

## Acid Neutralizing Capacity of Giomer in an Acidic Solution

Ha-Na Ahn, Seon-Mi Kim, Nam-Ki Choi

*Department of Pediatric Dentistry, School of Dentistry, Chonnam National University*

### Abstract

The aim of this study was to evaluate the acid neutralizing capacity and to observe surface changes of giomer in comparison with composite resin, when it comes in contact with an acidic solution.

A packable giomer (Beautifil II) and a flowable giomer (Beautifil Flow F02) were used as experimental groups, while a packable composite resin (Filtek™ Z-250) was used as control group. pH values were measured after mixing the specimens of the disc and powder types with a pH 2.0 hydrochloric acid solution, respectively. Also, in the case of powder type gomers used in the earlier experiment, their pH values were measured again after mixing them with a fresh acid solution. Moreover, surface structure changes of disc type specimens were observed by using a scanning electron microscopy (SEM).

In the disc type test, the pH values of packable giomer were significantly increased after 24 hours ( $p < 0.05$ ). In contrast, in the powder type test, the pH values of packable and flowable gomers were dramatically increased within 30 minutes. The pH value of packable giomer, in particular, was higher than that of flowable giomer ( $p < 0.05$ ). In the repeated neutralizing test, the degree of pH variation was lower than that of the previous neutralizing test ( $p < 0.05$ ). Erosive changes on the surface of packable giomer were observed to be more than those on composite resin and flowable giomer as well.

In conclusion, giomer has an acid neutralizing capacity, when it comes in contact with an acidic solution. Especially, packable giomer with high filler content has a greater acid neutralizing capacity than flowable giomer.

**Key words :** Giomer, Acid neutralizing capacity, Acid neutralization, Acid solution

### I. 서 론

이차 우식은 어린이에서 수복실패의 가장 빈번한 원인으로<sup>1)</sup>, 특히 구강 위생 관리 능력에 한계가 있는 경우 이차 우식 발생 빈도가 더욱 높은 것으로 알려져 있다<sup>2)</sup>. 따라서 이차 우식의 발생을 억제할 수 있는 수복재가 필요하게 되었고, 현재까지 많은 연구와 그 결과로 새로운 수복재의 개발이 계속되고 있다.

이 중 대표적인 것이 불소를 유리하는 수복재이다. 불소는 인

접 치질에 적용되어 치아우식 발생을 예방하고, 탈회된 법랑질을 재광화 시킬 수 있다<sup>3)</sup>. 높은 불소 유리량을 보이는 글래스아이오노머 시멘트는 불소를 유리하지 않는 수복재보다 우식 발생 억제 효과가 더 큰 것으로 알려져 있다<sup>4)</sup>. 또한, 불소를 유리하는 수복재는 산을 중화하는 능력이 있어 세균이 형성한 산에 의한 이차 우식을 억제할 수 있으며<sup>5)</sup>, 타액의 pH를 바꿀 수 있고 구강내에서 탈회가 일어나지 않는 수준의 pH를 유지할 수 있다고 보고되고 있다<sup>6)</sup>.

Corresponding author : Nam-Ki Choi

Department of Pediatric Dentistry, School of Dentistry, Chonnam National University, 77 Yongbong Street, Buk-Gu, Gwangju, Korea

Tel: +82-62-530-5668 / Fax: +82-62-530-5669 / E-mail: nkchoi@chonnam.ac.kr

Received January 22, 2013 / Revised June 19, 2013 / Accepted June 20, 2013

최근 pre-reacted glass ionomer(PRG) 기술을 이용한 자이오머(Giomer: Glass ionomer + polymer)라는 수복재가 개발되었다. 자이오머는 레진 기질에 PRG 필러를 첨가하여 만들어진 수복재료, 복합레진과 유사한 심미성과 물성을 지니고 동시에 글라스아이오노머 시멘트의 불소 방출 능력을 갖는 광중합형 심미 수복재이다<sup>7)</sup>.

자이오머는 불소를 유리함과 동시에 주위 산성 환경을 중화시킬 수 있다고 보고되고 있다<sup>4,5)</sup>. 산중화능이란 산을 흡수하여 중화시키는 용질이나 미립자의 능력을 말하는 것으로<sup>8)</sup>, 자이오머의 산중화능은 수분이나 산과 접촉시에 유리되는 이온들에 의해 주위 pH를 증가시킴으로서 발휘된다<sup>4,5,9)</sup>. 그러나 이러한 자이오머가 수복재료 경화된 이후 산과 접촉하였을 때, 산중화능이 발휘되는지에 대해서는 아직 충분한 연구가 이루어지지 않은 상태이다.

본 연구는 자이오머가 산성용액과 접촉하였을 때 시간에 따라 산중화능을 보이는지 평가하고, 산에 노출된 자이오머의 표면구조의 변화를 관찰하고자 하였다. 또한 이미 반응한 자이오머가 산성용액과 다시 접촉한 경우 재중화능을 확인함으로써 자이오머의 임상적 유용성을 평가하고자 하였다.

## II. 연구 재료 및 방법

### 1. 연구 재료

실험군으로 충전용 자이오머 Beautifil II(Shofu Inc., Kyoto, Japan)와 유동성 자이오머 Beautifil Flow F02(Shofu Inc., Kyoto, Japan)를 선택하였다. 대조군으로 충전용 복합 레진 Filtek™ Z-250(3M ESPE, USA)을 선택하였다(Table 1).

### 2. 연구 방법

#### 1) 시편제작

##### (1) 원판 형태 시편

지름 15 mm, 두께 0.5 mm의 원판형 아크릴 주형에 충전용 자이오머 Beautifil II와 유동성 자이오머 Beautifil Flow F02, 충전용 복합레진 Filtek™ Z-250을 주형에 주입하고 마

일라 스트립(mylar strip)과 유리연판을 이용하여 응축 후 충전하여 각각 5개씩 시편을 제작하였다. 그리고 LED 광원(DE-MI®, KERR, USA)으로 시편의 표면을 20초 씩 광중합 하였다.

