ORIGINAL ARTICLE

https://doi.org/10.22974/jkda.2022.60.6.002

투고일 : 2022. 3. 8 심사일 : 2022. 3. 15 게재확정일 : 2022. 3. 30

2

캡슐형 치과용 아말감의 보관 온도에 따른 수은 증기 누출에 관한 연구

김지은[1], 서영빈[1,2], 권재성[1,2], 김광만[1]

[1]연세대학교 치과대학 치과생체재료공학교실 , [2]BK21 창의치의학융합 교육연구단

ORCID ID
Ji-Eun Kim, https://orcid.org/0000-0002-8185-3261
Young-Bin Seo, https://orcid.org/0000-0003-1656-6765
Jae-Sung Kwon, https://orcid.org/0000-0001-9803-7730
Kwang-Mahn Kim, https://orcid.org/0000-0002-5235-0294

ABSTRACT

A study on the leakage of mercury vapor from pre-capsulated dental amalgam according to storage temperature

Ji-Eun Kim[1], Young-Bin Seo[1,2], Jae-Sung Kwon[1,2] and Kwang-Mahn Kim[1]

[1]Department and Research Institute of Dental Biomaterials and Bioengineering, Yonsei University College of Dentistry, Seoul, Korea, [2]BK21 FOUR Project, Yonsei University College of Dentistry

Objective: The aim of this study was to measure the amount of mercury vapor from one pre-capsulated dental amalgam according to the storage temperature and to investigate whether the storage temperature suggested by the manufacturer or ISO is appropriate for the storage.

Materials and Methods: GK Amalgam and Ultracaps+ were used in this study. One pre-capsulated dental amalgam was placed in a Tedlar Bag and the Tedlar Bag was filled with 2 L of (4±2) ℃ air. The Tedler Bag was stored at one of the three different temperature conditions; (4±2) ℃, (23±2) ℃ and (30±2) ℃ for 24 hours. By applying Ontario hydro method, mercury vapor in the Tedlar Bag was oxidized in $KMnO_4$-H_2SO_4 solvent and pre-treated, followed by analyses using the Cold Vapor Atomic Absorption Spectrophotometry. Five measurements were obtained from each group.

Results: The average mercury vapor from GK Amalgam was (0.068±0.024), (0.300±0.100) and (0.544±0.133) mg/m^3, and Ultracaps+ was (0.026±0.008), (0.088±0.013) and (0.146±0.023) mg/m^3 at (4±2) ℃, (23±2) ℃ and (30±2), respectively. There was a significant difference between GK Amalgam and Ultracaps+ at each temperature, and depending on the storage temperature in each material ($p<0.05$).

Conclusions: It was evident that storage at (23±2) ℃ result in exposure of mercury vapor exceeding 340 to 1,170% of the exposure amount compare to the standard set by the Ministry of Labor in Korea. In order to reduce the amount of mercury vapor leaking from pre-capsulated dental amalgam, it is considered an effective method for users to periodically ventilate storage places, store them in refrigerators or keepin sealed container, and manufacturers to produce them in individual packaging.

Key words : Amalgam; Mercury vapor; Ontario hydro method; Pre-capsulated dental amalgam

Corresponding Author
Kwang-Mahn Kim. DDS, MS, PhD, Chair, Professor
Department and Research Institute for Dental Biomaterials and Bioengineering,
Yonsei University College of Dentistry, 50-1 Yonsei-ro, Seodaemun-gu, Seoul 03722, Korea.
Tel : +82-2-2228-3082 / Fax : 82-2-364-9961 / E-mail : kmkim@yuhs.ac

ACKNOWLEDGEMENT This research was supported by the research funds provided from the Research Institute of Dental Biomaterials and Bioengineering, Yonsei University College of Dentistry.

Ⅰ. 서론

수은을 성분으로 함유하고 있는 치과용 아말감은 우식 치아의 충전 재료로 1826년 프랑스에서 사용된 이후 세계적으로 널리 사용되어 왔다[1]. 그러나 최근 많은 국가들은 수은을 다루어야 한다는 이유로 치과용 아말감의 사용을 단계적으로 폐지하는 과정에 있다[2]. 우리나라 또한 국제수은협약에 따라 식품의약품안전처는 수은의 사용 저감화를 위해 2019년부터 분말이나 정제형 치과용 아말감의 제조 및 수입을 금지하였으며, 2020년부터는 캡슐형 치과용 아말감(pre-capsulated dental amalgam)만 사용할 수 있게 하였다[3].

