test 2023	zu klein	6	
Test 2024	zu klein	3	
Test 2025	-22	8	30
Test 2026	0	5	5
Test 2027	-4	3	7
Test 2028	-22	4	27
Test 2029	-30	-6	24
Test 2030	-29	-25	4
Ref 2033	-10	3	13
Ref 2034	9	10	1
Ref 2035	0	-3	-3
Ref 2036	11	14	3
Ref 2037	-13	3	16
Ref 2038	16	16	0
Ref 2039	-10	6	16
Ref 2040	5	8	3
Ref 2041	zu klein	7	
Ref 2042	zu klein	6	
Ref 2043	1	2	1
Ref 2044	-3	1	4
Ref 2045	-4	3	7
Ref 2046	-4	3	7
Ref 2047	-37	-27	11

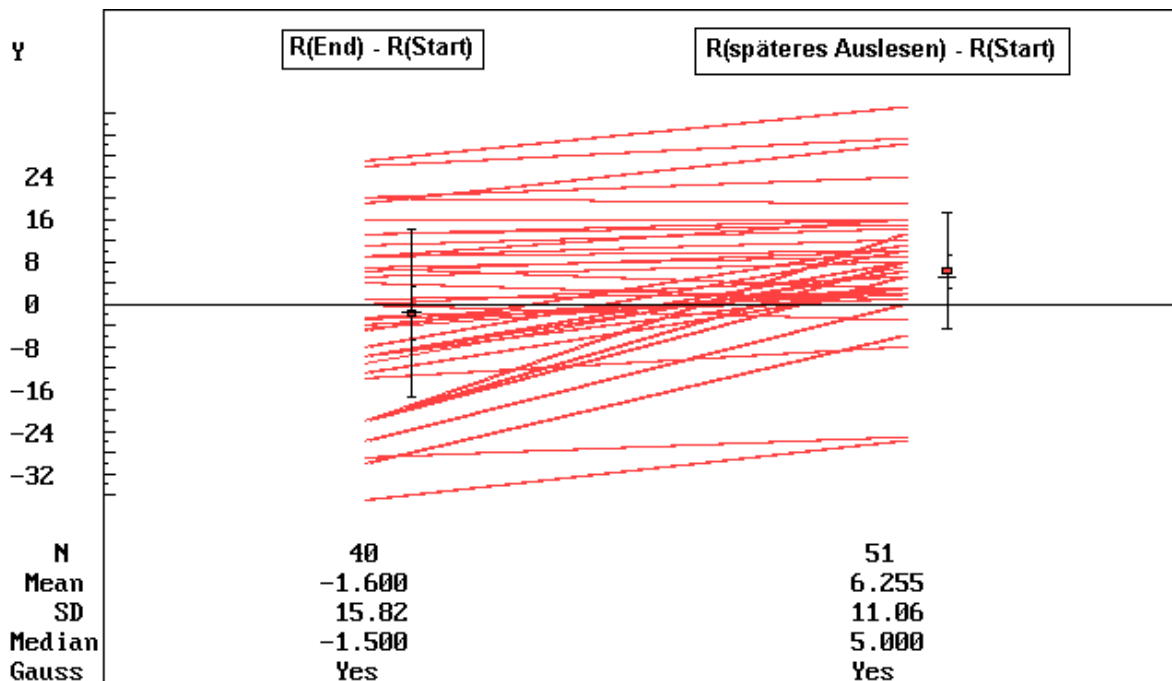
Tabelle 2: Widerstandsänderung nach Hg-Belastung beim ersten (Diff R₁ = R(End) – R(Start)) und zweiten Auslesen (Diff R₂ = R(späteres Auslesen) – R(Start)) und die Differenz zwischen beiden Werten.

Grafik 4:



Grafik 4: Verteilungsplot der Variablen „R(End) - R(Start)“ und der Variablen „R(späteres Auslesen) - R(Start)“ der mercury sense™ Karten.

Grafik 5:



Grafik 5: Verlauf der Einzelwerte von der Variablen „R(End) - R(Start)“ zur Variablen „R(späteres Auslesen) - R(Start)“.

Tabelle 3:

Versuchsreihe	\bar{c} (mg Hg/m ³)	F_c (mg Hg/m ³)	F_c/F_{\max}	$(F_c/F_{\max}) \cdot 0,1 \text{ mg Hg/m}^3$
1	0,034	0,8035	0,017	0,0017
2	0,013	0,3072	0,006	0,0006
3	0,031	0,7326	0,015	0,0015
4	0,016	0,3781	0,008	0,0008
5	0,025	0,5908	0,012	0,0012
6	0,049	1,158	0,024	0,0024
7	0,084	1,9852	0,041	0,0041
8	0,091	2,1506	0,045	0,0045
9	0,175	4,1359	0,086	0,0086
10	0,021	0,4963	0,01	0,001
11	0,053	1,2526	0,026	0,0026
12	0,107	2,5288	0,053	0,0053
13	0,999	23,6099	0,492	0,0492
14	0,056	1,3235	0,028	0,0028

Tabelle 3: Umrechnung von $c(t)$ in einen 8-Stunden Mittelwert $(F_c/F_{\max}) \cdot 0,1 \text{ mg Hg/m}^3$ (siehe Kap. 5.1.3).

7 Diskussion

7.1 Entfernte Amalgammenge je Untersuchungseinheit und Hg-Belastung

Pro Fräsaczahn wurde eine standardisierte, dreiflächige mod-Amalgamfüllung mit einem Gewicht von ca. je 1,1 g entfernt (vgl. Kap. 5.1.1). In der zahnärztlichen Praxis ist jedoch eine durchschnittliche Größenordnung von 2 g Amalgam pro Füllung eine realistische Menge. In einer In-Vivo-Untersuchung von MATTHIAS (1996) wurden Amalgamfüllungen mit einem Gewicht zwischen 0,9 g und 4,3 g Amalgam (Mittelwert 1,99 g) entfernt.

Bei der Amalgamentfernung mit den verwendeten rotierenden Instrumenten wird das Amalgam überwiegend als Legierung aus den Kavitäten entfernt. In der Hauptsache handelt es sich um ein mechanisches Abtragen des Füllungsmaterials. Eine Dekompensation zu metallischem und dampfförmigem Quecksilber findet nur zu einem geringen Prozentsatz ($< 0,01\%$) statt (MATTHIAS, 1996), jedoch führt auch dieser geringe Prozentsatz zu einem messbaren Anstieg der Konzentration von Hg in der Luft.

Die Menge des entfernten Amalgams spielt jedoch im allgemeinen eine geringere Rolle für die entstehende Hg-Raumbelastung als die Methode der Amalgamentfernung. Von der Versuchsgestaltung bzw. vom Behandler abhängige Einflussgrößen bei der Füllungsentfernung wie Anpressdruck des Winkelstückes, Schärfe und Zustand des Schleifinstrumentes, Abstand des Saugers etc. spielen eine größere Rolle (BRUGGEY, 2000). Die vorliegende Untersuchungen zeigten, dass, wie in der Literatur angegeben, verschiedene Methoden der Amalgamentfernung erhebliche Unterschiede im Hinblick auf die Höhe der Quecksilberdampffreisetzung verursachen. Daraus resultiert sowohl für den Patienten als auch für den Behandler eine unterschiedlich hohe Belastung mit Quecksilber (RICHARDS et al., 1985; REINHARDT et al., 1983; ENGLE et al., 1992; BRUNE et al., 1980; NIMMO, 1990; MATTHIAS, 1996; BRUGGEY, 2000).

Grundsätzlich ist bei der Amalgamentfernung mit rotierenden Instrumenten besonders auf eine suffiziente Wasserkühlung, eine leistungsstarke Ab-

saugung und die Anwendung eines geringen Anpressdrucks der Instrumente zu achten. In jedem Fall müssen die verwendeten Instrumente scharf sein, da stumpfe Instrumente zur Anwendung eines erhöhten Anpressdrucks und damit zu einer erhöhten Quecksilberdampffreisetzung führen (MATTHIAS, 1996). Bei Verzicht auf die Wasserkühlung (Versuchsreihe von Kap. 6.2.3) kommt es durch die hohe Temperatur an der Füllungsoberfläche beim Ausbohren zu einer stark erhöhte Quecksilberdampfbildung (BGW, 1997).

7.2 Vergleich unserer Versuchsbedingungen mit dem Praxisalltag

7.2.1 Grundsätzliche Überlegungen zur Versuchsplanung

Bei der Festlegung der Arbeitsbedingungen für diese Studie wurden folgende Grundsätze beachtet:

1. Es sollte bei den in den verschiedenen Versuchsreihen verwendeten Arbeitsmaterialien in jedem Fall zumindest eine qualitative Aussage über das Maß des freigesetzten Quecksilbers getroffen werden können, unabhängig davon, ob sich die *mercury sense*TM Karte für deren quantitative Bestimmung eignet oder nicht. Deswegen wurde bei einigen Versuchsparametern darauf geachtet, die Hg-Freisetzung nicht durch individuelle Eigenheiten des Behandlers mehr als unvermeidlich zu beeinflussen. Dazu wurde z.B. stets auf optimale Schneidleistung der rotierenden Instrumente geachtet, damit es nicht durch eine unkontrollierte Erhöhung des Anpressdrucks zu stark erhöhten Temperaturen an den Grenzflächen der bearbeiteten Füllung kommen konnte. Ferner wurde bei der Amalgamentfernung versucht, möglichst große Füllungsfragmente zu erzielen. Die Füllungen wurden also mittels Trennfugen in kleinere Segmente aufgeteilt, und die einzelnen Stücke aus der Kavität gelöst.
2. Es sollten vom Versuchsansatz her insgesamt Hg-Konzentrationen erzeugt werden, die zumindest an die Größenordnung der gesetzlich zulässigen MAK heranreichten, denn gerade für solche Fälle erscheint der Einsatz der *mercury sense*TM Karte besonders bedeutsam.

