

MTA의 물리, 화학적 성질에 대한 고찰

조 용 범

단국대학교 치과대학 치과보존학 교실

A review of the physical, chemical properties of MTA

Yong-Bum Cho

Department of Conservative Dentistry, School of Dentistry, Dankook University, Cheonan Korea

(Received: Mar. 17, 2015; Revised: Mar. 24, 2015; Accepted: Mar. 24, 2015)

DOI : <http://dx.doi.org/10.14815/kjdm.2015.42.1.51>

ABSTRACT

Mineral Trioxide Aggregate(MTA) was developed in 1993, has been recommended for various endodontic treatments due to the sealing ability, biocompatibility, reliable physical and chemical properties. Numerous studies have been published about various aspect of this material. This paper was to review the composition, mechanical properties of MTAs in endodontic treatments. MTA materials are derived from a Portland cement parent compound and have been demonstrated to be biocompatible, with its ability to form hydroxyapatite when exposed to water, and these materials are currently being used for many endodontic and restorative remedies such as vital pulp therapy, apexification, repair of perforated area, and root-end fill. These materials are similarly composed of tricalcium silicate and dicalcium silicate crystalline structures, and bismuth. On the basis of information, MTA is currently the material of choice in some clinical condition of dental treatment. More studies are supposed to be done to follow and confirm entities.

Key words: MTA, mineral trioxide aggregate, physical property, XRD, EDAX

서 론

일반적으로 근관치료의 실패는 치근단 조직으로 세균 및 그 외 자극원이 유입되는 결과로 나타난다. 근관치료에서 가장 중요한 것은 치수 및 치근단 조직으로 자극원(세균 및 그 대사산물)이 유입되는 것을 미리 차단하거나 이미 감염된 치수에서 세균을 제거하는데 있다. 그러므로 근관계(root canal system)와 그 주변 조직을 서로로 연결하는 근관외동이나 치근단공(apical foramina), 부근관(accessory canals) 등을 밀폐하는 것이 중요하다. 이를 위해 가타퍼차가 대표적인 재료로 널리 사용되고 있지만, 이상적으로는 재료의 독성이 없고, 암을 유발하지 않으며, 생체친화적이고

또한 조직액에 용해가 없으며, 특히 수분이 있는 상태에서 밀폐효과가 좋아야 한다(Torabinejad와 Parioikh, 2010).

1993년 미국 Loma Linda 치과대학의 Dr. Torabinejad에 의해 고안된 Mineral trioxide aggregate(MTA)는 근관치료 수술의 치근단 역충전 재료로 개발되었다(Torabinejad 등, 1995). MTA가 치과 학술지에 처음 선보인 것은 치근의 측방천공을 인위적으로 형성 후 수복하였을 때, 아말감이나 IRM보다 색소의 침투가 현저히 적음을 보고한 것이 최초이다(Lee 등, 1993).

이 재료는 1995년 미국 특허를 받으며(Torabinejad와 White, 1995; Torabinejad와 White, 1998) Federal Drug Administration(FDA)의 인증을 받아 ProRoot MTA(Tulsa Dental Products, Tulsa, OK, USA)라는 상품명으로 출시되었는데, 점차 pulp capping, pulpotomy, apexogenesis, 개방성 치근을 가지는 치아에서 치근단 형성을

* 교신저자: 충남 천안시 동남구 단대로 119 (우)330-714 단국대학교 치과대학 치과보존학교실, 조용범(raindrop@clku.edu)

위한 재료로서, 또한 perforation repair, 그리고 경우에 따라 이상이 있는 근관의 충전재료까지 그 영역을 넓히며 널리 사용되고 있다(Parirokh와 Torabinejad, 2010).

본 론

MTA가 소개된 이후, 그 화학적인 구성이나, 물리적 성질, 또한 생체에 적용하였을 때 그 적합성 및 임상적인 적용법 등에 관한 연구가 쏟아져 나오며, 연구자 및 임상가로부터 지대한 관심을 받게 되었다. 기본적으로 MTA는 물과 반응하여 콜로이드상의 젤 형태로 되었다가 경화되는데, 이는 일반 건축용 세멘트와 비슷한 취급방법과 경화과정, 성분 등이 유사하기 때문이다. 처음 소개되었을 때, 기존의 세멘트, 글라스아이오노머, 또는 composite resin과는 전혀 다른 양상을 가지고 있었기에 MTA는 임상가들이나 연구자들에 의해 널리 환영을 받지 못하였다. 개발자는 재료의 성질에 대하여 간략하게 연구 보고하기를 pH가 혼합 초기에 10.2에서 3시간 후에는 12.5로 상승하고 지속됨을 보고하였다. 또한 방사선불투과성은 aluminum 7.17 mm에 해당한다고 하였고, 평균 경화시간은 2시간45분이라 하였다. 평균 압축강도는 24시간 후는 40.0 ± 4.4 MP, 21일 후에는 67.3 ± 6.6 이며, 용해도의 차이는 없었다고 밝힌바 있다(Torabinejad 등, 1995; Fridland와 Rosado, 2005; Camilleri와 Pitt Ford, 2006; Darvell과 Wu; 2011).