##### (2) 분말 형태 시편

재료의 표면적을 증가시켜 중화능력 실험을 하기 위해 분말 형태의 재료를 제작하였다. 원판 형태 실험과 동일하게 아크릴 주형을 이용하여 원판 시편을 제작한 후, 막사사발에서 고운 분말로 분쇄하여 0.5 g 씩 사용하였다.

#### 2) 산성용액 제조

구강 내 산성상태를 실험실 상에서 재현하기 위해 시편중인 36.5%~38.0% 염산 수용액(Sigma aldrich®, H7020)을 희석하여 산성 수용액을 만들었다. 재료의 산중화능을 평가하기 위해 실험 용액으로 pH 2.0의 산성용액을 제조하였다. 25°C 실온에서 pH meter(Orion 3-star pH benchtop®, Thermo scientific, USA)를 이용하여 pH 표준 용액으로 보정한 후 pH 값을 측정하였다.

#### 3) pH 변화량 측정

##### (1) 원판 형태의 자이오머와 복합레진의 pH 변화량 측정

15개의 실험용 비커에 각각 10 mL의 pH 2.0 염산 용액을 준비한 후, 5개씩 나누어 실험군인 충전용 자이오머와 유동성 자이오머, 대조군인 복합레진 시편을 각각 넣어 완전히 잠기도록 하였다. 30분 동안 1분 간격으로 pH meter(Orion 3-star pH benchtop®, Thermo scientific, USA)를 이용하여 pH 값을 측정하였으며, 추가적으로 24시간, 48시간, 2주의 pH 값을 측정하였다. 측정시간 이외의 기간은 밀봉하여 보관하였다.

##### (2) 분말 형태의 자이오머와 복합레진의 pH 변화량 측정

15개의 실험용 비커에 각각 10 mL의 pH 2.0 염산 용액을 준비한 후, 5개씩 나누어 실험군인 충전용과 유동성 자이오머, 대조군인 복합레진 분말을 비커 당 0.5 g 씩 넣어 충분히 섞이도록 하였다. 실험 1과 동일한 기기를 이용하여 30분 동안 1분 간격으로 pH 값을 측정하였다.

**Table 1.** Materials used in this study

Group	Type of Material	Product	Composition	Manufacturer
I	Giomer (packable type)	Beautifil II	BisGMA, TEGDMA, fluoroboroaluminosilicate	Shofu Inc., Kyoto, Japan
		A2	glass filler(68.6vol%)	
II	Giomer (flowable type)	Beautifil Flow	BisGMA, TEGDMA, fluoroboroaluminosilicate	Shofu Inc., Kyoto, Japan
		F02 A2	glass filler(45~50vol%), Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (3~7wt%)	
III	Composite resin (packable type)	Filtek™ Z-250	BisGMA, UDMA, BisEMA, zirconia/silica filler (60vol%)	3M ESPE, St. Paul MN, USA
		A2		

BisGMA = Bisphenol-A-glycidyl methacrylate, TEGDMA = Triethylene glycol dimethacrylate, UDMA = Urethane dimethacrylate, BisEMA = Ethoxylated bisphenol-A-glycidyl methacrylate.

4) 새로운 산성용액에 재침전 후 pH 변화량 측정

(1) 분말 형태 자이오머의 새로운 산성용액에서 pH 변화량 측정

분말 형태 실험에서 사용한 충전용 자이오머와 유동성 자이오머 실험군에서 산성 용액을 tissue(Kim's wifer®)로 흡수하여 제거 후, 다시 새로운 pH 2.0 산성용액 10 mL를 넣어 재료와 충분히 섞이도록 하였다. 앞선 실험과 동일한 기기를 이용하여 30분 동안 1분 간격으로 pH 값을 측정하였다. 대조군인 복합레진의 경우 중화능이 없었으므로, 이 실험에서는 제외되었다.

5) 표면 미세구조 관찰

표면 미세구조를 관찰하기 위하여 원판형태 시편을 건조시킨 후, 백금 코팅하였다. 주사전자현미경 (FE-SEM, JSM-7500F, JEOL, Japan)을 이용하여 원판 시편의 표면 미세구조를 관찰하였다.

3. 통계 분석

각 집단간의 평균 차이를 알아보기 위해 Repeated measure ANOVA (RMANOVA), independent t-test, paired t-test를 실시하였다. RMANOVA의 경우, 집단간의 개별적인 차이를 보기 위해 Duncan의 방법으로 사후 검정을 추가적으로 실시하였다. RMANOVA와 Independent t-test의 경우 각 측정 시간 별로 따로 검정을 실시하였으며, 재중화능을 평가한 실험에서는 중화 실험 결과와 재중화 실험 결과를 동일 시료 별로 짝을 맞춰 paired t-test를 실시하였다. 통계처리는 SPSS 20.0과 R-statistics 3.42 version을 이용하였다. 결과는 유의수준  $p < 0.05$ 에서 평가하였다. 표본수의 검정은 두 집단의 평균차, 각 집단의 표준편차, 검정력을 고려하여 R statistics의 power.t.test function을 이용하여 산출하였다. 각 집단별로 5개의 표본으로 0.8이상의 검정력을 확보하였다.

Ⅲ. 연구 성적

1. 원판 형태의 자이오머와 복합레진의 pH 변화

pH 2.0의 산성용액에 시편을 넣은 초기 30분 동안 충전용 및 유동성 자이오머와 복합레진의 pH 증가량은 세 군간에 통계적으로 유의한 차이가 나진 않았다( $p > 0.05$ ). 그러나 24시간, 48시간, 2주 시점에서 세 군간 pH 값 비교시 충전용 자이오머의 pH가 유동성 자이오머와 복합레진에 비해 유의한 차이가 있었다( $p < 0.05$ ). 추가적으로 유동성 자이오머와 복합레진 두 군간 비교 시 2주 시점의 유동성 자이오머의 pH 증가량이 복합레진과 비교하여 유의한 차이를 보였다( $p < 0.05$ )(Fig. 1).

