

# Gallium: een alternatief voor amalgaam?

A.H.B. Schuurs<sup>1</sup>  
C.L. Davidson<sup>2</sup>

**Samenvatting.** Hoewel enkele materiaalkundige eigenschappen van 'galliumvullingen' niet onderdoen voor die van zilveramalgaam – de expansie van Gallium Alloy GF daargelaten – is de beoordeling van hun klinische gedrag soms uitgesproken negatief. Corrosie, verkleuring, ruw oppervlak, expansie, randbreuk, en misschien tandfractuur en (onverklaarde) langdurige pulpaal pijn maken hun toepassing prematuur.

Galliumvullingen bleken in celculturen toxischer en langere tijd giftig dan sommige merken amalgaam, maar minder giftig dan andere merken. Vermoedelijk komt klinisch onvoldoende gallium vrij voor systemisch-toxische effecten. Reacties op implantatie waren ongunstiger voor (vroegere) galliumlegeringen dan voor amalgaam. Sensibilisering voor gallium is niet beschreven (wel voor palladium) maar is weinig onderzocht.

SCHUURS AHB, DAVIDSON CL. Gallium: een alternatief voor amalgaam? Ned Tijdschr Tandheelkd 1997; 104: 142-5.

Uit <sup>1</sup>de vakgroep Cariologie en Endodontologie en <sup>2</sup>de vakgroep Tandheelkundige Materiaalwetenschappen van het Academisch Centrum Tandheelkunde Amsterdam (ACTA).

Trefwoorden: Gallium – Biocompatibiliteit

Datum van acceptatie: 16 januari 1997.

Adres: Dr. A.H.B. Schuurs, ACTA, Louwesweg 1, 1066 EA Amsterdam.

## 1 Inleiding

Gallium (Ga) heeft net als kwik het vermogen om met andere metalen legeringen mengsels te vormen, die bij mondtemperatuur plastisch zijn en na korte tijd verstijven. Het is daarom niet verwonderlijk dat galliumlegeringen kandidaat zijn gesteld om als tandheelkundig vulmateriaal dienst te doen. Omstreeks 1930 werden vulmaterialen met 1-4% Ga (Isodur, Isoplast, Wiga-Metall) geïntroduceerd; zij waren pulpavriendelijk en onbruikbaar, omdat zij pas bij 70°C plastisch werden, zodat de verwerking ervan verwarmde instrumenten vereiste.<sup>1,3</sup> Na vele verbeteringen is in 1990 Gallium Alloy GF (Tokuriki Honten Co., Tokio) in Japan voor gebruik toegelaten. Een tweede commercieel product, SDI Galloy, komt uit Australië (Southern Dental Industries, Bayswater, Victoria).

Omdat uit amalgaam kwik vrijkomt, is het relevant na te gaan of (de duurdere) galliumlegeringen als substituuat (tab. I) kunnen worden gebruikt. Het is redelijk te eisen dat de legeringen in materiaalkundige zin amalgaam evenaren, én dat zij biocompatibel zijn.

## 2 Materiaalkundige eigenschappen

Galliumvullingen voldoen net zo goed als non-gamma 2-amalgamen (tab. II) aan de ISO-normen voor kruip en drukvastheid, maar Gallium Alloy GF toont een te grote hardingsexpansie.<sup>4,6,7</sup> De expansie bleek onlangs nog groter, maar kon worden gereduceerd door onder meer de mengtijd te verlengen.<sup>8</sup> SDI Galloy sleet slechts één tiende van Dispersalloy en Tytin, en zijn buigsterkte was 23-48% groter.<sup>7</sup>

## 3 Gedrag

### 3.1 Corrosie *in vitro*

Polarisatieproeven deden denken dat Gallium Alloy GF minder zou corroderen dan amalgaam,<sup>5</sup> maar anderen verwachtten op dezelfde grond juist veel corrosie van SDI Galloy.<sup>9</sup> De corrosie nam in zoutoplossingen met de tijd onevenredig toe.<sup>10,11</sup> Door het gehalte aan Pd te verlagen, loste minder Ga en méér In en Sn op.<sup>12</sup> Uit het Pd-vrije SDI Galloy kwam dan ook minder Ga vrij dan uit Gallium Alloy GF.<sup>13</sup> In contact met het meer edele zilveramalgaam zullen galliumvullingen versneld corroderen.<sup>3</sup>

