

Spectrophotometric Analysis of Crown Discoloration Induced by Various MTA Based Materials

Yuran Lim, Namki Choi, Jaehwan Kim, Seonmi Kim

Department of Pediatric Dentistry, College of Dentistry, Chonnam National University

Abstract

Mineral trioxide aggregate have been used for many years as a pulp therapy material. The most widely used product, Proroot white MTA[®] has a major drawback that it causes tooth discoloration.

This study assessed discoloration of crown when various MTA-based materials were placed in the coronal aspect of the root canal.

Seventy-five single-rooted, unrestored premolar teeth were selected. The teeth were randomly assigned to four experimental groups, each of Biodentine[®], Proroot wMTA[®], Endocem[®], RetroMTA[®] and one negative control groups. Color measurements were utilized by the Commission International de l'Eclairage's L*a*b* system with spectrophotometer. The color was assessed eight times : initial, 1 day, 1 week, 2 weeks, 4 weeks, 8 weeks, 12 weeks, and 16 weeks after the placement. Statistical analysis was performed using the 2-way repeated analysis of variance and Bonferroni's method with $p < 0.05$.

Proroot wMTA[®] induced significant decreases in L* values during experiment period. Tooth samples from the Endocem[®] group presented indistinct grayish color changes. The Biodentine[®] and RetroMTA[®] showed color stability.

Consequently, while Proroot wMTA[®] and Endocem[®] that contain bismuth oxide as a radiopacifier showed tooth discoloration, displayed no sign of discoloration Biodentine[®] and RetroMTA[®] that contain zirconium oxide as a radiopacifier.

Key words : Crown discoloration, Spectrophotometer, Mineral trioxide aggregate, Bismuth oxide, Zirconium oxide, Radiopacifier

I. 서 론

칼슘 실리케이트를 기반으로 하는 재료(Calcium silicate-based materials)는 생체친화적이면서 동시에 생체활성적이고 뛰어난 항균성뿐 아니라 낮은 미세 누출과 우수한 기계적 성질을 지니고 있다¹⁻³⁾. Mineral trioxide aggregate(MTA)는 수경성 칼슘-실리케이트 시멘트 분말재료로서 규산 삼칼슘(tricalcium silicate), 알루미늄 산 삼칼슘(tricalcium aluminate), 산화 삼칼슘(tricalcium oxide) 및 기타 다른 산화 광물(mineral

oxide)로 구성되어 있으며⁴⁾, 치근침 형성술, 치근단 역충전술, 치수 재혈관화, 치수절단술, 직접 치수복조, 치근 천공수복 등 다양한 치수 및 근관치료에 사용되고 있다⁵⁻⁹⁾.

MTA의 첫 상품화된 제품은 Torabonejad 등¹⁰⁾이 소개한 Proroot gray MTA[®](gMTA)(Dentsply, Tulsa, OK, USA) 였는데, 이는 재료 자체가 회색빛을 띄며, 포틀랜드 시멘트(portland cement)에 방사선 불투과성을 위해 산화 비스무스(bismuth oxide)만을 추가한 것이었다^{10,11)}. 하지만 gMTA는 해당 치아의 변색 뿐 아니라 인접 치은변연에 변색을 일으켰으

Corresponding author : Seonmi Kim

Department of Pediatric Dentistry, School of Dentistry, Chonnam National University, 33 Yongbong-ro, Buk-gu, Gwangju, 61186, Korea

Tel: +82-62-530-5660 / Fax: +82-62-530-5669 / E-mail: gracekim@jnu.ac.kr

Received April 28, 2016 / Revised July 5, 2016 / Accepted July 1, 2016

며^{12,13)}, 유치의 치수절단술 시 60% 이상에서 변색을 일으켰다고 보고된 바 있다⁷⁾. gMTA의 변색을 극복하기 위해 gMTA에서 철 산화물(iron oxide)을 제거하고, 산화알루미늄, 산화마그네슘, 산화철의 양을 gMTA보다 현저히 적게 하여 만든, 흰색의 Proroot white MTA[®](wMTA, Dentsply, USA)가 2002년에 개발되었다¹⁴⁾. 이 wMTA는 gMTA와 조직학적인 반응은 거의 비슷하지만, 더 심미적인 재료로 알려져 있다⁶⁾. 그러나 wMTA 또한 함유된 소량의 금속 산화물로 인해 여전히 치아 변색을 일으키고 있다¹⁵⁾.

MTA의 단점인 변색의 가능성, 긴 경화시간, 조작의 어려움 등을 개선 하기 위해 최근 새로운 칼슘 실리케이트 재료들이 개발되었다^{15,16)}.

Biodentine[®]은 기존의 MTA보다 양호해진 물리적 성질, 재료 조작의 용이성과 짧은 경화시간(12분)을 보인다고 보고되고 있다¹⁷⁾. Biodentine[®]은 사용범위가 MTA와 유사하며^{18,19)}, 치수 세포를 상아모세포와 같은 세포(odontoblast-like cells)로 분화시켜 삼차 상아질 형성을 자극하는 상아질 수복 재료로 알려져 있다^{20,21)}.

RetroMTA[®]는 수경성의 칼슘 지르코늄 복합체로 150초라는 짧은 경화시간을 지니며 밀폐성과 생체친화성이 뛰어나고, 수화 시 겔상태가 되어 조작성이 좋은 장점을 지니고 있다²²⁾. 생체의 실험에서 RetroMTA[®]는 Proroot wMTA[®]와 유사한 혈관 생성능(angiogenic factor)과 생체 적합성을 보인다고 보고된 바 있다²³⁾. 하지만 위와는 대조적으로 RetroMTA[®]는 Proroot wMTA[®]와 비교하여 더 낮은 혈관 생성능과 odontogenic differentiation을 보인다고 보고한 연구도 있다²⁴⁾. Biodentine[®]과 RetroMTA[®]는 산화 지르코늄(zirconium oxide)이 풍부한 칼슘 실리케이트 제재로 두 재료 모두 경화가 빨라 용해도가 낮은 재료이다^{22,25)}.

최근에 소개된 새로운 유형의 포졸란(pozzolan)을 기반으로

한 MTA인 Endocem[®]은 MTA에 비해 재료 조작의 용이성, 경화시간의 감소, MTA와 유사한 생체 적합성과 골형성능을 지닌다고 보고된 재료이다^{26,27)}.

