

세 가지 용액에 의한 기혼합형 MTA의 기계 및 물리·화학적 특성 연구

강태윤^{1,+}, 최지원^{1,2,+}, 김광만¹, 권재성^{1,2,*}

¹연세대학교 치과대학 치과생체재료공학교실 및 연구소

²BK21 창의치의학융합 교육연구단

⁺공동 1저자

Mechanical and physico-chemical properties of premixed-MTA in contact with three different types of solutions

Tae-Yun Kang^{1,+}, Ji-Won Choi^{1,2,+}, Kwang-Mahn Kim¹, Jae-Sung Kwon^{1,2,*}

¹Department and Research Institute of Dental Biomaterials and Bioengineering,
Yonsei University College of Dentistry, Seoul, Republic of Korea

²BK21 FOUR Project, Yonsei University College of Dentistry, Seoul, Republic of Korea

⁺These authors contributed equally to this work

The study aims to analyze the compressive strength, pH, and surface properties of mineral trioxide aggregates (MTA), which can be used as a pulp capping and root canal filling material. The tests were performed after immersing premixed types of MTA for seven days into three different solutions: simulated body fluid (SBF), saline, and distilled water (DW). A universal testing machine was used to measure the compressive strength after one and seven days of immersion. The un-immersed MTA was used as the control. To investigate the pH variation, MTA specimens were immersed in each solution and the pH was measured using a pH meter after 3, 6, 12, 24, 72, and 168 h. Changes on the MTA surface were also observed by SEM-EDS after seven days of immersion. Moreover, statistical analysis was performed by one-way ANOVA, Tukey's post-hoc test, and independent sample t-test. All experimental groups showed significantly higher compressive strengths compared to the control group ($p < 0.05$). In addition, as the immersion time increased, the compressive strength gradually and significantly increased among all the groups. On the other hand, the difference was insignificant among solutions with the same immersion time ($p > 0.05$). As the immersion time increased, the pH increased among all the groups, and the pH of samples immersed in saline and DW was significantly higher than that in SBF. The MTA surface immersed in each solution for seven days showed precipitates which mainly composed of Ca and Zr ions. Therefore, the type of contact solution does not significantly affect the compressive strength of MTA, but it significantly influences both the pH and surface condition.

Keywords: Premixed-Mineral trioxide aggregate (MTA), Simulated body fluid (SBF), Saline, Distilled water (DW), Compressive strength

Tae-Yun Kang (ORCID: 0000-0009-0447-9605)
Ji-Won Choi (ORCID: 0000-0002-7119-1786)
Kwang-Mahn Kim (ORCID: 0000-0002-5235-0294)

*Correspondence: Jae-Sung Kwon (ORCID: 0000-0001-9803-7730)
50-1 Yonsei-ro, Seodaemun-gu, Seoul 03722, Republic of Korea
Affiliation: Department and Research Institute of Dental Biomaterials and Bioengineering, Yonsei University College of Dentistry, Seoul, Republic of Korea
Tel: +82-2-2228-3081, Fax: +82-2-364-9961
E-mail: jkwon@yuhs.ac

Received: Dec. 09, 2021; Revised: Dec. 24, 2021; Accepted: Dec. 24, 2021

서론

1993년 미국 Loma Linda 대학의 Torabinejad에 의해 소개된 Mineral trioxide aggregate (MTA)는 우수한 생체적 합성과 생체 활성, 낮은 용해성과 밀폐능력, 상아질교 형성 및 골유도 능력, 항균효과 등의 장점들이 보고되며, 치수복조술, 치근천공수복, 치근단 수술의 근관역충전재등 다양한 임상적 상황에 널리 적용되고 있다(1-4).

초기에 출시되었던 MTA는 긴 경화시간으로 인해 조작성이 어려우며, 임시수복 후 재방문하여 최종 수복을 진행해야 한다는 단점과, 치아 변색의 위험이 있다는 문제점들이 보고되고 있다(4-6). 최근에는 기존 MTA의 단점들을 보완하기 위하여 새로운 칼슘실리케이트기반의 제품들이 개발되고 있으며(7), 이러한 재료들은 다양한 임상 상황에 적용하기 쉽도록 혼합된 제품을 시린지에 충전하여 제공하는 기혼합형(premixed type) 제품과 전용 혼합 기기를 사용하여 제작할 수 있는 캡슐형 등 여러가지 형태로 출시 되고 있다(8, 9).

이 중, 기혼합형 MTA 제품은 분말-용액 혼합형 제품과 달리 제조사에서 균일하게 혼합되어 제공되기 때문에 사용자의 숙련도에 따라 제품 특성의 차이가 나타날 수 있다는 단점이 개선되었고, 조작이 간편하며, 필요한 양만큼 주입할 수 있어 불필요하게 낭비되는 재료의 양을 줄일 수 있다는 다양한 장점들이 보고 되고 있다(4, 10). 최근 국내에서 새로 개발된 기혼합형 MTA인 Endocem MTA premixed regular (Maruchi, Gangwon-do, Korea)는 제조사가 제공한 정보에 따르면, 지르코늄디옥사이드, 칼슘실리케이트, 알루미늄산화물, 황산칼슘, 디메틸설폭사이드, 탄산리튬 등으로 구성되어 있으며, pH 12~13 범위의 강한 알칼리성을 나타낸다고 보고된 바 있다. 또한, 포졸란(pozzolan) 성분을 기반으로 한 제품이기 때문에 수화과정에서 용출되는 이산화규소, 산화알루미늄 같은 가용 성분과 수산화칼슘과 반응하여 칼슘실리케이트 수화물을 형성하(9, 11, 12) 급속 경화를 이루는 제품으로 소개되고 있다.