Deswegen wurde pro Versuchsreihe die relativ hohe Zahl von 15 Füllungen nacheinander ausgebohrt, und auf die Lüftung des Behandlungsraumes verzichtet. Letzteres insbesondere deshalb, da das Ausmaß der dabei entstehenden Luftströmungen nicht quantifizierbar gewesen wäre und somit a priori zu nicht reproduzierbaren Ergebnissen geführt hätte.

Keinesfalls entspricht das kontinuierliche Ausbohren von 15 Amalgamfüllungen mit anschließend etwa 8-stündiger Ruhezeit einem realistischen Szenario in der alltäglichen Praxis. Realitätsnäher wäre sicher eine geringere Anzahl von ungleichmäßig über den gesamten Arbeitstag verteilt ausgebohrten Amalgamfüllungen. Auch der bewusste Verzicht auf die Lüftung des Behandlungsraums entspricht nicht Praxisbedingungen. Da jedoch der präventive Nutzen der Karte besonders zum Tragen kommt, wenn Hg-Konzentrationen auftreten können, die zumindest an die Größenordnung der gesetzlich zulässigen MAK heranreichen, wurden in unseren Versuchen bewusst diese ungünstigen und extremen „Behandlungssituationen“ erzeugt.

7.2.2 Einfluss von Lüftung auf die Hg-Konzentration in der Raumluft

Es ist bekannt, dass die Lüftung des Raumes wesentlich zu einer Reduktion der Hg-Konzentration beiträgt (WIRTZ und VALENT, 1985). In einer Zahnarztpraxis kommt es zusätzlich durch Patientenverkehr, Bewegungen des Personals und Zugluftströmungen zu einer erheblichen Verteilung des Hg und damit zu einer Konzentrationsminderung im Behandlungsraum. Überdies arbeiten die meisten Zahnärzte in zwei oder mehr Behandlungszimmern, wodurch sich die Anzahl der ausgebohrten Amalgamfüllungen und damit die Hg-Belastung pro Behandlungsraum weiter reduziert. Die kurzzeitige, maximale Hg-Belastung im Versuchsraum war in unseren Versuchen daher sicher wesentlich höher als in einer Zahnarztpraxis, jedoch wurde durch unsere Versuche keine relativ kontinuierliche Hg-Konzentration erzeugt, wie sie durch das ungleichmäßig über den gesamten Arbeitstag verteilte Ausbohren von Amalgamfüllungen entstehen würde. Messungen der BGW (1997) in 9 Zahnarztpraxen, in denen ebenso wie in unseren Versuchen

ungünstige Lüftungsverhältnisse durch geschlossene Türen und Fenster simuliert wurden, ergaben beim Bearbeiten von Amalgam in einer worst-case Einschätzung für die Gefahrstoffbelastung durch Quecksilberdampf Schichtmittelwerte kleiner oder gleich $10\mu\text{g Hg}/\text{m}^3$. KESSEL et al. (1980) fanden bei Messungen in 19 deutschen Zahnarztpraxen mittlere Raumlufkonzentrationen von $3\mu\text{g Hg}/\text{m}^3$, während WIRTZ und VALENT (1985) in 38 zahnärztlichen Praxen in der Schweiz durchschnittliche Raumlufkonzentrationen von lediglich $1,5\mu\text{g Hg}/\text{m}^3$ ermittelten. Der Messbereich der *mercury sense*TM Karten liegt nach Herstellerangaben zwischen $0,02\text{ mg Hg}/\text{m}^3$ und $20\text{ mg Hg}/\text{m}^3$ ($\pm 0,01\text{ mg Hg}/\text{m}^3$).

7.2.3 Einfluss des Mund- und Nasenschutzes auf die Inhalation von Quecksilber

Inwieweit entspricht jedoch die gemessene Hg-Konzentration in der Raumluf auch der tatsächlichen Exposition, da ja das zahnärztliche Personal heute üblicherweise bei jeder Behandlung, die mit einer Freisetzung von Aerosolen einhergeht, einen Mund- und Nasenschutz tragen sollte? In einer Untersuchung am Phantom zur Inhalation von Amalgam-Partikeln während des Entferns von Amalgam-Füllungen wird berichtet, dass auch mit Wasserspray und Absaugung das beteiligte Personal Amalgam-Partikel inhaliert (NIMMO et al., 1990). Die in dem Sprühnebel des Winkelstückes bzw. der Turbine enthaltenen Amalgam-Partikel, die kleiner sind als 10 Mikrometer, können vollständig respiriert werden. Diese Inhalation kann eine höhere Quelle der Hg-Belastung darstellen als die Inhalation dampfförmigen Quecksilbers. Auch POWELL et al. (1994) empfehlen in ihrer Untersuchung über die Quecksilberkonzentration in der Inspirationszone des zahnärztlichen Personals das Tragen eines Mund- und Nasenschutzes.

Es ist anzunehmen, dass durch den Gebrauch des Mund- und Nasenschutzes Hg-Dampf nur unwesentlich aus der Inspirationsluft des zahnärztlichen Personals zurückgehalten wird. Der große Nutzen des Mundschutzes liegt darin, dass er das Einatmen von Aerosolen und der darin enthaltenen Amalgampartikel verhindert (BGW, 1997). Die in dieser Arbeit durchgeführten Hg-Messungen mit dem „Jerome 431 Goldfilm Mercury Vapour Analyser“ und

den *mercury sense*TM-Karten berücksichtigen nur die in der Luft vorliegenden Quecksilberdampfkonzentrationen. Daher dürften die durch uns gemessenen Hg-Konzentrationen auch dann der tatsächlichen, für die Dauer des Ausbohrens der Amalgamfüllungen herrschenden Belastung des zahnärztlichen Personals entsprechen, wenn dieses einen Mund- und Nasenschutz trägt. Ohne Mund- und Nasenschutz wäre die tatsächliche Hg-Belastung für den Zahnarzt und seine Mitarbeiter durch die eingeatmeten Aerosole und Amalgampartikel vermutlich höher als die Messwerte der Quecksilberdampfkonzentration.

Nach Angaben der Firma *roeko* (ROEKO Dentalprodukte, 89129 Langenau) beträgt die Filterleistung ihres hochwertigen Mundschutzes „Protecta Quick non latex“ 99% bei Partikeln bis zu einer Größe von 0,1 µm. Eine Filterwirkung gegenüber Quecksilberdämpfen ist nicht bekannt.

7.2.4 Vergleich der Bedingungen des in-vitro Ausbohrens von Amalgamfüllungen mit der Behandlungssituation am Patienten

Das in dieser Studie durchgeführte in-vitro Ausbohren von 200 standardisierten, dreiflächigen mod-Amalgamfüllungen aus dem Seitenzahnbereich entspricht in mancher Hinsicht nicht der Behandlungssituation am Patienten. So wird es am Patienten aufgrund der eingeschränkten Sichtverhältnisse und des geringen Bewegungsraumes häufig nicht möglich sein, eine Amalgamfüllung in Form großer Füllungsfragmente zu entfernen, sie wird stattdessen zu einem größeren Teil zerspannt als bei unseren Frasacozähnen. Auch das Auswechseln der rotierenden Instrumente nach nur 15 ausgebohrten Amalgamfüllungen, um ein Arbeiten mit nicht optimal schneidenden Instrumenten zu vermeiden, ist in der zahnärztlichen Praxis eher unrealistisch. Wahrscheinlicher ist, dass der Zahnarzt ein Instrument so lange benutzt, bis er fühlt, dass die Schneidleistung nachlässt. Eine initiale Abnahme der Schneidleistung wird er zunächst unbewusst durch einen höheren Anpressdruck kompensieren und damit höhere Hg-Dampf-Freisetzen bewirken als in unseren Versuchen.

Hinzu kommt, dass man am Patienten - zum Erhalt der Vitalität des Zahnes und um die natürliche Zahnschubstanz zu schonen - wesentlich vorsichtiger arbeiten muss als an den Fräsacozähnen. Die Füllungen an den Fräsacozähnen waren standardisiert, sie hatten alle die gleiche Tiefe und Ausdehnung. Die Ausrichtung der Zähne zum Behandler war optimal. Dies ermöglichte eine sehr rationelle Arbeitsweise, so dass das Ausbohren einer Füllung in weniger als einer Minute erfolgen konnte.

Am Patienten wird das Ausbohren einer Füllung in so kurzer Zeit nur in Ausnahmefällen möglich sein, z.B. wenn die Füllung gebrochen, und somit bereits fragmentiert ist.

Ein vorsichtigeres Vorgehen am Patienten - um die natürliche Zahnhartsubstanz zu schonen und die Vitalität des Zahnes zu erhalten - bedeutet, dass in vivo i.d.R. mehr Füllungsmaterial zerspannt wird, und somit auch mehr Hg-Dampf pro Füllung freigesetzt wird.

Diese Unterschiede mit der Behandlungssituation am Patienten bedingen also geringfügig andere Hg-Dampfentwicklungen. Dies ist jedoch für eine erste Untersuchung und Beurteilung der *mercury sense*TM Karte durchaus hinnehmbar.

7.3 Die Hg-Messungen mit dem „Jerome 431 Goldfilm Mercury Vapour Analyser“

Die Hg-Dampfmessungen mit dem direktanzeigenden „Jerome 431 Goldfilm Mercury Vapour Analyser“ sind „Momentaufnahmen“ der Quecksilberkonzentration, d.h. sie geben die aktuelle Hg-Konzentration zum Zeitpunkt der Messung und am Ort des Messgerätes wieder. Es muss davon ausgegangen werden, dass die Hg-Messungen mit dem „Jerome 431 Goldfilm Mercury Vapour Analyser“, die unmittelbar nach dem Ausbohren von jeweils 5 Amalgamfüllungen durchgeführt wurden, Expositionsspitzen darstellen, die lokalisiert und nur für wenige Sekunden bis Minuten auftreten. Diese kurzzeitig höheren Konzentrationen liegen deutlich oberhalb der mittleren Raumluftkonzentration. Nach Angaben der BGW (1997) treten diese Hg-

Expositionsspitzen besonders nach maschinellen Arbeitsvorgängen wie dem Ausbohren und Polieren von Amalgamfüllungen auf, da es dabei zu Aerosolbildung sowie zu einer verstärkten Quecksilberdampfbildung aufgrund erhöhter Temperatur an der Füllungsoberfläche kommt.