2. 분말 형태의 자이오머와 복합레진의 pH 변화

분말로 분쇄된 충전용 자이오머와 유동성 자이오머 모두 실험 30분 이내의 모든 시간대에서 복합레진에 비해 유의한 pH 증가를 보였다( $p < 0.05$ ). 특히 초기 10분 내에서는 복합레진과 비교하여 급격한 pH 증가를 보였으며, 이러한 증가량은 통계적으로 유의한 차이가 있었다( $p < 0.05$ ). 또한 두 자이오머 모두 시간이 경과함에 따라 pH 변화가 완만해졌으며, 30분에서 pH 값은 충전용 자이오머는 약  $pH 5.9 \pm 0.1$ , 유동성 자이오머는 약  $pH 5.2 \pm 0.2$ 에 도달했다(Fig. 2)(Table 2).

3. 분말 형태 자이오머의 새로운 산성용액에서 pH 변화

분말 형태로 이미 산성용액과 혼합하여 실험을 시행한 충전용 및 유동성 자이오머를 이용한 재중화능 실험에서는 시간의 경과에 따른 pH 변화가 두 실험군 간에 통계적으로 유의한 차이가 있고( $p < 0.05$ ), 시간이 경과함에 따라 pH 변화는 완만해졌으며, 30분에서 pH 값은 충전용 자이오머는 약  $pH 5.5 \pm$

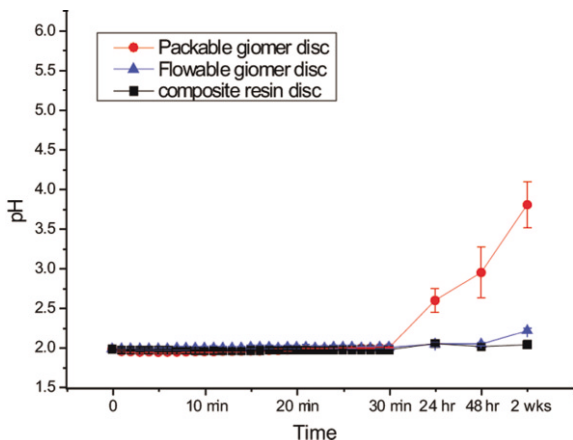


Fig. 1. Comparison of pH values among packable giomer, flowable giomer and packable composite resin in disc type neutralizing test.

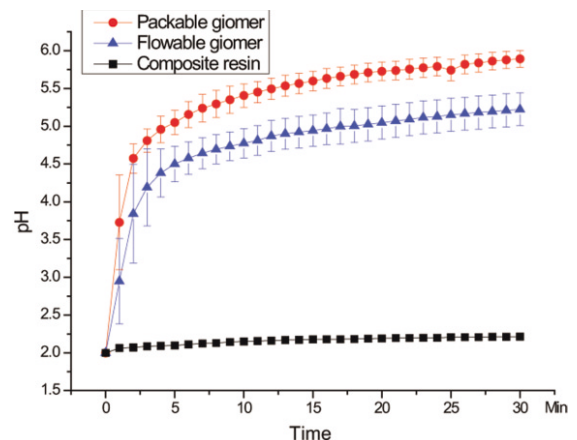


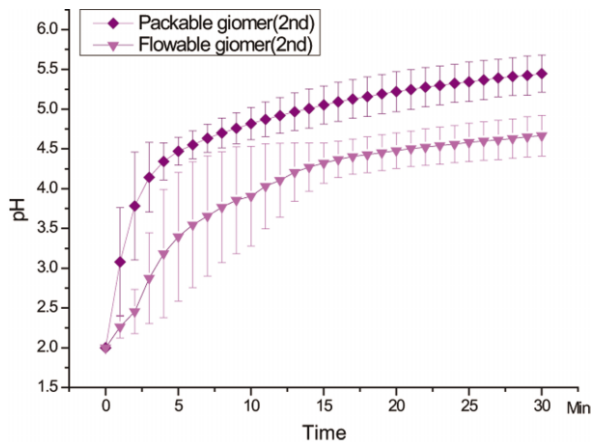
Fig. 2. Comparison of pH values among packable giomer, flowable giomer and packable composite resin in powder type neutralizing test.

**Table 2.** The average and standard deviation of pH between neutralizing test and repeated neutralizing test

Time (min)	Packable giomer				Flowable giomer			
	1st		2nd		1st		2nd	
	average	SD	average	SD	average	SD	average	SD
1	3.73	0.63	3.08*	0.68	2.95	0.57	2.26*	0.14
2	4.57	0.19	3.78*	0.68	3.84	0.65	2.46*	0.28
3	4.81	0.15	4.14*	0.44	4.19	0.51	2.87*	0.57
4	4.96	0.17	4.34*	0.23	4.38	0.32	3.18*	0.81
5	5.05	0.16	4.47*	0.18	4.5	0.23	3.40*	0.81
6	5.16	0.17	4.55*	0.18	4.58	0.22	3.55*	0.79
7	5.24	0.18	4.63*	0.18	4.64	0.21	3.66*	0.76
8	5.3	0.18	4.70*	0.19	4.69	0.19	3.77*	0.7
9	5.35	0.18	4.76*	0.19	4.74	0.19	3.85*	0.67
10	5.41	0.16	4.82*	0.2	4.78	0.19	3.91*	0.63
11	5.45	0.14	4.87*	0.22	4.81	0.2	4.03*	0.54
12	5.5	0.14	4.92*	0.23	4.87	0.21	4.11*	0.47
13	5.54	0.14	4.97*	0.24	4.9	0.21	4.21*	0.37
14	5.57	0.14	5.01*	0.25	4.92	0.21	4.27*	0.3
15	5.6	0.13	5.05*	0.24	4.94	0.21	4.32*	0.25
16	5.63	0.13	5.09*	0.24	4.97	0.21	4.37*	0.23
17	5.66	0.12	5.13*	0.24	5	0.24	4.40*	0.22
18	5.69	0.12	5.16*	0.25	5	0.22	4.43*	0.23
19	5.71	0.12	5.19*	0.25	5.03	0.22	4.45*	0.23
20	5.73	0.12	5.22*	0.25	5.05	0.22	4.48*	0.22
21	5.74	0.12	5.25*	0.25	5.07	0.22	4.50*	0.22
22	5.76	0.13	5.28*	0.25	5.09	0.22	4.52*	0.23
23	5.78	0.13	5.30*	0.24	5.12	0.22	4.54*	0.23
24	5.79	0.13	5.32*	0.24	5.13	0.22	4.56*	0.23
25	5.74	0.14	5.34*	0.25	5.15	0.22	4.58*	0.24
26	5.82	0.12	5.37*	0.25	5.17	0.22	4.60*	0.24
27	5.84	0.12	5.39*	0.24	5.18	0.22	4.61*	0.25
28	5.86	0.12	5.41*	0.24	5.2	0.22	4.63*	0.25
29	5.88	0.11	5.42*	0.25	5.21	0.22	4.65*	0.25
30	5.89	0.11	5.45*	0.23	5.22	0.22	4.67*	0.26