MTA는 다양한 임상 상황에서 사용되는 재료인 만큼 혈액 및 상아세액, 구강 내 생리학적 용액들과 접촉하게 되는 경우가 많고, 특히 치근 천공 수복용 재료로 사용되는 경우 혈액등 생리학적 용액과의 접촉은 불가피한 실정이다(12). Han L 등(13)은 MTA의 경화 과정 중 접촉하는 용액에

따라 MTA의 형태와 화학적 구성이 달라진다고 보고하였으며, 구강 내 적용된 MTA의 경화 과정 중 혈액 등의 체액에 노출된 경우 오염이 발생할 수 있다는 연구 결과를 발표하였다. 이러한 재료의 오염은 MTA의 경화 지연, 미세 누출 및 기계적 강도 저하, 표면의 미세구조의 변화를 유도하는 결과가 관찰되었으며, 변화된 MTA의 표면 미세구조의 특성에 따라 세포부착 및 증식, 분화 양상과 화학적 특성, 근관 내 결합력에 차이를 보이는 것으로 보고 되었다(12, 14-16). 이상적인 MTA는 생리학적 용액과의 접촉에도 그 특성에 영향을 받지 않아야 하지만, 실제 임상의 다양한 상황에서 오염 위험에 대한 완벽한 차단은 불가능한 실정이다(17).

Endocem MTA premixed regular는 사용의 용이함과 작업자의 숙련도에 상관없이 균일한 재료를 사용할 수 있고 초기에 출시된 MTA에 비해 경화 시간을 효율적으로 단축시켰다는 장점을 가지고 있지만, 새로 개발된 재료인 만큼 임상 상황을 모사한 환경에서의 기계적, 그리고 물리·화학적 성분에 따른 평가를 수행한 결과는 부족한 실정이다.

따라서, 본 연구를 통해 인체 내 혈장 환경을 모사한 유사생체용액(simulated body fluid; SBF)과 체액과 가장 유사한 등장성 용액인 0.9% 생리식염수(saline), 용액 내 이온을 모두 제거한 멸균증류수(distilled water; DW)를 대조군으로 설정하였으며, 인체 내 환경을 모사한 상황에 일정 기간 침지한 후 재료의 기계적 및 물리·화학적 특성에 미치는 영향을 평가하고, pH와 표면 변화 양상을 관찰하고자 연구를 수행하였다.

이에 따른 귀무가설은 'SBF, Saline, 그리고 DW에 침지한 기혼합형 MTA의 기계적 및 물리·화학적 특성에는 유의한 차이가 없을 것이다.' 이다.

재료 및 방법

1. 연구 재료

본 연구에서는 기혼합형 제품인 Endocem MTA premixed regular (Maruchi, Gangwon-do, Korea)를 사용하였고, 침지 용액으로는 SBF (Biosesang, Gyeonggi-do, Korea), Saline (Dai Han Pharm, Co., Ltd., Gyeonggi-do, Korea),

DW (JW Pharmaceutical, Chungcheongnam-do, Korea)를 사용하였다(Table 1).

2. 압축강도 평가

압축강도 측정을 위한 시편을 제작하기 위해 지름 (4.0±0.1) mm, 높이 (6.0±0.1) mm인 스테인레스 스틸 몰드에 재료를 약간 과도하게 채운 후 10 mL의 각 침적 용액이 담긴 50 mL conical tube에 넣어 완전히 침지하였다. 이때, MTA를 용액에 보관하지 않고 50 mL conical tube에 넣은 시편은 대조군으로 설정하였다. 이후 (37.0±1.0) °C, 상대습도 95%에서 1일과 7일 간 보관한 이후 젖은 P600-grit 연마지(Deerfos, Incheon, Korea)로 시편 표면을 연마한 후 몰드로부터 시편을 분리하였다.

0.01 mm의 정확도를 나타내는 디지털 버니어캘리퍼스(Digital caliper, Mitutoyo Model CD-15CPX; Mitutoyo Corporation, Kawasaki, Japan)를 이용하여 각 시편의 지름을 2번씩 측정 후 평균값을 구하였다. 이후 만능재료시험기(Instron 5942, Instron, Norwood, MA, USA)를 사용하여 압축 강도를 측정하였다. 이때, ISO 6876 국제 규격에 따른 (0.75±0.30) mm/min의 속도로 압축 응력을 가하였으며, 최대 압축 응력(N)을 기록하였다. 압축 강도의 값(MPa)은 아래의 공식으로 계산하였으며, 10개의 시편으로 실험을 수행하여 결과를 도출하였다.

$$\text{Compressive strength (MPa)} = \frac{4 \times P}{\pi \times d^2}$$

여기에서, P는 기록된 최대 압축 응력(N), d는 시편의 지름(mm)을 측정한 평균값을 나타낸다.

3. pH 평가

시편을 침지한 용액의 pH 변화 양상을 평가하기 위해 다음과 같은 방법으로 시편을 제작하였다. 유리판과 얇은 폴리에틸렌 플라스틱 시트를 겹친 후 지름 10 mm, 높이 1 mm인 스테인레스 스틸 몰드를 위치시킨 후, MTA를 주입하여 (37.0±1.0) °C, 상대습도 95% 환경에서 24시간 동안 보관하였다. 이후 젖은 P600-grit 연마지로 시편 표면을 연마한 후 몰드로부터 시편을 분리하여 10 mL의 각 침지 용액이 담긴 15 mL conical tube에 넣고 (37.0±1.0) °C, 상대습도 95% 환경에서 보관하였다. 각 용액의 pH 변화는 3, 6, 12, 24, 72시간, 그리고 168시간 마다 pH meter (Orion 4 Star, Thermo Fisher Scientific, Singapore)를 이용하여 6회 반복 측정하였다.