Quecksilberdampf ist spezifisch erheblich schwerer als Luft, und sinkt daher rasch zu Boden. Das schnelle Absinken des Hg-Dampfes könnte auch der Grund sein, warum die Hg-Konzentration in der Raumluft trotz der steigenden Zahl an ausgebohrten Amalgamfüllungen während einer Versuchsreihe nicht zu kumulieren scheint.

Bei sämtlichen Hg-Messungen mit dem „Jerome 431 Goldfilm Mercury Vapour Analyser“ um 16 Uhr am Boden des Versuchsraumes ist der Wert der gemessenen Hg-Konzentration 0 mg Hg/m^3 . Eine Akkumulation des schweren Quecksilberdampfes auf dem Boden fand somit nicht statt.

Zur Feststellung eines Mittelwertes aus Einzelmesswerten ist die messtechnische Mittelung über die gesamte Expositionsdauer während einer Schicht besonders geeignet. Bei einer Probenahmedauer von 10 sek (die Messdauer des „Jerome 431 Goldfilm Mercury Vapour Analyser“ beträgt 12 Sekunden) wären mindestens 30 Messungen während 8 Stunden erforderlich (TRGS, 1997). Da in unseren Versuchsreihen jedoch nur 6 Einzelmessungen mit dem „Jerome 431 Goldfilm Mercury Vapour Analyser“ durchgeführt wurden, konnte die Berechnung des Hg-Schichtmittelwertes nur näherungsweise mit Hilfe eines Rechenmodells erfolgen (siehe Kap. 5.1.2). Diese Umrechnung in einen 8-Stunden Mittelwert deckt sich jedoch gut mit den in anderen Untersuchungen (BGW (1997), KESSEL et al. (1980), WIRTZ und VALENT (1985)) ermittelten Hg-Schichtmittelwerten in Zahnarztpraxen.

7.4 Die Messergebnisse der *mercury sense*TM Karte

7.4.1 Der Messbereich der *mercury sense*TM Karte

Bei Untersuchungen von WIRTZ und VALENT (1985), KESSEL et al. (1980) und des BGW (1997) lagen die durchschnittlichen Raumluftkonzentrationen (Schichtmittelwerte) in Zahnarztpraxen unter $0,001 \text{ mg Hg/m}^3$. In unseren

Versuchen, in denen ungünstige Arbeitsbedingungen simuliert wurden, lagen die 8-Stunden Mittelwerte zwischen 0,0008 mg Hg/m³ und 0,0492 mg Hg/m³. In den *Technischen Regeln für Gefahrstoffe* (TRGS, 1997) wird für Luftmessverfahren gefordert, dass die Bestimmungsgrenze, Empfindlichkeit und Präzision des Messverfahrens dem Grenzwert (hier: 0,1 mg Hg/m³) angepasst sein müssen. Mit dem Verfahren sollen Konzentrationen der zu messenden Komponente mindestens im Bereich zwischen einem Zehntel (0,01 mg Hg/m³), notwendigerweise aber einem Fünftel (0,02 mg Hg/m³) und dem Dreifachen des Grenzwertes (0,3 mg Hg/m³) gemessen werden können. Der Messbereich der *mercury sense*TM Karten liegt nach Herstellerangaben zwischen 0,02 mg Hg/m³ und 20 mg Hg/m³ ($\pm 0,01$ mg Hg/m³). Er erfüllt also die in den TRGS als notwendig erachteten Anforderungen. In Zahnarztpraxen herrschen jedoch selbst unter ungünstigen Bedingungen so geringe Hg-Konzentrationen, dass sie einer Messung mit der *mercury sense*TM Karte gar nicht zugänglich sind. Es stellt sich die Frage, inwieweit überhaupt eine systematische Hg-Personendosimetrie notwendig ist, wenn die Hg-Belastung in einem Arbeitsraum um ein bis zwei Zehnerpotenzen unter dem gesetzlich zulässigen MAK-Wert von 0,1 mg Hg/m³ liegt. In Einzelfällen (etwa während der Schwangerschaft einer Zahnärztin oder einer Mitarbeiterin, oder nach ungewollter Freisetzung elementaren Quecksilbers) ist eine zeitlich begrenzte Hg-Dampf-Bestimmung jedoch durchaus eine denkbare und sinnvolle Maßnahme. Denkbar wäre auch eine präventive stichprobenartig durchgeführte Kontrolle der Raumluft auf Hg-Dämpfe, vergleichbar der regelmäßigen Kontrolle der Autoklaven durch Sporenpäckchen oder der regelmäßigen Kontrolle der gesetzlich vorgeschriebenen Amalgamabscheider. Auch in nicht-medizinischen Bereichen, in denen mit einer höheren Arbeitsplatzkonzentrationen zu rechnen ist als in der zahnärztlichen Praxis (z.B. bei der Chlor-Alkali-Elektrophorese), wäre ein kostengünstiges und effizientes Verfahren für die Hg-Personendosimetrie aus präventivmedizinischer Sicht ein wichtiger Fortschritt.

7.4.2 Änderung der elektrischen Leitwerte nach Hg-Belastung

Es ist bekannt, dass Gold Quecksilber sehr schnell und zuverlässig binden kann. Dabei verhalten sich die unterschiedlichen Quecksilberverbindungen gleichförmig. Es ist aber nicht auszuschließen, dass durch die Diffusionsmembran einzelne Verbindungen differenziert transportiert werden. Da aber in praktisch allen Fällen die Hauptkonzentration von Quecksilber in der Luft das elementare Quecksilber ist, sind keine relevanten Einschränkungen zu erwarten (WILKEN, 1997).

Es stellt sich die Frage, warum in unseren Versuchen die Leitwerte einiger Sensoren gestiegen sind (Tabelle 1). Nach einer Hg-Belastung müsste durch die Amalgamierung mit Hg die Leitfähigkeit des Goldsubstratleiters im Sensor sinken, ohne Hg-Belastung darf sich der Leitwert des Goldleiters nicht verändern. Der deutliche Abfall (der jedoch aufgrund der geringen Stichprobenzahl nicht statistisch signifikant ist, $p = 0,073$) der Sensor-Widerstandswerte bei fehlender Hg-Belastung (-29 Ohm, -30 Ohm und -37 Ohm, Kap. 6.4) lässt auf den Einfluss anderer Faktoren wie z.B. der Luftfeuchtigkeit oder der Temperatur auf das Messergebnis schließen. Eine Rückfrage beim ICB ergab, dass auch dort von einem noch ungeklärten Einfluss der Umgebungsbedingungen auf dieses paradoxe Ergebnis ausgegangen wird. Aus dem augenscheinlichen Abfall der Widerstandswerte ohne Hg-Belastung kann man indirekt schließen, dass die Messreihen mit Hg-Belastung mit einer entsprechenden Verfälschung (*Bias*) belastet sind, so dass dieser Abfall der Widerstandswerte in alle anderen Messwerte der *mercury sense™* Karten miteinbezogen werden müsste. Deren Endwiderstand müsste dann generell um diese Differenz erhöht werden.

In unseren Versuchen befanden sich die Sensoren *Test 2001* und *Test 2002* bzw. *Test 2003* und *Test 2004* usw. nebeneinander auf einer Karte. Man kann daher davon ausgehen, dass sie in der jeweiligen Versuchsreihe einer praktisch gleichen Hg-Belastung ausgesetzt wurden. Es fällt auf, dass die Widerstandsänderungen der Sensoren einer Versuchsreihe augenscheinlich (hier ist wegen der geringen Stichprobenzahl eine statistische Auswertung nicht möglich) deutlich unterschiedlich sind. Als Beispiel seien die Sensoren

Test 2009, *Test 2010* und *Ref 2037* genannt, die alle drei zur gleichen Zeit in dem selben Raum lagen, und nach Berechnungen aus den Messungen mit dem „Jerome 431 Goldfilm Mercury Vapour Analyser“ einem 8-Stunden Mittelwert von 0.0017 mg Hg/m³ ausgesetzt waren. Während der Widerstand des Sensors *Test 2009* um 20 Ohm stieg, erhöhte sich der Widerstand des nur wenige Zentimeter entfernt gelegenen Sensors von *Test 2010* nur um 7 Ohm und der Widerstand von *Ref 2037* sank sogar um 13 Ohm. Man kann daraus auf eine hohe Messunsicherheit als integralen Fehler aus allen bei der Messung auftretenden systematischen und zufälligen Fehlern schließen.

In der Versuchsreihe von Kapitel 6.2.3 wurde mit dem „Jerome 431 Goldfilm Mercury Vapour Analyser“ eine sehr hohe Hg-Belastung von >0,999 mg Hg/m³ gemessen. Der daraus berechnete 8-Stunden Mittelwert beträgt 0,0492 mg Hg/m³. Es muss betont werden, dass diese hohe Hg-Belastung, der die drei Sensoren (*Test 2011*, *Test 2012* und *Ref 2038*) in dieser Versuchsreihe ausgesetzt waren, nicht den Praxisbedingungen entspricht, da hier 5 mod-Amalgamfüllungen ohne Wasserkühlung und ohne Absaugung ausgebohrt wurden. Nur bei diesen extrem hohen Hg-Werten, die in der zahnärztlichen Praxis kaum vorstellbar sind, ist der Widerstand aller drei im Raum befindlichen Sensoren augenscheinlich deutlich gestiegen (+16 Ohm, +19 Ohm und +27 Ohm).

Ein Faktor, der zusätzliche Unsicherheit bei den Messergebnissen mit der *mercury sense*[™] Karte bedeutet, ist, dass bei einem mehrmaligen, aufeinanderfolgenden Auslesen der Widerstandswert ein- und desselben Sensors in einem Bereich von ±4 Ohm schwankt (vgl. Kap. 6.4). Wenn man bedenkt, dass in den Versuchsreihen der Widerstand mancher Sensoren ebenfalls nur um wenige Ohm variierte, muss man zu dem Schluss gelangen, dass die *mercury sense*[™] Karte in diesen Fällen nicht zu einer verlässlichen und reproduzierbaren Messung der Hg-Belastung der Raumluft geeignet ist.

