



연고형 mineral trioxide aggregates (MTA)와 분말-용액 혼합형 MTA의 물성 비교 연구

권영대, 석수황, 이상혁, 임범순*

서울대학교 치의학대학원 치과생체재료과학교실

<Abstract>

Comparison of physical properties between paste type mineral trioxide aggregates (MTA) and powder-liquid mix type MTA

Young-Dae Kwon, Soohwang Seok, Sang-Hyeok Lee, Bum-Soon Lim*

Dept. of Dental Biomaterials Science, School of Dentistry, Seoul National University, Seoul, Korea

The aim of this study was to compare the physical properties of the paste type MTAs with the powder-liquid mix type MTAs. The MTAs evaluated were 4 kinds of powder-liquid mix type and 2 kinds of paste type. Physical properties, such as, flow, film thickness, setting time, solubility, and radiopacity were evaluated in accordance with ISO 6876:2012. Experimental results were analysed using the Tukey multiple comparison test ($p=0.05$). Paste type MTAs showed higher flow and lower film thickness than powder-liquid mix type MTAs. The setting time of paste type MTAs was significantly shorter than for the powder-liquid mix type MTAs ($p<0.05$). Paste type MTAs showed similar solubility and radiopacity to powder-liquid mix type MTAs. Based on the results of this study, paste type MTA can be used as substitute for the conventional powder-liquid mix type MTA.

Key words: mineral trioxide aggregates, paste type, powder-liquid mix type, setting time, physical properties

1. 서론

치아 우식 등에 의하여 치아가 손상되면 손상된 법랑질 또는 상아질 등을 제거하고 수복재로 삭제된 경조직 부위를 원래의 형태로 복원한다. 치아 우식이 치수에 근접하여 진행된 경우에는 우식 부위 제거 시 치수가 노출될 수 있으며, 치수의 생활력을 유지하기 위하여 치수복조술이 필요할 수 있다. 노출된 치수에 직접 적용되는 치수복조제 (pulp capping agent)

는 치수와 접촉하게 되므로 밀폐성뿐 아니라 우수한 생체적합성이 필요하다. 이상적 치수복조제에 요구되는 특성으로는 밀폐성, 적절한 압축강도, 비용해성, 생체적합성 및 항균성 등이 있다.

수산화칼슘계 치수복조제가 gold standard로 사용되고 있지만, 장기간의 임상 연구들에서 수산화칼슘계 제재를 이용한 치수복조술의 실패율이 시간이 경과함에 따라 증가된다는 결과들이 보고되고 있다. 수산화칼슘계 제재를 이용한 치수복조술의 문제점으로 점진적인 분해, 신생 상아질의 tunnel defects, 염증세포의 높은 발현빈도 및 치수의 부분괴사 등이 보고되고 있다 (Heydecke 등, 2001). 이와 같이 새로운 치수복조제가 필요한 상황에 신소재인 mineral trioxide aggregate (MTA)가 소개되었다. 미국 특허 (Torabinejad와 White, 1995;

* Correspondence: 임범순 (ORCID ID: 0000-0003-3112-0227) (03080) 서울시 종로구 대학로 101 서울대학교 치의학대학원 치과생체재료과학교실
 Tel: 02-740-8692, Fax: 02-740-8694
 E-mail: nowick@snu.ac.kr

1998)를 받은 MTA는 FDA 인증을 받아 ProRoot MTA (Tulsa Dental Products, USA)라는 상품명으로 출시되었으며, 최근 까지 다양한 근관 치료 분야에서 광범위하게 사용되고 있다 (Parirokh와 Torabinejad, 2010a).

근관 내에서 세균과 같은 자극원이 잔류되지 않도록 모두 제거하여 자극원이 치근단 조직으로 누출되지 않도록 하는 것이 근관 치료에서는 매우 중요하다. 근관치료 실패의 대부분은 치료 후 근관 내에 잔류하는 세균이나 그 독소 등과 같은 자극원이 치근단 조직으로 누출되어 나타난 결과이기 때문에 정방향 (orthograde) 또는 역방향 (retrograde) 술식에 관계없이 근관내 내부와 외부를 완전히 차단하여 밀폐하여야 한다. 따라서 근관충전제에는 밀폐성, 생체적합성, 미생물 침입 억제 위한 항균성, 근관벽에 대한 접착성, 방사선 불투과성, 유동성, 체적 안전성 및 조작성 등의 특성을 가져야 한다. 전통적인 근관충전제로 거타퍼쳐 (gutta percha)가 다양한 유형의 실러 (sealer)와 함께 사용되어 왔으며, 근관충전용 실러로는 레진계, 산화아연유지놀계, 수산화칼슘계 및 칼슘실리케이트계 등 다양한 소재들이 임상에서 사용되고 있다.

치근단 역충전 기술은 치근단 절제술이라고도 하며, 잇몸과 주변 뼈를 절제하여 감염된 조직을 제거하고 치근부위를 충전한 후 봉합하는 술식으로 치근단 폐쇄를 목적으로 한다. 정상적인 근관치료가 실패할 경우 외과적인 방법을 통하여 근관을 역충전하는 것이 바람직한데 자극원의 누출방지나 재료의 생체적합성을 고려할 때 현재 mineral trioxide aggregate (MTA)가 주로 사용되고 있다 (장석우 등, 2012).