4. 표면 미세구조 변화 관찰

침지 용액이 MTA 시편 표면 형태에 미치는 영향을 관찰하기 위하여 유리판과 얇은 폴리에틸렌 플라스틱 시트 위에 지름 10 mm, 높이 1 mm인 스테인레스 스틸 몰드를 위치시

Table 1. Information of the materials used in this study.

Code	Material	Composition
MTA	Endocem MTA Premixed regular (Maruchi, Gangwon-do, Korea)	Zirconium dioxide, calcium silicate, calcium aluminate, calcium sulfate, dimethyl sulfoxide, lithium carbonate, thickening agents, etc.
SBF	1X Simulated body fluid (Biossang, Gyeonggi-do, Korea)	142 mM Na ⁺ , 5 mM K ⁺ , 2.54 mM Ca ²⁺ , 1.54 mM Mg ²⁺ , 147.94 mM Cl ⁻ , 4.2 mM HCO ₃ ⁻ , 1mM HPO ₄ ²⁻ , 0.5mM SO ₄ ²⁻
Saline	Multi clean (Dai Han Pharm. Co., Ltd., Gyeonggi-do, Korea)	Sodium chloride 9 g
DW	Distilled water (JW Pharmaceutical, Chungcheongnam-do, Korea)	-

킨 후, MTA를 주입하여 (37.0±1.0) °C, 상대습도 95 % 환경에서 24시간 동안 보관하였다. 이후 젖은 P600-grit 연마 지로 시편을 연마하였고, 몰드로부터 시편을 분리한 후 10 mL의 용액이 담긴 15 mL conical tube에 넣어 (37.0±1.0) °C, 상대습도 95% 환경에서 7일 간 보관하였다. 7일 간 보관한 시편은 Ion sputter (Hitachi E-1010, Hitachi Co. Ltd., Tokyo, Japan)를 이용하여 백금 코팅한 후 주사전자현미경(Scanning electron microscope; SEM, Hitachi S-3000 N, Hitachi Co. Ltd., Tokyo, Japan)으로 표면 분석을 진행하였다. 또한 MTA 시편 표면에 형성된 결정상의 화학적 분석을 위해 에너지 분산 X선 분광계(Energy Dispersive X-ray Spectroscopy; EDS, HORIBA EX-250, Horiba Scientific, Kyoto, Japan)를 사용하였으며, 3개의 시편을 측정하여 표면 변화를 관찰하였다.

6. 통계분석

정규성 검정을 위해 Shapiro-Wilk test를 시행하였고, Levene 검정 수행을 통해 등분산이 가정됨을 확인하였다. 침지 용액과 침지 시간에 따른 MTA의 압축강도와 pH 측정 결과는 이원분산분석(Two-way ANOVA)과 Tukey's test로 사후 분석을 시행하여 통계 검정하였다. 이때, 모든 통계적 유의 수준은 0.05로 설정하였으며, IBM SPSS Statistics 25.0 (IBM Co., Armonk, NY, USA)를 사용하였다.

결 과

1. 압축강도 평가

Table 2는 MTA를 각 용액에 1일, 7일 간 침지한 후 측정된 압축강도 결과로, 모든 측정시점에서 대조군에 비해 실험군에서 유의하게 높은 압축강도를 보였다($p < 0.05$). 또한, 대조군을 포함한 모든 그룹에서 시편의 보관 기간이 증가할수록 그 강도가 유의하게 증가하는 양상을 보였지만 ($p < 0.05$), 모든 침지기간 동안 실험군 간의 압축 강도에 유의한 차이는 관찰되지 않았다($p > 0.05$). 또한, 침지 용액과 침지 기간에 따른 두 인자의 상호작용 또한 통계적으로 유의성이 없는 것으로 나타났다($p > 0.05$).

2. pH 평가

세가지 용액에 MTA를 침지한 후 각각 3, 6, 12, 24, 72시간, 그리고 168시간 동안 측정된 pH 평가 결과(Table 3), 모든 군에서 침지 시간이 증가할수록 pH가 증가하는 양상을 보였다($p < 0.05$). 침지 3시간 후 측정 결과, SBF군은 pH (7.85±0.18)로 가장 낮은 값을 보인 반면, Saline 군과 DW 군은 각 pH (11.39±0.07)와 pH (11.21±0.15)로 유의하게 높은 값을 보였다($p < 0.05$). 이와 동일하게, 168시간 후에도 SBF군이 pH (11.72±0.29)로 가장 낮은 값을 보였으며, Saline 군과 DW 군은 각 pH (12.10±0.06)와 pH (12.02±

Table 2. Results of the compressive strength (MPa) of each group (n=10).

Code	1 d	7 d
SBF	102.63±10.95 ^{Ba}	117.74±10.93 ^{Aa}
Saline	100.64±10.51 ^{Ba}	112.93±11.82 ^{Aa}
DW	96.18±7.61 ^{Ba}	118.91±6.65 ^{Aa}
Control	2.30±0.42 ^{Bb}	4.41±0.48 ^{Ab}

Different uppercase letters indicate statically significant differences between immersion times ($p < 0.05$, in the same line). Different lowercase letters indicate statically significant differences between MTA groups ($p < 0.05$, in the same column). Control refer to specimens not immersed in solution.

Table 3. pH values recorded after the specimens were immersed in each solution for 7 days (average±standard deviation; n=6).

Code	3 h	6 h	12 h	24 h	72 h	168 h
SBF	7.85±0.18 ^{Db}	8.47±0.44 ^{CDb}	9.14±1.00 ^{BCb}	9.87±1.19 ^{Bb}	11.35±0.42 ^{Ab}	11.72±0.29 ^{Ab}
Saline	11.39±0.07 ^{Da}	11.70±0.07 ^{Ca}	11.73±0.07 ^{Ca}	11.97±0.05 ^{Ba}	12.08±0.06 ^{ABa}	12.10±0.06 ^{Aa}
DW	11.21±0.15 ^{Da}	11.59±0.17 ^{Ca}	11.66±0.15 ^{BCa}	11.84±0.08 ^{ABa}	11.97±0.06 ^{Aa}	12.02±0.07 ^{Aa}

Different uppercase letters indicate statically significant differences between immersion times ($p < 0.05$, in the same line). Different lowercase letters indicate statically significant differences between immersion solution groups ($p < 0.05$, in the same column).