7.4.3 Das zweite Auslesen der *mercury sense*TM Karten

Wie lässt sich nun die in Kapitel 6.5 dargestellte Differenz zwischen dem ersten und zweiten Auslesen der belasteten Sensoren (vgl. Tabelle 2) erklären?

Es fällt auf, dass der Widerstand der meisten Sensoren (nämlich 78%) in der Zeit zwischen dem ersten und zweiten Auslesen gestiegen ist, was in keinem Fall auf eine äußere, zusätzliche Hg-Belastung zurückzuführen ist. Es besteht ein höchst signifikanter Unterschied ($p= 0,0001$) bei der Widerstandsänderung zwischen dem ersten und zweiten Auslesen der *mercury sense*TM Sensoren. Ein Grund für dieses Phänomen könnte sein, dass das absorbierte Quecksilber zum Zeitpunkt des ersten Auslesens noch nicht vollständig durch die Membran des Sensors zum Goldabsorber diffundiert ist, und deshalb noch keine vollständige Widerstandsänderung in der sehr feinen Goldleiterbahn des Sensors bewirken konnte. Da das zweite Auslesen der Sensoren je nach Karte nach 3-25 Tagen erfolgte, wäre nach dieser Hypothese genug Zeit verstrichen für eine passive Diffusion des Quecksilbers durch die Membran, um durch weitere Amalgamierung die Leitfähigkeit des Goldleiters zu senken.

Um die Messergebnisse der *mercury sense*TM Karten zu verbessern, wäre nach dieser Hypothese also eine Optimierung der Diffusionsmembran nötig. Eine andere Möglichkeit wäre, dass man die Karten erst nach einer gewissen „Ruhezeit“ ausliest. Es müsste jedoch zuvor geklärt sein, nach welcher Diffusionszeit das gesamte akkumulierte Quecksilber zur Amalgamierung (und damit zur Widerstandsänderung) des Goldleiters beigetragen hat.

Der aufgestellten Hypothese widerspricht jedoch die Tatsache, dass auch die Widerstände der nicht mit Hg belasteten Sensoren (vgl. Kap. 6.4, *Test 2029*, *Test 2030* und *Ref 2047*) beim späteren Auslesen gestiegen sind (+24 Ohm, +4 Ohm und +11 Ohm). Eine plausible Erklärung des oben beschriebenen Phänomens ist somit gegenwärtig nicht möglich.

7.4.4 Einfluss der Raumtemperatur und der relativen Luftfeuchtigkeit auf die Messergebnisse

Die Aufnahme von Quecksilber in Gold ist im Temperaturbereich, in dem üblicherweise in einer Zahnarztpraxis gearbeitet wird, nicht temperaturabhängig. Die Diffusionsmembran transportiert aber die Quecksilberatome temperaturabhängig. Die Auswirkungen auf das Messergebnis durch diesen temperaturabhängigen Transport sind noch nicht untersucht (WILKEN, 1997). Der elektrische Widerstand von Metallen und deren Kontaktstelle ist grundsätzlich temperaturabhängig. Die Widerstandswerte der *mercury sense*TM Karten werden durch das in Kap. 5.1.1 beschriebene Lesegerät des ICB (Lesegerät 01, Software Ver.: 1.00) jedoch temperaturkompensiert vermessen, d.h. in die Messapparatur ist ein Thermometer integriert, durch das die temperaturbedingten Widerstandsänderungen der Sensoren berücksichtigt werden. Ein direkter Einfluss der Temperatur auf die Messergebnisse kann also ausgeschlossen werden.

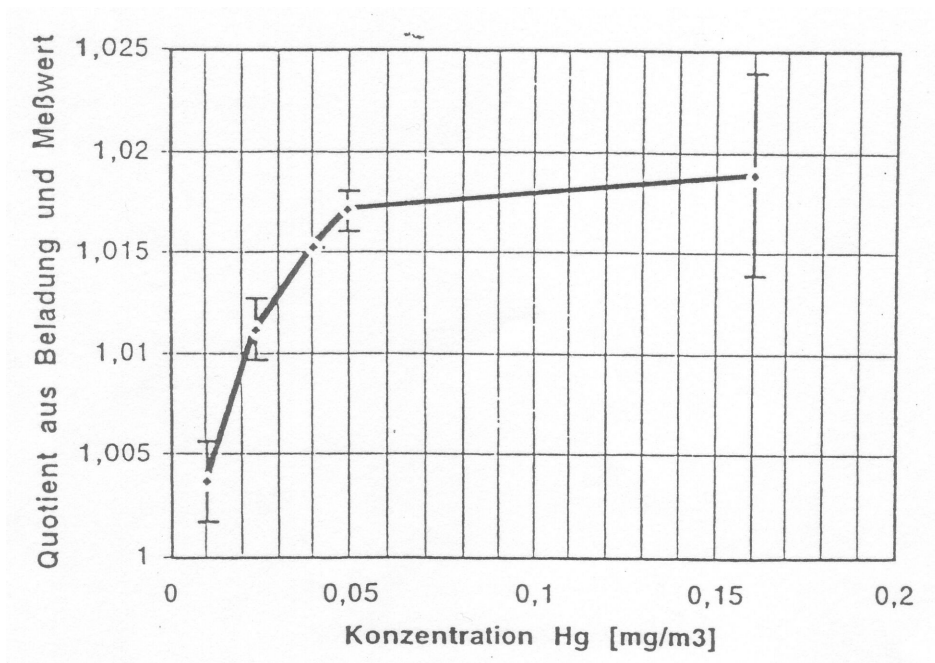
Es ist bekannt, dass eine Abhängigkeit zwischen der relativen Luftfeuchtigkeit und der Leitfähigkeit eines elektrischen Leiters besteht. Aus diesem Grund ist die auf dem Goldmeander der Sensoren aufgebrachte Diffusionsmembran hydrophob. Dies soll nach Herstellerangaben den Einfluss der Luftfeuchtigkeit auf das Messergebnis unterbinden. Inwieweit die hydrophobe Diffusionsmembran jedoch auch in der Lage ist, die Diffusionsgeschwindigkeit bzw. das Diffusionsvermögen des Hg durch die Membran bei verschiedenen Luftfeuchtigkeiten konstant zu halten, muss noch untersucht werden.

Während der Durchführung der Versuchsreihen wurde die Temperatur und die relative Luftfeuchtigkeit im Versuchsraum zu Beginn und nach 8 Stunden gemessen und notiert. Es muss betont werden, dass die Versuchsreihen nicht die Untersuchung des Einflusses der Temperatur und Luftfeuchtigkeit auf das Messergebnis zum Ziel hatten. Die Temperatur- und Luftfeuchtigkeitswerte wurden nur zur besseren Reproduzierbarkeit notiert. Es konnte daher keine statistische Überprüfung des Einflusses der Raumtemperatur oder der

Luftfeuchtigkeit auf die Änderung der Widerstandswerte der Sensoren durchgeführt werden.

7.5 Gegenüberstellung des Gutachtens von Prof. Wilken mit den Ergebnissen unserer Untersuchung

Prof. Dr. Rolf-Dieter Wilken (Johannes-Gutenberg-Universität, Mainz) erstellte im Oktober 1997 ein Gutachten mit dem Titel „Eignung eines Personendosimeters für die Überwachung von Quecksilber in Luft“, in dem er eine Prüfung und Beurteilung des *mercury sense*[™] Sensors durchführte. Dabei wurden die Sensoren über einen Zeitraum von 8 Stunden in einer Prüfkammer (einem Glaskamm mit 14,8 l Inhalt) verschiedenen definierten Quecksilberatmosphären ausgesetzt und anschließend der jeweilige Widerstandswert im Chip gemessen. Es wurden 5 verschiedene Quecksilberatmosphären eingestellt, und alle Versuche mit den Sensoren wurden doppelt ausgeführt. Es sollte so die Abhängigkeit zwischen definierter Beladung und Widerstandsänderung erfasst werden. Zusätzlich wurde ein Kalibrierungsversuch der Sensorchips durchgeführt. WILKEN fand einen annähernd linearen Bereich von 0,01 mg Hg/m³ bis etwa 0,05 mg Hg/m³ mit starkem Anstieg des Quotienten aus Beladung und Widerstandsmesswert. Von 0,05 mg Hg/m³ bis zu höheren Konzentrationen ist die Kurve deutlich flacher. Nach WILKEN ist dies auf eine Änderung der Diffusion und somit auf die Membran zurückzuführen, die das Goldfilament bedeckt. Durch eine Modifikation der Membrandicke und der Membraneigenschaften kann vermutlich der Empfindlichkeitsbereich nach oben verschoben werden.



Kalibrierungsversuch von Prof. Wilken mit Sensorchips der Schichtdicke 130nm.

Die vorhandene Empfindlichkeit der *mercury sense*TM Karte im Bereich von 0,01 – 0,05 mg Hg/m³ hat den Vorteil, dass gerade im Bereich unterhalb des MAK-Wertes von 0,1 mg Hg/m³ eine empfindliche Messung möglich ist. Im Bereich des MAK-Wertes und oberhalb davon ist die Zuordnung von gemessener Widerstandsänderung zur Quecksilberkonzentration zwar nicht mehr sehr genau, aber wegen der streng monotonen Abhängigkeit prinzipiell noch eindeutig möglich (WILKEN, 1997).

Prof. Wilken kam in seinen Untersuchungen zu dem Ergebnis, dass der *mercury sense*TM Sensor für die Personendosimetrie sehr gut geeignet ist, und reproduzierbare Messungen mit geringer Standardabweichung im wichtigsten Konzentrationsbereich unterhalb der maximalen Arbeitsplatzkonzentration (MAK) von Quecksilber in Luft erlaubt.