구성성분

처음 개발된 MTA는 회색의 분말형태(gray MTA: GMTA)였으나 치아의 변색 등 심미적인 문제가 제기되자 일명 White MTA(WMTA)라 불리는 tooth-colored ProRoot MTA가 2002년에 소개되었는데, 이는 회색의 원인이 되는 aluminoferrite를 제거한 것이다. MTA는 미세한 친수성(hydrophilic) 입자이며 구성성분은 tricalcium silicate $[(CaO)_3SiO_2]$, dicalciumsilicate $[(CaO)_2SiO_2]$, tricalciumaluminat $[(CaO)_3AlO_3]$, tetracalcium aluminoferrite $[(CaO)_4Al_2O_3Fe_2O_3]$, Gypsum $[CaSO_4 \cdot 2H_2O]$, calciumoxide $[CaO]$, Bismuthoxide $[Bi_2O_3]$ 로 구성된 화합물이라 하였다(Torabinejad 등, 1995). MTA의 구성성분을 말할 때 원소주기율표를 근거로 어떤 원소를 함유하고

있는지 언급하는 표현이 있고, 화합물을 거론하기도 한다. 이 재료에 대한 최초의 연구는 Estrela 등이 여러 세균을 이용하여 MTA, Portland cement, calcium hydroxide paste 및 Dycal 의 항균작용을 연구하면서 Portland cement는 GMTA와 같은 화학적 성분을 가지고 있다고 하였으며(Estrela 등, 2000), 1995년 특허를 받은 초기의 MTA는 Original Portland cement(OPC)와 bismuth를 제외하고는 14개의 성분이 다름이 없음을 주장하였다(Funteas et al. 2003). GMTA가 일반적인 OPC와 그 구성이 유사 하다고 알려지며 고가의 MTA보다 OPC의 사용을 하지는 시도도 있었지만, 중금속의 함량이나 불규칙한 입자의 크기와 형태 및 생체와 접촉하였을 때 발암성 및 돌연변이 유발을 고려해야 한다. OPC와 MTA의 유사성은 우연이 아니라 특허 원본에서도 '기본 원소는 Portland cement의 구현' 이라고 밝히고 있으며(Torabinejad 와 White, 1995), 이에 대한 비교 연구에서 ProRoot MTA와 Portland cement는 아주 유사한 특성을 가지고 있고 ProRoot MTA의 주 성분은 Portland cement라 하였다(Islam 등, 2006). 이와 같은 유사성은 MTA가 소개된 후 여러 나라에서 독자적인 MTA를 개발하고, 또 2013년 재료 특허가 만료됨에 따라 추가적인 성분 변화를 통해 물성의 개선을 시도하고 있다.

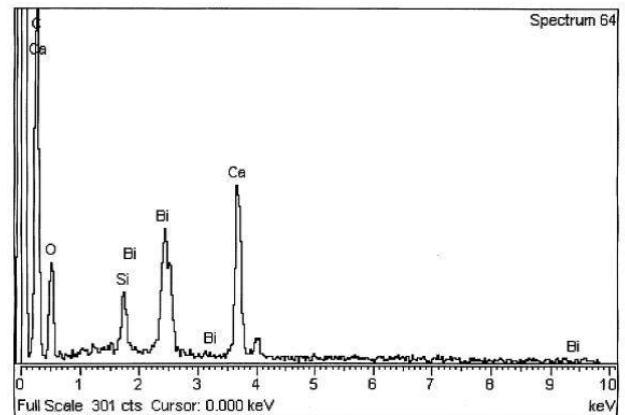


Figure 1. EDAX of White MTA revealing the presence of calcium, silicon, bismuth and oxygen. (Camilleri 등, 2005)