0.07)로 유의하게 높은 값을 보였다($p < 0.05$). 이원분산분석 결과, 침지 기간 및 침지 용액에 따른 상호작용이 결과에 유의한 영향을 미치는 것을 확인하였다($p < 0.05$).

3. 표면 미세구조 변화 관찰

Figure 1은 세 종류의 침지 용액에 따른 시편 표면 변화양상을 관찰한 결과이다. SBF, Saline, DW 용액 내에 보관하였던 모든 실험군에서는 큐빅 또는 원형 형태의 결정이 형성된 것이 관찰된 반면, 용액에 보관하지 않았던 대조군 시편의 표면에서는 변화가 관찰되지 않았다.

형성된 결정의 화학적 분석을 위하여 에너지 분산 X선 분광법을 실시한 결과, 제조사에서 제시한 성분인 Ca와 Zr 이온이 주로 관찰된 것을 확인할 수 있다.

고 찰

초기에 개발된 MTA는 혼합 비율과 사용자의 숙련도 등에 민감하여 균일한 결과를 재현하기 어렵다는 단점을 가지고 있다. 이에, 균일한 혼합도 및 사용의 편의성으로 인하여 임상 적용이 더욱 용이해진 기혼합형 칼슘실리케이트계 MTA들이 개발되었으며(4, 7), 새롭게 개발된 제품들의 우수성이 입증되어 사용 영역이 점차 증가하고 있다.

치근관 내에 적용되는 칼슘실리케이트계 MTA는 혈액 등과 같은 생리학적 용액과 접촉 시 오염이 발생되고 기계적,

물리·화학적 특성에 영향을 미칠 수 있다는 연구결과들이 보고되는 만큼(18, 19) 다양한 임상적 환경을 모사한 연구 환경에서의 평가를 통해 재료의 특성을 파악하는 연구의 필요성이 강조되고 있다. 특히 새로 개발된 재료들에 있어 연구의 필요성이 요구되고 있으며, 본 연구에서 사용된 Endocem MTA premixed regular 제품 또한, 혈액 또는 체액과 유사한 생리학적 용액환경에서의 기계적, 그리고 물리·화학적 특성을 파악한 연구 결과는 부족한 실정이다. 따라서, 임상적 환경을 모사할 수 있는 대표적인 세 가지 용액(SBF, Saline, DW)을 사용하여 보관 환경에 따른 재료의 압축강도, pH 변화 양상, 그리고 표면의 미세구조에 미치는 영향을 평가하고자 연구를 수행하였다.

본 연구에서 사용된 SBF는 인간의 혈장과 유사한 pH와 무기 이온 농도를 갖도록 조절하였으며 142 mM Na⁺, 5 mM K⁺, 2.54 mM Ca²⁺, 1.54 mM Mg²⁺, 147.94 mM Cl⁻, 4.2 mM HCO₃⁻, 1 mM HPO₄²⁻, 0.5 mM SO₄²⁻ 성분으로 구성되어 생체 환경을 모사하기 위해 많은 연구분야에서 사용되는 용액이다. Saline은 농도인 0.9% NaCl 성분으로 구성된 인간의 체액과 유사한 등장액이며, 나트륨과 염소이온이 존재해 수액이나 보액으로 사용되고 있는 용액이다. Saline은 SBF와 마찬가지로 체내 환경을 모사할 수 있지만, 구성 성분이 상이하기 때문에 이에 따른 차이가 재료에 미치는 영향을 알아보기 위하여 본 연구에서 사용하였다. DW는 용액 내의 무기 이온을 모두 제거하였기 때문에 실제 체내 환경에서 접촉할 수 있는 다양한 조건들을 배제한 후 재료 자체의 특성만을 평가하기 위하여 사용하였다(13, 20).