### 3.2 Corrosieproducten

In gedestilleerd water ontstond wit gallium oxihydroxide ( $GaO(OH)_2$ ) en werd het vullingsoppervlak zwart, naar verondersteld door residueel Pd.<sup>14</sup> In polarisatieproeven ontstonden als corrosieproducten wit  $SnO_2$  en bruin  $Ga_2O_3$ .<sup>5,9</sup> Klinisch kwam Ga aan het oppervlak van Gallium Alloy GF vrij, vooral uit de fasen Ga-Cu, Ga-Pd, Ga-Ag.<sup>15</sup> Onvermeld is of de andere metalen in de corrosieproducten voorkomen.

### 3.3 Klinisch gedrag

Tegen de verwachting in,<sup>2</sup> verkleurde 50% van SDI Galloy vullingen binnen zes maanden en werd het oppervlak ruw; randbreuk was afwezig.<sup>8</sup> Een review van Japanse publicaties over klasse I-restauraties van Gallium Alloy GF vermeldt dat:

- in melkelementen na drie maanden geen pulpa-irritatie, secundaire cariës, marginale fractuur en verkleuring optraden;
- de helft van de restauraties in blijvende elementen na zes maanden verkleuringen en randdefecten toonde, na één jaar nog verergerd.<sup>16</sup> Recentelijk werd de adaptatie aan de cavitetswand matig bevonden.<sup>17</sup>

Gallium Alloy GF is op grond van ernstige tekortkomingen (33% fracturen/cracks, 100% corrosie en verkleuring, 50% randbreuk, 30% persisterende pijn, 20% cariës) voor klasse I- en II-restauraties ongeschikt geacht,<sup>18</sup> terwijl anderen bij klasse I-restauraties alleen ruwheid (100%) en randbreuk (50%) zagen.<sup>17</sup> Klasse V-vullingen toonden geen randbreuk.<sup>15</sup>

*Retrograad* Gallium Alloy GF lekte de eerste 24 uur veel minder dan Sybralloy.<sup>19</sup> Mogelijk in samenhang met progressieve corrosie nam de aanvankelijk geringe apicale lekkage van Gallium Alloy GF na vier weken méér toe dan die van glasio-nomeercement en Tytin.<sup>20</sup>

### 3.4 Verwerkbaarheid

De (op amalgaam gelijkende) massa is lastiger in de caviteit te brengen, te condenseren en te modelleren en een goed contactpunt maken is moeilijk. Het materiaal kleeft aan de capsule en (teflon) instrumenten.<sup>21</sup> Voor het inbrengen van Gallium Alloy FD is een applicator beschikbaar.<sup>4</sup> Verwijdering van de matrixband zou wegens het kleven riskant zijn,<sup>6</sup> maar fractuur



van de vulling treedt daarbij niet op door de al spoedig hoge druk- en buigsterkte.<sup>21</sup> Oefening vergemakkelijkt de verwerking, die echter niet optimaal wordt.<sup>19</sup> Anderen zeggen dat routine niet helpt.<sup>21</sup> Het kleven neemt af door vóór of tijdens tritratie een weinig alcohol toe te voegen; dit tast de materiaalkundige eigenschappen van Gallium Alloy GF niet aan.<sup>22,23</sup>

Geknoeid SDI Alloy bleek na maanden nog in de fissuren van buurelementen aanwezig, dankzij de goede bevochtiging. Omdat volgens de fabrikant vochttoetreding vóór de harding van SDI Galloy tot excessieve expansie leidt, werden nieuwe vullingen afgedekt met kunsthars. Toch trad ruwheid en verkleuring van de vullingen op, maar polijsten bleek gemakkelijk.<sup>7</sup>

## 4 Biocompatibiliteit

### 4.1 Toxiciteit

#### 4.1.1 *In vitro*-onderzoek

Gallium, dat nauwelijks verdampt, komt door corrosie vrij. Enkele merken amalgaam waren minder toxisch voor celculturen dan galliumlegeringen, maar andere merken juist meer. Zinkhoudend amalgaam lijkt vlak na het aanbrengen schadelijker dan de galliumlegeringen, maar al snel is dat andersom, en zinkvrij lijkt minder toxisch.<sup>24-28</sup>