치아 내부에 사용되는 재료는 생체적합성, 항균성, 짧은 경화시간, 재료 조작의 용이성 등 다양한 특성을 고려해야 하며, 심미적인 면 또한 고려되어야 한다. 이에 부응하여 새로 개발된 MTA 재료들의 시간에 따른 색조의 안정성, 치관변색의 여부를 조사할 필요가 있다. 따라서 본 연구는 Proroot wMTA[®], Biodentine[®], Endocem[®], RetroMTA[®]를 발거된 치아의 치수강 내부에 충전하고, 분광 광도계(spectrophotometer)를 사용하여 시간에 따른 치관의 변색의 정도를 비교 분석하고자 하였다.

II. 연구 재료 및 방법

1. 연구 재료

1) 치아 수집

실험에 이용된 치아는 교정적인 이유로 발거된 75개의 사람 소구치를 사용하였다. 우식, 수복, 파절, 마모, 변색이 있는 치아는 제외하였다. 이 연구는 전남대학교 치과병원 생명의학연구 윤리 심의 위원회(Institutional Review Board, IRB)의 심의 및 승인하에 시행되었다(CNUDH-2015-015).

2) 연구재료

Proroot wMTA[®](Dentsply, Tulsa, OK, USA), Biodentine[®](Septodont, Saint Maur des Fosses, France), Endocem[®](MARUCHI, Wonju, Korea), RetroMTA[®](BioMTA, Seoul, Korea)가 이 연구에 사용되었으며, 각 제품의 성분들은 Table 1에 나타나 있다.

Table 1. Materials Used in this Study

| Group | Materials | Manufacturer | Ingredients |
|-------|---------------------------|--|--|
| I | Proroot wMTA [®] | Dentsply, Tulsa, OK, USA | Portland cement 75% Calcium sulfate dehydrate 5% Bismuth oxide 20% |
| II | Biodentine [®] | Septodont, Saint Maur des Fosses, France | Tricalcium silicate > 70%, Dicalcium silicate < 15% Calcium carbonate > 10% Zirconium oxide 5% Iron oxide < 1% |
| III | Endocem [®] | MARUCHI, Wonju, Korea | Calcium oxide 46.7% Silicon dioxide 12.8% Aluminum oxide 5.4% MgO, Fe ₂ O ₃ 3-5% Bismuth dioxide 11% |
| IV | RetroMTA [®] | BioMTA, Seoul, Korea | Calcium carbonate 60-80% Silicon dioxide 5-15% Aluminium oxide 5-10% Calcium zirconia complex 20-30% |

2. 연구 방법

1) 치아 준비

치아를 무작위로 4개의 실험군(n = 60)과 대조군(n = 15)으로 나누었다. 외인성 색소와 침착물을 초음파 스케일러로 제거하고 퍼미스와 물로 연마하였다. 치아의 협측 백악-법랑 경계(cemento-enamel junction, CEJ) 하방 1 mm를 저속 마이크로 절단기(ISOMET, Buehler, IL, USA)를 이용하여 주수하에 수평절단한 후, 절단된 치관부의 치수를 excavator를 이용하여 발수하고, 치수강 내의 치수를 Hedstrom files(60-80번)을 이용하여 기계적으로 제거하였다. 치수강 내에 남아있는 잔여 치수를 제거하기 위해 5% 차아염소산나트륨 용액으로 세척하고 이어서 10 mL의 증류수로 세척한 후 근관 내를 면구를 이용하여 건조하였다.

2) 치아의 치수강 내 재료 충전

각 재료는 제조사의 지시를 따라 준비하였고, 각 재료들을 아말감 캐리어를 사용하여 준비해놓은 치아의 치수강 내에 채워 넣었다. Finger plugger를 사용하여 재료에 경미한 수직 가압을 하였고, caviton으로 임시충전하였다. 재료의 경화시간이 지난 후 임시충전한 caviton을 제거하고, A2 복합레진을 이용하여 입구를 봉인하였다. 실험 기간 중 모든 치아는 각각 개별적으로 표시된 인산 완충 식염수(phosphate buffered saline, PBS)가 들어있는 well plate에 치아가 담기도록 하였고 실내 온도로 보관하였다. 15개의 대조군은 재료를 채우지 않고 레진으로 봉인하였다. 모든 샘플들은 100%의 상대습도를 지닌 밀폐된 용기에 보관하였다.

3) 치관 색조의 측정

치아 색조의 측정은 분광 광도계(NF999, Nippon Denshoku, Japan)를 이용하였으며 표준 광원인 D65로 설정하였다. D65는 정오의 빛과 유사한 광원이다. 색조 측정법은 국제조명위원회(Commission International de l'Eclairage, CIE)에서의 CIE L*a*b* system을 이용하였다. CIE L*a*b* scale은 Adams-Nickersman space의 단순화된 제공근의 변형으로 삼차원의 색공간에 색을 나타낼 수 있는 좌표로써 측색기로 측정된 3개의 XYZ값으로부터 산출된 L*, a*, b*값에 의한 3차원 직교 좌표를 이용한다^{28,29}. L*은 밝기(lightness) 정도를 나타내며 L*값이 100이면 완전한 백색, 0은 검정색을 나타낸다. a*와 b*는 색도(chromaticity)를 나타내며 a*값은 적색(+80a*)에서 녹색(-80a*), b*값은 황색(+80b*)에서 청색(-80b*)을 나타낸다.

두 물체 사이에서 총 색조 차이는 Euclidean distance인 ΔE를 사용한다. Akbari 등³⁰의 연구에 따르면 치아의 색조 변화 여부는 CIE의 총 색조 차이(ΔE)를 사용하여 나타낼 수 있다고 하였다.

모든 표본들은 분광 광도계의 촬영 직전 2 × 2 거즈를 사용하여 잔존한 표본의 저장용액을 20초간 건조한 후 측정하였다.

측정의 일관성을 위해 각각의 치아를 고정하는 실리콘 몰드를 만들었다. 분광 광도계의 Polychromatic beam의 직경은 6 × 6 mm이며 이는 치경부의 대부분의 면을 차지한다. 측정은 치아의 협측에 수직으로, CEJ에서 2 mm 상방으로 측정하였다. 측정은 치아마다 3번씩 측정하고 그에 대한 평균을 구하였다.