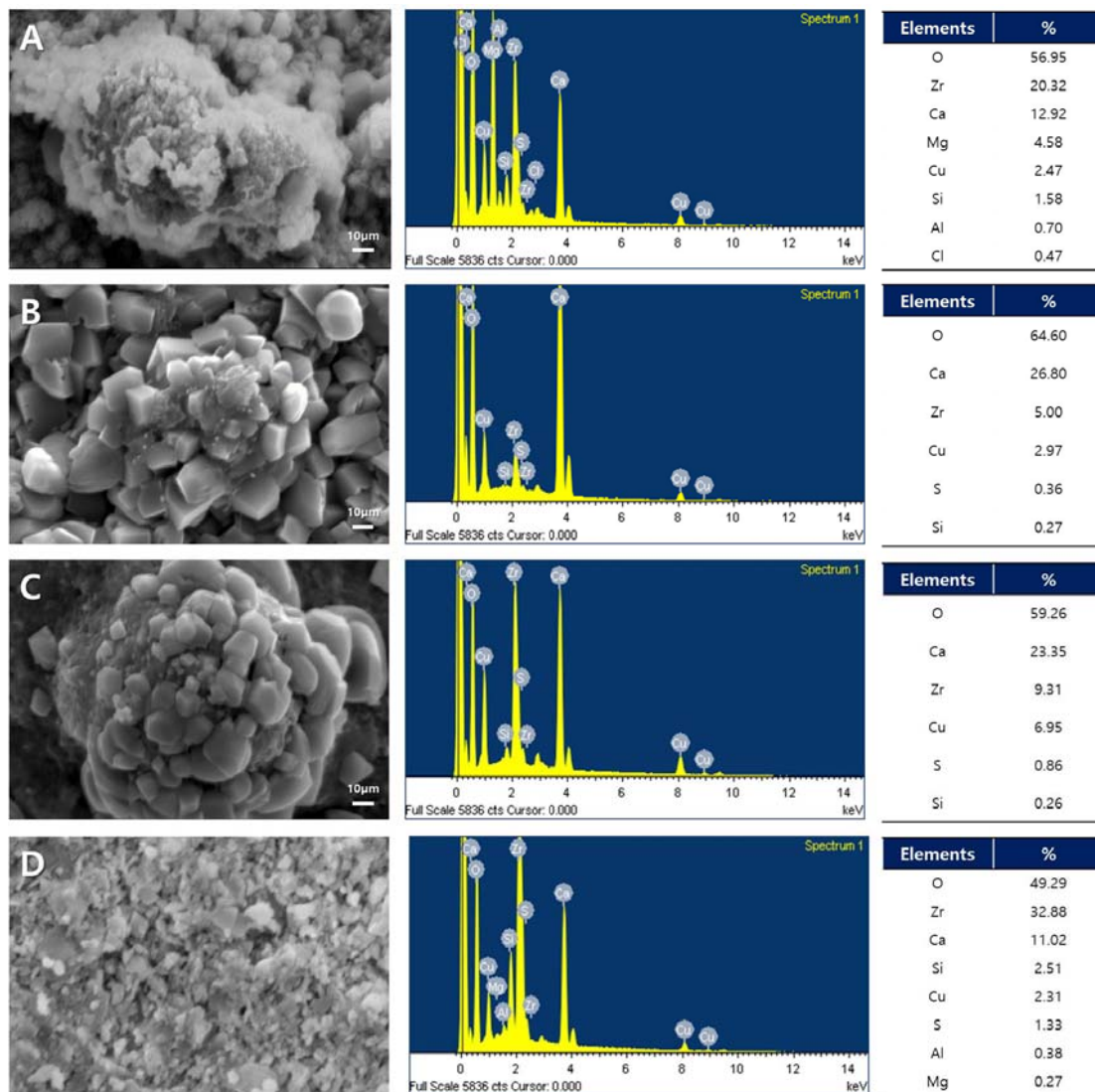


Figure 1. Specimen surface aspect according to immersion solution. A) After immersion in SBF; B) after immersion in Saline; C) after immersion in DW; D) Control which are specimens not immersed in solution.

MTA의 압축강도는 교합력에 대한 재료의 저항력을 의미하며, MTA의 수화 과정과 상관 관계가 높다고 보고된 바 있다. 칼슘실리케이트를 기반으로 하는 MTA의 가장 중요한 특성 중 하나로 간주되는 만큼(21), 임상적 환경을 모사한 용액과 접촉 시 기계적 강도 변화에 어떠한 영향을 미치는지를 파악하고자 압축강도 시험을 수행하였다. 1일 간 용액에 침적한 결과, DW군에서 가장 낮은 (96.18 ± 7.61) MPa 압축강도를 나타내었고, SBF군에서 가장 높은 압축강도 (102.63 ± 10.95) MPa를 나타내었다. 7일간 침지 용액에 침적한 결과, Saline군에서 가장 낮은 압축강도($112.93 \pm$

11.82) MPa를 나타내었고, DW군에서 가장 높은 압축강도 (118.91 ± 6.65) MPa를 나타내었다. 본 연구 결과, 침지 기간에 따른 실험군 간의 유의한 차이는 확인되지 않았다 ($p > 0.05$). 또한, 용액에 보관하지 않았던 대조군에서는 1일 차에 (2.30 ± 0.42) MPa, 7일차에 (4.41 ± 0.48) MPa의 강도를 보이며 용액에 침지하였던 다른 군들과 유의하게 낮은 강도가 측정된 것을 확인할 수 있었다($p < 0.05$).

이에, 'MTA를 SBF, Saline, 그리고 DW에 침적한 후의 기계적 특성에는 유의한 차이가 없을 것이다.'라는 귀무가설은 수용되었음을 확인하였고, 재료에 노출되는 용액을 구성

하는 성분보다는 경화 과정 중에 추가적으로 필요한 수분이 공급될 수 있는 환경에 보관되는 것이 MTA의 강도에 더 큰 영향을 미친다는 것을 짐작해볼 수 있었다.

본 연구에 사용된 침지 용액 간의 기계적 특성에 유의한 차이가 보이지 않은 이유는 제품의 경화특성에서 유추해볼 수 있을 것으로 사료된다. J. Camilleri 등의 연구에 따르면 (15, 22, 23), 체내 적용된 MTA가 완벽하게 경화 될 때까지 체액 및 조직액의 영향을 받을 수 있기 때문에 재료의 특성에 따라 임상적 사용이 제한될 수 있다고 보고하였다. Endocem MTA premixed regular 제품은 균일하고 낮은 입자사이즈를 가지고 있어 물과 반응할 수 있는 표면적이 넓고, 포졸란 반응(11, 24)에 의해 급속으로 경화되는 제품으로, 이러한 특성을 가지고 있는 기존의 MTA들도 물과 빠르게 반응하여 급속 경화되어 씻김 저항성(wash-out resistance)과 높은 기계적인 강도를 가지고 있는 다는 연구결과가 보고되었다 (11, 24, 25). 또한, Endocem MTA premixed regular는 방사선불투과성을 증진시키기 위하여 산화 비스무스를 대체하여 산화지르코늄 성분이 첨가 되어있는 재료로, 이전 연구 결과에 따르면 산화지르코늄은 MTA의 수화반응을 촉진시키는 효과가 있는 것으로 보고되고 있어(24, 26), 이로 인한 경화 시간의 감소가 본 연구 결과에 영향을 미쳤을 것으로 예상할 수 있다. 또한, Kim 등의 연구 결과에 따르면 (22), MTA의 경화속도를 증가시키는 것으로 보고된 CaCl_2 (27)와 혼합한 MTA를 FBS과 Saline에 침지한 후 미세표면 경도와 압축 강도 시험을 수행한 결과, CaCl_2 을 첨가하지 않은 군에 비해 첨가한 군에서 유의하게 높은 기계적 특성을 보였다. 이와 같이 MTA의 경화시간과 기계적 특성에 관련된 연구 결과들을 참고하였을 때, 재료의 경화 속도에 따라 혈액 및 조직액의 영향을 받는 정도가 상이한 것을 확인할 수 있었으며, 본 연구의 압축강도 시험 결과와 부합함을 확인할 수 있었다(28).