MTA는 의원성 (iatrogenic) 또는 병적인 원인에 의하여 치아와 그 주위 조직간에 개통이 생겼을 때 그 부분을 밀폐하기 위하여 1993년 Torabinejad 등에 의해 개발되었다. 이후 지속적으로 물성이 개선된 MTA는 생체친화성, 우수한 봉쇄능, 항균효과, 무-돌연변이성, 광화조직 (mineralized tissue) 형성 촉진 및 치주인대의 재생 증진 등의 특성으로 치수복조술, 치수절단술, 치근천공의 수복, 치근침 형성술, 치근단 역충전 및 치관충전 등 다양한 분야의 치료에 광범위하게 적용되고 있다 (Keiser 등, 2010; Torabinejad와 Parirokh, 2010). MTA는 tricalcium silicate, dicalcium silicate, tricalcium aluminate 및 tetracalcium aluminoferrite 등으로 구성되었는데, 일반적으로 tricalcium silicate와 dicalcium silicate 75 %, 방사선불투

과도를 위한 bismuth oxide 20 %, 경화 조절을 위한 calcium sulfate dehydrate 5 % 정도 함유하고 있다 (조용범, 2015). 또한, MTA의 성분을 정량적으로 분석한 연구에서 CaO 47.18 wt%, SiO₂ 19.42 wt%, Al₂O₃ 1.39 wt%, Fe₂O₃ 0.70 wt%, MgO 0.34 wt% 및 K₂O 0.04 wt%라고 발표하였는데, MTA는 CaO와 SiO₂가 주성분으로 다른 성분의 첨가량 차이에 따라 제품간 다양한 물성 차이가 발생하는 것으로 추정하고 있다 (장석우 등, 2008).

MTA 성분 중에서 tricalcium aluminate의 수화 (hydration) 반응이 가장 빠르게 진행되어 경화를 촉진시킬 수 있는데, Liu 등 (2011)은 tricalcium aluminate 함량이 증가될수록 경화시간은 단축되고, 압축강도도 증가된다고 하였다. MTA의 물성에 영향을 줄 수 있는 요소들은 입자 크기, 혼수비, 온도 및 수분의 존재 여부, 혼합시 유입된 공기의 양 등이 있다. MTA는 물과 혼합한 직후에는 pH가 10.2 정도를 보이지만, 3시간이 경과한 후에는 pH 12.5 정도의 강알칼리성을 보이는데 (조용범, 2015), MTA에서 유리되는 Ca⁺⁺ 이온이 조직액에 함유된 OH⁻ 이온과 반응하여 CaOH (수산화칼슘)를 형성하기 때문이라고 한다 (Camilleri, 2008). 이러한 MTA의 강알칼리성과 수산화칼슘 형성 능력은 MTA의 생체활성에 중요한 역할을 하는 것으로 추정되고 있다 (Torabinejad 등, 1995a; 1995b).

처음 소개된 gray MTA (GMTA)에서 tetracalcium aluminoferrite 성분을 제거하여 심미성을 개선한 white MTA (WMTA)가 2002년에 개발되었는데 (Asgary 등, 2005; Song 등, 2006), GMTA와 WMTA간에는 미세누출, 치수절단술 결과 및 생체적합성 등 MTA 주요 특성에는 유의한 차이가 없다는 연구 결과가 발표되었다 (Holland 등, 2002; Ferris와 Baumgartner, 2004; Menezes 등, 2004). MTA의 생체적합성은 수산화칼슘 형성에 의한 것으로 추정하고 있다. GMTA를 충전하여 인산완충생리적 용액에 노출되었을 때 GMTA와 치아의 계면에 백색 침전물 형성이 관찰되었는데, 백색 침전물이 수산화인회석 (HA)과 화학적 및 구조적으로 유사한 물질인 것으로 분석되었고, 이러한 침전물이 WMTA보다 GMTA에서 2 배 정도 더 많이 형성된 것으로 관찰되었기 때문에 두 물질간의 생체활성도는 상이할 수 있다는 연구 보고가 있다 (Bozeman 등, 2006).

현재 임상에서는 ProRoot MTA (Dentsply, USA) MTA-angelus (Angelus, Brazil), Bioaggregate (Innovative Bioceramics, Canada), Micromega MTA (Micromega, France) 및 Biodentine (Septodont, France) 등의 수입 제품들과 MTA 특허가 2013년 만료된 이후 국내 독자기술로 개발된 OrthoMTA (BioMTA, Korea), Endocem MTA와 Endoseal MTA (Maruchi, Korea) 및 Well-Root ST (Vericom, Korea) 등의 국산 제품들이 사용되고 있다. 대부분의 MTA 제품들은 분말과 용액을 혼합하여 사용하는 방식으로 혼합 조건과 방법에 따라 최종 MTA 물성에 차이가 있을 수 있다. 반면, 최근에 소개된 Endoseal MTA (Maruchi, Korea) 또는 Well-Root ST 등과 같은 연고 (paste)형 제품은 제조사에서 혼합한 MTA를 시린지에 충전한 제품으로 초보자가 처음 사용하는 경우에도 균일한 물성을 기대할 수 있어 사용이 편리한 장점이 있지만 연고형 MTA의 물성을 평가한 연구들은 많지 않은 실정이다. 본 연구에서는 분말-용액 혼합형 MTA와 연고형 MTA의 물성을 비교하여 조작성 향상에 따른 다른 물성이 악화된 점이 있는지 알아보려고 하였다.

II. 연구 재료 및 방법

1. 연구 재료

현재 임상에서 사용하고 있는 6 종의 MTA를 대상으로 평가하였다 (Table 1). 분말-용액 혼합형 MTA 제품 4 종 (ProRoot MTA, Ortho MTA, MTA Angelus 및 Retro MTA)과 시린지에 충전된 연고형 MTA 제품 2 종 (Endoseal MTA, Well-Root ST)을 선정하였는데, 이중에서 2 종은 수입 제품이고 4 종은 국내에서 개발한 국산 제품을 선택하였다.

2. 연구방법

다양한 MTA 제품의 흐름성 (flow), 피막도 (film thickness), 경화시간 (setting time), 용해도 (solubility) 및 방사선불투과도 (radiopacity) 등의 특성은 국제 표준 규격인 ISO 6876: 2012 (Dentistry - Root Canal Sealing Materials)에 제시된 시험 방법에 따라 평가하였는데, 모든 측정은 $23\pm 2^{\circ}\text{C}$, $50\pm 5\%$ 상대습도 조건의 실험실에서 실시하였다. 측정 결과 값들은 Tukey multiple comparison test ($p=0.05$)로 통계 분석하였다 (Winks SDA, Texassoft, USA).

