EDS (Energy Dispersive Spectrometry)를 이용한 Mineral Trioxide Aggregate와 3종의 포틀랜드 시멘트의 성분비교에 관한 연구

원광대학교 치과대학 치과보존학 교실[1], 서울대학교 치과대학 치과보존학 교실[2]

장석우[1]·배광식[2]

Ⅰ. 서 론

Mineral trioxide aggregate(MTA)는 1993년 Loma Linda 대학에서 개발된 높은 생체친화성을 가진 재료로서1-2) 치근단역충전3-5), 치수절단6), 근관치료에 있어서의 천공부의 치료7-8) 등의 영역에서 10년 이상 성공적으로 사용되어 왔다. 그러나 MTA의 높은 가격으로 근관치료에서의 사용이 제한되어져 온 것이 사실이다. MTA의 주성분은 포틀랜드 시멘트라고 알려져 있으며, 최근 MTA와 포틀랜드 시멘트의 구조9-10), 성분11-12), 생체친화성13-14), 물리적 성질15)을 상호 비교하는 논문이 국내외에서 활발히 발표되고 있다. 이 논문의 목적은 MTA, 회색 포틀랜드 시멘트(Gray Portland cement, GPC), 백색 포틀랜드 시멘트(White Portland cement, WPC) 그리고 초속경시멘트 (fast setting cement, FSC)의 성분을 비교하는 데 있다.

Ⅱ. 재료 및 방법

이 실험에서는 국내에서 시판되는 3종의 포틀랜드 시멘트와 MTA의 성분을 비교하였다. 3종의 포틀랜드 시멘트로는 회색 포틀랜드 시멘트(한라시멘트, 서울, 대한민국), 백색 포틀랜드 시멘트(유니온시멘트,서울,대한민국), 초속경시멘트(쌍용시멘트,서울,대한민국)를 사용하였다. 이들 3 종의 시멘트와 함께 Proroot MTA(tooth colored formula)(Johnson city, TN, USA)를 분석하였다. 각각의 재료들의 입자를 주사전자현미경을 사용하여 관찰하였으며 이들의 성분을 분석하기 위한 방법으로 EDS(Energy Dispersive Spectrometry)를 사용하였다.

1. 주사전자 현미경 관찰 및 EDS 분석

MTA, GPC, WPC와 FSC의 입자를 관찰하고 구성원소를 분석하기 위해 주사전자현미경(S4700, Hitachi, Schaumburg, Illinois)과 이에 부착된 EDS(emax, Horiba, England)를 사용하였다. EDS분석을 통하여 MTA, GPC, WPC와FSC를 구성하고 있는 원소뿐 아니라 이들의 상대적 비율도 알 수 있다. 주사전자현미경 관찰과 EDS 분석은 서울대학교 치과대학 부설 치의학연구소에 의뢰하여 시행하였다.

*이 논문은 2006년도 원광대학교의 교비지원에 의해서 수행됨

Ⅲ. 결 과

1. 주사전자 현미경 관찰

주사전자현미경을 사용하여 MTA, GPC, WPC와 FSC의 입자를 관찰하였다.

MTA의 입자는 포틀랜드 시멘트에 비해 좀더 작고 크기가 균일하며 비교적 둥근 모양을 하고 있었다. 이에 비해 포틀랜드 시멘트의 입자는 좀더 크고, 크기가 균일하지 않으며 각진 모양을 하고 있었다. FSC의 입자는 GPC나 WPC의 입자에 비해서는 크기가 좀더 작고, 균일했다.

2. EDS 분석

EDS 분석을 통해 MTA, GPC, WPC와 FSC를 구성하는 원소 및 이들의 상대적인 비율을 알 수 있다. 분석결과 MTA와 포틀랜드 시멘트를 구성하는 주된 원소는 칼슘과 규소, 알루미늄 등으로 큰 차이가 없었으나 MTA에는 비교적 많은 양의 비스무스가 함유되어 있었으며, 마그네슘, 칼륨, 황, 철 등의 미량원소는 3종의 포틀랜드 시멘트에 비해 적게 함유되어 있었다.