칼슘실리케이트 기반의 MTA는 체액과 접촉 시 칼슘이온이 유리되고, 수산화이온과 반응하여 수산화칼슘을 형성하며 강알칼리성을 나타낸다고 보고되고 있으며, 이러한 높은 알칼리성 환경이 MTA 표면에서 수산화인회석의 핵 생성 및 결정화를 유도할 뿐만 아니라 항균 효과와도 유의미한 상관관계를 지닌다는 연구 결과도 보고 되었다(29, 30). 본 연구에서도 이전 연구와 유사한 결과가 관찰되었다. SBF

용액에 3시간 동안 침지한 후 측정된 결과는 pH (7.85 ± 0.18)로 다른 군에 비해 낮은 값을 나타냈지만, 침적 시간이 길어짐에 따라 168시간 이후에는 pH (11.72 ± 0.29)로 가장 많은 증가 폭을 나타내었다. 또한, Saline과 DW는 침적 3시간 이후 각 pH (11.39 ± 0.07), pH (11.21 ± 0.15)로 강한 알칼리성을 나타내었으며, 모든 기간 동안 유의하게 다르지 않은 범위의 pH를 나타내었다. 이러한 높은 pH의 경향성은 이전 연구 결과와도 일치하였다(7, 29). 세 종류의 용액과 접촉 시 MTA 시편 표면의 변화 양상 및 화학적 특성에 대한 평가를 수행하고자 주사전자현미경으로 관찰한 SEM 결과, SBF와 Saline, DW군에서 모두 큐브 또는 원형의 형태의 상이 관찰되었으며, 용액에 보관하지 않았던 대조군에서는 표면 변화 양상이 관찰되지 않았다. Saline과 DW군은 생체 환경을 모사한 SBF군과 달리 인(phosphorous)성분이 존재하지 않기 때문에 인산칼슘염과 상이한 형태의 결정이 형성되었다는 이전 연구 결과들과 일치하였지만, SBF 군의 결과는 재료 표면에 인산칼슘염이 형성되었던 다수의 이전 연구들과는 달리, 뚜렷한 인산칼슘염결정이 관찰되지 않았음을 확인할 수 있었다(13, 31).

MTA가 경화되는 과정 중에 유리되는 칼슘 이온은 재료가 노출된 환경 내에 존재하는 인산염과 반응하여 재료 표면에 인산칼슘염이 형성되는 것으로 알려져있다(14). 이 과정에 생체모사용액 내에 침전된 생체활성재료의 표면에 핵(nucleation)이 형성되고, 인산칼슘염으로 성장하기 위해서는 충분한 칼슘 이온이 재료 표면에 존재해야한다는 연구결과가 있었다(32).

본 연구에서 사용된 MTA처럼 급속하게 경화되는 경우, 방출되는 칼슘이온량이 현저하게 감소되기 때문에 표면에 인산칼슘염이 형성되지 않았을 수도 있음을 유추할 수 있었고, 급속경화형 MTA제품의 낮은 이온 방출 경향은 이미 다수의 연구(7, 24)들을 통해 관찰된 바가 있었다. 따라서, 본 연구를 통하여 'SBF, Saline, 그리고 DW에 침지한 기혼합형 MTA의 기계적 및 물리·화학적 특성에는 유의한 차이가 없을 것이다.'라는 귀무가설은 일부 기각되었음을 확인할 수 있었다.

본 연구는 새로 개발된 기혼합형 MTA를 사용하여 SBF, Saline, DW에 보관한 후의 기계적 및 물리·화학적 특성을 평가한 연구로, 압축강도 시험 시 동일한 침지 기간 내에

유의한 기계적 특성의 차이를 보이지 않는 것을 확인하였지만, 침지 용액의 pH 변화와 시편 표면의 미세구조의 변화가 관찰 되었으므로 추후에는 실제 혈액 등 임상적 상황을 보다 더 정확하게 재현할 수 있는 실험실 환경에서 진행된 연구가 추가적으로 실행되어야 할 필요가 있을 것으로 판단 되었다. 또한, 기혼합형 MTA 제품 중 단일 제품만을 선정하여 실험을 진행하였기에 결과 수용에 한계가 있을 것으로 사료된다. 임상 상황에서 혈액 및 체액과의 접촉은 불가피하고, 이에 대한 기계적 물리·화학적 특성 등의 영향들이 보고되는 만큼 임상적 상황을 대표할 수 있는 실험 환경을 모사하여 보다 정확한 심도 있는 보완 연구가 필요할 것이다.