흐름성 평가를 위하여 분말-용액형 MTA는 제조자의 설명

Table 1. MTA used in this study

Code	Materials	Composition	Lot number	Manufacturer
PRO	ProRoot [®] MTA	Powder: portland cement, bismuth oxide, calcium sulfate dihydrate Liquid: deionized water	0000092761, 0000100365	Dentsply (USA)
ANG	MTA Angelus [®]	Powder: tricalcium silicate, dicalcium silicate, tricalcium aluminate, calcium oxide, bismuth oxide Liquid: deionized water	26194, 25940	Angelus (Brazil)
ORT	Ortho MTA	Powder: calcium carbonate, silicon dioxide, aluminium oxide, dibismuth trioxide Liquid: deionized water	OM1311D01	BioMTA (Korea)
RET	RetroMTA [®]	Powder: calcium carbonate, silicon dioxide, aluminium oxide, zirconium oxide Liquid: deionized water	RM1308D06	BioMTA (Korea)
EDS	Endoseal MTA	Paste: calcium silicates, calcium aluminates, calcium aluminoferrite, calcium sulfates, radiopacifier, thickening agent	SEE650324	Maruchi (Korea)
WRS	Well-Root [™] ST	Paste: calcium aluminosilicate compound, zirconium oxide, filler, thickening agent	WR590100	Vericom (Korea)

서에 따라 혼합한 시료를 주사기에 주입하여 0.05 ml 정도를 유리판에 놓고, 혼합한 후 3 분이 경과한 시점에서 다른 유리판을 중앙에 올려놓은 다음 유리판에 120 g의 힘을 가하였다. 혼합한 후 10 분이 경과하면 유리판에 가한 힘을 제거하고 MTA 시료의 최대 직경과 최소 직경을 측정하여 평균값을 계산하였으며, 동일한 방법으로 각 실험군에서 5 번 측정하여 평균값과 표준편차를 구하였다.

피막도를 평가하기 위하여 먼저 2 개의 유리판을 합체한 두께를 마이크로미터기로 정확하게 측정하였다. 혼합한 시료 약 0.05 ml를 유리판의 중앙에 놓고, 두 번째 유리판을 시료의 중앙에 놓은 다음 혼합 후 3 분이 경과한 시점에서 150 N의 하중을 유리판에 수직으로 가하였다. 이때 시료가 유리판 사이 면적을 완전히 채우도록 하였으며, 혼합 후 10 분이 경과한 시점에서 2 개의 유리판과 시료의 두께를 마이크로미터기로 측정하였다. MTA의 피막도는 시료가 유리판 사이에 있을 때와 없을 때의 두께 차이로 계산하였으며, 실험군당 5 회 시험을 실시하여 평균값과 표준편차를 구하였다.

경화시간 평가를 위하여 혼합한 MTA 시료를 유리판 위에 놓은 금속 주형 (내경 10 mm × 높이 2 mm)에 충전하고 혼합한 후 2 분이 경과하면 주형을 향온·항습기내의 금속 블록 위에 올려놓았다. 혼합한 후 10 분이 경과한 시점부터 길모어 칩 (무게 100 g, 지름 2.0 mm)을 수직으로 조심스럽게 시편의 표면 위로 내려 압흔의 형성 유·무를 확인하였다. 시편에 접촉하는 길모어 칩 끝부분은 매번 깨끗하게 닦아내면서 압흔이 형성되지 않을 때까지 반복하여 혼합이 끝난 시점부터 압흔이 형성되지 않을 때까지의 시간을 경화시간으로 기록하였고, 동일한 시험을 5 회 반복 시행하여 평균값과 표준편차를 구하였다.

혼합한 MTA를 금속 주형 (8 mm 내경, 1.0 mm 높이)에 충전하여 용해도 측정용 시편을 준비하여 무게 (0.001 g 정밀도)를 측정한다 다음 50 ml 증류수가 담긴 A비커에 2 개의 시편을 각각 넣고 향온·항습기에 24 시간 동안 보관하였다. B 비커의 무게를 잰 후 갈때기 안에 필터와 거름종이를 넣고 A 비커의 용액을 거름종이 위로 부어 B 비커에 흘러내리게 하였다. A 비커는 5 ml 증류수로 3 번 세척하여 B 비커에 붓고 110 °C 향온·항습기에서 수집한 물을 증발시킨 다음 상온에서 무게를 측정하였고, 용해도는 다음 식으로 계산하였다.

$$\text{용해도 (\%)} = (\text{제거된 시편의 무게} / \text{처음 2 개 시편의 무게}) \times 100$$

여기에서 제거된 시편의 무게는 식힌 후 B비커의 무게에서 원래 비커의 무게를 뺀 무게이다. 동일한 시험을 5 회 반복 시행하여 평균값과 표준편차를 구하였다.

원판형 (지름 8 mm × 두께 1 mm) 시편을 3 개씩 준비하여 방사선불투과도 평가에 사용하였다. 시편의 두께는 0.01 mm 정확도로 측정하였고, 방사선불투과도 결정에 사용하였다. 시편과 알루미늄 스텝 웨지 (step wedge)를 제외한 부분이 1.5 에서 2의 광학 밀도를 가질 수 있는 시간 동안 타겟 필름과 400 mm 거리에서 시편, 알루미늄 스텝 웨지 및 센서에 자동 gain control을 사용하지 않고 X-선을 조사하였고, 디지털 이미지 파일은 회색 단계 분석 프로그램으로 분석하였다. 알루미늄 스텝 웨지 단계별로 이 과정을 반복하여 알루미늄 스텝 웨지의 각 단계별 두께에 따른 광학 밀도를 그래프를 완성한 다음 그래프에서 광학밀도에 해당하는 알루미늄의 두께와 시편의 방사선불투과도를 결정하였다.