1st : neutralizing test, 2nd : repeated neutralizing test, SD : standard deviation

\*  $p < 0.05$

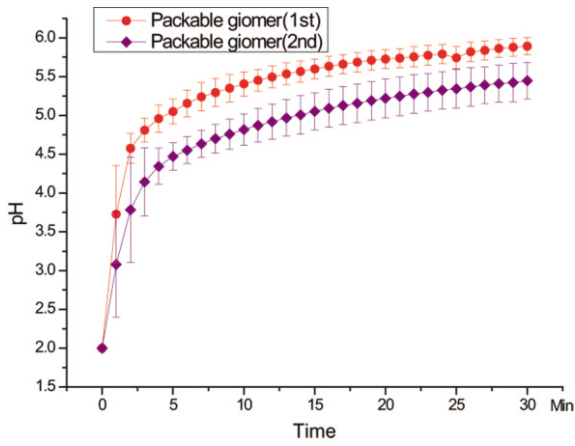


**Fig. 3.** Comparison of pH values for repeated neutralizing test between powder type packable giomer and flowable giomer in new acid solution.

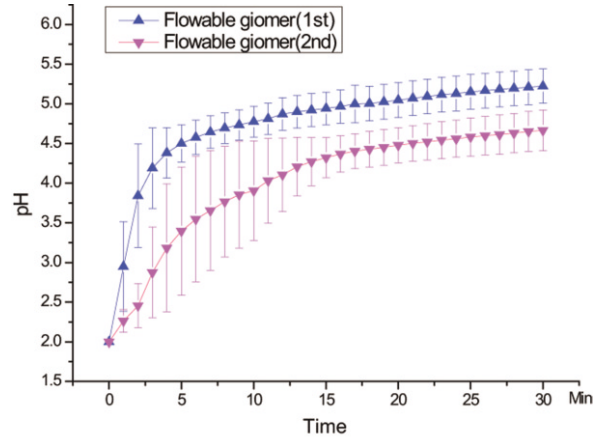
0.2에서, 유동성 자이오머는 약 pH 4.5 ± 0.2에 도달했다 (Fig. 3)(Table 2). 중화-재중화 실험 간 pH 변화량의 차이 역시 모든 시간대에서 통계적으로 유의하였다( $p < 0.05$ )(Fig. 4, 5).

#### 4. 원판 형태 시편의 표면 미세구조 관찰

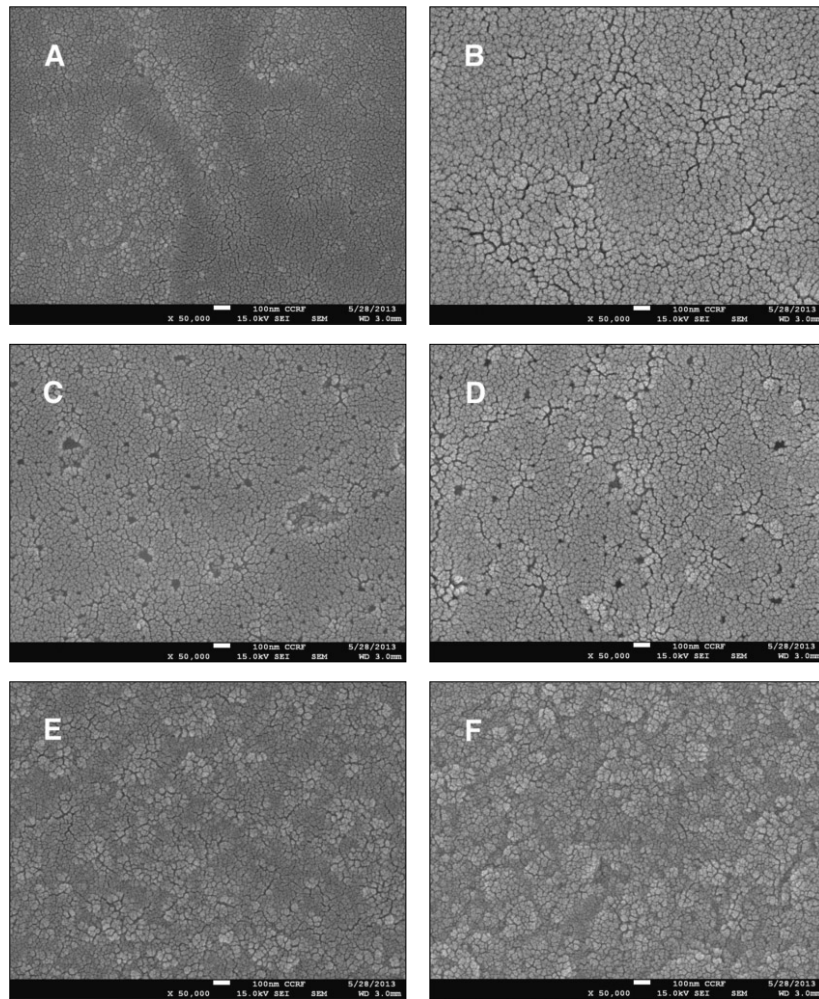
주사전자현미경을 이용하여 원판 시편의 초기 표면과 산성용액에 처리한 후 48시간 시편의 표면 미세구조를 관찰하였다 (Fig. 6). 관찰 결과 초기에는 충전용 자이오머가 가장 균일한 표면을 보였으나, 48시간 후 충전용 자이오머는 복합레진과 유동성 자이오머에 비해 더 큰 부식성 구조적 변화를 보였다.