캡슐형 치과용 아말감은 국제표준기구(International Organization for Standardization; ISO)에서 발행한 ISO 20749:2017 Dentistry — Pre-capsulated dental amalgam에서 치과용 아말감 분말과 액체 수은이 차단막(membrane)으로 분리되어 있는 제품을 캡슐화된 제품(pre-capsulated product)으로 정의되고 있다[4]. 치과의사는 아말감 분말과 액체 수은을 기계적으로 혼합(trituration)하는 과정을 거쳐 아말감화하여 와동 내에 충전하는데, 기계적으로 혼합하기 전에 캡슐의 플런저(plunger)를 미는 물리적 행위를 가해 차단막을 파괴하여야 한다. 이러한 방식 때문에 캡슐형 치과용 아말감은 캡슐 부분과 플런저 부분이 분리되어 있는 구조이며, 액체 수은은 플런저 부분에 존재한다(Figure 1).

수은은 상온에서 액체로 존재하는 유일한 금속이며 쉽게 기화하는 특징을 가지고 있어 -10 ℃에서도 기화하며 온도가 20 ℃에서 50 ℃로 올라가면 기화성은 8배가 증가한다[5]. 공기 중 수은 증기의 포화도는 온도와 밀접한 관계가 있는데, 기온이 40 ℃일 때 공기 중 수은 증기의 포화도는 20 ℃일 때에 비해 4배나 증가한다는 연구 결과가 있다[6]. ISO 20749:2017 Dentistry — Pre-capsulated dental amalgam는 캡슐형 치과용 아말감을 28 ℃ 이하에서 보관할 것을 명시하였고[4], 일부 제조사는 25 ℃ 이하의 온도에 제품을 보관할 것을 제안하였는데 ISO와 제조사에서 제안한 온도에 대한 타당한 이유나 구체적으로 뒷받침할 연구는 부족한 실정이다. 또한, 우리나라의 여름철 온도는 지구온난화현상으로 지난 100여 년간 약 2 ℃ 정도의 상승폭을 보이고 있으며 에어컨을 켜지 않을 시 실내 온도가 28 ℃ 이상으로 올라가게 되는데[7], 치과에서 이와

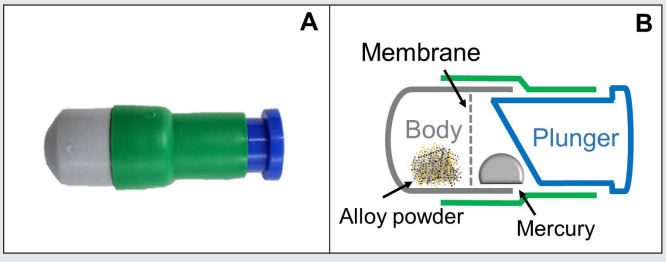

Figure 1. (A) Pre-capsulated dental amalgam (Ultracaps+; SDI limited, Australia). (B) Schematic diagram of pre-capsulated dental amalgam. The capsule is activated by pressing in the plunger. This tears the membrane, allowing alloy and mercury to be mixed together

같이 주변 여건에 따라 달라지는 보관 환경을 고려하여 치과에서 제품을 보관하고 있는지는 의문이다.

따라서 ISO와 제조사에서 제시한 캡슐형 치과용 아말감의 보관 온도를 뒷받침 할 수 있는 데이터를 제공하여 치과 종사자들에게 아말감의 보관 온도에 대한 경각심을 키우고, 나아가 캡슐형 치과용 아말감의 적정 보관 온도 지침 매뉴얼에 대한 기초 자료를 제공하고자 본 연구를 수행하였다.

Ⅱ. 재료 및 방법

1. 재료

한국에서 판매중인 캡슐형 치과용 아말감 1종과 국내에서 시판되지는 않지만 해외에서 사용되고 있는 제품 1종을 본 연구에 사용하였다(Table 1).

기체 샘플 채집은 Polyvinyl Fluoride(PVF) 소재로 만들어진 코크(Cock)형 3 L Tedlar Bag(Axel, Japan)을 사용하였다.

원소 수은 흡착에 사용되는 흡수용액 제조를 위해 97% Sulfuric acid solution(Samchun, Korea), Potassium manganate(Duksan, Korea)를 사용하였고, 임핀저 세척 용액은 99% Hydroxylamine Sulfate(Samchun, Korea), Potassium chloride(Duksan, Korea)와 0.1N-Nitric acid solution(Deajung, Korea)를 사용하였다.