III. 연구 결과

MTA 실험군의 흐름성, 피막도 및 경화시간을 측정된 결과는 Table 2와 같다. 연고형 제품인 EDS와 WRS의 흐름성이 각각 20.77과 22.85 mm로 유의하게 큰 값을 보였고 ($p < 0.05$), 분말-용액 혼합형인 나머지 4 개 제품의 경우는 9.09-10.01 mm 범위로 흐름성은 낮았으며 제품간에는 상호 유의한 차이가 없었다 ($p > 0.05$). 피막도는 분말-용액 혼합형 제품인 RET가 약 53.3 μm 로 유의하게 큰 값을 보였으며 ($p < 0.05$), 다음으로 PRO가 36.7 μm , ORT가 31.6 μm , ANG가 26.7 μm 로 제품간 상이한 값이 관찰되었다. 반면, 연고형 제품인 EDS와 WRS의 피막도는 각각 25.0 μm 와 23.7 μm 로 가장 낮은 값을 보였으며, 두 제품간 유의한 차이는 보이지 않았다 ($p > 0.05$). MTA 시편의 흐름성과 피막도간 상관관계수 (r^2)는 0.3777로 두 가지 물성의 상관성은 낮은 것으로 보였다.

분말-용액 혼합형 제품인 ORT의 경화시간은 41분 28초로 가장 긴 경화시간을 보였고 ($p < 0.05$), 다음으로 PRO는 19분

54초, RET는 18분 50초, ANG는 16분 06초로 감소하는 양상을 보였으나 상호 유의한 차이는 없었다 ($p > 0.05$). 반면, 연고형제품인 EDS와 WRS는 각각 11분 25초와 12분 54초로 측정되어 분말-용액 혼합형 MTA 보다 유의하게 단축된 경화 시간이 관찰되었다 ($p < 0.05$).

Table 2. Flow, film thickness, and setting times of experimental groups

Code	Flow (mm)	Film thickness (μm)	Setting time (min.)
PRO	9.63 \pm 0.13 ^A	36.7 \pm 4.12 ^D	20.0 \pm 4.3 ^F
ANG	9.48 \pm 0.33 ^A	26.7 \pm 3.05 ^E	16.0 \pm 3.3 ^F
ORT	9.69 \pm 0.54 ^A	31.6 \pm 4.28 ^D	41.5 \pm 4.0 ^G
RET	10.01 \pm 0.49 ^A	53.3 \pm 5.77 ^F	18.8 \pm 2.9 ^F
EDS	20.77 \pm 0.40 ^B	25.0 \pm 2.65 ^E	12.3 \pm 1.4 ^H
WRS	22.85 \pm 0.17 ^C	23.7 \pm 0.98 ^E	12.9 \pm 0.4 ^H

note: same superscript letters in same columns showed no statistical differences ($p > 0.05$).

Table 3. Solubility and radio-opacity of experimental groups

Code	Solubility (%)	Radio-opacity
		Thickness corresponding to Al (mm)
PRO	1.32 \pm 0.29 ⁱ	3.83
ANG	1.46 \pm 0.35 ^j	5.77
ORT	2.48 \pm 0.51 ^k	3.83
RET	1.19 \pm 0.12 ^l	5.29
EDS	1.11 \pm 0.32 ^l	7.46
WRS	1.25 \pm 0.45 ⁱ	5.27

note: same superscript letters in same columns showed no statistical differences ($p > 0.05$).

MTA 제품의 용해도와 방사선불투과도를 측정한 결과는 Table 3과 같다. 용해도 시험 결과 분말-용액 혼합형 제품인 ORT의 용해도가 2.48 %로 유의하게 가장 높은 값을 보였고 ($p < 0.05$), 다른 5 개 제품은 1.11-1.46 % 범위의 낮은 용해도를 보였으며 상호 유의한 차이는 보이지 않았다 ($p > 0.05$). 디지털 x-선으로 평가한 결과 연고형 제품인 EDS가 두께 7.46 mm의 알루미늄과 동등한 방사선불투과도를 보여 가장 높은 값을 보였고, ANG, RET 및 WRS가 각각 5.77 mm, 5.29 mm

및 5.27 mm로 중간 값을 보였으며, 분말-용액 혼합형 제품인 PRO와 ORT가 3.83 mm로 낮은 값을 보여 제품에 따라 큰 차이를 보이는 것이 관찰되었지만 ISO 6876에서 요구하는 기준은 충족하는 것으로 확인되었다.

IV. 총괄 및 고찰

처음 개발된 MTA는 분말-용액 혼합형으로 사용자 조작법에 민감하여 사용자에 따라 물성에 차이가 있을 수 있기 때문에 균일한 물성을 재현하기 위하여 충분한 연습이 필요할 뿐 아니라 혼합한 MTA 적용에 특수한 기구가 요구되기도 하였다. 최근 이러한 문제를 개선한 연고형 MTA 제품이 소개되어 본 논문에서는 연고형 MTA 제품과 분말-용액 혼합형 MTA 제품의 물성을 비교하였다.