2005년 Camilleri 등은 GMTA와 WMTA를 물과 혼합하기 전과 후를 SEM에 부착된 Energy dispersive Analysis by X-ray(EDAX) 와 X-ray diffraction(XRD)로 분석하였다. 이중 EDAX는 구성원소를 알아내며 XRD는 혼합물 또는 상을 감별한다. 즉 EDAX는 단지 시편

의 구성원소만을 분석하기에 그 재료에 대한 실제 혼합 구성을 잘못 인식할 가능성이 있어 주의를 요한다. EDAX 분석에서 WMTA는 calcium, silicon이 주 원소로 bismuth와 oxygen이 함께, 또 GMTA에서는 이 외에도 소량의 iron과 aluminum이 검출되었다(Figure 1, 2). XRD분석에서는 GMTA는 주로 tricalcium silicate와 dicalcium silicate로 구성됨을 나타내었다(Camilleri 등, 2005; Guven 등, 2014).

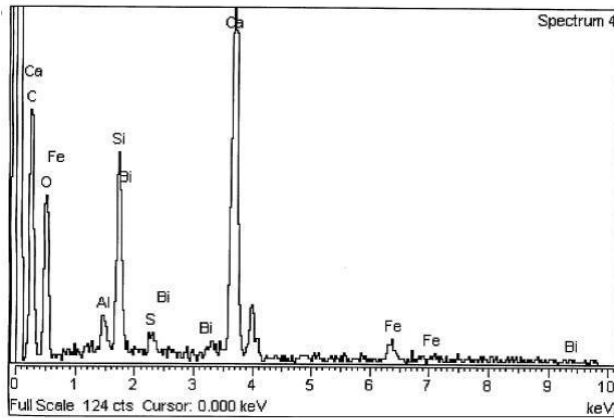


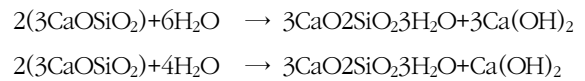
Figure 2. EDAX of gray MTA revealing the presence of calcium, silicon, aluminum, iron, bismuth and oxygen. (Camilleri 등, 2005)

경화 반응

MTA 는 Portland cement를 기준으로 개발된 것이기에 물을 가하면 콜로이드성 젤상이 되면서 경화된다. 이 혼합물의 특성은 온도나, 압력, 습도, 재료의 종류 등에 의해 좌우되나 분말/액 비율에 가장 영향을 많이 받으며, MTA 제조사에 의해 권장되는 분액비는 약 3:1이다. 임상에서 사용할 때 작업시간(working time)을 결정하는 것이 경화시간인데, 너무 짧거나 길 때 임상결과에 중대한 영향을 미친다(Camilleri 등, 2011; Chang, 2012). MTA의 평균 경화시간은 165±5분으로 아말감이나 기존에 치근단 충전재로 사용하던 IRM이나 Super EBA 보다 훨씬 긴데(Torabinejad 등, 1995), MTA 중에서도 WMTA가 OPC보다 긴 것은 황 성분과 tricalcium aluninate의 함량이 낮기 때문이다.(Ballal 등, 2008). MTA가 주로 calcium silicate(tri- and di-)로 구성되어 있다는 것은 여러 연구에서 일치가 되었으며, tricalcium silicate와 dicalcium silicate 구성은 OPC에서 전형적으로 나타나는 것이기에 두 재료

간의 경화반응은 유사하다. Tricalcium silicate는 시멘트의 초기 강도에 중요한 calcium silicate hydrate를 형성하는 주 구성요소이다. Dicalcium silicate hydrate는 tricalcium silicate보다 더 늦게 물과 반응하며 후반기의 강도에 중요하게 작용한다(Belio-Reyes 등, 2009).

OPC와 물이 반응하여 calcium silicate hydrate gel과 calcium hydroxide가 생성되며, 이후 에도 물이 있는 상태에서 calcium silicate는 가수분해를 일으켜 calcium hydroxide와 저염기의 calcium silicate hydrate를 생성한다. 이에 대한 반응은 다음과 같다.



최종 수화물은 결정화가 덜 된 상태이고 다공성의 고체로서 고품의 젤이라 할 수 있으며, 이러한 calcium hydroxide의 형성이 높은 alkaline(pH 12.5)을 유도하는 것으로 알려져 있다(Camilleri 2007).