Bekend is in welke concentratie bepaalde metalen de vorming van een enzym (BD) met 50% reduceren. Nagegaan werd hoeveel van deze metalen vrijkomt uit amalgaam en uit Gallium Alloy in 8, 48 en 72 uur na de menging. De koperafgifte uit Tytin bleek in 8 uur na menging hoog, maar toch onvoldoende om de vorming van het enzym met 50% te remmen (afb. 1). Uit Dispersalloy kwam in het begin voldoende zink vrij voor de 50%-remming van BD, maar daarna nam de afgifte af. De hoeveelheid Ga uit Gallium Alloy GF overschreed na de eerste 8 uur de 50%-reductie waarde en uit puur gallium was dat in elke periode het geval.<sup>28</sup> Overeenkomstig veranderde de giftigheid van Gallium Alloy Gf in zeven maanden niet, terwijl die van Amalcap afnam.<sup>27</sup>

#### 4.1.2 *In vivo*-onderzoek

Uit Gallium Alloy komen in speeksel Ga, In en Cu vrij, naar veelheid in de genoemde volgorde, en de andere metalen nauwelijks.<sup>29</sup> Een deel van het Ga wordt intestinaal opgenomen en belandt in de lever en nier, waaruit het in de loop van één maand weer verdwijnt. Bot neemt ook Ga op en het blijft daar langer. De excretie geschiedt met de urine en via de faeces na passage van de gal.<sup>30</sup>

Een verpulverde nikkel-chroom-galliumlegering die aan ratten werd gevoerd, veroorzaakte veel ernstigere laesies aan de

**Tabel I.** Verhouding poeder:vloeistof (p:v) en samenstelling van Gallium Alloy GF (Tokuriki Honten Co., Tokio) en SDI Galloy (Southern Dental Industries, Bayswater, Victoria, Australië). Een plusteken (+) duidt aan dat enkele honderdsten tot tienden gewichtsprocenten aanwezig zijn, een minteken (-) totale afwezigheid.

	Verhouding p : v	Ga	In	Sn	Ag	Cu	Pd	andere
Gallium Alloy GF	1 : 0,65							
- vloeistof		65 <sup>**</sup>	19	16	+	-	-	+
- poeder		-	-	26	50	15	9	+
SDI Galloy	1 : 0,49							
- vloeistof		62	25	13	-	-	-	-
- poeder		-	-	28	60	12	-	+(Pt)

\* Een enigszins afwijkende samenstelling, met onder andere 0,05 gewichtsprocent zilver in de vloeistof, en een afwijkende vloeistof-poederverhouding zijn vermeld.<sup>5</sup>

\*\* De gewichtsprocenten zijn afgerond.

**Tabel II.** Fysische eigenschappen van twee galliumlegeringen en zilveramalgaam.<sup>4,7,8</sup>

ISO-normen	Expansie (µm/cm)		Kruip (N/mm <sup>2</sup> ) 7 dagen	Drukvastheid (N/mm <sup>2</sup> )	
	1 uur	24 uur		1 uur	24 uur
	> -10	én < +20	maximaal 3%	> 50	> 300
SDI Galloy <sup>*</sup>	-3	-5	0,10	78	320
idem <sup>13</sup>		-3	0,09	142	421
Gallium Alloy GF <sup>*</sup>	+45	+46	0,03	110	343
idem <sup>12</sup>		+40	0,09	128	345
Dispersalloy <sup>12</sup>		-5	1,04	105	365
idem <sup>13</sup>		-5	0,22	155	414
SDI Lojic plus <sup>*</sup>	-3	-7	0,27	143	410
SDI Permit C <sup>*</sup>	-3	+5	0,23	203	404
Tytin <sup>13</sup>		-6	0,09	282	546
Valiant-Ph.D <sup>*</sup>	-3	-7	0,42	108	310

\* Afgeleid uit grafieken,<sup>4</sup> en daardoor niet exact.