근관충전용 실러는 근관의 다양한 형상을 따라 흘러들어가기 미세한 부위를 채울 수 있도록 적절한 흐름성 (flow, 유동성)이 필요하다. 유동성이 너무 낮으면 미세한 부분까지 충전이 어려울 수 있으며, 반면 너무 높으면 조작이 어려워 근침공을 넘어 과잉 충전될 우려가 있으므로 적절한 흐름성을 가져야 한다. ISO 6876:2012에서 제시한 방법으로 평가한 경우 근관충전용 실러는 17 mm 이상의 유동성을 가져야 한다고 규정하고 있지만, 본 논문에서 측정한 분말-용액 혼합형 MTA의 흐름성은 10 mm 내외의 낮은 값을 보인 반면, 연고형 MTA에서는 20 mm 이상의 높은 값이 관찰되어 분말-용액 혼합형 MTA보다 미세한 근관 충전에서 더 우수한 효과를 기대할 수 있었다. 또한, MTA의 입자 크기가 작고 혼합물의 피막도가 작아야 치근침 또는 치근단의 미세한 부위까지 충전이 가능하기 때문에 MTA의 피막도는 작을수록 임상 적용에서 유리하다. ISO 6876:2012에서 근관충전용 실러는 50 μm 이하의 피막도를 가져야 한다고 규정하고 있는데, 분말-용액 혼합형 MTA인 ORT와 RET를 제외한 다른 MTA 제품들은 이 조건을 충족하는 것으로 관찰되었다.

MTA는 물과 혼합되면 먼저 수산화칼슘과 calcium silicate hydrate가 형성되며 높은 알칼리성을 보이는데 (Camilleri, 2008), 생성된 높은 알칼리성이 MTA의 항균성에 중요한 역할을 한다 (Parirokh와 Torabinejad, 2010b). 일반적으로 MTA

의 경화반응은 3 단계로 진행된다고 하는데, 1 단계에서 MTA는 24시간 내에 tricalcium aluminate가 수화되어 tricalcium aluminate 콜로이드 겔을 형성하고, 2 단계인 1-7일 사이에서는 tricalcium silicates와 tricalcium aluminate가 수화되어 calcium hydroxide, aluminum hydroxide 및 무정형 calcium silicate가 형성되며, 3 단계인 7-28일 사이에서는 calcium silicates가 서서히 silicate 겔로 변환되고 calcium hydroxide가 겔 내부로 함입되는 과정으로 경화가 완료된다고 한다 (차경령 등, 2016). MTA는 경화가 완료되어야 적절한 물성을 발휘할 수 있는데, MTA의 경화시간을 정확하게 정량화하기는 쉽지 않다고 한다 (AlAnezi 등, 2011). 일반적으로 수성시멘트의 경화시간은 비켓 칩 (ASTM C191-04) 또는 길모어 칩 (ASTM C266-03) 등의 압흔 칩을 이용하여 측정한다. MTA의 경화시간도 이러한 압흔 칩을 사용하여 평가할 수 있는데 경화시간 측정값은 혼수비나 혼합의 정도뿐만 아니라 주변의 온도와 습도 등에도 영향을 받을 수 있다.

ProRoot MTA의 경화시간을 평가한 연구들에서 Chng 등 (2005)은 175분, Islam 등 (2006)은 white MTA의 경우 140분, Ber 등 (2007)은 202분, Gandolfi 등 (2009)은 170분, AlAnezi 등 (2011)은 195분, 강지예 등 (2011)은 WMTA의 경우 150분 정도라고 발표하였다. 경화시간 측정값의 이러한 차이는 연구자들의 측정조건과 방법에 차이가 있었기 때문으로 보인다. 압흔 칩을 사용하여 시편 표면에 형성된 압흔 (indentation)의 유·무로 측정하는 경화시간은 적용한 압흔 칩의 무게와 지름에 따라 큰 차이를 있을 수 있다. ISO 9917-1:2007 (Dentistry-Water-based cements. Part 1: Powder/liquid acid-base cement)에서는 경화시간 측정에 무게가 400 ± 5 g이고 지름이 1.0 ± 0.1 mm인 압흔 칩을 사용하도록 제시되어 있지만, ISO 6876:2012 (Dentistry-Root Canal Sealing Materials)에서는 경화시간 측정에 무게가 100 ± 0.5 g이고 지름이 2 ± 0.1 mm인 전혀 다른 규격의 압흔 칩을 사용하도록 제시되어 있다. 또한 발표된 연구 논문 중에서는 무게가 300 g이고 지름이 1.0 ± 0.02 mm인 비켓 칩으로 MTA의 경화시간을 측정한 경우도 있었다 (이상진 등, 2010). 따라서 발표된 논문의 경화시간 측정값과 비교할 경우에는 시험에 사용한 압흔 칩의 무게와 지름 등에 관한 정보를 반드시 확인하여야 한다. 또한 각 연구자들이 적용한 MTA의 분액비, 혼합 방법과 시간, 응축 시의

압력, 온도와 습도 등의 주변 환경들도 경화시간에 영향을 줄 수 있으므로 그에 대한 정보도 함께 검토해야 한다. 차경령 등 (2016)은 ISO 9917에서 제시된 무게 400 ± 5 g인 비켓 칩을 사용하여 경화시간을 측정한 결과 ProRoot MTA는 279.0분, Ortho MTA는 334.4분, Retro MTA는 18.1분, Endocem MTA는 3.6분 정도라고 발표하여 본 논문에서 측정한 경화시간과는 큰 차이를 보였다. 특히, 경화가 지연되는 제품의 경우 압흔 칩의 무게에 따른 측정값 차이는 매우 컸지만, 경화가 빠르게 진행된 제품의 경우는 압흔 칩 무게에 의한 영향이 상대적으로 적은 것으로 보였다. 본 논문에서 다양한 MTA를 평가한 결과 연고형 MTA의 경화시간이 분말-용액 혼합형 MTA보다 유의하게 짧게 관찰되어 임상 적용에서 더 유리할 수 있을 것으로 보였다. 연고형 MTA인 Endoseal MTA와 Well-Root ST의 경우는 첨가된 thickening agent와 고분자 물질 등의 영향으로 분말-용액 혼합형 MTA보다 경화시간이 단축된 것으로 보였다.