**Fig. 4.** Comparison of pH values for powder type packable giomer between neutralizing test and repeated neutralizing test.



**Fig. 5.** Comparison of pH values for powder type flowable giomer between neutralizing test and repeated neutralizing test.



**Fig. 6.** Representative SEM images of disc type specimens ( $\times 50,000$ ).  
 A) Beautiful II at baseline. B) Beautiful II at 48 hours. C) Beautiful Flow F02 at baseline.  
 D) Beautiful Flow F02 at 48 hours. E) Filtek™ Z-250 at baseline. F) Filtek™ Z-250 at 48 hours.



#### IV. 고 찰

이차 우식은 수복물의 가장 빈번한 실패의 원인으로<sup>1)</sup>, 특히 구강 위생 관리가 어려운 소아환자의 경우 그 발생 빈도가 더욱 높은 것으로 알려져 있다<sup>2)</sup>. Bernardo 등<sup>10)</sup>은 소아를 대상으로 한 수복 실패의 주요 원인이 이차 우식이라고 하였고, 특히 복합레진의 경우 수복 실패의 87.6%가 이차 우식 때문이라고 하였다. 이러한 이차 우식은 산성 탈회된 치아 표면에서 발생하기 때문에 수복재에서 유리되는 이온들이 주위 용매의 pH를 상승시켜 이차 우식 발생을 억제 할 수 있다는 연구 결과가 있으며<sup>5)</sup>, 이와 관련하여 항우식 효과가 있는 불소를 유리하는 수복재가 개발되었다<sup>3)</sup>.

불소를 유리하는 수복재로 글래스아이오노머 시멘트가 대표적이거나, 낮은 물성으로 인해 수복재로 사용하기에는 한계가 있었다. 이런 물리적 성질을 보완하고자 레진 광화형 글래스아이오노머와 컴포머가 개발되었으나, 두 수복재 모두 만족할만한 물리적인 성질이 낮아 임상적 사용이 제한되고 있는 상황이다<sup>2,11,12)</sup>.

이후 1999년 Roberts 등<sup>6)</sup>의 연구에 의해 PRG 기술을 이용하여 불소를 유리하는 새로운 심미 수복재인 자이오머가 개발되었다. 기존의 불소유리 수복재보다 더 강한 물리적 성질을 갖게 되었고, 복합 레진에 근접하는 물성과 심미성을 지니게 되었다<sup>12)</sup>. 또한 불소를 유리함과 동시에 불소 재충전 능력을 지니고 있어, 불소를 유리하지 않는 수복재보다 우식 발생 억제 효과가 더 큰 것으로 보고되고 있다<sup>4)</sup>.

자이오머의 구성은 BisGMA와 TEGDMA로 된 기질을 기반으로 pre-reacted glass ionomer(PRG) 필러를 함유하고 있다. PRG 필러가 형성되는 과정은 수분이 있는 조건에서 불화알루미늄규산화 유리(fluoroaluminosilicate glass; FASG)와 폴리알케노익 산(polyalkenoic acid; PAA) 사이의 산-염기 반응에 의해 규산질 수화겔(siliceous hydrogel)을 형성한다. 이를 동결 건조시켜 얻은 겔을 분쇄 한 후 실란 처리하여 2가지 유형의 PRG 필러 즉, full reaction type(F-PRG)과 surface reaction type(S-PRG)을 만들어 진다. 이 중 S-PRG 필러가 레진 기질과 혼합되어 자이오머를 구성한다<sup>13)</sup>.

자이오머에 함유된 S-PRG 필러는 글래스아이오노머 상을 갖고 있어, 수분이나 산성 조건에서 6가지 이온 즉, F-를 포함하여  $Al^{3+}$ ,  $BO_3^{3-}$ ,  $Na^+$ ,  $SiO_3^{2-}$ ,  $Sr^{2+}$ 를 유리한다고 밝혀졌다<sup>14)</sup>. 이 중 F-는 앞서 언급한 것과 같이 불화인화석을 형성하여 산저항성 치아 기질을 형성하는데 기여하며<sup>4)</sup>,  $Sr^{2+}$ 과 함께 범랑질을 재광화시키는 능력이 있다<sup>9)</sup>. 또한 F-를 유리하는 수복재는 산성용액을 중화하는 능력이 있어 세균이 형성한 산에 의한 이차 우식을 억제하며<sup>4)</sup>, 타액의 pH를 바꿀 수 있고 구강내에서 탈회가 일어나지 않는 수준의 pH를 유지할 수 있다고 보고되고 있다<sup>5,6)</sup>.

지금까지 연구 결과로 수복재의 항우식 능력에 대해서는 많은 결과가 보고되고 있는 반면, 수복재의 중화능력에 관해서는 연구가 부족한 편이다. 본 연구는 항우식 능력을 가진 수복재로 알려진 자이오머가 산성용액과 접촉하였을 때의 산중화능을

평가하고, 산에 노출된 자이오머의 표면변화를 관찰하고자 하였다. 또한 이미 반응한 자이오머가 산성용액과 다시 접촉한 경우 재중화능을 확인함으로써 자이오머의 임상적 유용성을 평가하고자 하였다.