결 론

본 연구는 침적 용액이 기혼합형 MTA의 압축강도와 pH, 그리고 표면 양상에 어떠한 영향을 미치는 지 보고자 하였다. MTA의 압축강도는 모든 군에서 침지 전 기간에서 용액에 따른 유의한 차이는 나타나지 않았으나 MTA를 1일과 7일동안 침지하지 않았던 대조군은 각 용액에 침지하였던 실험군과 비교 하였을 시 유의한 차이로 낮은 압축강도를 나타내었다($p < 0.05$). 또한, MTA를 침지 용액에 장시간 접촉할수록 압축 강도가 유의하게 높아지는 양상을 나타내었으며 ($p < 0.05$) MTA를 침지 용액에 더 장시간 접촉할수록 pH가 증가하는 양상을 나타내었고, Saline 또는 DW에 침지한 군보다 SBF에 침지한 군의 침지 용액의 pH보다 유의하게 더 높은 pH를 나타내었다($p < 0.05$). 마지막으로 SBF, Saline, DW에 MTA를 침지한 군에서 큐빅 또는 원형의 결정이 형성된 양상이 관찰된 반면, 용액에 보관하지 않았던 대조군에서는 관찰되지 않았다. 이상의 연구에서 도출된 기혼합형 MTA의 압축강도, pH 그리고 시편 표면 양상 결과가 향후 실험의 조건 설정 및 제품 개발에 있어 유용한 정보로 활용될 수 있을 것으로 사료된다.

사 사

본 연구는 정부(과학기술정보통신부, 산업통상자원부, 보건복지부, 식품의약품안전처)의 재원으로 범부처전주기 의료기기연구개발사업단의 지원을 받아 수행된 연구임(과제고유번호: 9991007149, KMDF_PR_20200901_0045)

참고문헌

1. Camilleri J, Pitt Ford T. Mineral trioxide aggregate: a review of the constituents and biological properties of the material, *Int Endod J.* 2006; 39(10):747-54.
2. Lee HI, Choi SH, Jang JH, Chang HS, Hwang YC, Hwang IN, et al. Effects of RetroMTA on osteoblastic differentiation in MC3T3-E1 cells, *Kor J Dent Mater.* 2018;45(2):97-109.
3. Cho YB. A review of the physical, chemical properties of MTA, *Kor J Dent Mater.* 2015;42(1):51-6.
4. Kwon YD, Seok SH, Lee SH, Lim BS. Comparison of intraosseous implantation between paste type mineral trioxide aggregates (MTA) and powder-liquid mix type MTA, *Kor J Dent Mater.* 2017;44:229-46.
5. Guimarães BM, Tartari T, Marciano MA, Vivan RR, Mondeli RFL, Camilleri J, et al. Color Stability, Radiopacity, and Chemical Characteristics of White Mineral Trioxide Aggregate Associated with 2 Different Vehicles in Contact with Blood, *J Endod.* 2015;41(6): 947-52.
6. Marciano MA, Costa RM, Camilleri J, Mondelli RFL, Guimaraes BM, Duarte MAH. Assessment of color stability of white mineral trioxide aggregate angelus and bismuth oxide in contact with tooth structure, *J Endod.* 2014;40(8):1235-40.
7. Kang TY, Choi JW, Seo KJ, Kim KM, Kwon JS. Physical, Chemical, Mechanical, and Biological Properties of Four Different Commercial Root-End Filling Materials: A Comparative Study, *Materials.* 2021;14(7):1693.

8. Yamauchi S, Watanabe S, Okiji T. Effects of heating on the physical properties of premixed calcium silicate-based root canal sealers. *J Oral Sci*. 2020;63(1):65-9.
9. Adl A, Sadat Shojaee N, Pourhatami N. Evaluation of the dislodgement resistance of a new pozzolan-based cement (EndoSeal MTA) compared to ProRoot MTA and Biodentine in the presence and absence of blood. *Scanning*. 2019;2019.
10. Motwani N, Ikhar A, Nikhade P, Chandak M, Rathi S, Dugar M, et al. Premixed bioceramics: A novel pulp capping agent. *J Conserv Dent*. 2021;24(2):124.
11. Choi YRN, Park SJ, Lee SH, Hwang YC, Yu MK, Min KS. Biological effects and washout resistance of a newly developed fast-setting pozzolan cement. *J Endod*. 2013;39(4):467-72.
12. Park MS, Kim JH, Choi NK, Kim SM. Effect of Blood Contamination on the Push-Out Bond Strength and Surface Morphology of Tricalcium Silicate Materials. *J Korean Acad Pediatr Dent*. 2016;43(1):36-43.
13. Han L, Okiji T, Okawa S. Morphological and chemical analysis of different precipitates on mineral trioxide aggregate immersed in different fluids. *Dent Mater J*. 2010;29(5):512-7.
14. Sarkar N, Caicedo R, Ritwik P, Moiseyeva R, Kawashima I. Physicochemical basis of the biologic properties of mineral trioxide aggregate. *Journal of endodontics*. 2005;31(2):97-100.
15. Tingey MC, Bush P, Levine MS. Analysis of Mineral Trioxide Aggregate Surface when Set in the Presence of Fetal Bovine Serum. *J Endod*. 2008;34(1):45-9.
16. Salem Milani A, Rahimi S, Froughreyhani M, Vahid Pakdel M. Effect of Blood Contamination on Marginal Adaptation and Surface Microstructure of Mineral Trioxide Aggregate: A SEM Study. *J Dent Res Dent Clin Dent Prospects*. 2013;7(3):157-63.
17. Dorn SO, Gartner AH. Retrograde filling materials: a retrospective success-failure study of amalgam, EBA, and IRM. *J Endod*. 1990;16(8):391-3.
18. Nekoofar MH, Aseeley Z, Dummer PMH. The effect of various mixing techniques on the surface microhardness of mineral trioxide aggregate. *J Endod*. 2010;43(4):312-20.
19. Nekoofar MH, Stone DF, Dummer PMH. The effect of blood contamination on the compressive strength and surface microstructure of mineral trioxide aggregate. *Int Endod J*. 2010;43(9):782-91.
20. Hosseinzade M, Soflou RK, Valian A, Nojehdehian H. Physicochemical properties of MTA, CEM, hydroxyapatite and nano hydroxyapatite-chitosan dental cements. *Biomedical Research (0970-938X)*. 2016;27(2).
21. Sheykhrezae MS, Meraji N, Ghanbari F, Nekoofar MH, Bolhari B, Dummer PM. Effect of blood contamination on the compressive strength of three calcium silicate-based cements. *Aust Endod J*. 2018; 44(3):255-9.
22. Kim YR, Kim SY, Shin YS, Jung IY. Failure of Setting of Mineral Trioxide Aggregate in the Presence of Fetal Bovine Serum and Its Prevention. *J Endod*. 2012;38(4):536-40.
23. Camilleri J, Montesin F, Di Silvio L, Pitt Ford T. The chemical constitution and biocompatibility of accelerated Portland cement for endodontic use. *Int Endod J*. 2005;38(11):834-42.
24. Han L, Kodama S, Okiji T. Evaluation of calcium-releasing and apatite-forming abilities of fast-setting calcium silicate-based endodontic materials. *Int Endod J*. 2015;48(2):124-30.
25. Rodríguez-Camacho RE, Uribe-Afif R. Importance of using the natural pozzolans on concrete durability. *Cem Concr Res*. 2002;32(12):1851-8.
26. Li Q, Deacon AD, Coleman NJ. The impact of zirconium oxide nanoparticles on the hydration chemistry and biocompatibility of white Portland cement. *Dental Mater J*. 2013;32(5):808-15.
27. Abdullah D, Ford TP, Papaioannou S, Nicholson J,