MTA의 다양한 임상 적용범위에도 불구하고 과도하게 지연되는 경화시간과 이에 따른 충전물의 초기 소실 및 조작의 어려움 등은 개선되어야 할 문제점으로 지적되고 있다 (Ber 등, 2007; Wiltbank 등, 2007). 많은 연구자들은 MTA의 경화시간을 단축시키기 위한 연구를 지속적으로 수행하고 있다. Kogan 등 (2006)은 경화시간을 줄이기 위해 2 % 리도카인, NaOCl 젤, K-Y젤리, 생리식염수 및 5 % 염화칼슘 등을 첨가하여 MTA를 혼합한 비교연구에서 NaOCl 젤, K-Y젤리 및 5 % 염화칼슘 등을 첨가하여 혼합한 실험군의 경우 경화시간이 20-25분 단축되었지만, 압축강도가 증류수만으로 혼합한 경우 보다 크게 감소되는 문제가 관찰되었다고 하였다. Ber 등 (2007)은 gray MTA에 1 % 메틸셀룰로오스와 2 % 염화칼슘을 첨가한 경우 경화시간이 1/3로 단축되었다고 하였으며, Wiltbank 등 (2007)은 혼합시 염화칼슘을 첨가하면 gray MTA, 포틀랜드 시멘트 및 white MTA 모두에서 경화반응이 가속화되었다고 하였다. Ding 등 (2008)은 15% Na_2HPO_4 완충액을 첨가하여 MTA의 우수한 생체적합성을 유지하면서 경화를 촉진시킬 수 있다고 하였고, Huang 등 (2008)도 15% Na_2HPO_4 완충액을 첨가하여 우수한 강알칼리성을 유지하면서 경화반응을 촉진시킬 수 있다고 하였다. Hsieh 등 (2009)은 23.1 wt% calcium lactate gluconate (CLG) 용액으로 MTA

를 혼합한 경우 변연봉쇄능, pH 등의 특성은 유지하며 경화시간을 크게 감소시킬 수 있었다고 하였다. AlAnezi 등 (2011)은 KY Jelly와 염화칼슘을 첨가하여 혼합한 MTA의 경화시간이 감소되었다고 하였다. 정유나 등 (2010)과 Lee 등 (2011)도 수화반응 촉진제를 추가하여 MTA를 혼합한 경우 경화시간은 단축시킬 수 있었으나, 압축강도와 pH 등의 물성도 함께 감소되어 MTA 특성에 부정적인 영향을 줄 수 있다고 하였다. 또한, MTA 혼합시 경화촉진제를 추가하는 방법으로 경화시간을 단축시킬 수 있지만, 수소 이온 농도의 증가와 칼슘 이온의 과도한 용출로 세포 성장이 방해될 수 있는 문제점도 제기되었다 (Antunes Bortoluzzi 등, 2006). 따라서 MTA의 우수한 특성을 손상시키지 않는 범위에서 경화시간을 단축시킬 수 있는 방법에 대한 연구가 더 필요할 것으로 보인다. 그러나, 강알칼리성을 장시간 유지할 수 있다는 측면에서는 경화시간이 지연되는 제품이 경화시간이 단축된 제품보다 더 유리하다는 연구 보고가 있다 (차경령 등, 2016).

MTA의 주요 기능은 치근관을 봉쇄하는 것으로 장기간 밀폐성을 유지하기 위하여 상아세액, 체액 또는 구강내 용액 등에 대한 적절한 용해저항성이 필요하다. MTA 같은 수정성 시멘트의 경우 분액비가 시멘트의 용해도에 크게 영향을 줄 수 있다. 제조사에서는 Ortho MTA와 ProRoot MTA의 혼수비로 0.3을 제시하고 있는데, ProRoot MTA를 혼수비 0.26으로 혼합한 경우 용해도는 1.76 %, 혼수비가 0.28인 경우는 2.25 %, 혼수비가 0.30인 경우는 2.57 %, 혼수비가 0.33인 경우는 2.83 %로 측정되어 MTA 혼수비가 증가할수록 용해도가 증가하는 양상이 관찰되었지만, 혼수비가 0.33 이상일 경우에는 작업성에 문제가 있을 수 있으며, 혼합물을 적절하게 조작하기 위한 최소 혼수비는 0.26이라고 하였다 (Fridland와 Rosado, 2003). Ortho MTA와 Retro MTA는 각각 0.2 g과 0.3 g 단위로 포장되어 상대적으로 혼합이 용이한 장점이 있는 반면, ProRoot MTA와 MTA Angelus는 낱개 package가 여러 번 사용할 수 있도록 1 g 단위로 포장되어 있는데, 이 경우에는 제조사가 제시한 혼수비를 정확하게 맞춰 혼합하는데 어려움이 있을 수 있으며, 미세한 혼수비 오차는 MTA의 용해도 등과 같은 물성에 나쁜 영향을 줄 수 있으므로 향후 이러한 포장 단위는 1회용 단위로 개선이 필요할 것으로 보인다.