측정된 L*, a*, b*값으로 색상의 변화 양상을 분석하였으며, 시간에 따른 각각의 칼슘 실리케이트 재료들의 총 색조차이 ΔE(Total color difference)를 환산하였다. ΔE는 다음의 식에 의하여 계산되며, 사람이 인지할 수 있는 역치는 3.7 ΔE units으로 알려져 있다^{27,28}.

$$\Delta E = \sqrt{(L_i - L_0^*)^2 + (a_i - a_0^*)^2 + (b_i - b_0^*)^2}$$

측정 후, 치아표본은 즉시 well plate에 넣었는데, 이는 탈수에 따른 법랑질 색조 변화를 막기 위함이다. 색조 측정은 치아 준비 직후 치수강에 재료를 넣기 전(T0), 재료를 넣고 하루 후(T1), 1주 후(T2), 2주 후(T3), 4주 후(T4), 8주 후(T5), 12주 후(T6), 16주 후(T7)에 측정하였다.

3. 통계분석

95% 신뢰수준에서 이원 변량 분산분석(Two-way repeated ANOVA)을 사용하여 각각 재료들에서의 L*, a*, b*값, 시간에 따른 총 색조 차이(ΔE)를 비교하였으며, 이들 값과 시간과의 상호관계를 분석하였다.

짝비교(Pairwise between-group and within-group comparisons)를 사용하여 실험군 사이에서의 통계적 유의성과 상호관계를 분석하였고 사후검정으로 본페로니 검정(Bonferroni's method)을 사용하였다. 통계처리는 SPSS 20.0과 R-statics 2.42 version을 이용하였다.

Ⅲ. 연구 성적

모든 실험군에서 재료를 넣기 전인 T0에는 그룹 간 L*, a*, b*값에서 유의한 차이가 없었다. 그러나 Proroot wMTA[®]는 시간이 지남에 따라 L*값의 지속적인 감소를 보였다. Endocem[®]은 재료를 넣은 직후(T1) L*값의 즉각적인 감소를 보였고, 그 이후는 일정한 값을 나타내었다. 대조군과 Biodentine[®], RetroMTA[®]는 시간이 지나도 L*값에서 유의한 차이가 없었다(Fig. 1).

대조군과 비교하여 Proroot wMTA[®]와 Endocem[®]은 유의한 L*값의 차이를 보였다(p < 0.05). RetroMTA[®], Biodentine[®]은 대조군과 유사한 밝기를 나타내었다(p > 0.05). 처음(T0)과 비교하여 16주 후(T7) ΔL*값은 Proroot wMTA[®]에서 4.03 ± 0.67(p < 0.05)이었고, Biodentine[®]은 -0.11 ± 1.06, Endocem[®]은 2.61 ± 0.89, RetroMTA[®]는 -0.04 ± 0.7, 대조군은 -0.12 ± 0.84였다(Table 2). ΔL*값의 각 그룹 간의 비교에서 2주, 8주, 12주, 16주 때에 Proroot wMTA[®]와 대조

Table 2. ΔL^* values of the experimental groups at the different measurement points

| | Mean (SD) | | | | | | | |
|---------------------------|-------------------------------|------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| | 0 day (T0) | 1 day (T0-T1) | 1 week (T0-T2) | 2 weeks (T0-T3) | 4 weeks (T0-T4) | 8 weeks (T0-T5) | 12 weeks (T0-T6) | 16 weeks (T0-T7) |
| Control | 74.17 ^{aa} (1.37) | 0.18 ^{aa} (0.65) | 0.49 ^{aa} (0.94) | 0.46 ^{aa} (0.98) | 0.89 ^{aa} (1.85) | -0.41 ^{aa} (1.43) | -0.19 ^{aa} (1.01) | -0.12 ^{aa} (0.84) |
| Proroot wMTA [®] | 75.11 ^{aa} (1.87) | 0.05 ^{aa} (0.46) | 0.71 ^{aaB} (0.52) | 1.36 ^{bBC} (0.53) | 1.89 ^{cd} (0.48) | 2.54 ^{bDE} (0.6) | 3.2 ^{bE} (0.57) | 4.03 ^{cf} (0.67) |
| Biodentine [®] | 73.66 ^{aa} (2.01) | 0.48 ^{aa} (0.8) | 0.66 ^{aa} (0.98) | 0.41 ^{aa} (0.7) | -0.12 ^{aa} (0.93) | -0.14 ^{aa} (0.86) | 0.24 ^{aa} (1.12) | -0.11 ^{aa} (1.06) |
| Endocem [®] | 74.7 ^{aa} (1.38) | 2.54 ^{bb} (0.77) | 2.9 ^{bb} (0.9) | 2.15 ^{bb} (0.75) | 2.62 ^{bb} (0.76) | 2.3 ^{bb} (0.75) | 2.38 ^{bb} (1.02) | 2.61 ^{bb} (0.89) |
| RetroMTA [®] | 74.65 ^{aa} (2.15) | 0.31 ^{aa} (0.82) | 0.51 ^{aa} (1.1) | -0.25 ^{aa} (0.86) | 0.19 ^{aa} (0.72) | -0.68 ^{aa} (0.69) | -0.38 ^{aa} (0.77) | -0.04 ^{aa} (0.7) |

Two way repeated ANOVA ($p < 0.05$).

Different lowercase superscript letters indicate statistically significant differences between groups ($p < 0.05$). Different upper case superscript letters indicate statistically significant differences between time points ($p < 0.05$).