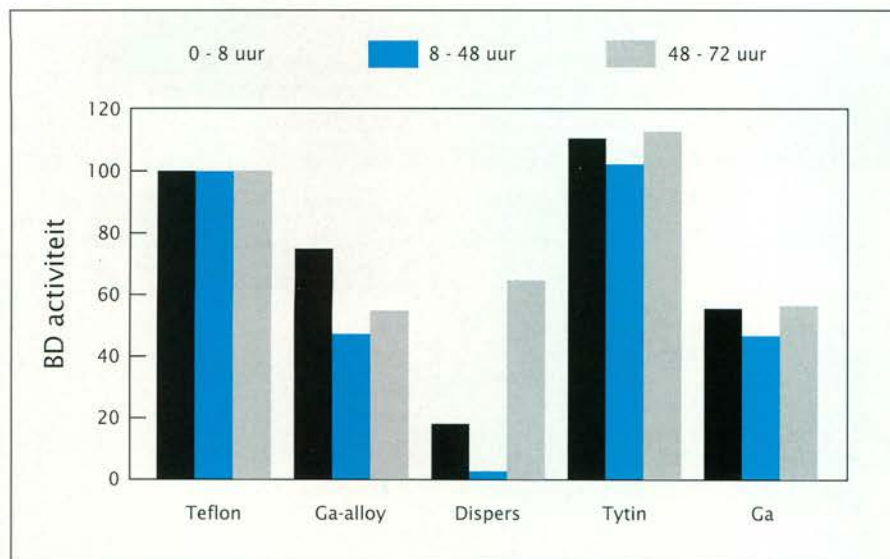
organen dan verpulverd nikkel-chroom en kobalt-chroom.<sup>31</sup> Op grond van schadelijk gebleken hoeveelheden Ga in dierproeven zou Gallium Alloy GF biocompatibel zijn.<sup>24</sup> De in 72 uur vrijkomende hoeveelheid Ga (± 70.000 ppb) uit proefstaafjes,<sup>28</sup> ondersteunt deze conclusie. Toediening van veel Ga aan mensen veroorzaakte een metaalsmaak en huiduitslag en onderdrukte het botmerg.<sup>32</sup> Bij de behandeling van kanker bleek Ga in het bijzonder de nieren te beschadigen.<sup>28</sup>

Of Ga carcinogeen is, is nog niet duidelijk, maar er bestaat enige aanwijzing voor mutageniteit.<sup>32</sup>

*Subcutane* implantatie van Cu-Ga en Au-Ga ging gepaard met forse ontsteking en snel verval van het materiaal.<sup>13,28</sup> Rondom amalgaam werd een dun laagje bindweefsel aangevonden, terwijl rond Au-Ga-Sn een zwarte corrosielaag omgeven was door een dikke laag fibreus bindweefsel.

*Pulpalaesies* kwamen onder een legering van Ga-Pd-Sn niet vaker voor dan onder zilveramalgaam, hoewel in apen ernsti-





Afb.1. Enzymvorming (= BD activiteit) onder invloed van gedurende 0-8 uur, 8-48 uur en 48-72 uur weggelekte stoffen uit teflon (deze controle remt ondanks een matige zinkafgifte niet), Gallium Alloy GF, Dispersalloy, Tytin en puur gallium.<sup>29</sup>

ge reacties optraden.<sup>14</sup> Na restauratie met galliumlegeringen was vaker pijn (67%) aanwezig dan na restauratie met amalgaam (29%). Acht maanden later was bij 39% nog pijn aanwezig en waren deswege drie van de 30 galliumvullingen verwijderd. Over de oorzaak van de pijn kon slechts worden gespeculeerd.<sup>17</sup>

#### 4.2 Allergie

Allergische reacties op galliumvullingen zijn niet gevonden,<sup>7</sup> maar zijn ook weinig onderzocht. Pd kan sensibiliseren.<sup>33,34</sup> Huidtesten bij een kleine groep tandartsen en studenten met tin- en palladiumchloride, kopersulfaat en Ga waren negatief.<sup>24,35</sup> Over lichenoïde laesies in de mond wordt niet gesproken, maar gezien de kleine aantallen proefpersonen zegt dit weinig. Omdat galliumvullingen pas kort en in kleine aantallen zijn aangebracht, zal allergie (nog?) niet vaak optreden.

#### 5 Slot

Ondanks enkele gunstige fysische eigenschappen van gallium legeringen, die vergelijkbaar zijn met zilveramalgaam, lijken vooral corrosie en expansie (van Gallium Alloy GF) problemen te geven. In het kortlopende klinisch onderzoek voldoet het materiaal volgens sommigen, maar anderen concludeerden dat Gallium Alloy GF een ongeschikt vulmateriaal is, vanwege vele, ernstige tekortkomingen.