Dies konnte in unseren Versuchen nicht bestätigt werden. Der Grund für diese unterschiedlichen Ergebnisse von Prof. Wilken und unseren Untersuchungen dürfte im Versuchsaufbau begründet liegen:

In den Versuchsreihen von Prof. Wilken wurden die Sensoren 8 Stunden lang einer definierten, stündlich überprüften, konstanten Konzentration von

Quecksilber in einem kleinen Glaskontainer ausgesetzt. In unseren Versuchsreihen wurde die Funktion der *mercury sense*TM Sensoren unter gänzlich anderen Bedingungen geprüft. Dazu wurde in einem etwa 16m³ großen Versuchsraum durch das Ausbohren von je 15 Amalgamfüllungen eine Hg-Atmosphäre geschaffen, welcher die Sensoren 8 Stunden ausgesetzt waren. Im Unterschied zu den Versuchen von Prof. Wilken war die entstandene Hg-Konzentration über den Zeitraum von 8 Stunden nicht konstant, sondern schwankte im Lauf dieser Zeit stark. Sie erreichte ihr Maximum (Expositionsspitze) während des Ausbohrens der Amalgamfüllungen, welches nur 20 Minuten dauerte, und sank dann kontinuierlich wieder ab. Überdies wurde die Luft in dem Versuchsraum durch Bewegungen und Atemzüge – bis auf eine Versuchsreihe auch durch den Sog der Spray-Wasserkühlung - verwirbelt, so dass die Sensoren einer ständig wechselnden Konzentration von Quecksilber ausgesetzt waren. Dies wird auch durch die Messergebnisse mit dem „Jerome 431 Goldfilm Mercury Vapour Analyser“ bestätigt. Die *mercury sense*TM Karten wurden also für die Dauer des Ausbohrens mit gewissen Hg-Expositionsspitzen belastet, während der Schichtmittelwert für die 8-stündige Belastung deutlich darunter lag. Diese Unterschiede in den Versuchsbedingungen sind vermutlich hauptverantwortlich für die unterschiedlichen Ergebnisse der beiden Untersuchungen.

In den *Technischen Regeln für Gefahrstoffe* wird u.a. gefordert, dass sich das Messverfahren unter praktischen Einsatzbedingungen bewährt haben soll (TRGS, 1997). Nach unseren Untersuchungen wird diese Forderung von der *mercury sense*TM Karte nicht erfüllt.

7.6 Grenzen des *mercury sense*TM Sensorsystems

Das System ist von seiner Bauweise her empfindlich gegenüber einer Abdeckung des Sensorsystems. Es ist dafür Sorge zu tragen, dass der Sensor offen bleibt gegenüber der zu messenden Luft. Zudem muss darauf geachtet werden, dass der Sensor während des zahnärztlichen Arbeitens nicht verschmutzt. Die *mercury sense*TM Karte wird während des Arbeitens z.B. am

Revers des Kittels getragen. Beim Ausbohren von Amalgam ist es jedoch nicht immer zu vermeiden, dass amalgamhaltige Aerosole oder Speichelspritzer auf den Sensor gelangen. Es ist anzunehmen, dass derartige Verschmutzungen das Messergebnis in starkem Maße beeinflussen. Laut Herstellerangaben ist die Membran des Sensors zwar nur sehr gering empfindlich gegenüber anderen Stoffen wie Feuchtigkeit oder Lösemitteln. Es kann jedoch zumindest ein Teil des Sensors bei Verschmutzung verdeckt, und somit für eine weitere Aufnahme von Hg unzugänglich werden.

Quecksilber ist ubiquitär in der Luft vorhanden. Daher ist sicherzustellen, dass vor und nach einer Hg-Beaufschlagung keine quecksilberhaltige Luft den Sensor erreichen kann. Außerhalb der Messphase ist eine quecksilberdichte Einkapselung der *mercury sense*[™] Karte vorzunehmen.

Wie bereits erwähnt, ist die Aufnahme von Quecksilber in Gold im Raumtemperaturbereich nicht temperaturabhängig. Durch die Diffusionsmembran ist aber ein Hindernis gegeben, das temperaturabhängig Quecksilberatome transportiert. Die Messungen sollten deshalb mit einer gewissen Temperaturkonstanz durchgeführt werden (WILKEN, 1997).

Es ist bekannt, dass Goldoberflächen gegenüber Quecksilber passiviert sein können. Unter Passivierung versteht man das Erzeugen von reaktionsträgen Oberflächen auf Metallen. In diesem Fall wäre sowohl die Adsorption von Hg an Gold, die nur aufgrund von Oberflächenkräften auftritt, als auch die Absorption vermindert. Deshalb ist eine Qualitätskontrolle solcher Chips wichtig (WILKEN, 1997).

7.7 Praktikabilität der *mercury sense*[™] Karte

In einer Broschüre des ICB (Institut für Chemo- und Biosensorik) wird das untersuchte Personendosimeter als klein, handlich, preiswert und präzise beschrieben.

Die *mercury sense*[™] Karte hat die Größe und das Gewicht einer Kreditkarte. Sie wird am Revers des zahnärztlichen Kittels getragen, stört dort nicht und ist gleichzeitig in der Nähe des Kopfes des Behandlers um die für ihn relevante Hg-Belastung aufnehmen zu können. Dem Patienten wird durch die für ihn gut sichtbare Karte ein zusätzliches Sicherheitsgefühl gegeben. Die Handhabung der Karte ist prinzipiell einfach, man muss sich lediglich vergewissern, dass der Sensor der Karte nicht unbeabsichtigt verdeckt wird. Schwieriger dürfte es sein, stets darauf zu achten, dass der Sensor während des zahnärztlichen Arbeitens nicht verschmutzt.

Wenn man sich kein teures Messgerät zum Auslesen der elektrischen Sensorwiderstände zulegen will, müssen die Karten in einer quecksilberdichten Verpackung an das ICB nach Münster geschickt werden, um dort ausgelesen zu werden. Dies macht in der zahnärztlichen Praxis zusätzliche Arbeitsschritte, wie das Verpacken und Absenden der Karten nötig, und verursacht Portokosten.

Die *mercury sense*[™] Karte ist systembedingt ein „Einmalprodukt“. Nach einer erfolgten Hg-Exposition kann die Karte nicht ein zweites Mal mit Hg belastet werden, ohne eine erhebliche Einbuße in der Genauigkeit des Messwertes in Kauf zu nehmen. Reproduzierbare Messungen mit geringer Standardabweichung können nach WILKEN nur unterhalb der maximalen Arbeitsplatzkonzentration (MAK) von Quecksilber in Luft erzielt werden. Wird aber ein Sensor mit Hg belastet, und anschließend der entstandene elektrische Widerstand als Nullwiderstand angesehen, um den Sensor erneut zu belasten, ist die Wahrscheinlichkeit hoch, dass der Sensor den Bereich der linearen Widerstandsänderung mit besonders hohem Gradienten verlässt, und deshalb eine verlässliche Messung nicht mehr zu erwarten. Durch die für eine kontinuierliche Messung erforderliche hohe Menge an Sensorkarten für den Behandler und das assistierende Personal entsteht für den Zahnarzt eine nicht unerhebliche finanzielle Belastung. Der Preis der Karten dürfte stark von der produzierten Stückzahl abhängen. Das günstige Design der Karten (Ähnlichkeit mit den üblichen Kreditkarten) könnte eine Serienfertigung verbilligen. Nach aktuellen Angaben (Stand November 2001) des ICB soll der Preis einer Karte bei 5 Euro liegen. Es ist vermutlich möglich, den Preis der

Karten durch einen Werbeaufdruck zu senken, jedoch wird ein solcher Werbeaufdruck bei den Zahnärzten nicht unbedingt auf Akzeptanz stoßen.

Ähnlich wie Leuchtstoffröhren, Knopfzellen oder Amalgamabfälle müssen die Hg-belasteten *mercury sense*[™] Karten wie Sondermüll behandelt werden. Da die Menge von Hg, die auf den jeweiligen Sensoren adsorbiert wurde, jedoch minimal ist (im Vergleich zu der Hg-Menge, die pro Arbeitstag insgesamt freigesetzt wird), dürfte eine fachgerechte Entsorgung keine Belastung für die Umwelt darstellen. Eventuell ist auch eine Rückgewinnung der in den Sensoren enthaltenen Wertstoffe (Au, Hg) möglich.

8 Zusammenfassung

Nicht nur das Legen, sondern besonders auch die Entfernung von Amalgamfüllungen führt zu einer verstärkten Freisetzung von Hg-Dampf und damit zu einer Quecksilberbelastung vor allem für das zahnärztliche Personal. Dies gilt insbesondere für Praxen, in denen Amalgamfüllungen vermehrt oder gar systematisch entfernt werden, um sie durch neuere Füllungsmaterialien zu ersetzen.

Mit der *mercury sense*TM Karte des ICB (Institut für Chemo- und Biosensorik, 41894 Münster) sollte dem Zahnarzt und seinem Personal ein System zur Verfügung gestellt werden, mit dem einfach und preiswert die Hg-Belastung während eines Arbeitstages kontrolliert und dokumentiert werden kann. Das Messprinzip der Karte basiert auf einer Widerstandsänderung der Nanostrukturen auf dem Sensorchip durch Amalgamierung mit Hg. Die physikalischen Grundlagen dieses Messprinzips sind gut erforscht und prinzipiell nicht in Frage zu stellen. Nach erfolgter Hg-Belastung kann durch die entstandene elektrische Widerstandsänderung des Sensors die Quecksilberkonzentration in der Raumluft berechnet werden. Dazu müssen die Karten an das ICB nach Münster geschickt werden, oder können (falls in der Praxis vorhanden) auch dort mit einer entsprechenden Messapparatur ausgelesen werden.