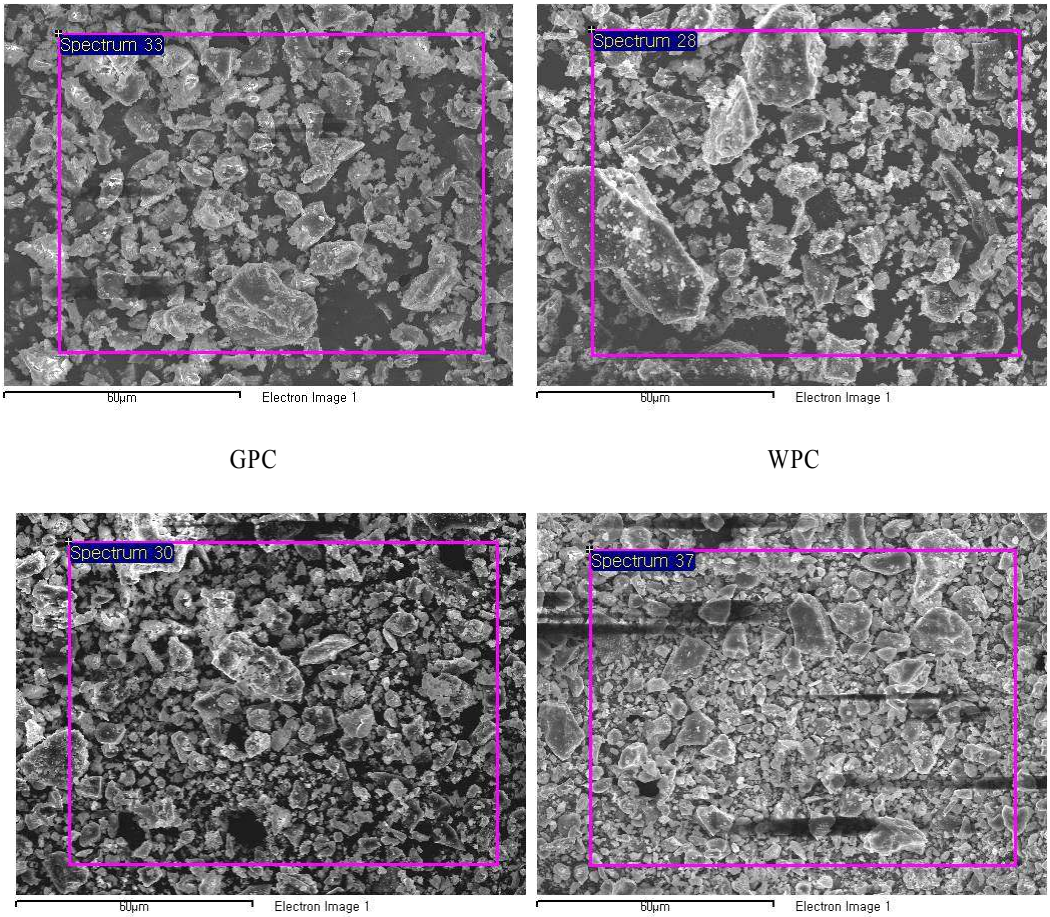

Fig. 1. GPC, WPC, FSC 및 MTA 입자의 주사전자현미경관찰모습 (1000배 확대)

Table 1. MTA, GPC, WPC와 FSC를 구성하는 원소의 상대적 비율

		C	O	Al	Si	Ca	Tc	Os	Mg	S	K	Fe	Totals
MTA	Weight %	11.18	83.97	1.30	12.31	54.92	7.23	10.04					180.95
	Atomic %	11.41	64.30	0.59	5.37	16.79	0.89	0.65					
GPC	Weight %	42.47	94.44	3.24	9.14	42.44		9.31	2.46	2.04	2.10	1.79	209.42
	Atomic %	31.45	52.50	1.07	2.89	9.42		0.44	0.90	0.57	0.48	0.29	
WPC	Weight %	17.19	74.13	2.39	7.28	41.18		8.01	0.73	3.06			153.98
	Atomic %	18.81	60.91	1.17	3.41	13.50		0.55	0.40	1.25			
FSC	Weight %	31.25	90.26	12.05	5.48	36.54		10.15	1.11	6.68	0.86	1.22	195.62
	Atomic %	25.64	55.59	4.40	1.92	8.98		0.53	0.45	2.05	0.22	0.22	

(*탄소, 산소, 오스뮴은 시편준비과정에서 사용된 재료에서 측정된 것으로 재료자체에서 측정된 것이 아님)

Ⅳ. 토　　론

Dammaschke[16] 등은 MTA의 주성분이 tricalcium silicate($3CaO·SiO_2$), dicalcium silicate ($2CaO·SiO_2$), tricalcium aluminate ($3CaO·Al_2O_3$), 그리고 tetracalcium aluminoferrite($4CaO·Al_2O_3·Fe_2O_3$) 등으로 구성되어 있다고 보고한바 있다. 칼슘, 규소, 알루미늄, 황, 철 등은 CaO, SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, MgO, K_2O등과 같은 간단한 산화물을 구성하게 되고 이러한 산화물이 tricalcicium silicate($3CaO·SiO_2$), dicalcium silicate ($2CaO·SiO_2$), tricalcium aluminate ($3CaO·Al_2O_3$),