실험 용액은 주위환경의 산성용액의 농도가 높을수록 수복재에서 유리되는 이온의 양이 많다는 Fujimoto 등<sup>14)</sup>의 연구와 낮은 산도에서 수복재의 표면 거칠기가 증가한다는 Mohamed-Tahir와 Yap<sup>15)</sup>의 연구를 참고하여 고농도의 산성용액을 사용하기로 하였다. S-PRG 필러의 산중화능을 실험한 Fujimoto 등<sup>14)</sup>과 Itota 등<sup>4,5)</sup>은 실험 용액으로서 구연산을 사용하였는데, 구연산은 다양성자 산으로써<sup>16)</sup>, pH 도약을 보이는 구간이 다수 있어 적정 반응에서 산도의 증가를 관찰하기 용이하지 않았다<sup>17,18)</sup>. 또한 국내에서 시판되고 있는 어린이 음료의 일반적인 산성도는 약 pH 3.15로 비교적 산도가 강한 상태였다<sup>19)</sup>. 이에 본 연구에서는 비교적 짧은 시간동안 시간에 따른 pH 변화를 관찰하기 위해 산성용액은 해리상수가 없는 염산 용액을 선택하였고, pH 2.0으로 희석하여 사용하였다.

자이오머의 제조사에서 보고하는 산중화능 실험은 분말 형태의 S-PRG 필러를 직접 산성용액에 첨가하여 색변화를 통해 pH 상승 결과를 보고하고, 이 결과로 S-PRG 필러가 산중화능력을 가지고 있다고 주장하고 있다<sup>20)</sup>. 그러나 필러는 기질에 포함된 성분일 뿐이며, 임상에 적용시 분말 형태의 필러가 아닌 중합된 수복재의 산중화 능력이 요구되기 때문에 제조사에서 실시한 S-PRG 필러의 산중화능 평가는 임상적으로 의의가 부족하다고 볼 수 있다. 또한 수복재는 구강 내 산성 환경과 제한된 접촉 면적을 가지고 있기 때문에 본 실험에서도 제한된 면적의 수복재 재현을 위해 원판 형태의 시편을 제작하여 사용하였다. 또한 수복재가 산성 환경과 접촉하는 표면적을 증가시키기 위해 인위적으로 중합된 수복재를 분말 형태로 만들어 산중화능 실험을 시행하였다. 추가적으로 수복재가 산성 환경에 반복 노출될 때의 중화반응 양상을 관찰하기 위해 새로운 산성용액에 노출시킨 후, 재중화능을 관찰하였다.

원판 형태의 수복재를 사용한 첫 번째 실험 결과 충전용 자이오머의 산성 용액은 24시간, 48시간, 2주 후 측정값에서 pH가 유의할 만한 증가를 보였는데, 이는 Itota 등<sup>4,5)</sup>의 연구에서 충전용 자이오머를 pH 4.0의 젓산용액에 침전시켜 1주 간격으로 pH 변화를 관찰한 실험에서 중성에 가깝게 pH가 증가한 결과와 유사하다. 결국 충전용 자이오머를 이용한 수복은 산성 환경에 놓이게 되었을 때 수복 후 24시간, 48시간, 2주가 경과한 후에도 수복재 주위의 산성 환경을 중화시킬 수 있다고 할 수 있다.

Stephan과 Hemmens<sup>21)</sup>는 구강 내 환경이 탈회가 시작되는 임계 산도인 pH 5.5 이하로 떨어지는 시간이 음식 섭취 후 10분 이내이며, 산성 환경에서의 초기 중화능의 중요성을 언급하였다. 하지만 본 연구에서는 초기 30분 내의 pH 변화는 미미하였고, 2주 후의 pH도 충전용 자이오머는 3.80, 유동성 자이오머는 2.23으로 임계 산도 pH 5.5에는 근접하지 못하였다. 이는 자이오머가 구강의 산성 환경을 개선시킬 수는 있으나, 임계 산도까지 크게 변화시키지는 못한다고 할 수 있다.

수복재에 함유된 필러에서 유리되는 이온이 증가함에 따라 중화능이 증가하는지 확인하기 위해 원판 형태 시편을 분말 형태로 만들어 실험을 진행하였다. 이 중 충전용과 유동성 자이오머는 30분 동안 시간에 따른 pH 값이 통계적으로 유의하게 증가하여 30분일 때의 pH 값이 충전용 자이오머는 5.5, 유동성 자이오머는 4.5를 보였다. 이는 원판 형태 실험의 pH 변화량과 큰 차이를 보이며 수복재의 산성 용액에 노출된 표면적 증가에 기인한 필러에서 유리되는 이온의 양 차이 때문이라 생각할 수 있으며, 주사전자현미경을 통한 표면 미세구조를 확인해본 결과 유동성 자이오머보다 충전용 자이오머에서 더 많은 부식성의 구조적 변화가 관찰된 것을 통해서도 추측할 수 있다.

Fujimoto 등<sup>14)</sup>의 연구에서 S-PRG 필러는 산과 접촉하게 되면 6가지 이온( $F^-$ ,  $Al^{3+}$ ,  $BO_3^{3-}$ ,  $Na^+$ ,  $SiO_3^{2-}$ ,  $Sr^{2+}$ )을 유리하고, 이러한 이온들이 산과 중화반응을 한다고 보고하였다. Thuy 등<sup>10)</sup>은 특히  $Sr^{2+}$ 이 F와 함께 치아 재광화에 작용하여 치질의 저항성을 증가시키며, 산성용액에 대한 완충, 중화능력을 가지고 있다고 보고하였다. Itota 등<sup>4,5)</sup>은 수복재가 유리하는 F가 산중화능을 갖는다고 하였으며, F 유리량과 산중화 능력의 상관관계에 대해 보고하였다. 이와 같이 자이오머의 산중화능은 수분과 접촉시에 유리되는 이온들이 주위 pH를 증가시킴으로써 발휘되며<sup>11)</sup>, 이에 필러를 많이 함유할수록 더 많은 이온을 유리시켜 더 큰 산중화능을 가진다고 볼 수 있다. 본 연구에서 사용한 충전용 자이오머의 필러 함량은 68.6vol%이고, 유동성 자이오머는 45~50vol%이다(Table 1). 결국 본 실험에서 유동성 자이오머에 비해 충전용 자이오머가 더 빠르게 중화 반응하며, 더 높은 pH 값에 이른 이유가 이러한 필러 함량의 차이에 의한 것으로 추정된다(Fig. 1, 2).