근관충전용 재료는 근관 치료 후 밀폐성 확인 등 진단이

용이할 수 있도록 적절한 방사선불투과성이 요구된다. ANSI/ADA Specification #57 for Endodontic filling materials (1984)에 따르면 주위 피질골이나 상아질과 비교하여 최소 2 mm 두께 알루미늄의 방사선불투과도를 가지는 재료는 방사선 사진 관독으로 명확하게 구분될 수 있다고 하였고, 1 mm 두께의 치과용 재료는 알루미늄 3 mm 두께 이상의 방사선불투과도를 가져야 한다고 ISO 6876:2012 규격에서 규정하고 있다. 치과용 재료의 방사선불투과도 평가법으로 대부분 알루미늄 대용값 (aluminum equivalent value)이 사용되고 있으며, 알루미늄의 방사선불투과도를 기준으로 하여 대응하는 알루미늄의 두께 (mm)로 재료의 방사선불투과도가 표시된다. Abou-Tabl 등 (1979)은 컴포지트 레진의 방사선불투과도를 평가하는 실험에서 다양한 두께의 알루미늄 스텝 웨지를 표준 물질로 사용하였다. Beyer-Olsen과 Ørstavik (1981)은 관-전압과 노출시간에 따른 알루미늄 스텝 웨지에 대한 표준 곡선의 변화를 분석한 결과 관-전압이 낮을수록 알루미늄 스텝 웨지 단계간의 contrast를 증가시킬 수는 있으나, 관-전압이 높을수록 유효한 흑화도 범위내에 있는 알루미늄 스텝 웨지 단계의 수는 많았다고 하였다. Aoyagi 등 (2005)은 치과용 재료를 구성하는 성분의 원자량이 커질수록 또는 방사선불투과성 성분을 많이 함유할수록 방사선불투과도는 증가한다고 하였다. 실제로 치과용 재료의 방사선불투과도에 기여할 수 있는 대표적인 금속 성분으로 우라늄 (U), 토륨 (Th), 납 (Pb), 수은 (Hg), 바륨 (Ba) 및 비스무트 (Bi) 등이 있으며, 최근 시판되고 있는 근관충전용 재료에는 은 (Ag), 납 (Pb), 요오드 (I), 바륨 (Ba) 및 비스무트 (Bi) 등이 첨가되어 적절한 방사선 불투과도를 얻고 있다.

본 연구에서 ISO 6876에서 제시한 시험법에 따라 연고형 MTA의 주요 물성을 분말-용액 혼합형 MTA와 비교 평가하였는데, 연고형 MTA의 물성이 분말-용액 혼합형 MTA와 동등하거나 더 우수한 결과가 관찰되었다. 최근에 소개된 연고형 MTA를 기존에 사용하던 분말-용액 혼합형 MTA를 대체하여 적용하는데는 아무런 문제가 없을 것으로 보였다. 오히려 시술자의 숙련도에 상관없이 항상 균일한 물성을 기대할 수 있는 연고형 MTA의 사용 범위가 크게 증대될 것으로 보였다. 특히 밝은 색상을 가지는 Well-Root ST의 경우 심미성이 요구되는 부위에도 적용이 가능할 것으로 보였다.

V. 결론

사용 숙련도에 민감하여 사용자에게 따라 물성 차이가 있을 수 있는 분말-용액 혼합형인 MTA를 개선한 연고형 MTA 제품이 최근 소개되었다. 본 논문에서는 연고형 MTA의 흐름성, 피막도, 경화시간, 용해도 및 방사선불투과도 등을 ISO 6876에 따라 평가하여 분말-용액 혼합형 MTA 측정값과 비교하였다. 본 논문의 결과에서 연고형 MTA의 흐름성, 피막도 및 경화시간은 분말-용액형 MTA와 비교하여 많이 개선되었으며, 용해도와 방사선불투과도는 유사하거나 더 우수한 특성을 보이는 것으로 관찰되었다. 따라서 최근에 소개된 연고형 MTA는 기존 분말-용액 혼합형 MTA의 대체용으로 사용하기 충분한 물성을 가지는 것으로 보였다.

VI. 참고문헌

강지예, 김종수, 유승훈 (2011). OrthoMTA, ProRoot MTA 그리고 Portland cement의 경화 팽창과 경화 시간 비교. *대한소아치과학회지* 38:229-236.

이상진, 조옥인, 염지완, 박정길, 허복, 김현철 (2010). 치근단 역충전용 포틀랜드 시멘트 신복합재료의 물리적 성질 고찰. *대한치과보존학회지* 35:445-452.

장석우, 오태석, 유현미, 박동성, 배광식, 금기연 (2012). MTA의 물리화학적 성질 및 생체친화성에 대한 연구. *대한치과의사협회지* 50:148-155.

장석우, 유현미, 박동성, 오태석, 배광식 (2008). MTA와 포틀랜드 시멘트의 구성성분 분석과 세포독성에 관한 연구. *대한치과보존학회지* 33:369-376.

정유나, 양소영, 박범전, 박영준, 황윤찬, 황인남, 오원만 (2010). Glass ionomer cement와 혼합한 mineral trioxide aggregate의 물리적 및 화학적 성질. *대한치과보존학회지* 35:344-352.

조용범 (2015). MTA의 물리, 화학적 성질에 대한 고찰. *대한치과재료학회지* 42:51-56.

차경령, 김재환, 김선미, 최남기, 문현주, 황문진, 송호준, 박영준 (2016). 4종류 MTA의 경화시간과 압축강도, 용해도

및 pH 비교. *대한치과재료학회지* 43:61-72.

Abou-Tabl ZM, Tidy DC, Combe EC (1979). Radiopacity of composite restorative materials. *Br Dent J* 147:187-188.

AlAnezi AZ, Zhu Q, Wang YH, Safavi KE, Jiang J (2011). Effect of selected accelerants on setting time and biocompatibility of mineral trioxide aggregate (MTA). *Oral Surg Oral Med Oral Pathol Oral Radiol Endod* 111:122-127.

American Society for Testing and Materials. ASTM C191-04 (2004). Standard test method for time of setting of hydraulic cement by Vicat needle.

American Society for Testing and Materials. ASTM C266-03 (2003). Standard test method for time of setting of hydraulic cement by Gillommore needle.

Antunes Bortoluzzi E, Juárez Broon N, Antonio Hungaro Duarte M, de Oliveira Demarchi AC, Monteiro Bramante C (2006). The use of a setting accelerator and its effect on pH and calcium ion release of mineral trioxide aggregate and white Portland cement. *J Endod* 32:1194-1197.

Aoyagi Y, Takahashi H, Iwasaki N, Honda E, Kurabatasgu (2005). Radiopacity of experimental composite resins containing radiopaque materials. *Dent Mater J* 24:315-320.