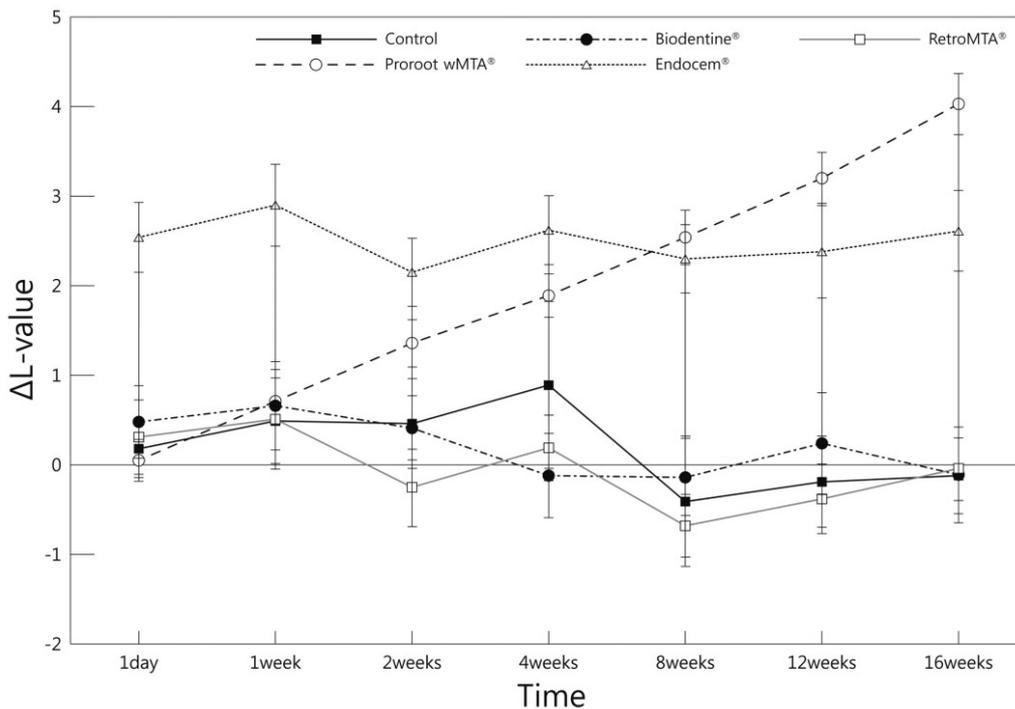


Fig. 1. Change in the ΔL^* values during 16 weeks.

군 사이에서 유의한 차이가 있었으며 ($p < 0.05$), Endocem[®]과 대조군은 T0를 제외한 모든 시간에서 유의한 차이를 나타내었다 ($p < 0.05$).

각 표본에서 총 색조 차이인 ΔE 값을 측정하였을 때, ΔL^* 값과 마찬가지로 Proroot wMTA[®], Endocem[®]만이 대조군과 유의한 차이를 보였는데, 짝비교에서 Proroot wMTA[®]에서는 8주, 12주, 16주에 차이를 보였고, Endocem[®]은 모든 시간에서

대조군과 유의한 차이를 나타내었다 ($p < 0.05$) (Table 3). Proroot wMTA[®]는 시간이 지날수록 변색이 심해졌으며, Endocem[®]은 재료를 넣은 직후 모든 표본들 중 가장 높은 수치를 보이고 그 이후로는 비슷한 값을 나타내었다. Proroot wMTA[®]는 8주 때부터 Endocem[®]보다 ΔE 값이 높았고 16주 때에는 4.11로 사람이 인지할 수 있는 색조 변화를 나타내었다 (Fig. 2).

Table 3. ΔE values of the control and experimental groups at the different measurement points

| | Mean (SD) | | | | | | |
|---------------------------|-------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| | 1 day (T0-T1) | 1 week (T0-T2) | 2 weeks (T0-T3) | 4 weeks (T0-T4) | 8 weeks (T0-T5) | 12 weeks (T0-T6) | 16 weeks (T0-T7) |
| Control | 0.79 ^{aA} (0.45) | 0.98 ^{aA} (0.67) | 1.16 ^{abAB} (0.48) | 1.67 ^{abA} (1.55) | 1.41 ^{aA} (0.86) | 1.18 ^{aB} (1.08) | 0.86 ^{bB} (0.5) |
| Proroot wMTA [®] | 0.87 ^{aA} (0.53) | 1.14 ^{aAB} (0.61) | 1.57 ^{bBC} (0.37) | 2.05 ^{bcCD} (0.38) | 2.71 ^{bDE} (0.6) | 3.34 ^{bE} (0.64) | 4.11 ^{cf} (0.64) |
| Biodentine [®] | 0.98 ^{aA} (0.42) | 1.14 ^{aA} (0.76) | 0.95 ^{aA} (0.45) | 1.22 ^{aA} (0.76) | 1.06 ^{aA} (0.51) | 1.17 ^{aA} (0.56) | 1.08 ^{aA} (0.8) |
| Endocem [®] | 2.67 ^{bAB} (0.78) | 3.12 ^{bB} (0.93) | 2.31 ^{cAC} (0.66) | 2.75 ^{bBC} (0.75) | 2.28 ^{bAC} (0.82) | 2.54 ^{bBC} (1.04) | 2.68 ^{bBC} (0.86) |
| RetroMTA [®] | 1.12 ^{aA} (0.52) | 1.31 ^{aA} (0.51) | 1.02 ^{aA} (0.38) | 0.99 ^{aA} (0.51) | 1.23 ^{aA} (0.66) | 1.08 ^{aA} (0.54) | 1.02 ^{aA} (0.25) |

Two way repeated ANOVA ($p < 0.05$)

Different lowercase superscript letters indicate statistically significant differences between groups ($p < 0.05$). Different upper case superscript letters indicate statistically significant differences between time points ($p < 0.05$).