2. 실험 방법

3 L Tedlar Bag에 캡슐형 치과용 아말감 1개를 넣고 진공상태로 만든 후 (4±2) ℃ 공기 2 L를 주입하고 (4±2) ℃, (23±2) ℃, (30±2) ℃에 24시간 보관하였다. 그 후 Tedlar Bag의 가장자리로 캡슐을 밀어 격리시켜 밀봉하고 Tedlar Bag 안에는 2 L의 수은 증기를 함유한 공기만 남게 하였다(Figure 2). 각 군당 5개의 기체 샘플을 채집하였다.

공기 중 수은 증기량 분석을 위해 ASTM D6784로 공인되어 있는 Ontario Hydro Method(OHM)를 참고하여 수행하였다[8]. 원소 수은 흡착에 사용되는 $KMnO_4$-H_2SO_4 용매(4% w/v $KMnO_4$, 10% v/v H_2SO_4)는 97% Sulfuric acid solution에 증류수를 추가하여 10% Sulfuric acid solution으로 만들고, 이 10% Sulfuric acid solution 1 L에 40 g의 Potassium manganate를 녹여 만들었고, 매 실험마다 새롭게 제조하여 사용하였다.

임핀저 세척에는 0.1N-Nitric acid solution과 10% w/v Hydroxlyamine solution을 사용하였다. 이때 사용한 10% w/v Hydroxlyamine solution은 500 mL 증류수에 99% Hydroxylamine Sulfate 100 g 과 Potassium chloride 100 g을 녹이고 최종 부피가 1 L가 되도록 증류수를 추가하여 제조하여 사용하였다.

Table 1. Pre-capsulated dental amalgam product used in this study

Name	Alloy (mg)	Composition of powder alloy(%)			Mercury/alloy ratio	Lot No.	Manufacturer
		Cu	Sn	Ag			
GK amalgam capsule	600	25	32	43	1/1	200905	AT & M Biomaterials Co, China
Ultracaps+	600	20	30	50	0.88/1	1115967	SDI limited, Australia

Figure 2. One isolated Pre-capsulated dental amalgam and 2 L of (4±2) ℃ Air in a Tedlar Bag

Tedlar Bag의 코크 부분과 임핀저, 그리고 임핀저와 공기 펌프 모두 고무 튜브를 이용하여 연결하였으며, 2개의 임핀저는 U자 유리관으로 연결하였다. 임핀저에 $KMnO_4$-H_2SO_4 용매를 각각 100 mL 넣고, Tedlar Bag 안의 채집 공기를 1 L/min 의 속도로 통과시켜 포집하였다(Figure 3).

포집된 $KMnO_4$-$H2_sO_4$ 용액 200 mL를 메스실린더에 옮겨 담고, 0.1N-Nitric acid solution 50 mL과 10% w/v Hydroxlyamine solution 1 mL로 임핀저를 세척하였다. 세척에 사용한 용액도 메스실린더에 옮겨 담아 총량을 251 mL로 고정하였고, 이 중 50 mL을 갈색 vial에 옮겨 담아 YS 기술 환경 연구원에 의뢰하여 48시간 내에 수은 농도를 측정하였다. 수은을 포집한 액체를 0~1000 $\mu g/m^3$ 범위가 측정 가능한 CVAAS (VM-3000, Mercury Instruments Inc., Germany)로 용해된 수은의 양을 분석하였다.

통계 분석은 SPSS 프로그램(IBM SPSS Statistics 25.0, IBM CO., Armonk, NY USA)을 이용하였다.

Ⅲ. 결과

보관 온도에 따른 캡슐형 치과용 아말감에서 누출된 수은 증기량은 Table 2 및 Figure 4와 같다. GK amalgam capsule과 Ultracaps+ 제품 모두 (4±2) ℃ 〈 (23±2) ℃ 〈 (30±2) ℃ 순으로 누출된 수은 증기량이 유의하게 증가하였다 ($p<0.05$). 이는 캡슐형 치과용 아말감의 보관 온도가 높아짐에 따라 누출되는 수은 증기량 또한 증가한다는 것을 의미한다. 두 제품 간의 비교에서는 각 온도에서 GK amalgam capsule이 Ultracaps+보다 유의하게 많은 수은 증기 누출량을 보였다($p<0.05$).