입자크기

제조사의 설명서(data sheet)와 MTA의 특허에 의하면 MTA 많은 부분이 OPC와 유사하다고 하였는데(Asgary 등, 2006), 세멘트의 취급 방법은 입자의 크기와 모양에 따라 다르다. Dammaschke 등에 의하면 WMTA의 기계적 및 생체친화성은 입자가 균일하고 표면형태 때문이라고 하였다(Dammaschke 등 2005). 또한 입자 크기에 대해서는 WMTA의 입자가 GMTA보다 더 미세하였다는 보고가 있으며(Asgary 등, 2006; Camilleri 등, 2005), OPC는 GMTA와 많이 흡사하다 하였다(Komabayashi 와 Spångberg, 2008). GMTA 분말의 입자 크기는 1-10 μm라고 한 반면(Komabayashi 와 Spångberg, 2008), Camilleri는 WMTA의 입자 크기는 1 μm 이하에서 약 30 μm 라고 하였다(Camilleri, 2007). 세멘트의 물리적 성질은 결정크기에 따라 다른데, 입자가 작을수록 혼합하는 액체와의 접촉 면적이 크기 때문에 초기 강도가 더 커지고 또한 취급도 더 용이하다. 최근 연구에 의하면 MTA의 어떤 입자크기는 1.5 μm정도여서 일부 상아세관 안에 침투가 가능할 정도이다. 이런 것이 물과 혼합되고 난 후 hydraulic sealing을 형성하여 MTA의 밀폐에 중요한 효과를 얻지 않는다는 주장도 있지만, 이는 도말층을 제거하고 난

후 상아세관이 개방되었을 때의 현상이기에 임상적으로는 좀 더 고려할 필요가 있다.

pH

MTA가 물과 혼합되고 난 직후의 pH는 10.2이며, 이후 계속 상승하여 약 3시간 후에 12.5까지 올라간 후 어느 정도 지속된다. 이는 칼슘이 유리되고 CH가 형성되어 높은 pH를 유지하는 것으로 알려져 있으며 (Torabinejad 등, 1995), gray MTA와 white MTA간에는 후자가 더 높은 값을 보였다. 또한 GMTA와 WMTA사이에는 물과 혼합 60분 후에 WMTA가 현저히 pH가 높게 나타남을 보였다 (Duarte 등, 2003; Chng 등, 2005).

방사선투과성

MTA의 평균 방사선투과성은 aluminum 7.17 mm에 해당한다(Torabinejad 등 1995). 가타퍼차는 6.6, 일반적인 root canal sealer는 약 3 이하를 보이며, MTA가 등장하기 전에 치근단 역충전재로 사용해오던 Super EBA cement나 IRM은 5-8 mm 정도여서 이들보다는 높은 값이다. 일반적으로 WMTA가 다른 성분이 있어 iron성분을 제거하였다 하더라도 방사선투과성이 높다 할 수 있다(Shah 등 1996).

이종 MTAs 의 특징

1990년 초반에 개발된 Mineral Trioxide Aggregate는 탁월한 밀폐효과 및 생체적합성 등 여러 장점을 가지고 있어 근관치료를 위해 임상가들이 필수적으로 비치하고 선택할 수 있는 'material of choice'로 자리를 잡았지만, 몇가지 단점을 가지고 있었는데 우선 재료자체가 고가이고, 다루기가 어려우며, 경화시간이 길고 또한 변색을 유발 할 수 있다는 것이다. 재료가 비싸다는 것은 동등한 성분과 치료 결과를 갖지만 좀 더 저렴한 것을 원하는 임상가들의 요청과 또 다른 개발회사의 움직임이 가져왔다. 우선 개발회사인 Dentsply사가 gray ProRoot MTA에서 변색의 원인이었던 iron성분을 제거한 white ProRoot MTA를 개발하여 현재까지 공급하고 있으며, 2001년도에는 브라질의 Angelus회사가 그 성분이 비슷하나 저가인 MTA Angelus (Angelus, Londrina, PR, Brazil)을 개발하여 공급하였는데, 이는 calcium sulfate dehydrate를 제거하여 기존