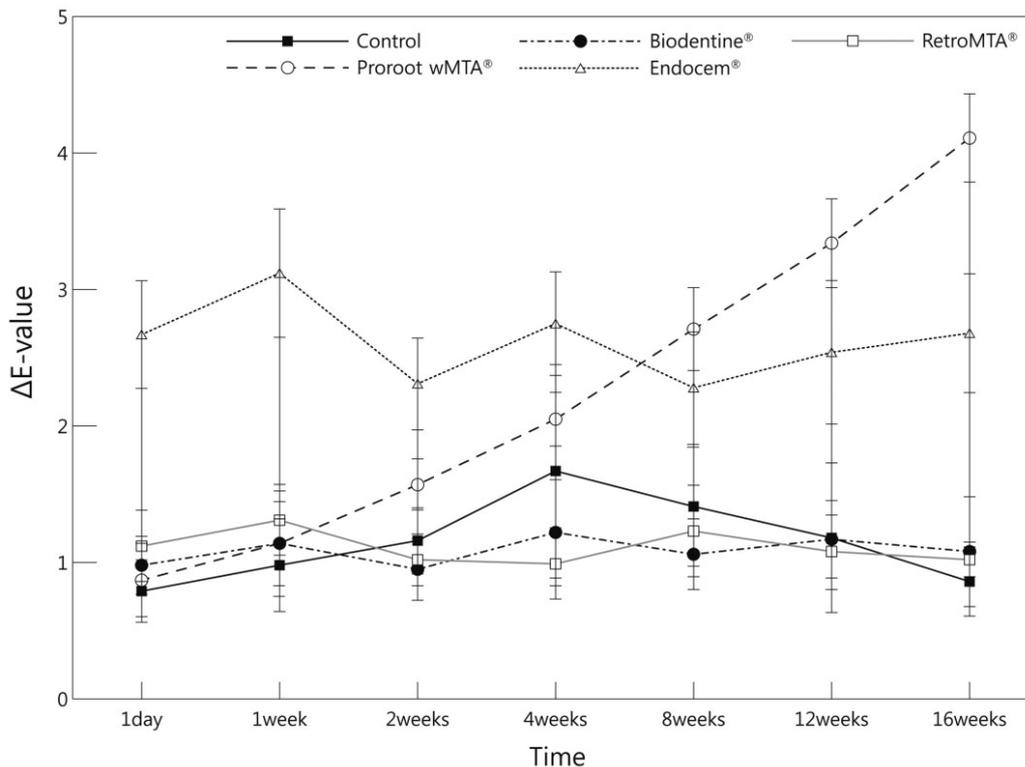


Fig. 2. Changes in ΔE values in groups of teeth retrofilled with 1 of 4 MTA-based materials and a control group during 16 weeks are shown. Proroot wMTA[®] displayed a steady increase in ΔE over the remainder of the experimental period. After 8 weeks, the Proroot wMTA[®] group showed a higher ΔE value than the Endocem[®] group. After 16 weeks, the ΔE value was higher than 3.7 in Proroot wMTA group. The control with no filling, Biodentine[®], and RetroMTA[®] groups did not induce color change at any time interval.

반면, Biodentine[®]과 RetroMTA[®]는 시간이 지나도 치관의 색조 변화를 보이지 않았고 대조군과도 유의한 차이를 보이지 않았다($p > 0.05$). 또한 Biodentine[®]과 RetroMTA[®] 사이에서도 유의한 차이를 보이지 않았다($p > 0.05$). Biodentine[®],

RetroMTA[®]에서의 시간에 따른 ΔE값은 0.98-1.31로 일정한 값을 보였다.

a*, b*값은 대조군과 실험군 모두에서 유의한 차이를 보이지 않았다.

IV. 총괄 및 고찰

MTA는 칼슘-실리케이트 제제의 생활치수 치료제로서 다양한 근관치료 술식에 사용되고 있으나, 심미적인 면에서 치관의 치경부에 변색을 일으킨다는 연구들이 보고된 바 있다^{12,13,15}.

전치부 치아의 변색은 심미적으로 중요한 고려사항 중 하나이며 치아 변색은 몇몇의 성분들이 치아에 닿아 생기는 바람직하지 않은 화학적 반응이다^{12,15}.

많은 논문들에서 근관 재료로 인한 치아 변색은 주로 치경부에서 일어난다고 하였으며^{7,12}, 본 연구에서도 치관부 중 치경부 부위의 색조를 측정하였으며 색조 측정 간격은 다른 논문들^{30,31}과 유사한 간격으로 측정하였다.

이전 연구들에서 칼슘 실리케이트 물질에 의한 치아 변색을 디지털 사진을 이용한 컴퓨터 분석이나 분광 광도계를 이용한 방법 등으로 연구한 바 있다. 이러한 방법들은 치아의 색 측정에 있어 정확하고 신뢰할만한 연구라고 보고된 바 있다^{33,34}.

이 연구는 다양한 MTA 물질들을 치아 내 치수강에 삽입하였을 때 시간에 따른 치아 변색을 알아보고자 치아의 육안적인 관찰과 함께 분광 광도계를 이용하여 L*, a*, b*값 그리고 총 색조차이인 ΔE값을 평가했다. Johnston과 KaO²⁶ 그리고 O'Brien 등³⁵은 ΔE수치가 3.7 이상이 넘으면 임상적으로 인지할 수 있는 값이라고 하였다.

Proroot wMTA[®]는 시간이 지남에 따라 ΔE값이 증가함을 보여주었다. 16주 후에는 임상적으로 인지할 만한 색 변화를 일으켰다(ΔE(T7) = 4.11, $p < 0.05$). 또한 대조군과 비교하였을 때 상당한 L*값의 감소를 보이는 것을 알 수 있었다(L*(T7)wMTA - control = 3.23, $p < 0.05$). L*값의 감소는 치관의 색깔이 계속 어두워졌음을 의미하며 이는 이전의 연구들과 비슷한 결과를 나타내었다^{36,37}.

Endocem[®]의 L*값은 재료를 넣은 직후에만 감소한 값을 보이고 그 이후에는 감소하지 않고 일정한 값을 보였다. Endocem[®]에서 재료를 넣은 직후의 L*값의 감소는 재료 자체의 어두운 색조로 인한 것이라고 사료되었다. 그 이후로 Endocem[®]에서의 일정한 ΔE값은, Endocem[®]의 특유의 포졸란 반응, 즉 포졸란과 칼슘이온이 물과 함께 반응하여, 기존의 MTA와 달리 상아세관을 차단하여, 주변 치질의 변색을 일으키지 않았기 때문으로 해석된다³⁸.

Biodentine[®]과 RetroMTA[®]는 임상적으로 인지할만한 치관 변색을 보이지 않았으며, 상대적으로 색조 안정성을 나타내었는데 이는 이전의 다른 연구들과 유사한 결과를 보인다^{39,40}.

wMTA 변색의 원인에 대한 몇몇의 가설들이 있는데, 가장 널리 받아들여지고 있는것은 wMTA에 있는 산화 비스무스가 환원반응에 의해 검은색 결정의 금속 비스무스(metallic bismuth)로 변하여 변색의 원인이 된다는 것이다⁴⁰. 따라서 wMTA에 함유된 비스무스 대신에 다른 방사선 불투과성 물질이 필요하였고 이에 산화 지르코늄이 방사선 불투과성 물질로서 적합하다는 연구가 보고되고 있다⁴¹. Aguilar 등⁴²에 따르면 3가지의 방사선 불투과성 물질인 산화 비스무스, 산화 아연, 산

화 지르코늄의 방사선 불투과성 정도를 비교하였을 때 산화 비스무스가 가장 높은 방사선 불투과성을 보인다고 하였다. 또한 각각 재료의 양을 증가시킬수록 방사선 불투과성 정도가 증가한다고 하였다. 하지만 산화 아연은 산화 비스무스에 비해 값이 싸고 임상에서 적용 시 포세린의 금속 부분을 대체할 충분한 물리적 성질을 지니며 훌륭한 생체 재료로서 정형외과에서도 널리 쓰이고 있다⁴³.