- McDonald F. An evaluation of accelerated Portland cement as a restorative material. *Biomaterials*. 2002;23(19):4001-10.
28. Kwon YD, Seok SH, Lee SH, Lim BS. Comparison of physical properties between paste type mineral trioxide aggregates (MTA) and powder-liquid mix type MTA. *Korean J Dent Mater*. 2017;44:11-20.
29. Camilleri J. Characterization and hydration kinetics of tricalcium silicate cement for use as a dental biomaterial. *Dent Mater*. 2011;27(8):836-44.
30. Parirokh M, Torabinejad M. Mineral Trioxide Aggregate: A Comprehensive Literature Review—Part III: Clinical Applications, Drawbacks, and Mechanism of Action. *J Endod*. 2010;36(3):400-13.
31. Lee YL, Lee BS, Lin FH, Lin AY, Lan WH, Lin CP. Effects of physiological environments on the hydration behavior of mineral trioxide aggregate. *Biomaterials*. 2004;25(5):787-93.
32. Weng J, Liu Q, Wolke J, Zhang X, De Groot K. Formation and characteristics of the apatite layer on plasma-sprayed hydroxyapatite coatings in simulated body fluid. *Biomaterials*. 1997;18(15):1027-35.

세 가지 용액에 의한 기혼합형 MTA의 기계 및 물리·화학적 특성 연구

강태윤^{1,+}, 최지원^{1,2,+}, 김광만¹, 권재성^{1,2,*}

¹연세대학교 치과대학 치과생체재료공학교실 및 연구소

²BK21 창의치의학융합 교육연구단

⁺공동 1저자

본 연구의 목적은 치수복조 및 근관역충전재 등으로 사용될 수 있는 기혼합형 Mineral trioxide aggregate (MTA; Endocem MTA premixed regular, Maruchi, Gangwon-do, Korea)를 세 가지 유형의 용액; 유사생체용액(simulated body fluid, SBF), 0.9% 생리식염수(saline), 멸균증류수(distilled water, DW)에 7일 동안 침적 후 압축강도, pH, 그리고 표면 양상의 변화를 비교 분석하는 것이다. MTA 시편을 각 용액에 1일과 7일 간 침지 후 만능재료시험기를 이용하여 압축강도를 측정하였다. 이때, 용액에 침지하지 않은 MTA는 대조군으로 설정하였다. pH 분석을 위해, MTA 시편을 각 용액에 침지하여 3, 6, 12, 24, 72시간, 그리고 168시간 후 pH meter를 이용하여 측정하였다. 또한, 각 용액으로 인한 MTA 시편의 표면 양상의 변화를 관찰하기 위해 7일동안 침지 후 SEM-EDS로 분석하였다. 통계 분석은 일원배치분산분석, Tukey's test 사후 검정, 그리고 독립 표본 T검정을 시행하였다. 압축강도 측정 결과, 용액에 보관하지 않았던 대조군과 비교 시 모든 군에서 유의한 차이로 증가하였다($p < 0.05$). 용액 내에 보관 기간이 증가할수록 모든 군에서 유의한 차이로 압축강도가 증가하는 양상을 보인 반면($p < 0.05$), 용액의 종류에 따른 유의한 차이는 발견되지 않았다($p > 0.05$). pH 측정 결과, 모든 그룹에서 침지 기간이 길어질 수록 pH가 높아지는 양상을 보였으며, 모든 시점에서 saline과 DW에 침지한 pH가 SBF에 침지한 pH보다 유의하게 높았다($p < 0.05$). SEM-EDS 분석 결과, 용액에 침지한 MTA 시편에서 주로 Ca와 Zr가 존재하는 것을 관찰할 수 있었다. 따라서, MTA의 압축 강도에 있어 침적 용액의 종류는 유의한 영향을 미치지 않지만, pH의 조건 및 표면 변화에는 유의한 영향을 미칠 수 있음에 따라 향후 실험 조건 설정과 MTA 제품 개발 시 유용한 정보로 활용될 수 있을 것으로 사료된다.

색인단어 : 기혼합형 Mineral trioxide aggregate (Premixed type of MTA), 유사생체용액, 생리식염수, 멸균증류수, 압축강도