의 커다란 단점이었던 경화시간을 획기적인 10분으로 단축시켰다. 2007년 출시된 BioAggregate 는 MTA와 유사한 구성 성분을 가지고 있으나 독성이 있다 알려진 aluminum이 없고, calcium phosphate를 함유하며 또 다른 특징으로는 방사선투과성을 위해 bismuth oxide대신 tantalum oxide를 가지고 있다는 것이다 (Roberts 등, 2008; Gutajar 등, 2011). 그 외에도 CPM (Egeo S.R.L., Buenos Aires, Argentina), OrthoMTA (BioMTA, Seoul, Korea), Endocem MTA(Maruchi, Wonju-si, Korea) 등 이외에도 다양한 MTA가 개발, 소개되었다. 이들은 GMTA의 실질적인 구성이 75%의 Portland cement와, 5%의 칼슘, 그리고 방사선 불투과성을 위한 20 %의 bismuth oxide로 되어 있는 것에 비해 80%의 OPC와 20%의 bismuth oxide로 되어 있고, 새로 구성된 MTA는 비소성분이 적음을 주장하거나 또는 두 재료 모두 인체에 무해할 만큼 소량의 비소를 보고 하였다(Bortoluzzi 등, 2007). Chang 등은 ProRoot MTA와 Ortho MTA내의 중금속 비교를 위해 각 재료를 염산과 질산에 녹인 다음, 물질내의 As, Cr, Cr6+ 그리고 Pb의 함량을 조사한 결과 ProRoot MTA의 As는 1.16 ppm을 보였으나 Ortho MTA에서는 검출되지 않았고, Cr6+ 그리고 Pb는 두가지 모두에서 검출되지 않았다고 하였으며, Cr은 Ortho MTA에서 유의하게 적게 발견되어, As, Cr, Cr6+ 그리고 Pb의 관점에서 보면 두 MTA가 안전한 범위에 적합하다고 하였다(Chang 등, 2011). 이와 같이 새로 소개되는 이종 MTAs는 구성성분에서 독자적인 특징을 보이고, 입자 크기나 파절 저항, 용해도 또는 방사선투과성에 대하여 거의 유사한 수준의 데이터를 주장한다. 또한 가장 단점으로 대두되었던 긴 경화시간을 극복하기 위해 탈수된 calcium sulfate를 제거하여 경화시간을 10분으로 줄였다는 보고도 있고(Oliveira 등, 2007), 이에 따라 우리나라에서 개발된 Endocem MTA도 15.3±0.5분의 짧은 경화시간을 갖는다 (Kim 등, 2014).

결론

MTA 및 이를 근거로 개발된 MTA 관련 재료들에 대한 구성성분, 물리적 화학적 성질에 대하여 고찰하였다. 이 재료들은 생체적합성이 우수하여 점차 pulp

capping, pulpotomy, apexogenesis, 개방성 치근을 가지는 치아에서 치근단 형성을 위한 재료로서, 또한 perforation repair, 그리고 경우에 따라 defect가 있는 근관의 충전재로까지 그 영역을 넓히고 있다. 경화시간이 조절되고 성분의 변화가 적은 대체 MTA가 소개되고 이에 대한 연구결과가 만족스럽게 도출되고 있다. 하지만 아직도 주변조직과의 상호 작용이나 골형성을 유도하는 작용에 관한 연구가 더 필요하며 이에 대한 올바른 사용이 선행되어야 한다.