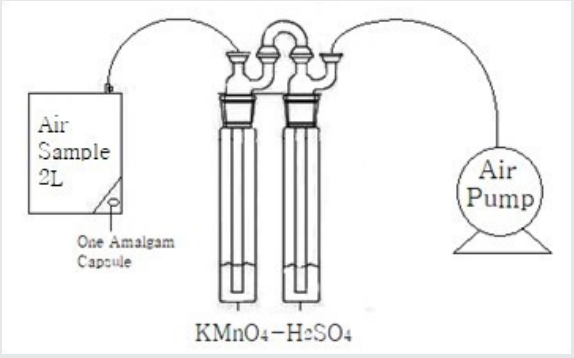

Figure 3. Schematic diagram of mercury-sampling train in this study. The air sample pass the impinger at a rate of 1L/min. The solution(4% w/v $KMnO_4$, 10% v/v H_2SO_4) in the impinger absorbs elemental mercury from the air sample

Table 2. Amount of mercury vapor released from one pre-capsulated dental amalgam capsule in 24h at each temperature.

	GK amalgam capsule			Ultracaps+		
Temperature (℃) / Number	4±2	23±2	30±2	4±2	23±2	30±2
1	0.098	0.343	0.658	0.020	0.089	0.185
2	0.046	0.178	0.373	0.028	0.103	0.145
3	0.055	0.291	0.506	0.016	0.083	0.131
4	0.088	0.449	0.698	0.036	0.095	0.138
5	0.051	0.263	0.486	0.030	0.069	0.129
Average (mg/m^3)	0.068^{Aa} ±0.024	0.305^{Ab} ±0.100	0.544^{Ac} ±0.133	0.026^{Ba} ±0.008	0.088^{Bb} ±0.013	0.146^{Bc} ±0.023

Different capital letters indicate significant differences in the average between groups at the same storage temperature. Different lowercase letters indicate significant difference between storage temperatures within the same group($p<0.05$)

Ⅳ. 고찰

캡슐형 치과용 아말감은 일반적으로 ISO 20749:2017 Dentistry — Pre-capsulated dental amalgam의 지시에 따라 28 ℃ 이하의 환경에서 보관하지만, 계절과 같은 주변 여건에 따라 보관 환경이 달라질 수 있다. 이러한 보관 환경 변화로 인한 캡슐의 온도 변화는 캡슐의 플런저 부분에 들어있는 액체 수은의 증기 누출량에 영향을 미칠

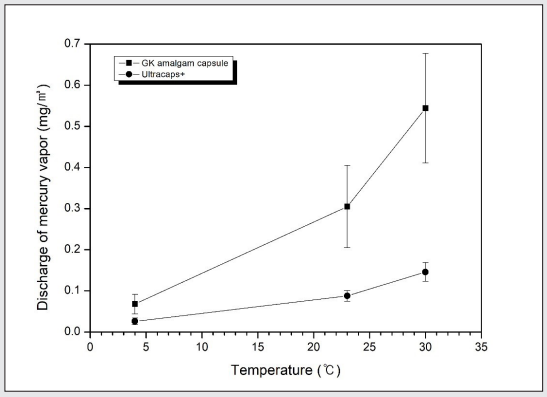

Figure 4. Amount of mercury vapor released in 24h from one pre-capsulated dental amalgam at each temperature. There was a significant difference depending on the storage temperature($p<0.05$)

수 있다. 이에 본 연구에서는 중국 AT&M Biomaterials 사의 GK Amalgam Capsule과 호주 SDI사 Ultracaps+를 이용하여 각기 다른 온도의 보관 조건에 따라 누출된 수은 증기량을 평가하여 비교하였다. WHO는 0.080 mg/m^{3}를 초과하는 금속 수은 증기에 노출되었을 때 진전(tremor), 수은성신경쇠약(erethism), 높은 가능성의 단백뇨 등의 증상이 나타날 수 있다고 하였다[9]. 또한, 현재 한국 노동부에서 정한 작업장에서의 8시간 가중 평균(8 hours time weighted average; TWA) 금속 수은의 공기 중 노출 기준은 0.025 mg/m^{3}이다(Table 3)[10]. 본 연구 결과에 따르면 캡슐형 치과용 아말감은 (23±2) ℃에서 보관을 하더라도 한국 TWA 기준치를 340~1,170% 초과하는 수은 증기가 누출됨을 알 수 있다. 이는 캡슐형 치과용 아말감을 지시사항에 준수하여 보관하더라도 노동자는 위험에 노출될 수 있음을 의미한다.