Valles 등⁴⁰의 연구에 의하면 5개의 칼슘 실리케이트 물질 중 오직 비스무스가 들어있지 않는 Biodentine[®]과 포틀랜드 시멘트만이 색 안정성을 보였으며, 치관의 색조 안정성을 보였던 포틀랜드 시멘트에 산화 비스무스를 첨가하였을 때 표본들이 어두운 변색을 보인 결과를 나타냈다고 하였다. Kang 등⁴⁴의 연구에 의하면 빛과 혐기성 조건에서 산화 비스무스는 검은색으로 변색이 되는데 이는 빛과 혐기성 조건에서 산화 비스무스가 금속 비스무스의 검은 결정으로 환원되고, 환원된 어두운 결정인 비스무스 입자는 표본들을 변색시키기 때문이라고 설명하였다. 실제 임상에서도 치수 치료 후 MTA 상방에 수복물을 충전함으로써 혐기성 환경이 되어 하방의 MTA에 대해 변색을 가속화시켜 변색을 일으킬 수 있을것이다.

또한 Marciano 등¹⁵은 포틀랜드 시멘트에 방사선 불투과성 물질인 산화 비스무스와 산화 지르코늄 각각을 bovine tooth의 치수강에 넣었을 때 산화 지르코늄이 들어있는 곳에서만 색조 안정성을 보임을 관찰하였다.

Yun 등³¹은 bovine tooth의 색 안정성 실험에서 wMTA가 복합레진에 닿았을 때는 원래 색조를 유지하였으나 치아에 닿았을 때에는 상아질 시멘트 계면에 변색이 일어났음을 보여주었다. 반면 산화 지르코늄은 시간이 지나도 색 변화가 관찰되지 않았고 상아질에 접촉할 때도 색 안정성을 보인 결과를 나타내었다.

Valles 등⁴⁰은 산화 비스무스가 포함된 칼슘 실리케이트 시멘트가 유기 상아질에 접촉 시 상아질 내의 콜라겐에 함유된 아미노산이 산화 비스무스의 분자를 약화시키고 산화 비스무스의 색을 어두운 색으로 변하게 한다고 하였다. 또 다른 설명으로 Yun 등³¹은 MTA의 몇몇 구성요소가 상아세관액 내에 있는 인산이온이나 혈장 단백질에 결합하여 변색된 것이라고도 하였다.

이처럼 여러 연구들에서 산화 비스무스를 MTA 변색의 주요 원인이라고 꼽고 있으며, 이번 연구 결과에서도 산화 비스무스가 들어있는 Proroot wMTA[®]와 Endocem[®]은 시간이 지날수록 변색을 보인 결과를 보인 반면, 산화 지르코늄을 포함하고 있는 Biodentine[®]과 RetroMTA[®]는 시간이 지나도 색 안정성을 보인 결과를 나타내었다.

Proroot wMTA[®]에는 20%의 산화 비스무스가, Endocem[®]에는 11%의 산화 비스무스를 포함하고 있다^{11,38}. 이 연구에서 산화 비스무스를 더 많이 함유하고 있는 Proroot wMTA[®]에서 Endocem[®]보다 변색이 더 심했던 것은 변색의 주요 원인인 산화 비스무스의 양과도 관련이 있다고 사료되었다.

치수치료제로서 Proroot wMTA[®]의 치아 내 적용시 치경부 변색을 줄이기 위한 많은 방법들이 있다. 첫 번째 방법으로는

치수강 내에 MTA를 채우기 전에 상아질 접착제를 도포하여 MTA가 상아세관을 투과하는 것을 막고 MTA와 콜라겐의 반응을 차단하여 변색을 덜 일으키게 하는 것이다³⁰⁾. 또 다른 연구에서 변색을 제거하기 위해 미백을 하였으나, 이것은 MTA가 남아있는 성공하지 못한다고 하였다³²⁾. 결국 변색은 MTA내에 들어있는 금속 성분들(알루미늄, 철, 마그네슘, 비스무스 등)에 의해 주로 발생되므로 이러한 금속 물질의 비율을 낮추면서 이들 재료가 치수의 훌륭한 치료제로서 특성을 유지할 때 변색을 예방할 수 있다.

기존 MTA의 느린 경화속도, 변색 가능성 등으로 인해 대체 물질이 나오고 있으나, 다양한 갈습 실리케이트 시멘트에 대한 변색을 평가한 논문은 거의 없으며 특히 산화 지르코늄을 포함하는 물질에 대해 더욱 그러하다.

MTA가 치수 치료제로서 훌륭한 물질임에도 불구하고 변색을 일으킨다는 많은 연구들이 있고, 이 연구에서도 유사한 결과를 보였으므로 전치부 치료에 Proroot wMTA[®]의 사용 전 상아질 접착제 등을 미리 도포하여 변색을 방지하는 등의 주의를 기울여서 사용해야 할 것이다.

이 연구에서 Biodentine[®]과 RetroMTA[®]는 시간이 지나도 색 안정성을 보였으나 생체 내에서 임상적 관찰을 통한 색조 안정성에 대해서도 연구가 필요할 것으로 생각된다. 또한 지금까지 치아 근관 충전 재료들은 기능적인 측면에 주로 초점이 맞춰져 있었으나 추후 연구에서는 심미적인 면에도 관심을 가져서 더욱 이상적인 치과 수복 재료로서의 역할을 할 수 있도록 해야 할 것이다.