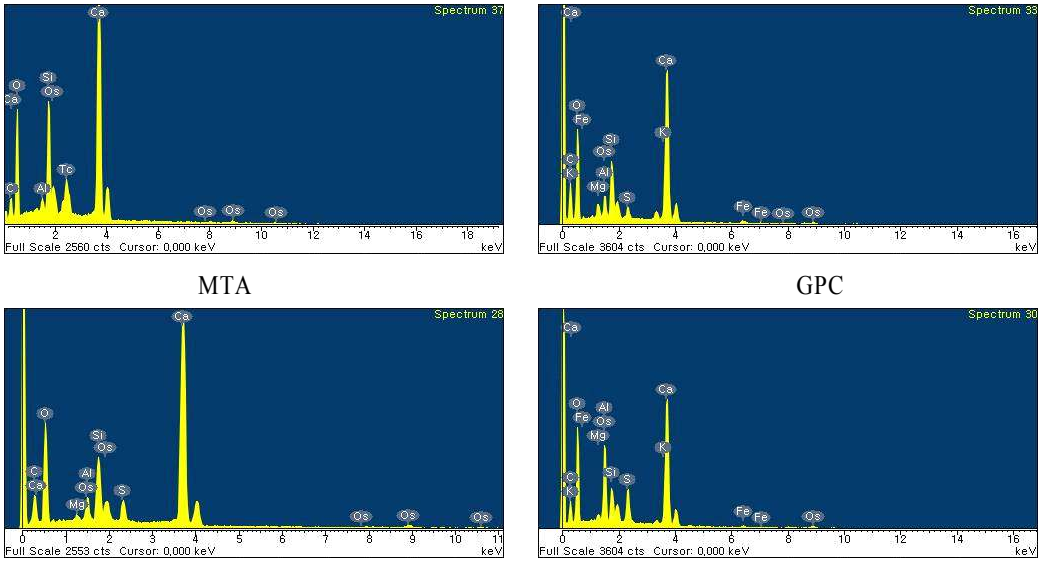

Fig. 2. MTA,GPC,WPC 및 FSC의 EDS분석결과

그리고 tetracalcium aluminoferrite($4CaO·Al_2O_3·Fe_2O_3$)등의 좀더 복잡한 화합물을 구성하게 된다.

최근 MTA와 포틀랜드 시멘트의 화학적 조성을 연구한 많은 논문이 발표되었다. Camilleri[11,17] 등은 MTA와 포틀랜드 시멘트의 화학적 조성을 EDAX와 XRD(X-Ray Diffraction)을 사용하여 관찰한 결과 이들의 구성성분이 유사하다고 보고하였으며, Dammaschke[16] 등은 MTA와 포틀랜트 시멘트의 화학적 조성을 XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy),EDX (Energy dispersive spectroscopy) 그리고 ICP-OES(Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectrometer)등을 사용하여 분석한 결과 MTA가 포틀랜드 시멘트보다 유해중금속함유량이 매우 낮다는 결과를 발표하였다. EDS 분석결과 MTA와 3종의 포틀랜드 시멘트의 주된 구성원소는 칼슘, 규소, 알루미늄 등으로 유사했으나 GPC와 FSC는 상대적으로 많은 마그네슘과 철을 함유하고 있는 것으로 관찰되었다.

이중 철은 시멘트의 색과 관련이 있는 것으로 알려져 있다.[16] 포틀랜드 시멘트에서 알루미늄의 함량이 높아질수록 경화시간이 단축되는 것으로 알려져 있으며 이번 실험에서도 FSC의 경우, 다른 2종의 포틀랜드 시멘트나 MTA에 비해 알루미늄 함량이 두드러지게 높은 것을 확인할 수 있었다.

Ⅴ. 결 론

이번 실험에서 MTA, GPC, WPC와 FSC를 구성하는 원소의 종류는 유사한 것으로 관찰되었다. 그러나 MTA와 WPC는 GPC나 FSC에 비해 Fe, Mg 등의 중금속함유량이 낮은 것으로 밝혀졌으며 FSC는 MTA나 다른 2종의 포틀랜드 시멘트에 비해 알루미늄 함량이 두드러지게 높은 것으로 나타났다. 앞으로 포틀랜드 시멘트와 MTA의 세포독성 및 유전독성을 포함한 생체친화성에 대한 연구가 필요할 것으로 생각된다.