Kwik is toxischer dan Ga. Hoewel aanmerkelijk méér Ga dan Hg uit vullingen vrijkomt, is dat waarschijnlijk onvoldoende voor systemisch toxische effecten. Allergische reacties zijn niet voor Ga (wel voor Pd) gerapporteerd, maar conclusies in dezen lijken voorbarig.

De hang naar tandkleurige vullingen zal de introductie van galliumvullingen in de weg staan, zo zij al vanuit het oogpunt van gezondheid boven amalgaam te prefereren zijn.

#### Literatuur

- Borgmann DHW. Untersuchungen über Gallium-Legierungen als zahnärztliches Füllungsmaterial. Teil II. Dtsch Zahn Mund Kieferheilkd 1970B; 55: 150-8.
- Borgmann DHW, Kucharski H. Entwicklung und Erprobung von Gallium-Legierungen als mögliches neues zahnärztliches Füllungsmaterial. Teil III. Dtsch Zahn Mund Kieferheilkd 1970C; 55: 159-63.

- Borgmann DHW, Kucharski H. Werkstoffkundliche Untersuchungen und Erprobungen von Gallium-Legierungen als mögliches neues zahnärztliches Füllungsmaterial. Teil IV. Dtsch Zahn Mund Kieferheilkd 1970D; 55: 164-72.
- Wirz J, Dehn C, Schmidli F. Quecksilberfreie Amalgame - ein Amalgamersatz? Teil I: Material, Methoden und Resultate. Quintessence Int 1996; 47: 92-100.
- Oshida Y, Moore BK. Anodic polarization behavior and microstructure of a gallium-based alloy. Dent Mater 1993; 9: 234-41.
- Blair FM, Whitworth JM, McCabe JF. The physical properties of a gallium alloy restorative material. Dent Mater 1995; 11: 277-80.
- Osborne JW, Summitt JB. Mechanical properties and clinical performance of a gallium restorative material. Oper Dent 1995; 20: 241-5.
- Berglund A, Zhao L, Yamashita T, Guo IG, Nakajima H, Okabe T. Dimensional changes during setting of three gallium alloys. J Dent Res 1995; 74 (AADR Abstracts): 104.
- Deschepper EJ, Oshida Y, Moore BK, Cook NB, Eggertson H. Corrosion behavior and characterization of gallium-based alloy. J Dent Res 1995; 74 (AADR Abstracts): 103.
- Henson DC, Nakajima H, Rockwell L, Okabe T. Corrosion of gallium-based alloys in static immersion in saline. J Dent Res 1994 (IADR Abstracts), 73: 129.
- Nakajima H, Horasawa N, Okabe T. Behavior of pure gallium in water and saline solution. J Dent Res 1994; 73 (IADR Abstracts); 129.
- Okabe T, Nakajima H, Miller BH, Woldu M, Rockwell L. Corrosion resistance of gallium alloys with varied palladium contents. J Dent Res 1993; 72 (IADR Abstracts); 219.
- Okabe T, Woldu M, Nakajima H. Corrosion behavior of two commercial gallium alloys in NaCl solution. J Dent Res 1995; 74 (AADR Abstracts): 104.
- Waterstrat RM. Evaluation of a gallium-palladium-tin alloy for restorative dentistry. J Am Dent Assoc 1969; 78: 536-41.
- Kaga M, Sakai T, Oguchi H. Corrosion of gallium alloy restoration in the oral cavity. J Dent Res 1995; 74 (AADR Abstracts): 104.
- Kaga M, Sakai T, Fujita M, Oguchi H. Comparative cytotoxic evaluation of gallium alloy and amalgams in cell culture. Pediatr Dent J 1992; 2: 109-14.
- Navarro MFL, Franco EB, Bastos PAM, Teixeira LC, Carvalho RM. Clinical evaluation of gallium alloy as a posterior restorative material. Quintessence Int 1996; 27: 315-20.
- Navarro M, Franco E, Bastos P, Carvalho R, Teixeira L. Clinical evaluation of Gallium Alloy. J Dent Res 1993 (IADR Abstracts); 72: 219.
- Whitworth JM, Khan AQ. Marginal leakage of Gallium Alloy root-end fillings: an *in vitro* assessment. Int Endod J 1995; 28: 194-9.
- Hosoya N, Lautenschlager EP, Greener EH. A study of the apical microleakage of a gallium alloy as a retrograde filling material. J Endod 1995; 21: 456-8.
- Mash LK, Miller HB, Nakajima H, Collard SM, Guo Y, Okabe T. Handling characteristics of gallium alloy for dental restoration. J Dent 1993; 21: 350-4.
- Yamashita T, Nakajima H, Okabe T. Physical and mechanical properties of gallium alloy triturated with alcohol. J Dent Res 1995; 74 (AADR Abstracts): 103.
- Momoi Y, Asami Y, Ozawa M, Kohno A. A suggested method for mixing direct filling restorative gallium alloy. Oper Dent 1996; 21: 12-6.