Asgary S, Parirokh M, Eghbal MJ, Brink F (2005). Chemical differences between white and gray mineral trioxide aggregate. *J Endod* 31:101-103.

Ber BS, Hatton JF, Stewart GP (2007). Chemical modification of Pro-Root MTA to improve handling characteristics and decrease setting time. *J Endod* 33:1231-1234.

Beyer-Olsen EM, Ørstavik D (1981). Radiopacity of root canal sealers. *Oral Surg Oral Med Oral Pathol* 51:320-328.

Bozeman TB, Lemon RR, Eleazer PD (2006). Elemental analysis of crystal precipitate from gray and white MTA. *J Endod* 32:425-428.

Camilleri J (2008). Characterization of hydration products

- of mineral trioxide aggregate. *Int Endod J* 41:408-417.
- Chng HK, Islam I, Yap AU, Tong YW, Koh EF (2005). Properties of a new root-end filling material. *J Endod* 31:665-668.
- Ding SJ, Kao CT, Shie MY, Hung C Jr, Huang TH (2008). The physical and cytological properties of white MTA mixed with Na₂HPO₄ as an accelerant. *J Endod* 34:748-751.
- Ferris DM, Baumgartner JC (2004). Perforation repair comparing two types of mineral trioxide aggregate. *J Endod* 30:422-424.
- Fridland M, Rosado R (2003). Mineral trioxide aggregate (MTA) solubility and porosity with different water-to-powder ratios. *J Endod* 29:814-817.
- Gandolfi MG, Iacono F, Agee K, Siboni F, Tay F, Pashley DH, Prati C (2009). Setting time and expansion in different soaking media of experimental accelerated calcium-silicate cements and ProRoot MTA. *Oral Surg Oral Med Oral Pathol Oral Radiol Endod* 108:39-45.
- Heydecke G, Butz F, Strub JR (2001). Fracture strength and survival rate of endodontically treated maxillary incisors with approximal cavities after restoration with different post and core systems: an in-vitro study. *J Dent* 29:427-433.
- Holland R, de Souza V, Nery MJ, Faraco Júnior IM, Bernabé PF, Otoboni Filho JA, Dezan Júnior E. (2002). Reaction of rat connective tissue to implanted dentin tubes filled with a white mineral trioxide aggregate. *Braz Dent J* 13:23-26.
- Hsieh SC, Teng NC, Lin YC, Lee PY, Ji DY, Chen CC, Ke ES, Lee SY, Yang JC (2009). A novel accelerator for improving the handling properties of dental filling materials. *J Endod* 35:1292-1295.
- Huang TH, Shie MY, Kao CT, Ding SJ (2008). The effect of setting accelerator on properties of mineral trioxide aggregate. *J Endod* 34:590-593.
- Islam I, Chng HK, Yap AU (2006). Comparison of the physical and mechanical properties of MTA and portland cement. *J Endod* 32:193-197.
- Keiser K, Johnson CC, Tipton DA (2000). Cytotoxicity of mineral trioxide aggregate using human periodontal ligament fibroblasts. *J Endod* 26:288-291.
- Kogan P, He J, Glickman GN, Watanabe I (2006). The effects of various additives on setting properties of MTA. *J Endod* 32:569-572.
- Lee BN, Hwang YC, Jang JH, Chang HS, Hwang IN, Yang SY, Park YJ, Son HH, Oh WM (2011). Improvement of the properties of mineral trioxide aggregate by mixing with hydration accelerators. *J Endod* 37:1433-1436.
- Liu WN, Chang J, Zhu YQ, Zhang M (2011). Effect of tricalcium aluminate on the properties of tricalcium silicate-tricalcium aluminate mixtures: setting time, mechanical strength and biocompatibility. *Int Endod J* 44:41-50.
- Menezes R, Bramante CM, Letra A, Carvalho VG, Garcia RB (2004). Histologic evaluation of pulpotomies in dog using two types of mineral trioxide aggregate and regular and white Portland cements as wound dressings. *Oral Surg Oral Med Oral Pathol Oral Radio Endod* 98:376-379.
- Parirokh M, Torabinejad M (2010a). Mineral trioxide aggregate: a comprehensive literature review - Part I: chemical, physical, and antibacterial properties. *J Endod* 36:16-27.
- Parirokh M, Torabinejad M (2010b). Mineral trioxide aggregate: a comprehensive literature review - Part III: Clinical applications, drawbacks, and mechanism of action. *J Endod* 36:400-413.
- Song JS, Mante FK, Romanow WJ, Kim S (2006). Chemical analysis of powder and set forms of Portland cement, gray ProRoot MTA, white ProRoot MTA, and gray MTA-Angelus. *Oral Surg Oral Med Oral Pathol Oral Radiol Endod*. 102:809-815.

- Torabinejad M, Hong CU, Pitt Ford TR, Kettering JD (1995a). Cytotoxicity of four root end filling materials. *J Endod* 21:489-492.
- Torabinejad M, Hong CU, Pitt Ford TR, Kettering JD (1995b). Antibacterial effects of some root end filling materials. *J Endod* 21:403-406.
- Torabinejad M, Parirokh M (2010). Mineral trioxide aggregate: a comprehensive literature review-part III: Clinical applications, drawbacks, and mechanism of action. *J Endod* 36:400-413.
- Torabinejad M, Watson TF, Pitt Ford TR (1993). Sealing ability of a mineral trioxide aggregate when used as a root end filling material. *J Endod* 19:591-595.
- Torabinejad M, White DJ (1995). Tooth filling material and method of use. United States Patent 5,415,547.
- Torabinejad M, White DJ (1998). Tooth filling material and method of use. United States Patent 5,769,638.
- Wiltbank KB, Schwartz SA, Schindler WG (2007). Effect of selected accelerants on the physical properties of Mineral Trioxide Aggregate and Portland Cement. *J Endod* 33:1235-1238.