수복된 재료가 새로운 산성환경에 놓였을 때 중화능이 재발생하는지 확인하기 위해 재중화 실험을 시행하였다. 분말 형태 시편의 충전용, 유동성 자이오머 모두 처음 산성용액에 노출되었을 때와 마찬가지로 시간의 경과에 따른 pH의 변화가 통계적으로 유의하였으나( $p < 0.05$ ), 일정시간이 지난 이후 이온 pH 값은 초기 중화반응에 비해 통계적으로 유의하게 낮았다( $p < 0.05$ )(Fig. 4, 5). 이는 Itota 등<sup>4,5)</sup>의 연구에서 수복재가 1주마다 새로운 젖산 용액에 노출 될 때 pH 증가량이 감소되며 결국 시간이 지남에 따라 수복재의 중화능이 감소한다고 보고한 내용과 유사하다. 이러한 결과는 자이오머가 제한적인 산중화능을 가지고 있으며 수복재가 산성환경에 반복적으로 노출되면 자이오머의 산중화능이 점점 감소될 수 있음을 말해준다.

산과 접촉한 수복재의 표면의 변화를 관찰하기 위해 주사전자현미경을 이용하여 원판 시편의 초기 표면과 산성용액에 처리한 후 48시간 시편의 표면 미세구조를 관찰하였다(Fig. 6). 관찰 결과 초기에는 충전용 자이오머가 가장 균일한 표면을 보였고, 복합레진 역시 균일한 표면을 보였으나, 유동성 자이오머에서는 기포가 관찰되었다. 산성용액에서 48시간 이후 표면은 충전용 자이오머가 복합레진과 유동성 자이오머에 비해 더 큰 부식성의 구조적 변화를 보였다. 반면, 복합레진은 표면변화가 거의 관찰되지 않았으나, 유동성 자이오머는 충전용 자이오머

와 비슷한 양상으로 부식성 형태를 띄었다. 이는 필러 함량이 높은 충전용 자이오머에서 유동성 자이오머보다 더 표면반응이 일어났음을 확인할 수 있었다. 음식물 액체에 의한 표면 변화를 관찰한 Kooi 등<sup>22)</sup>의 연구를 살펴보면, 자이오머의 표면은 복합레진에 비해 구연산에서 유의하게 경도가 감소하는 결과를 보였고, 또한 거칠기가 증가하는 결과를 보였다. 또한 Mohamed-Tahir 등<sup>23)</sup>의 레진 기반 수복재의 pH에 따른 미세경도변화를 확인한 연구에서도, 산과 반응 이후 자이오머의 미세 경도는 복합레진에 비해 유의하게 감소하는 결과를 보였다. 그러나, Kimyai 등<sup>24)</sup>의 연구에서 자이오머의 표면에서 더 *S. mutans*의 부착이 적었으며, 이는 표면에서 불소가 유리되기 때문이라 하였다. 이 연구에서도 표면 변화는 복합레진보다 자이오머에서 더 많이 관찰되었고, 이는 산성용액과 필러가 반응하여 이온을 유리한 결과로 생각된다.

본 연구에서는 pH 2.0의 염산용액을 이용하여 자이오머의 산중화능을 평가하였다. 자이오머는 산성 환경에서 유의한 산중화능을 보였는데 특히, 충전용 자이오머는 유동성 자이오머와 복합레진에 비해 더 우수한 산중화능을 보였다. 하지만 자이오머는 제한적인 산중화능을 가지고 있기 때문에 장기간 사용해야 하는 수복물에서는 그 임상적 능력이 충분하다고 볼 수 없으며 필러의 지속적인 재중화능에 대한 더 많은 연구가 필요하다. 또한 본 실험에서는 순수한 산성 용액을 사용하였는데 실제 구강 내 환경은 매우 다양하므로 다양한 산성 환경에서의 중화능에 대한 추가적인 연구가 필요하다.

## V. 결 론

본 연구는 산성용액에서 자이오머의 산중화능을 평가하고, 표면구조의 변화를 관찰하기 위해서 시행되었다. 원판 시편과 분말로 만든 시편 0.5 g을 pH 2.0 염산 용액 10 mL와 혼합하여 30분 동안 1분 간격으로 pH 값을 측정하였다. 재중화능을 평가하기 위해 분말 형태의 자이오머를 새로운 염산 용액과 혼합하여 동일한 과정으로 실험을 진행하였다. 그리고 주사전자현미경을 이용하여 원판형태 시편의 표면 미세구조를 관찰하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

원판 형태의 충전용 및 유동성 자이오머와 레진 모두 중화 실험 초기 산중화능이 미미하였으나, 일정 시간이 지남에 따라 충전용 자이오머는 복합레진과 유동성 자이오머에 비해 유의한 산중화능을 보였다. 분말 형태 실험에서 원판 형태 실험에 비해 두 자이오머 모두 실험 초기부터 산중화능을 보였고, 충전용 자이오머가 유동성 자이오머보다 더 높은 pH에 도달했다. 또한, 분말 형태의 자이오머는 재중화능이 있으나, 처음 산중화능에 비해 유의하게 낮았다. 게다가, 산성용액과 접촉 시 복합레진과 유동성 자이오머에 비해 충전용 자이오머의 표면에서 더 많은 부식성의 구조적 변화가 발생했다.

결론적으로, 자이오머는 산중화능을 가지며, 필러 함량이 높은 충전용 자이오머는 유동성 자이오머보다 더 큰 산중화능이 있음을 알 수 있었다.