Um die Eignung der *mercury sense*TM Karte als Personendosimeter zur Kontrolle der Hg-Konzentration in der Raumluft zu untersuchen, wurden in dieser Arbeit insgesamt 200 standardisierte, dreiflächige mesio-okkluso-distale (mod) Amalgamfüllungen ausgebohrt. Jede entfernte Amalgamfüllung hatte ein Gewicht von ca. 1,1 g. Die Versuche fanden in einem 15,73 m³ großen, ungelüfteten Raum statt. Pro Tag wurde eine Versuchsreihe durchgeführt, mit einer Ausnahme wurden pro Versuchsreihe 15 Amalgamfüllungen unter verschiedenen Arbeitsbedingungen ausgebohrt. Die dabei aufgetretenen Hg-Konzentrationen wurden sowohl mit dem bewährten Hg-Messgerät „Jerome 431 Goldfilm Mercury Vapour Analyser“ als auch mit der *mercury sense*TM Karte gemessen. Mit dem „Jerome 431 Goldfilm Mercury Vapour Analyser“ wurden pro Versuchstag 6 Hg-Messungen durchgeführt, um näherungsweise den Verlauf der Hg-Konzentration in dem Versuchsraum zu

dokumentieren. Drei *mercury sense*[™] Sensoren befanden sich zur Messung der Hg-Konzentration pro Versuchsreihe über 8 Stunden in dem Versuchsraum. Der elektrische Widerstand der Sensoren wurde vor dem Beginn der Versuchsreihe, also vor dem Ausbohren der 15 Amalgamfüllungen, und nach 8-stündigem Verweilen der Sensoren in dem durch das Ausbohren der Amalgamfüllungen Hg-belasteten Versuchsraum gemessen.

Die durchgeführten Untersuchungen zeigten, dass die Genauigkeit der Messergebnisse der *mercury sense*[™] Karten unzureichend ist. Bei den geringen Hg-Konzentrationen in der Raumluft, die durch das Ausbohren der Amalgamfüllungen entstanden sind, waren die Messwerte sehr ungenau und nicht reproduzierbar. Die drei Sensoren, die sich jeweils zur gleichen Zeit in dem Versuchsraum befanden, und somit einer annähernd gleichen Hg-Konzentration ausgesetzt wurden, zeigten oft konträre Widerstandsänderungen. Die Untersuchungen legen die Vermutung nahe, dass die hohe Messunsicherheit aus einer Summe von systematischen und zufälligen Fehlern bei allen Messungen resultiert. Welche Faktoren für die Messfehler tatsächlich ursächlich sind, konnte in dieser Studie nicht untersucht werden. Dies ist Aufgabe des Herstellers. Es bleibt festzustellen, dass die *mercury sense*[™] Karte in der vorliegenden Form nicht den Anforderungen genügt, die nach den TRGS (1997) an ein Messverfahren zur Personendosimetrie gestellt werden.

Zudem bestärken die Ergebnisse dieser Studie die bereits in früheren Untersuchungen gewonnene Erkenntnis, dass bei sachgemäßem und verantwortungsvollem Umgang mit Amalgam (Verwendung optimaler Absaugung und Wasserkühlung, Benutzung quecksilberdichter Amalgamkapseln anstatt der alten Dosier- und Anmischgeräte, bei denen es zur Freisetzung elementaren Quecksilbers kommen kann, regelmäßige Lüftung der Behandlungsräume) die auftretenden Hg-Konzentrationen im Mittel so gering sind, dass eine systematische Personendosimetrie nicht notwendig erscheint. In Einzelfällen jedoch (etwa während der Schwangerschaft einer Zahnärztin oder einer Mitarbeiterin, oder nach ungewollter Freisetzung elementaren Quecksilbers) ist eine zeitlich begrenzte Hg-Dampf-Bestimmung durchaus eine denkbare und sinnvolle präventive Maßnahme. Denkbar wäre auch eine präventive stichprobenartig durchgeführte Kontrolle der Raumluft auf Hg-Dämpfe. Auch

in nicht-medizinischen Bereichen, in denen mit einer höheren Arbeitsplatzkonzentrationen zu rechnen ist als in der zahnärztlichen Praxis (z.B. bei der Chlor-Alkali-Elektrophorese), wäre ein kostengünstiges und effizientes Verfahren für die Hg-Personendosimetrie aus präventiver Sicht ein wichtiger Fortschritt. Der prinzipielle Nutzen eines solchen Messgerätes steht somit außer Zweifel.

Die Kosten für die Anschaffung der *mercury sense*TM Karten und der zusätzliche organisatorische Arbeitsaufwand für das Verpacken und Versenden der Karten wären vertretbar, wenn der Einsatz der Karten eine zuverlässige Kontrolle der in der zahnärztlichen Praxis auftretenden Quecksilberdampfkonzentrationen und der daraus resultierenden Hg-Belastung für den Zahnarzt und sein Personal gewährleisten würde. Die Ergebnisse der vorliegenden Untersuchungen führen jedoch vor allem aufgrund der Qualitätsmängel und den daraus folgenden Zweifeln an der Zweckdienlichkeit der *mercury sense*TM Karte nicht zu einer Empfehlung dieser Karte für den Gebrauch in einer Zahnarztpraxis.

9 Literaturverzeichnis

AKESSON, I., A. SCHÜTZ, R. ATTEWELL, S. SKERFVING, P.O. GLANTZ: Status of mercury and selenium in dental personnel: impact of amalgam work and own fillings. Arch. Environ. Health 46: 102-109 (1991)

ALLOWAY, B.J.: Schadstoffe in der Umwelt: chemische Grundlagen zur Beurteilung von Luft-, Wasser- und Bodenverschmutzungen. Spektrum, Akad. Verlag, Heidelberg (1996)

AMERICAN DENTAL ASSOCIATION: Dental amalgam: Update on safety concerns. JADA 129: 494-503 (1998)

ARENHOLDT-BINDSLEV, D., G. SCHMALZ: Quecksilber-Exposition beim Entfernen von Amalgamfüllungen. Dtsch. Zahnärztl. Z. 50 (12): 870-874 (1995)

BAUMANN, W., A. MUTH: Batterien. Daten und Fakten zum Umweltschutz. Springer-Verlag, Berlin und Heidelberg (1997)

BEGEROW, J., D. ZANDER, I. FREIER, L. DUNEMANN: Long-term mercury excretion in urine after removal of amalgam fillings. Int. Arch. Occup. Environ. Health 66(3): 209-212 (1994)

BELITZ, H.-D., W. GROSCH: Lehrbuch der Lebensmittelchemie. Springer-Verlag, Berlin (1992)

BERLIN, M.: Mercury
In: FRIBERG, L., G.F. NORDBERG, V.B. VOUK (Hrsg.): Handbook on the toxicology of metals.
2nd Ed., Vol. II, 387-445, Elsevier, Amsterdam (1986)

BGA: Informationen des Bundesgesundheitsamtes: Amalgame in der zahnärztlichen Therapie – 1992

BGW, Berufsgenossenschaft für Gesundheitsdienst und Wohlfahrtspflege: Grundlagen der Prävention: Quecksilber in Zahnarztpraxen. GP 4 (Ausgabe September 1997)

BLACK, G.V.: Konservierende Zahnheilkunde. Bd. 2. Die Technik der Zahnfüllung. Meuser Verlag, Berlin (1914)

BRUGGEY, T.: In-Vitro-Untersuchung über die Quecksilberdampffreisetzung bei der Entfernung von Amalgamfüllungen mit verschiedenen Instrumenten und über die Dichtigkeit von Kofferdam gegenüber Quecksilber. Dissertation zum Erwerb des Doktorgrades der Zahnheilkunde an der Medizinischen Fakultät der Ludwig-Maximilians-Universität zu München, München (2000)

BRUNE, D., A. HENSTEN-PETTERSEN, H. BELTESBREKKE: Exposure to mercury and silver during removal of amalgam restorations. Scand. J. Dent. Res. 88 (5): 460-463 (1980)

BUREAU OF ECONOMIC RESEARCH AND STATISTICS: Mortality of dentists, 1968 to 1972. JADA 90:195-198 (1975)

- CHANG, S.B., C. SIEW, S.E. GRUNINGER: Factors affecting blood mercury concentrations in practising dentists.
J. Dent. Res. 71: 66-74 (1992)
- CLARKSON, T.W.: Mercury – an element of mystery.
N. Engl. J. Med. 323: 1137-1139 (1990)
- CLARKSON, T.W., J.B. HURSH, P.R. SAGER, T.L.M. SYVERSEN: Mercury
In: CLARKSON, T.W., L. FRIBERG, G.F. NORDBERG, P. SAGER (Hrsg.): Biological monitoring of toxic metals, 199-246, Plenum Press, New York (1988)
- CLARKSON, T.W., L. FRIBERG, H.B. HURSH, N. NYLANDER: The prediction of intake of mercury vapor from amalgam.
In: CLARKSON, T.W., L. FRIBERG, G.F. NORDBERG, P. SAGER (Hrsg.): Biological monitoring of toxic metals, 247-264, Plenum Press, New York (1988)
- COOLEY, R.L., W.W. BARKMEIER: Mercury vapor emitted during ultraspeed cutting amalgam.
J. Indiana Dent. Ass. 57: 28-31 (1978)
- DAHL, J.E., J. SUNDBY, A. HENSTEN-PETTERSEN, N. JACOBSEN: Dental Workplace exposure and effect on fertility.
Scand. J. Work. Environ. Health 25(3): 285-290 (1999)
- DAUNDERER, M.: Amalgamfüllungen – ein Kunstfehler.
Forum 26: 224-231 (1989)
- DERMANN, K., C. DERMANN: Quecksilberdampf in deutschen Zahnarztpraxen.
Forum 42: 207-216 (1993)
- DRASCH, G., I. SCHUPP, H. HOFL, R. REINKE, G. ROIDER: Mercury burden of human fetal and infant tissues.
Eur. J. Pediatr. 153: 607 (1994)
- DREYER JORGENSEN, K.: Amalgame in der Zahnheilkunde.
Carl Hanser Verlag, München, Wien (1977)
- DFG, Deutsche Forschungsgemeinschaft: MAK- und BAT-Werte-Liste.
(1998)
- DÜNNINGER, P.: Quecksilberdampfdichtigkeit von Amalgamkapseln.
Zahnärztliche Praxis 11: 434-438 (1992)
- ECHEVERRIA, D., N.J. HEYER, M.D. MARTIN, C.A. NALEWAY, J.S. WOODS, A.C. BITTNER: Behavioral effects of low-level exposure to elemental Hg among dentists.
Neurotoxicol. Teratol. 17: 161-168 (1995)
- EGGLESTON, D.W.: Dental amalgam: a review of the literature.
Compendium 10: 500-505 (1989)
- EHRlich, P.R., A.H. EHRlich, J.P. HOLDEREN: Humanökologie.
Springer Verlag, Berlin-Heidelberg-New York (1975)
- ELEY, B.M.: The future of dental amalgam: A review of literature.
Br. Dent. J. 182: 373-381 (1997)