V. 결 론

본 연구는 발거된 치아의 치수강에 각기 다른 MTA 기반의 재료들(MTA-based material)을 삽입하고 재료 삽입 전, 재료 삽입 1일 후, 1주 후, 2주 후, 4주 후, 8주 후, 12주 후, 16주 후에 시간에 따른 치관의 변색을 관찰하였다. Proroot wMTA[®]는 시간이 지남에 따라 치경부에 ΔE값의 증가와 L*값의 감소를 보임으로서 회색의 색 변화를 보였고 16주 후에는 사람이 인지할 수 있는 변색을 보였다($p < 0.05$). Endocem[®]은 재료를 넣은 직후 실험군 중 가장 큰 ΔE값을 보였다. 이와 같은 결과는 재료를 넣은 직후 실험군 중 가장 큰 변색을 보였다는 것이며, 그 이후에는 일정한 정도의 ΔE값을 보임으로서 변색이 더 진행되지 않은 결과를 나타내었다($p < 0.05$). RetroMTA[®]와 Biodentine[®]은 시간이 지나도 일정한 ΔE값을 보였다. 따라서 이 재료들은 심미성이 요구되는 치아 수복 부위의 치수치료제로서 적합한 재료로 생각된다. 이와 같은 결과들을 종합하면, 방사선 불투과성 물질로서 산화 비스무스가 포함되어 있는 Proroot wMTA[®], Endocem[®]은 유의한 색 변화를 보였고, 산화 지르코늄이 포함되어 있는 RetroMTA[®]와 Biodentine[®]은 유의한 색 변화를 보이지 않았다는 것을 알 수 있었다.

References

1. Torabinejad M, Parirokh M : Mineral trioxide aggregate: a comprehensive literature review-part II : leakage and biocompatibility investigations. *J Endod*, 36:190-202, 2010.
2. Camilleri J : Evaluation of the effect of intrinsic material properties and ambient conditions on the dimensional stability of white mineral trioxide aggregate and Portland cement. *J Endod*, 37:239-245, 2011.
3. Tsatsas DV, Meliou HA, Kerezoudis NP : Sealing effectiveness of materials used in furcation perforation in vitro. *Int Dent J*, 55:133-141, 2005.
4. Camilleri J, Montesin F, Ford TR, et al. : The constitution of mineral trioxide aggregate. *Dent Mater*, 21:297-303, 2005.
5. Kim SH, Jeon MJ, Song JS, et al. : Effect of mineral trioxide aggregate on the proliferation and differentiation of human dental pulp stromal cells from permanent and deciduous teeth. *J Korean Acad Pediatr Dent*, 40:185-193, 2013.
6. Parirokh M, Asgary S, Shabahang S, et al. : A comparative study of white and grey mineral trioxide aggregate as pulp capping agents in dog's teeth. *Dent Traumatol*, 21:150-154, 2005.
7. Naik S, Hegde AH : Mineral trioxide aggregate as a pulpotomy agent in primary molars : An in vivo study. *J Indian Soc Pedod Prev Dent*, 23:13-16, 2005.
8. Nowicka A, Wilk G, Buczkowska-Radlińska J, et al. : Tomographic evaluation of reparative dentin formation after direct pulp capping with Ca(OH)₂, MTA, Biodentine, and dentin bonding system in human teeth. *J Endod*, 41:1234-1240, 2015.
9. Lee HW, Shin YS, Song JS, et al. : Biologic response of human deciduous dental pulp cells on newly developed MTA-like materials. *J Korean Acad Pediatr Dent*, 42:291-301, 2015.
10. Torabinejad M, Hong CU, McDonald F, Pitt Ford TR : Physical and chemical properties of a new root-end filling material. *J Endod*, 21:349-353, 1995.
11. Parirokh M, Torabinejad M : Mineral trioxide aggregate : A comprehensive literature review-Part I : chemical, physical, and antibacterial properties. *J Endod*, 36:16-27, 2010.
12. Belobrov I, Parashos P : Treatment of tooth discoloration after the use of white mineral trioxide aggregate.

- gate. *J Endod*, 37:1017-1020, 2011.
13. Bortoluzzi EA, Araújo GS, Guerreiro Tanomaru JM, Tanomaru-Filho M : Marginal gingiva discoloration by gray MTA : A case report. *J Endod*, 33:325-327, 2007.
 14. Asgary S, Parirokh M, Eghbal MJ, Brink F : Chemical differences between white and gray mineral trioxide aggregate. *J Endod*, 31:101-103, 2005.
 15. Marciano MA, Costa RM, Camilleri J, et al. : Assessment of color stability of white mineral trioxide aggregate angelus and bismuth oxide in contact with tooth structure. *J Endod*, 40:1235-1240, 2014.
 16. Johnson BR : Considerations in the selection of a root-end filling material. *Oral Surg Oral Med Oral Pathol Oral Radiol Endod*, 87:398-404, 1999.
 17. Özlem Malkondu, Meriç Karapınar Kazandağ, Ender Kazazoğlu : A review on biodentine, a contemporary dentine replacement and repair material. *Biomed Res Int*, 2014:1-10, 2014.
 18. Laurent P, Camps J, About I, et al. : Induction of specific cell responses to a Ca₃SiO₅-based posterior restorative material. *Dent Mater*, 24:1486-1494, 2008.
 19. Perard M, Le Clerc J, Pellen-Mussi P, et al. : Spheroid model study comparing the biocompatibility of Biodentine and MTA. *J Mater Sci Mater Med*, 24:1527-1534, 2013.
 20. Zanini M, Sautier JM, Berdal A, Simon S : Biodentine induces immortalized murine pulp cell differentiation into odontoblast-like cells and stimulates biomineralization. *J Endod*, 38:1220-1226, 2012.
 21. Laurent P, Camps J, About I : Biodentine(TM) induces TGF-β₁ release from human pulp cells and early dental pulp mineralization. *Int Endod J*, 45:439-448, 2012.
 22. RetroMTA. Assessment service. Available from URL: http://www.biomta.com/shop/eng/product_5.php (Accessed on November 5, 2015).
 23. Chung CJ, Kim E, Song M, et al. : Effects of two fast-setting calcium-silicate cements on cell viability and angiogenic factor release in human pulp-derived cells. *Odontology*, 2015:1-9, 2015.
 24. Chang SW, Bae WJ, Kim EC, et al. : Odontoblastic differentiation, inflammatory response, and angiogenic potential of 4 calcium silicate-based cements : Micromega MTA, ProRoot MTA, RetroMTA, and experimental calcium silicate cement. *J Endod*, 41:1524-1529, 2015.
 25. Koubi G, Colon P, Lambert G, et al. : Clinical evaluation of the performance and safety of a new dentine substitute, Biodentine, in the restoration of posterior teeth : a prospective study. *Clin Oral Investig*, 17:243-249, 2013.
 26. Choi Y, Park SJ, Min KS, et al. : Biological effects and washout resistance of a newly developed fast setting pozzolan cement. *J Endod*, 39:467-472, 2013.
 27. Park SJ, Heo SM, Min KS, et al. : Odontogenic effect of a fast-setting pozzolan-based pulp capping material. *J Endod*, 40:1124-1131, 2014.
 28. Johnston WM, Kao EC : Assessment of appearance match by visual observation and clinical colorimetry. *J Dent Res*, 68:819-822, 1989.
 29. Kuehni RG : Color-tolerance data and the tentative CIE 1976 L a b formula. *J Opt Soc Am*, 66:497-500, 1976.
 30. Akbari M, Rouhani A, Samiee S, Jafarzadeh H : Effect of dentin bonding agent on the prevention of tooth discoloration produced by mineral trioxide aggregate. *Int J Dent*, 3:1-3, 2012.
 31. Yun DA, Park SJ, Lee SR, Min KS : Tooth discoloration induced by calcium-silicate-based pulp-capping materials. *Eur J Dent*, 9:165-170, 2015.
 32. Jang JH, Kang M, Kim E, et al. : Tooth discoloration after the use of new pozzolan cement (Endocem) and mineral trioxide aggregate and the effects of internal bleaching. *J Endod*, 39:1598-1602, 2013.
 33. Karamouzos A, Papadopoulos MA, Kolokithas G, Athanasiou AE : Precision of in vivo spectrophotometric colour evaluation of natural teeth. *J Oral Rehabil*, 34:613-621, 2007.
 34. Seghi RR, Hewlett ER, Kim J : Visual and instrumental colorimetric assessments of small color differences on translucent dental porcelain. *J Dent Res*, 68:1760-1764, 1989.
 35. O'Brien WJ, Groh CL, Boenke KM : A new, small-color-difference equation for dental shades. *J Dent Res*, 69:1762-1764, 1990.
 36. Felman D, Parashos P : Coronal tooth discoloration and white mineral trioxide aggregate. *J Endod*, 39:484-487, 2013.
 37. Ioannidis K, Mistakidis I, Beltes P, Karagiannis V : Spectrophotometric analysis of coronal discoloration induced by grey and white MTA. *Int Endod J*, 46:137-144, 2013.