현재 우리나라에서는 캡슐형 치과용 아말감 50개가 한 봉지로 포장되어 판매되고 있다. 만약 별도의 특별한 밀폐 용기에 보관하지 않고 봉지에 담긴 채로 사용한다면 이는 50개의 캡슐이 함께 든 포장에서 1개를 꺼내 사용해야하므로 실질적으로 치과종사자는 한 봉지 안에 포화된 수은 증기에 노출됨을 의미한다. 이에 제조사는 캡슐형 치과용 아말감을 1개씩 밀봉한 형태로 포장하여 판매하여야 치과 종사자들이 수은 증기 노출 위험으로부터 안전해질 수 있다고 사료되며, 그렇지 않은 경우 치과 종사자는 별도의 밀폐 용기에 캡슐형 치과용 아말감을 보관하여 사용하고, 가능하면 낮은 온도에서 보관하는 것이 안전하다고 사료된다. 또한 보관 장소의 공기를 주기적으로 환기시켜 실내 수은 함량을 감소시켜야만 한다.

V. 결론

캡슐형 치과용 아말감 1개를 (4±2) ℃, (23±2) ℃ 및 (30±2) ℃에 24시간 보관하여 누출되는 수은 증기량을 측정한 결과, 보관 온도가 증가함에 따라 수은 증기 누출량도 유의하게 증가하였다($p<0.05$). 치과 종사자가

Table 3. Exposure limits for mercury vapor in the Workplace

Institution	Exposure limit
National institute for occupational safety & health immediately dangerous to life or health concentration	10 mg/m^3
Occupational safety and health administration permissible exposure limit	0.1 mg/m^3 TWA
National institute for occupational safety & health recommended exposure limit	0.05 mg/m^3 TWA skin
American conference of governmental industrial hygienists threshold limit value	0.025 mg/m^3
Korea 8 hours time weighted average	0.025 mg/m^3
Europe 8 hours time weighted average	0.02 mg/m^3
World health organization limit for public exposure	0.001 mg/m^3
Environmental protection agency inhalation reference concentration	0.0003 mg/m^3
Agency for toxic substances and disease registry inhalation minimal risk level	0.0002 mg/m^3

ISO 20749:2017 Dentistry — Pre-capsulated dental amalgam의 지시사항을 준수하여 캡슐형 치과용 아말감을 (23±2) ℃에 보관하여도 한국 노동부에서 정한 작업장에서의 8시간 가중 평균(8 hours time weighted average; TWA) 금속 수은의 공기 중 노출 기준의 340~1,170%가 초과되는 수은 증기량에 노출됨을 알 수 있다. 따라서 현재 세계적으로 판매되고 있는 더 많은 캡슐형 치과용 아말감의 보관 온도에 따른 누출된 수은 증기량을 측정하고, 보관 온도의 기준이 다시 설정되어야 할 필요가 있을 것으로 사료된다.

현재 캡슐형 치과용 아말감 50개가 한 봉지로 포장되어 판매되고 있는 국내 상황에서, 밀폐 용기에 담아서 냉장 보관 하는 것이 수은 증기 누출의 위험을 줄일 수 있는 가장 효과적인 방법이고 주기적인 공기의 환기가 필요하다. 나아가 제조사는 낱개로 완벽히 밀봉하는 개별 포장 방식으로 판매 한다면 치과 종사자들에게 좀 더 안전한 근무 환경을 제공할 수 있을 것이라 사료된다.

참 고 문 헌

1. Bharti R, Wadhwani KK, Tikku AP, Chandra A. Dental amalgam: An update. J Conserv Dent 2010;13(4):204-208.
2. Fisher J, Varenne B, Narvaez D, Vickers C. The Minamata Convention and the phase down of dental amalgam. Bulletin of the World Health Organization 2018;96(6):436-438.
3. 식품의약품안전처. 「의료기기 기준규격」일부개정고시(안). 2020.
4. ISO 20749:2017 Dentistry . Pre-capsulated dental amalgam. International Standard Organization, 2017.
5. Berlin M, Zalups RK, Fowler BA. Mercury. Handbook on the Toxicology of Metals: Fourth Edition, 2015:1013-1075.
6. 박주영, 김광종, 백남원. 공기중 수은 농도의 측정방법에 대한 비교평가연구. A Comparative Evaluation of Sampling Methods for Airbone Mercury Concentration 1995;5(2):184-192.
7. 송봉근, 김경아, 박경훈. 쿨루프 적용에 따른 업무용 건물의 내 · 외부 온도 저감 효과. 한국생태환경건축학회 논문집 2016;16(6):95-101
8. 국립환경과학원. 고정오염원 수은 관리를 위한 업무편람. 2012.
9. Posin SL, Kong EL, Sharma S. Mercury Toxicity: StatPearls Publishing, Treasure Island (FL), 2021.
10. 안전보건공단. 「수은 취급근로자」의 직업건강가이드라인. 2017.