



LUDWIG-
MAXIMILIANS-
UNIVERSITÄT
MÜNCHEN

INTERNATIONALES BERATUNGSZENT-
RUM FÜR DIE VERTRÄGLICHKEIT VON
ZAHNMATERIALIEN (BZVZ)



Internationales Beratungszentrum für die
Verträglichkeit von Zahnmaterialien (BZVZ)
(www.dentaltox.com)

Vorstand:
Univ.-Prof. Dr. Dr. Franz-Xaver Reichl

Univ.-Prof. Dr. Dr. Franz-Xaver Reichl
Nussbaumstr. 26
80336 München

Telefon +49 (0)89 2180 73842

reichl@lmu.de

www.dentaltox.com

Saremco AG
Franca Schmid
Gewerbestr. 4
CH-9445 Rebstein

München, den 17.07.2019

Elutionsverhalten des 3D-Harzes „Saremco Print Futura dent“

Es soll die quantitative Analytik der eluierbaren Bestandteile bei dem Zahnmaterial „3D-Harz Saremco Print Futura dent“ (Farbe A2, Charge D455) durchgeführt werden.

Als Lösemittel sollen verwendet werden: Destilliertes Wasser und Methanol.

Folgende Proben wurden mittels Gaschromatographie-Massenspektrometrie (GC-MS) auf ihr Elutionsverhalten untersucht (n=4):

3D-Harz Saremco Print Futura dent (Farbe A2, Charge D455)

Probenpräparation

Acht Probenkörper wurden von der Firma Saremco am 04. Juni 2019 zu uns geschickt. Die Probenkörper wurden von der Firma Saremco mittels eines 3D-Druckers (Asiga MAX) hergestellt und gereinigt.



Die Proben wurden vollständig in ein GC-Vial überführt und anschließend jeweils 1 ml Methanol bzw. 1 ml Wasser zugegeben.

Die wässrigen Proben wurden vor der Messung mit Essigsäureethylester extrahiert (1:1 v/v).

Die Versuchsansätze wurden nach 1 und 3 Tagen (Lagerung bei 37 °C) analysiert. Jedes Elutionsexperiment wurde viermal durchgeführt (n=4).

GC-MS-Analyse

Die Analyse der Eluate wurde auf einem Finnigan Trace GC Ultra Gaschromatographen, gekoppelt an ein DSQ-Massenspektrometer (Thermo Electron, Dreieich, Deutschland) durchgeführt. Zur gaschromatographischen Trennung wurde eine GC-Kapillartrennsäule J&W VF-5ms (Agilent, Böblingen, Deutschland) mit einer Länge von 30 m, einem Innendurchmesser von 0,25 mm und einer Filmdicke von 0,25 μm verwendet. Als Trägergas diente Helium 5.0 mit einer Flussrate von 1 ml/min. Die Temperatur der Transferlinie zum Massenspektrometer betrug 250 °C.

Injiziert wurde jeweils 1 μL im splitless Modus (splitless time 1 min, split flow 50 ml/min). Zum Transfer der jeweiligen Probe auf die Kapillare wurde nach der Injektion der PTV-Injektor von 30 °C auf 320 °C (14,5 °C/s) aufgeheizt und diese Temperatur 5 min gehalten.

Die GC-Ofentemperatur wurde zunächst 2 min isotherm auf 50 °C gehalten, nachfolgend in 25 °C/min auf 280 °C erhöht und schließlich 5 min bei dieser Temperatur belassen.

Das Massenspektrometer wurde im Electron-Impact-Mode bei 70 eV (Ionenquellen-Temperatur: 240 °C) betrieben und die Messungen im Scan-Mode (Massenbereich m/z 50 - 600) aufgezeichnet.

Quantifizierung:

Die relevanten Analyten wurden entsprechend ihrer Retentionszeiten und ihres Massenspektrums mit Referenzstandards verglichen und identifiziert. Für jede Referenzsubstanz wurde eine Kalibrierung durchgeführt. Der Gehalt eines Analyten wurde ermittelt, indem sein Massenpeak anhand einer bekannten Kalibrierungskurve (Interner Standard Coffein) korreliert wurde.

Ergebnisse & Auswertung

In der Tabelle (siehe unten) sind die Ergebnisse der Elutionsversuche mit den Lösemitteln Wasser und Methanol nach 3-tägiger Elution dargestellt. Die Ergebnisse der 1-tägigen Elution waren nahezu identisch.

Für alle Materialien wurden die absoluten Konzentrationen (quantitative Bestimmung) in den Eluaten bestimmt. Angegeben sind die Mittelwerte in $\mu\text{g/mL} \pm$ Standardabweichung (SM; in Klammern).

Konzentrationen der identifizierten Inhaltsstoffe

Die Konzentrationen der einzelnen Analyten in den jeweiligen Eluaten wurden aus Standardlösungen berechnet. Die Ergebnisse dieser Bestimmungen sind in der folgenden Tabelle dargestellt (Mittelwerte \pm SM; n = 4).