참고 문헌

- Asgary S, Parirokh M, Eghbal MJ, Stowe S, Brink F (2006). A qualitative X-ray analysis of white and grey mineral trioxide aggregate using compositional imaging. *J Mater Sci Mater Med* 17:187-91.
- Ballal S, Venkateshbabu N, Nandini S, Kandaswamy D (2008). An in vitro study to assess the setting and surface crazing of conventional glass ionomer cement when layered over partially set mineral trioxide aggregate. *J Endod* 34:478-80.
- Belfó-Reyes IA, Bucio L, Cruz-Chavez E (2009). Phase composition of ProRoot mineral trioxide aggregate by X-ray powder diffraction. *J Endod* 35:875-8.
- Bortoluzzi, E.A., Souza, E.M., Reis, J.M., Esberard, R.M., Tanomaru-Filho, M (2007). Fracture strength of bovine incisors after intra-radicular treatment with MTA in an experimental immature tooth model. *Int Endod J* 40:684-691.
- Camilleri J (2007). Hydration mechanisms of mineral trioxide aggregate. *Int Endod J* 40:462-70.
- Camilleri J, Cutajar A, Mallia B (2011). Hydration characteristics of zirconium oxide replaced Portland cement for use as a root-end filling material. *Dent Mater* 27:845-54.
- Camilleri J, Montesin FE, Brady K, Sweeney R, Curtis RV, Ford TR (2005). The constitution of mineral trioxide aggregate. *Dent Mater* 21:297-303.
- Camilleri J, Pitt Ford TR (2006). Mineral trioxide aggregate: a review of the constituents and biological properties of the material. *Int Endod J* 39:747-54.
- Chang SW (2012). Chemical characteristics of mineral trioxide aggregate and its hydration reaction. *Restor Dent Endod* 37:188-93.
- Chang SW, Baek SH, Yang HC, Seo DG, Hong ST, Han SH, Lee Y, Gu Y, Kwon HB, Lee W, Bae KS, Kum KY (2011). Heavy metal analysis of ortho MTA and ProRoot MTA. *J Endod* 37:1673-6.
- Chng HK, Islam I, Yap AU, Tong YW, Koh ET (2005). Properties of a new root-end filling material. *J Endod* 31:665-8.
- Cutajar A, Mallia B, Abela S, Camilleri J (2011). Replacement of radiopacifier in mineral trioxide aggregate; characterization and determination of physical properties. *Dent Mater* 27:879-91.
- Dammaschke T, Gerth HUV, Zuchner H, Schafer E (2005). Chemical and physical surface and bulk material characterization of white ProRoot MTA and two Portland cements. *Dent Mater* 21:731-8.
- Darvell BW, Wu RC (2011). MTA-an Hydraulic Silicate Cement: review update and setting reaction. *Dent Mater* 27:407-22.
- Duarte MAH, Demarchi ACCO, Yamashita JC, Kuga MC, Fraga SC (2003). pH and calcium ion release of two root-end filling materials. *Oral Surg Oral Med Oral Pathol Oral Radiol Endod* 95:345-7.
- Estrela C, Bammann LL, Estrela CR, Silva RS, Pécora JD (2000). Antimicrobial and chemical study of MTA, Portland cement, calcium hydroxide paste, Sealapex and Dycal. *Braz Dent J* 11:3-9.
- Fridland M, Rosado R (2005). MTA solubility: a long term study. *J Endod* 31:376-9.
- Funteas UR, Wallace JA, Fochtman EW (2003). A comparative analysis of Mineral Trioxide Aggregate and Portland cement. *Aust Dent J* 29:43-4.
- Guyen Y, Tuna EB, Dincol ME, Aktoren O (2014). X-ray diffraction analysis of MTA-Plus, MTA-Angelus and DiaRoot BioAggregate. *Eur J Dent* 8:211-5.

- Islam I, Chng HK, Yap AU (2006). Comparison of the physical and mechanical properties of MTA and Portland cement. *J Endod* 32:193-7.
- Kim M, Yang W, Kim H, Ko H (2014). Comparison of the biological properties of ProRoot MTA, OrthoMTA, and Endocem MTA cements. *J Endod* 40:1649-53.
- Komabayashi T, Spangberg LS (2008). Comparative analysis of the particle size and shape of commercially available mineral trioxide aggregates and Portland cement: a study with a flow particle image analyzer. *J Endod* 34:94-8.
- Lee SJ, Monsef M, Torabinejad M (1993). Sealing ability of a mineral trioxide aggregate for repair of lateral root perforations. *J Endod* 19:541-4.
- Oliveira MG, Xavier CB, Demarco FF, Pinheiro AL, Costa AT, Pozza DH (2007). Comparative chemical study of MTA and Portland cements. *Braz Dent J* 18:3-7.
- Parirokh M, Torabinejad M (2010). Mineral trioxide aggregate: a comprehensive literature review-Part I: chemical, physical, and antibacterial properties. *J Endod* 36:16-27.
- Roberts HW, Toth JM, Berzins DW, Charlton DG (2008). Mineral trioxide aggregate material use in endodontic treatment: a review of the literature. *Dent Mater* 24:149-64.
- Shah PM, Chong BS, Sidhu SK, Ford TR (1996). Radiopacity of potential root-end filling materials. *Oral Surg Oral Med Oral Pathol Oral Radiol Endo* 81:476-9.
- Torabinejad M, Hong CU, McDonald F, Pitt Ford TR (1995). Physical and chemical properties of a new root-end filling material. *J Endod* 21:349-53.
- Torabinejad M, Parirokh M (2010). Mineral trioxide aggregate: a comprehensive literature review-part II: leakage and biocompatibility investigations. *J Endod* 36:190-202.
- Torabinejad Mahmoud, White Dean J (1995). United States Patent 5,415,547; May 16, 1995.
- Torabinejad Mahmoud, White Dean J (1998). United States Patent 5,769,638; June 23, 1998.