38. Askarinejad A, Pourkhorshidi AR, Parhizkar T : Evaluation the pozzolanic reactivity of sonochemically fabricated nano natural pozzolan. *Ultrason Sonochem*, 19:119-24, 2012.
39. Vallés M, Roig M, Mercadé M, *et al.* : Color stability of teeth restored with biodentine : A 6-month in vitro study. *J Endod*, 41:1157-1160, 2015.
40. Valles M, Mercade M, Roig M, *et al.* : Influence of light and oxygen on the color stability of five calcium silicate-based materials. *J Endod*, 39:525-528, 2013.
41. Bortoluzzi EA, Guerreiro-Tanomaru JM, Tanomaru-Filho M, Duarte MA : Radiographic effect of different radiopacifiers on a potential retrograde filling material. *Oral Surg Oral Med Oral Pathol Oral Radiol Endod*, 108:628-632, 2009.
42. Aguilar FG, Garcia Lda, Pires-de-Souza Fde, *et al.* : Radiopacity evaluation of calcium aluminate cement containing different radiopacifying agents. *J Endod*, 37:67-71, 2011.
43. Cutajar A, Mallia B, Abela S, Camilleri J : Replacement of radiopacifier in mineral trioxide aggregate; characterization and determination of physical properties. *Dent Mater*, 27:879-891, 2011.
44. Kang SH, Shin YS, Song JS, *et al.* : Color changes of teeth after treatment with various mineral trioxide aggregate-based materials: An ex vivo study. *J Endod*, 41:737-741, 2015.

국문초록

분광분석법을 이용한 수증 MTA의 치관변색 평가

임유란 · 최남기 · 김재환 · 김선미

전남대학교 치의학전문대학원 소아치과학교실

Mineral trioxide aggregate는 치수 치료제로서 많이 사용되고 있는 재료중 하나이다. 그 중 가장 널리 쓰이고 있는 Proroot white MTA[®]는 치아 변색을 일으킨다는 단점이 있다.

이번 연구에서는 MTA 기반 재료들인 Proroot wMTA[®], Biodentine[®], Endocem[®], RetroMTA[®]를 치수강에 각각 채워넣어 시간에 따른 치경부의 변색을 비교하고자 하였다.

교정적인 이유로 발치된 75개의 소구치를 사용하여 무작위로 4개의 실험군(n = 60)과 한 개의 대조군(n = 15)으로 나누었다. 치아는 CEJ 하방 2 mm로 수평절단 하였다. 각각의 재료들을 제조사의 지시에 따라 준비한 후 치수강에 채워넣고 입구를 레진을 이용하여 봉인하였다. 치아 색조 측정은 국제조명위원회(Commission International de l'Éclairage, CIE)의 CIE L*a*b* system을 사용하였다. 색조는 분광 광도계를 사용하여 재료를 넣기 전, 재료를 넣고 1일, 1주, 2주, 4주, 8주, 12주, 16주 후로 총 8번 측정하였다. 이원 변량 분산분석(Two way repeated ANOVA)을 사용하여 시간에 따른 CIE L*, a*, b*와 ΔE값을 비교 평가하였고 실험군과 대조군과의 통계적 유의성과 상호관계는 본페로니 검정으로 사후 검정하여 p 값이 0.05이하일 때 통계학적으로 유의하다고 간주하였다.

Proroot wMTA[®]는 시간에 따라 지속적인 L*값의 감소를 보였고, Endocem[®]은 재료를 넣은 직후 육안으로 인지 불가능한 약간의 회색조 변색을 보였으며, Biodentine[®]과 RetroMTA[®]는 상대적으로 다른 재료보다 색 안정성을 보였다.

결론적으로, 방사선 불투과성 물질로서 산화 비스무스가 포함된 Proroot wMTA[®]와 Endocem[®]은 치관 변색을 보인 반면, 방사선 불투과성 물질로서 산화 지르코늄이 포함된 Biodentine[®]과 RetroMTA[®]는 시간에 따른 유의한 색 변화를 보이지 않았다.

주요어: 치관 변색, 분광광도계, MTA, 산화 비스무스, 산화 지르코늄, 방사선 불투과성