- 24 Kaga M, Sakai T, Fujita M, Oguchi H. Comparative cytotoxic evaluation of gallium alloy and amalgams in cell culture. *Pediatr Dent J* 1992; 2: 109-14.
- 25 Chandler JE, Messer HH, Ellender G. Cytotoxicity of gallium and indium ions compared with mercury ion. *J Dent Res* 1994; 73: 1554-9.
- 26 Psarras V, Wennberg A, Dérand T. Cytotoxicity of corroded gallium and dental amalgam alloys. An *in vitro* study. *Acta Odontol Scand* 1992; 50: 31-6.
- 27 Denden JM, Visser H, Ewald B, Krüger W. Zytotoxizität von Gallium Alloy GF. *Dtsch Zahnärztl Z* 1993; 48: 639-42.
- 28 Wataha JC, Nakajima H, Hanks CT, Okabe T. Correlation of cytotoxicity with elemental release from mercury- and gallium-based dental alloys *in vitro*. *Dent Mater* 1994; 10: 298-303.
- 29 Okamoto Y, Horibe T. Liquid gallium alloys for metallic plastic fillings. *Br Dent J* 1991; 170: 23-6.
- 30 Borgmann DHW. Gallium-Legierungen als mögliches zahnärztliches Füllungsmaterial? Teil I - Literaturübersicht. *Dtsch Zahn Mund Kieferheilkd* 1970A; 55: 142-9.
- 31 Reuling N, Fuhrmann R, Keil M. Experimentelle Untersuchungen zur systemischen Toxizität edelmetallfreier Dentallegierungen. *Schweiz Monatsschr Zahnmed* 1992; 102: 818-27.
- 32 Windholz M, ed. *The Merck Index*. Rahway (NJ, USA): Merck & Co., Inc., 1976: 4197.
- 33 Wataha JC, Hanks CT. Biological effects of palladium and risk of using palladium in dental casting alloys. *J Oral Rehabil* 1996; 23: 309-20.
- 34 Phielepeit Th, Legrum W. Zur Toxizität des Palladiums. *Dtsch Zahnärztl Z* 1986; 41: 1257-60.
- 35 Oshima H, Kawahara D, Kosugi H, Nakamura M, Surgai T, Tamaki T. Epidemiologic study on occupational allergy in the dental clinic. *Contact Dermatitis* 1991; 24: 138-9.

## Summary

### PHYSICAL PROPERTIES OF GALLIUM-BASED RESTORATIVE ALLOYS AND THEIR BIOCOMPATIBILITY

Key words: Gallium – Biocompatibility

Some of the physical properties of gallium-based dental alloys for restorative goals equal those of dental silver amalgam, but the results of the relatively few and short-term studies of their clinical behaviour differ. Corrosion, discoloration, rough surface, expansion and fractures of the margins and possibly the teeth, may pose serious problems and are assessed to make the clinical use premature. Handling characteristics are less favourable than for silveramalgam.

Gallium alloys release a substantial amount of gallium. Results of toxicity studies with cellcultures differ. Compared to some brands of silver amalgams the alloys seem to be somewhat more cytotoxic during a longer period of time. However, the gallium released by the restorations would be insufficient to harm the patients. Implants of (early) alliages evoked more serious reactions than silver amalgam. Sensitivation is not reported, but few restorations have been made and allergic studies are scarce.