ENCARTA® Enzyklopädie 2001
Microsoft® Corporation (2000)

ENGLE, J.H., J.L. FERRANCE, J. WICHMANN, T. OKABE: Quantitation of total mercury vapor released during dental procedures.
Dent. Mater. 8: 176-180 (1992)

ERICSON, A., B. KÄLLEN: Pregnancy outcome in women working as dentists, dental assistants or dental technicians.
Int. Arch. Occup. Environ. Health 61: 329-333 (1989)

FALBE, J. (Hrsg.): Römpf-Lexikon Chemie, Bd. 5. Pl-S.
Georg Thieme Verlag, Stuttgart (1999)

FORTH, W., D. HENSCHLER, W. RUMMEL, K. STARKE: Allgemeine und spezielle Pharmakologie und Toxikologie.
Wissenschaftsverlag, Mannheim (1994)

GERTHSEN, C., H.O. KNESER, H. Vogel: Physik.
Springer Verlag, Berlin-Heidelberg-New York (1986)

GANTER, P.: Quecksilber – Literaturstudie zur Grundbelastung, Studie für das Niedersächsische Sozialministerium.
Institut für Umwelt-Analyse GmbH, Bielefeld (1992)

GEURTSSEN, W.: Amalgam in der Diskussion – Zur Frage der Amalgamtoxizität und -allergie.
Phillip Journal 3: 121-128 (1990)

GREENHOUSE, A.H.: Heavy metals and the nervous system.
Clin. Neuropharmacol. 5: 45-92 (1982)

GREIM, H., E. DEML: Toxikologie.
VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim (1996)

HALBACH, S.: Combined estimation of mercury species released from amalgam.
J. Dent. Res. 74: 1103 (1995)

HALBACH, S.: Quecksilberexposition und ihre Folgen.
Dtsch. Ärzteblatt 87: 464(A)-470(A) (1990)

HARHAMMER, R.: Zur Risikobewertung des zahnärztlichen Füllungswerkstoffes Amalgam.
Aus: Bundesgesundheitsbl.-Gesundheitsforsch.-Gesundheitsschutz 2001 (44): 149-154, Springer-Verlag, Berlin (2001)

HELLWIG, E., V. STACHNISS, H. DUSCHNER, J. KLIMEK, B. HERZOGENRATH: Quecksilberabgabe aus Silberamalgamfüllungen in vitro.
Dtsch. Zahnärztl. Z. 45: 17-19 (1990)

HEMPEL, M., R.-D. WILKEN, R. MIESS, J. HERTWICH, K. BEYER: Mercury contaminated Sites – Behaviour of Mercury and its Species in Lysimeter Experiments.
Water, Air an Soil Pollution 80: 1089-1098 (1995)

HERRMANN, M.A.: Biomonitoring zur Beurteilung einer Quecksilberbelastung aus Amalgamfüllungen, Quecksilberbestimmung in Urin vor und nach oraler Gabe von 2,3-Dimercapto-1-propanonsulfonsäure (DMPS) und in Haaren.
Inaugural-Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades der Medizin, Medizinische Fakultät der Eberhard-Karls-Universität Tübingen, Tübingen (1994)

HÖRSTEDT-BINDSLEV, P., L. MAGOS: Quecksilber und das zahnärztliche Team.
In: P. HÖRSTEDT-BINDSLEV, L. MAGOS, P. HOLMSTRUP, D. ARENHOLT-BINDSLEV (Hrsg.): Amalgam – eine Gefahr für die Gesundheit?
Deutscher Ärzte-Verlag, Köln (1993)

HÜTHER, F.-J., N. PSARROS, H.-W. FRITSCH, O. KINDEL: On-line – Bestimmung von Quecksilber.
Umwelt Magazin 6: 54-56 (1992)

HUNTER, D., R.R. BOMFORD, D.S. RUSSEL: Poisoning by methyl mercury compounds.
Quart. J. Med. 9: 193-214 (1940)

HURSH, J.B.: Partition Coefficients of mercury vapor between air and biological fluids.
J. Appl. Tox. 5: 113-133 (1985)

INSKIP, M.P., J.K. PIOTROWSKI: Review of the health effects of methylmercury.
J. Appl. Toxicol. 5: 113-133 (1985)

KESSEL, R., K. BENCZE, M. HAMM u. E. SONNABEND: Untersuchungen über die Quecksilberkonzentrationen in der Raumluft, im Blut und im Urin bei zahnärztlicher Tätigkeit in Klinik und freier Praxis.
Dtsch. Zahnärztl. Z. 35: 457-461 (1980)

KINGMAN, A., T. ALBERTINI, U. BROWN: Mercury concentration in urine and whole blood associated with amalgam exposure in a US military population.
J. Dent. Res. 77: 461-471 (1998)

KLASCHKA, F., R. MATZICK: Allergologische Probleme bei mit Amalgamfüllungen versorgten Patienten.
In: Institut der deutschen Zahnärzte (Hrsg.): Amalgam – Pro und Contra, 2. erweiterte Auflage, 47-52
Deutscher Ärzte-Verlag, Köln (1990)

KLEBER, J.J., M. GANZERT, R. PFAB, H. DEPPE, N. FELGENAUER, T. ZILKERT: Zahn-Amalgam: Wie hoch ist die Quecksilberbelastung?
Therapiewoche 44: 94-100 (1994)

KREMERS, L., S. HALBACH, A. MEHL, H. WILLRUTH, F.-X. WACK, R. HICKEL: Quecksilberkonzentrationen bei der Entfernung von Amalgamfüllungen mit und ohne Kofferdam.
Dtsch. Zahnärztl. Z. 51: 617-619 (1996)

LANGWORTH, S., G. SÄLLSTEN, L. BARREGARD, I. CYNKIER, M.I. LIND, E. SÖDERMAN: Exposure to mercury vapor and impact on health in the dental profession in Sweden.
J. Dent. Res. 76: 1397-1404 (1997)

LICHTENEGGER, H., M. JOHANNES, T. PIOCH, M. SCHATA, H.J. STACHLE: Quecksilberdampfexposition bei der Entfernung von Amalgamfüllungen.
Umweltmed. Forsch. Prax. 2 (4): 259-264 (1997)

- MACHHOLZ, R. (Hrsg.), H.J. LEWERENZ (Hrsg.): Lebensmitteltoxikologie.
Springer Verlag, Berlin (1989)
- MACKERT, J.R., A. BERGLUND: Mercury exposure from dental amalgam fillings:
Absorbed dose and the potential for adverse health effects.
Crit. Rev. Oral. Biol. Med 8: 410-436 (1997)
- MACRAE, R., R.K. ROBINSON, M.J. SADLER (Ed.): Encyclopaedia of food science food
technology and nutrition, Volume 5.
Academic Press, London (1993)
- MAGOS, L.: Metabolismus und Toxikologie des Quecksilbers
In: HÖRSTED-BINDSLEV P., L. MAGOS, D. ARENHOLDT-BINDSLEV (Hrsg.): Amalgam
eine Gefahr für die Gesundheit?, 13-32
Deutscher Ärzte-Verlag, Köln (1993)
- MATTHIAS, J.: Quecksilberexposition und -belastung bei verschiedenen Methoden der
Amalgamentfernung.
Inauguraldissertation zur Erlangung des Doktorgrades in der Zahnheilkunde der
Medizinischen Fakultät der Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, Heidelberg (1996)
- MAYER, R.: Zur Toxizität von Quecksilber und/oder Amalgam.
Dtsch. Zahnärztl. Z. 35: 450-446 (1980)
- McCOMB, D.: Occupational exposure to mercury in dentistry and dentist mortality.
J. Can. Dent. Ass. 63: 372-376 (1997)
- MERIAN, E. (Hrsg.): Metalle in der Umwelt – Verteilung, Analytik und biologische
Relevanz.
Verlag Chemie, Weinheim (1986)
- MEYER, G., M. TEWES, A. WIESNER, H. NÄGERL: Einflussgrößen auf das
Korrosionsverhalten von Amalgamen.
Dtsch. Zahnärztl. Z. 44: 544-547 (1989)
- NGIM, CH., S.C. FOO, K.W. BOEY, J. JEYARATNAM: Chronic neurobehavioural effects
of elemental mercury in dentists.
Br. J. Ind. Med. 49: 782-790 (1992)
- NIMMO, A., M.S. WERLEY, J.S. MARTIN, M.F. TANSAY: Particulate inhalation during
the removal of amalgam restorations.
J. Prosthet. Dent. 63: 228-233 (1990)
- NYLANDER, M., L. FRIBERG, D. EGGLESTON, L. BJÖRKMAN: Mercury accumulation in
tissues from dental staff and controls in relation to exposure.
Swed. Dent. J. 13: 235-243 (1989)
- OSBORNE, J.W., J.D. ALBINO: Psychological and medical effects of mercury intake
from dental amalgam.
Am. J. Dent. 12: 151-156 (1999)
- OSTER, O., W. PRELLWITZ: Die Pathochemie, Diagnose und Therapie der Metall- und
Metallintoxikation –Teil 2: Die Quecksilberintoxikation.
Intensivmed. 22: 130-139 (1985)