In den Eluaten konnten keine (Ko)Monomere identifiziert und quantifiziert werden.

Futura Dent LOT D455

Substanz	Elution in Me- OH
$\mu\text{g/mL}$	3d
CQ	0,95
\pm	0,20
CSA	1,03
\pm	0,14
DMABEE	16,09
\pm	1,40

Substanz	Elution in H₂O
$\mu\text{g/mL}$	3d
	Keine Elution

Abkürzungen:

HEMA	2-Hydroxyethyl methacrylate
HPMA	3-Hydroxypropyl methacrylate
EEMA	2-Ethoxyethyl methacrylate
GMA	Glycidyl methacrylate
EGDMA	Ethylenglycol dimethacrylate
CQ	Champhorquinone
BEMA	Benzyl methacrylate
BP	Biphenyl
BHP	2,6-Di-tert butylphenol
CSA	Champhoric acid anhydride
BHT	Butylated hydroxytoluene
BDDMA	1,4 Butylene glycol dimethacrylate
DEP	Diethyl phthalate
BPE	Benzoic acid, phenyl ester
DMABEE	4-N,N-Dimethylaminobenzoic acid ethyl ester
DEHPT	N,N-Bis(2-hydroxyethyl)-p-toluidine
TEGDMA	Triethylenglycol dimethacrylate
DDHT	Diethyl 2,5-dihydroxyterephthalate
TMPTMA	Trimethylolpropan trimethacrylate
HMBP	Oxybenzone
TinP	2-(2H-Benzotriazol-2-yl)-5-methylphenol
TBAC	Tributyl acetylcitrate
TPSB	Triphenyl stibine
DCHP	Dicyclohexyl phthalate

Dest. Wasser-Eluate (siehe Tabelle):

Es konnte im Wasser-Eluat keine Substanz detektiert werden.

Methanol-Eluate (siehe Tabelle)

Es konnte im Methanol-Eluat nur CQ, CSA und DMABEE detektiert werden.

Die Konzentrationen der jeweiligen Substanzen sind aus der Tabelle zu entnehmen.

Interpretation

Aus der Tabelle (siehe oben) sind die gemessenen Mengen (Quantität) der eluierten Inhaltsstoffe zu entnehmen.

Beim Elutionsmittel Methanol werden mehr Substanzen aus Zahnmaterialien eluiert, im Vergleich zum Elutionsmittel Wasser. Es ist aber hier hervorzuheben, dass im wässrigen Eluat überhaupt keine Substanz im Eluat mehr detektiert werden konnte.

Die Toxikologie und Allergologie der eluierten und quantifizierten Substanzen (z.B. CQ) sind in zahlreichen Originalarbeiten der eigenen Arbeitsgruppe ausführlich beschrieben.

Die Toxikologie der eluierten Zusatzstoffe wie z.B. Initiatoren, Photostabilisatoren ist in der Literatur ebenfalls von uns beschrieben. Aufgrund ihrer allgemein niedrigen Toxizität sind sie bei einer Risikoanalyse von eluierten Inhaltsstoffen aus Zahnwerkstoffen von untergeordneter Bedeutung. Es sollte auch kein Patient ein Zahnmaterial erhalten, aus dem Inhaltsstoffe freigesetzt werden können, gegen die der Patient eine Allergie hat.

Es fällt bei diesem neuen Saremco-3D-Harz auf, dass die eluierten Mengen dieser Stoffe im wässrigen Elutaten, so reduziert wurden, dass keine Substanz mehr detektiert werden konnte.

Ferner fällt auch auf, dass im methanolischen Eluat bei diesem 3D-Harz kein Triphenylstibine (TSPB) detektiert werden konnte.

Schlussfolgerung:

Methacrylate gelten als Substanzen mit hoher allergischer Potenz. Je höher die Anzahl an eluierbaren Methacrylate und je höher die Menge der eluierten Methacrylate aus Zahnmaterialien, desto höher ist die Wahrscheinlichkeit, dass empfindliche Patienten dagegen eine Allergie entwickeln können. Bei diesem 3D-Harz konnte kein Methacrylat sowohl im wässrigen als auch im methanolischen Eluat detektiert werden.

Die eluierten Mengen an diesen Stoffen waren noch deutlicher reduziert, im Vergleich zu früheren Saremco-Produkten.

Das wässrige Eluat repräsentiert die physiologische Situation beim Menschen. Da im wässrigen Eluat keine freigesetzte Substanz mehr detektiert werden konnte, stellt dieses Produkt aus allergologischer und toxikologischer Sicht ein sehr gut verträgliches Material dar.

München, den 17.07.2019

Gez.



Franz-X. Reichl

Univ.-Prof. Dr. Dr. Franz-Xaver Reichl
Internationales Beratungszentrum für die
Verträglichkeit von Zahnmaterialien (BZVZ)
Nussbaumstr. 26
80336 München
Tel.: 0049 89 2180/73842
Email: reichl@lmu.de
www.dentaltox.com