참 고 문 헌

1. M.Torabinejad, Thomas R. Pitt Ford, Hamid R. Abedi, Stalin P. Kariyawasam, Hong-Ming Tang. Tissue reaction to Implanted Root-End Filling Materials in the Tibia and Mandible of Guinea Pigs. J of Endod., 1998;7:468-471.
2. E.T.Koh, M. Torabinejad, T.R. Pitt Ford, K. Brady, F. McDonald. Mineral Trioxide aggregate stimulate a biological response in human osteoblasts. J Biomed Mater Res. 1997;3:432-9.
3. M.Torabinejad, T.F. Watson, T.R. Pitt Ford. Sealing ability of a Mineral Trioxide Aggregate when used as a root end filling material. J of Endod., 1993;12: 591-595
4. M.Torabinejad, Akbar Falah Rastegar, James D. Kettering, Thomas R. Pitt Ford. Bacterial leakage of Mineral Trioxide Aggregate as a root-end filling material. J. of Endod., 1995;3:109-112.
5. M.Torabinejad, Petra Wilder Smith, James D. Kettering, Thomas R. Pitt Ford. Comparative investigation of marginal adaptation of Mineral Trioxide Aggregate and other commonly used root-end filling materials. J of Endod., 1995;6:295-299.
6. M.Torabinejad, Noah Chivian. Clinical application of Mineral Trioxide Aggregate. J. of Endod. 1999;3: 197-205.
7. Seung-Jong Lee, M. Torabinejad. Sealing ability of a Mineral Trioxide Aggregate for repair of lateral root perforations. J of Endod. 1993;11:541-544.
8. Thomad R. Pitt Ford, Douglas J. McKendry, Chan-Ui Hong, Stalin P. Kariyawasam. Use of Mineral Trioxide Aggregate for repair of furcal perforations. Oral Surgery Oral Medicine Oral Pathology, 1995;6:756-763.
9. Song JS, Mante FK, Romanow WJ, Kim S. 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. 2006;6:809-15.
10. Islam I, Chng HK, Yap AU. X-ray diffraction analysis of mineral trioxide aggregate and Portland cement. Int Endod J. 2006 ;3:220-5.
11. Camilleri J, Montesin FE, Di Silvio L, Pitt Ford TR. The chemical constitution and biocompatibility of accelerated Portland cement for endodontic use. Int

Endod J. 2005 ;11:834-42.
12. 이우철, Portland cement와 Mineral Trioxide Aggregate의 물리적 성질과 항균작용 비교에 관한 연구, 대한치과근관치료학회지, 2005;1:64-71.
13. De Deus G, Ximenes R, Gurgel-Filho ED, Plotkowski MC, Coutinho-Filho T. Cytotoxicity of MTA and Portland cement on human ECV 304 endothelial cells. Int Endod J. 2005 ;9:604-9.
14. Ribeiro DA, Duarte MA, Matsumoto MA, Marques ME, Salvadori DM. Biocompatibility in vitro tests of mineral trioxide aggregate and regular and white Portland cements. J Endod. 2005 Aug;8:605-7.
15. Santos AD, Moraes JC, Araujo EB, Yukimitu K, Valerio Filho WV. Physico-chemical properties of MTA and a novel experimental cement. Int Endod J. 2005 ;7:443-7.
16. Till Dammaschke, Hans U.V. Gerth, Harald Zuchner and Edgar Schafer. Chemical and physical surfece and bulk material characterization of white Proroot MTA and two Portland cements. Dental Materials. 2005;8:731-738
17. Camilleri J, Montesin FE, Brady K, Sweeney R, Curtis RV, Ford TR. The constitution of mineral trioxide aggregate.Dent Mater. 2005 ;4:297-303.

Corresponding Author : Kwang-Shik Bae
Department of Conservative Dentistry College of Dentistry, Seoul National University
28-2 Yeongeon-dong Chongno-gu, Seoul, 110-749, Korea
Tel : 82-2-2072-2650
E-mail : Baeks@snu.ac.kr

- ABSTRACT -

Mineral Trioxide Aggregate(MTA) has been used in Endodontic treatment successfully for more than 10 years. But the high cost of MTA limits its use in endodontics in Korea. Recently many studies have been done to compare MTA and Portland cements. To investigate the chemical constitutions of MTA (Proroot MTA, Tulsa Dental), Gray Portland cement (Lafarge Halla cement), White Portland cement(Union corp), and fast setting cement (SSangyong cement), we performed SEM(scanning electron microscope)(S4700, Hitachi) examination and EDS(Energy dispersive spectrometry)(emax, Horiba) analysis. SEM examination and EDS analysis were committed to and performed in SNU DRI (Seoul National University Dental Research Institute). We found that particles of MTA were relatively round, uniform in size, and compactly packed compared to Portland cements. Chemical constitutions of MTA, GPC, WPC and FSC were similar. It was shown that MTA contains much BiO2 . MTA and WPC showed less heavy metals such as Fe and Mg compared to GPC and FSC. FSC showed remarkably high aluminum content.