- PINGREE, S.D., P.L. SIMMONDS, J.S. WOODS: Effects of 2,3-dimercapto-1-propanosulfonic acid (DMPS) on tissue and urine mercury levels following prolonged methylmercury exposure in rats.
Toxicol. Sci., 224-233 (2001)
- POWELL, L.V., G.H. JOHNSON, M. YSHAR, D.J. BALES: Mercury vapour release during insertion and removal of dental amalgam.
Operative Dentistry 19: 70-74 (1994)
- PULSMAYER, R., K.H.R. OTT: Quecksilberkonzentrationen beim Legen von Amalgamfüllungen.
Dtsch. Zahnärztl. Z. 45: 233-236 (1990)
- RICHARDS J.M., P.J. WARREN: Mercury vapor released during removal of old amalgam restorations.
British Dent. J. 159: 231-232 (1985)
- RIEDL, G.: Umweltbedingte Quecksilberbelastung von Personen ohne Amalgamfüllungen.
Dissertation zum Erwerb des Doktorgrades der Zahnheilkunde an der Ludwig-Maximilians-Universität zu München, München (1993)
- REINHARDT, J.W., K.C. CHAN, T.M. SCHULEIN: Mercury vaporization during amalgam removal.
J. Prosthet. Dent. 50: 62-64 (1983)
- ROELS, H., R. LAUWERYS; J:P. BUCHET; A: BERNARD; A: BARTHEL; M: OVERSTEYNS; J: GAUSSIN: Comparison of renal function and psychomotor performance in workers exposed to mercury vapour.
Ann. Occup. Hyg. 31: 135-145 (1987)
- SCHÄFER, S.G., B. ELSENHANS, W. FORTH, K. SCHÜRMAN: Metalle
In: MARQUARDT, H., S.G. SCHÄFER (Hrsg.): Lehrbuch der Toxikologie, 530-535
Wissenschaftsverlag Mannheim, Leipzig, Wien, Zürich (1994)
- SCHIELE, R.: Die Amalgamfüllung – Verträglichkeit.
Dtsch. Zahnärztl. Z 46: 515-518 (1991)
- SCHMALZ, G., B. THONEMANN: Amalgamfüllung.
In: HEIDEMANN, D. (Hrsg.): Praxis der Zahnheilkunde, Kariologie und Füllungstherapie, Band 2.
Urban & Schwarzenberg, München-Wien-Baltimore (1999)
- SCHNEIDER, V.: Untersuchungen zur Quecksilberabgabe aus Silberamalgam-Füllungen mit Hilfe der flammenlosen Atomabsorption.
Dtsch. Zahnärztl. Z. 32: 475-476 (1977)
- SCHRAMMEL, P.: Beiträge zur Spurenanalytik in Medizin, Biologie und Ökologie.
Habilitationsschrift TU Graz (1986)
- SCHWEINSBERG, F., M. HERMANN, B. WIDON, A. OSTERTAG, A. PICKERT, H. WIETHÖLTER: Quecksilberbelastung durch Amalgam und Beruf – Messen und Bewerten.
Forum Städte-Hygiene 43: 73-76 (1992)

SKARE, I., A. ENGQVIST: Human exposure to mercury and silver released from dental amalgam restorations.
Arch. Environ. Health 49:384-394 (1994)

SMRZ, P.: Amalgam – Die verharmloste Zeitbombe.
Hippokrates Akademie Verlag, Ulm (1986)

SNAPP, K.R., D.B. BOYER, L.C. PETERSON, C.W. SVARE: The contribution of dental amalgam to mercury in blood.
J. Dent. Res. 68: 780-785 (1989)

STOCK, A.: Die Gefährlichkeit des Quecksilberdampfes.
Z. Angew. Chemie 39: 461-466 (1926)

STRUBELT, O., R. SCHIELE, C.-J. ESTLER: Zur Frage der Embryotoxizität von Quecksilber aus Amalgamfüllungen.
Zahnärztl. Mitt. 78: 641-646 (1988)

SUZUKI, T.: Hairs and nails: advantages and pitfalls when used in biological monitoring.
In: CLARKSON, T.W., L. FRIBERG, G.F. NORDBERG, P.R. SAGER (Hrsg.): Biological monitoring of toxic metals, 623-640, Plenum Press, New York (1988)

SWEET, L.I., J.T. ZELIKOFF: Toxicology and immunotoxicology of mercury: a comparative review in fish and humans.
J. Toxicol. Environ. Health, 4(2): 161-205 (2001)

SCHWEINSBERG F., M. HERRMANN, B. WIDON, A. OSTERTAG, A. PICKERT, H. WIETHÖLTER: Quecksilberbelastung durch Amalgam und Beruf – Messen und Bewerten.
Forum Städte-Hygiene 43: 73-76 (1992)

TAUEG, C., D.J. SANFILLIPO, B. ROWENS, J.L. HESSE: Acute and chronic poisoning from residential exposure to elemental mercury.
Clinic Toxicology 30: 63-67 (1992)

TRGS (Technische Regeln für Gefahrstoffe): TRGS 402 – Ermittlung und Beurteilung der Konzentrationen gefährlicher Stoffe in der Luft in Arbeitsbereichen.
BArbBl. 11: 27 (1997)

UFFELMANN, U.: Der Einfluss der Entfernung von Amalgamfüllungen auf die Quecksilberausscheidung im Urin.
Inaugural-Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades der Zahnmedizin, dem Fachbereich Humanmedizin der Phillips-Universität Marburg vorgelegt, Marburg (1998)

VALENTIN, H., K.H. SCHALLER: Was sind adverse Effekte?
Arbeitsmed. Sozialmed. Präventivmed. 21: 7/III (1981)

VIMY, M.J., F.L. LORSCHNEIDER: Serial measurements of intra-oral air mercury: Estimation of daily dose from dental amalgam.
J. Dent. Res. 64:1072-1075 (1985)

VIMY, M.J., LORSCHNEIDER, F.L.: Dental amalgam mercury daily dose estimated from intra-oral vapor measurements: A predictor of mercury accumulation in human tissues.
J. Trace Elem. Exp. Med. 3: 111-123 (1990)

WHO (Hrsg.): Environmental Health Criteria 101: Methylmercury.
World Health Organisation, Genf (1990)

WHO (Hrsg.): Environmental Health Criteria 118: Inorganic Mercury.
World Health Organisation, Genf (1991)

WHO (Hrsg.): Environmental Health Criteria 1: Mercury.
World Health Organisation, Genf (1976)

WILKEN, R.-D.: Gutachten: Eignung des Personendosimeters für die Überwachung von Quecksilber in Luft.
Johannes-Gutenberg-Universität, FB 22, Mainz (1997)

WILKEN, R.-D.: Mercury analysis: A Special Example of Species Analysis.
Fresenius Z. Anal. Chem., 342: 795-801 (1992)

WILLERSHAUSEN-ZÖNNCHEN, B., M. ZIMMERMANN, A. DEFREGGER, P. SCHRAMMEL, G. HAMM: Quecksilberkonzentration der Mundschleimhaut bei Patienten mit Amalgamfüllungen.
Zentral. Hyg. Umweltmed. 190: 325-334 (1990)

WIRTZ, J., I. VALENT: Quecksilberdämpfe in der Zahnarztpraxis.
Schweiz. Mschr. Zahnmed. 95, Nr. 4: 261-280 (1985)

WITZEL, A.: Das Füllen der Zähne mit Amalgam.
Meuser Verlag, Berlin (1899)

ZANDER, D., U. EWERS, I. FREIER, A. BROCKHAUS: Untersuchungen zur Quecksilberbelastung der Bevölkerung. IV. Quecksilberbelastung von Zahnärzten, Zahnärztinnen und Zahnarthelferinnen.
Zbl. Hyg. 193: 318-328 (1992)

ZEITLHOFER J., D.H. PETZL, G. CICHINI, V. MEISINGER, W. SCHULLER, D. WIMBERGER, N. MAYR, K. STRASSER, O. JAHN: Neurologische Symptome bei Inhalationsvergiftung mit metallischem Quecksilber.
Nervenarzt 59: 426-429 (1988)

ZIFF, S.: Amalgam, die toxische Zeitbombe.
Felizitas Hübner Verlag, D 3544 Waldeck (1985)

10 Danksagung

Herrn Prof. Dr. R. Hickel danke ich für die Möglichkeit der Promotion an der Klinik und Poliklinik für Zahnerhaltung und Parodontologie der Ludwig-Maximilians-Universität zu München.

Herrn Prof. Dr. C. Benz danke ich im Besonderen für die Überlassung des Themas.

Herrn Dr. C. Haffner gebührt mein ausdrücklicher Dank für die freundliche, hilfsbereite und geduldige Betreuung während der Arbeit.

Herrn Dr. G. Hamm danke ich für die wertvolle Hilfe bei der Erstellung der Statistiken.

Herrn Dipl. Ing. C. Kötter vom Institut für Chemo- und Biosensorik (ICB) danke ich für die Bereitstellung der verwendeten Apparaturen und die hilfreiche Unterweisung in deren Handhabung.

Herrn Dr. B. Ross, Abteilungsleiter Mikrosensorik und Mikrosystemtechnik des ICB, danke ich für die ausführliche Beantwortung meiner Fragen bezüglich der *mercury sense*TM Karte.

Meiner Familie, besonders meinen Eltern und Großeltern, herzlichen Dank für die Unterstützung während des gesamten Studiums und der Promotion.

11 Lebenslauf

3. Mai 1976:

Geboren in München als Sohn der Eheleute Dr. Josef und Hildegard Dietl.

September 1982 – Juli 1986:

Besuch der *Grundschule an der Grandlstraße* in München.

September 1986 - Juni 1995:

Besuch des *Louise-Schroeder-Gymnasiums* in München.

Abiturzeugnis: 30. Juni 1995

Juli 1995 – April 1996:

Ableistung des Wehrdienstes in der *Luftwaffenwerft 11* in Erding als Luftfahrzeugtriebwerkmechaniker.

Mai 1996 – August 2001:

Studium der Zahnmedizin an der *Ludwig-Maximilians-Universität München*.

Naturwissenschaftliche Vorprüfung: 22. April 1997

Zahnärztliche Vorprüfung: 19. Oktober 1998

Zahnärztliche Prüfung: 27. Juli 2001

Approbation als Zahnarzt: 21. August 2001

Seit Januar 2002:

Vorbereitungsassistent in einer zahnärztlichen Gemeinschaftspraxis in Feldafing.