## References

1. MacInnis WA, Ismail A, Brogan H : Placement and replacement of restorations in a military population. *J Can Dent Assoc*, 57:227-231, 1991.
2. Berg JH : The continuum of restorative materials in pediatric dentistry—a review for the clinician. *Pediatr Dent*, 20:93-100, 1998.
3. Ten Cate JM : Fluorides in caries prevention and control: empiricism or science. *Caries Res*, 38:254-257, 2004.
4. Itota T, Carrick TE, Yoshiyama M, McCabe JF : Fluoride release and recharge in giomer, compomer and resin composite. *Dent Mater*, 20:789-795, 2004.
5. Itota T, Al-Naimi OT, McCabe JF, *et al.* : Fluoride release and neutralizing effect by resin-based materials. *Oper Dent*, 30:522-527, 2005.
6. Itota T, Nakatsuka T, Yoshiyama M, *et al.* : Neutralizing effect by resin-based materials containing silane-coated glass fillers. *Dent Mater J*, 29:362-368, 2010.
7. Roberts TA, Miyai K, Ikemura K, *et al.* : Fluoride ion sustained release preformed glass ionomer filler and dental compositions containing the same. United States Patent No.5883153, 1999.
8. Rounds SA : Alkalinity and acid neutralizing capacity. U.S. Geological Survey TWRI Book 9 Chapter A6. 1-45. 2012.
9. Thuy TT, Nakagaki H, Robinson C, *et al.* : Effect of strontium in combination with fluoride on enamel remineralization in vitro. *Arch Oral Biol*, 53:1017-1022, 2008.
10. Bernardo M, Luis H, DeRouen TA, *et al.* : Survival and reasons for failure of amalgam versus composite posterior restorations placed in a randomized clinical trial. *J Am Dent Assoc*, 138:775-783, 2007.
11. McCabe JF : Resin-modified glass-ionomers. *Biomaterials*, 19:521-527, 1998.
12. Yoon M, Kim JS, Yoo SH : Changes of compressive strength and microhardness of composite resin, giomer and compomer after thermocycling treatment. *J Korean Acad Pediatr Dent*, 37:438-444, 2010.
13. Ikemura K, Tay FR, Endo T, Pashley D : A Review of chemical-approach and ultramorphological studies on the development of fluoride-releasing dental adhesives comprising new pre-reacted glass ionomer (PRG) fillers. *Dent Mater J*, 27:315-339, 2008.
14. Fujimoto Y, Iwasa M, Nakatsuka T, *et al.* : Detection of ions released from S-PRG fillers and their modulation effect. *Dent Mater J*, 29:392-397, 2010.
15. Mohamed-Tahir MA, Yap AU : Effects of pH on the surface texture of glass ionomer based/containing restorative materials. *Oper Dent*, 29:586-591, 2004.
16. Ullmann GM : Relations between protonation constants and titration curves in polyprotic acids: a critical view. *J Phys Chem B*, 107:1263-1271, 2003.
17. Berovic M, Legisa M : Citric acid production. *Biotechnol Annu Rev*, 13:303-343, 2007.
18. Waser J : Acid-base titration and distribution curves. *J Chem Educ*, 44:274, 1967.
19. Kim MG : Surface microhardness change by commercial drink on giomer and composite resin material. Unpublished master's thesis, Chonnam National University, 2012.
20. Restorative about Giomer. Assessment service. Available from URL : <http://www.shofu.com/en/restoratives/187> (Assessed on October 4, 2012)
21. Stephan RM, Hemmens E : pH studies on oral micro-organisms. *J Dent Res*, 25:172, 1946.
22. Kooi T, Tan Q, Soh M, *et al.* : Effects of Food-simulating Liquids on Surface Properties of Giomer Restoratives. *Oper Dent*, 37:665-671. 2012.
23. Mohamed-Tahir MA, Tan HY, Woo AA, Yap AU : Effects of pH on the microhardness of resin-based restorative materials. *Oper Dent*, 30:661-666, 2005.
24. Kimyai S, Lotfipour F, Milani M, *et al.* : Effect of two prophylaxis methods on adherence of *Streptococcus mutans* to microfilled composite resin and giomer surfaces. *Med Oral Patol Oral Cir Bucal*, 16:e561-567, 2011.



국문초록

## 자이오머의 산성용액에 대한 산중화능

안하나 · 김선미 · 최남기

전남대학교 치의학전문대학원 소아치과학교실

본 연구는 자이오머의 산성용액에서 시간에 따른 산중화능을 평가하고, 산에 노출된 자이오머의 표면변화를 관찰하기 위해서 시행되었다.

실험군으로는 수복용 자이오머인 Beautifil II와 유동성 자이오머인 Beautifil Flow F02, 대조군으로 수복용 복합레진인 Filtek™ Z250을 선택하였고, 원판과 가루 형태로 시편을 제작하여 pH 2.0의 염산 수용액과 혼합한 후 pH 값을 측정하였으며, 분말 형태의 자이오머는 새로운 염산 용액과 재혼합 후 pH 값을 측정하였다. 또한 주사전자현미경을 이용하여 원판형태 시편의 표면구조의 변화를 관찰하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

원판 형태의 실험에서는 수복용 자이오머만이 실험 24시간 이후 유의한 pH 값의 증가를 보였다. 반면, 분말 형태의 실험에서는 수복용, 유동성 자이오머 모두 초기부터 유의한 수준의 pH 증가가 보였으며, 수복용 자이오머가 더 높은 pH 증가를 보였다. 분말 형태의 자이오머는 새로운 염산용액에서 이전 실험에 비해 낮은 정도의 pH 증가를 보였다. 또한, 충전용 자이오머의 표면에서 레진과 유동성 자이오머에 비해 더 많은 부식성의 구조적 변화가 발생했다.

결론적으로, 자이오머는 산중화능을 가지며, 필러 함량이 높은 충전용 자이오머는 유동성 자이오머보다 더 큰 산중화능이 있음을 알 수 있었다.

**주요어:** 자이오머, 산중화능, 산중화, 산성용액