

불화나트륨과 불화주석을 함유한
Bis-GMA계 치면열구전색재의
물리적 특성 및 불소방출

연세대학교 대학원

치 의 학 과

최 은 미

불화나트륨과 불화주석을 함유한
Bis-GMA계 치면열구전색재의
물리적 특성 및 불소방출

지도교수 김 광 만

이 논문을 박사 학위논문으로 제출함

2007년 6월 일

연세대학교 대학원

치 의 학 과

최 은 미

최은미의 박사 학위논문을 인준함

심사위원_____인

심사위원_____인

심사위원_____인

심사위원_____인

심사위원_____인

연세대학교 대학원

2007년 6월 일

감사의 글

학위과정 중에 시냇가에 심겨진 나무처럼 은혜와 감동으로 삶을 인도해 주신 에벤에셀 하나님께 온 마음과 정성을 다하여 감사드립니다.

많이 부족한 제자에게 학문의 전환점을 만들어주신 김광만 지도교수님, 김경남 교수님, 이용근 교수님, 최형준 교수님, 김백일 교수님께 진심으로 감사드립니다. 그 무엇보다도 훌륭하신 지도 교수님의 제자되게 해 주신 하나님께 다시 한 번 감사드립니다.

치면열구전색 재료를 제공해 주신 (주) 베리콤사에게도 감사드립니다. 그리고 치과생체재료공학교실 선생님들과 이상배 선생님, 이주혜 선생님, 오영일 선생님, 삼성 선임연구원 정현철 선생님에게도 감사드립니다. 그동안 직무태만을 잘 참아주고 힘이 되어준 사랑하는 경북대학 치위생과 송윤신 교수, 권순복 교수, 안금선 교수, 김영남 교수, 강민아, 장선옥 선생에게도 감사를 드립니다.

학위과정에 학교와 직장을 축복해 주시고, 영육간의 강건함을 위해 쉽 없이 기도해 주신 사랑하는 다움교회 배길환 목사님과 전도사님, 기도의 동역자들에게 감사드립니다.

나의 박사학위를 가장 기뻐하실 어머니와 사랑하는 가족에게 감사하며, 모든 것 주신 하나님께 영광을 돌립니다.

차 례

그림 차례	III
표 차례	IV
국문요약	V
I. 서론	1
II. 연구재료 및 방법	5
1. 연구재료	5
2. 연구방법	6
가. 실험재료 제조	6
나. 미세구조 관찰	7
다. 물리화학적 특성	8
(1) 중합깊이	8
(2) 경도	8
(3) 미중합필름 두께	8
(4) 점도	9
(5) 물흡수도 및 용해도	10
(6) 중합도	11

(7) 불소방출	12
라. 세포독성	13
마. 통계	14
III. 연구결과	15
1. 미세구조 관찰	15
2. 물리화학적 특성	18
(1) 중합깊이	18
(2) 경도	18
(3) 미중합필름 두께	18
(4) 점도	19
(5) 물흡수도 및 용해도	20
(6) 중합도	21
(7) 불소방출	25
3. 세포독성	27
IV. 고찰	29
V. 결론	35
참고문헌	37
영문요약	43

그 림 차 례

Fig. 1. The photograph of uncured film thickness.....	9
Fig. 2. The photograph of MTT tests	14
Fig. 3. SEM micrograph of the sealant materials	16
Fig. 4. Viscosity of control and experimental material groups	19
Fig. 5. FT-IR Spectroscope of monomer sealant	21
Fig. 6. FT-IR Spectroscope of NaF 2 % sealant	22
Fig. 7. FT-IR Spectroscope of SnF ₂ 8 % sealant	23
Fig. 8. FT-IR Spectroscope of NaF 2 % and SnF ₂ 8 % sealant	24
Fig. 9. Monthly release of fluoride from experimental groups immerse in the 10 ml artificial saliva	26
Fig. 10. The result of MTT tests	28

표 차 례

Table 1. Compositions of Bis-GMA based pit and fissure sealants provided by Vericom company	5
Table 2. Compositions of artificial saliva used in this study	6
Table 3. Compositions of groups used in this study	7
Table 4. Means value of depth of cure, micro hardness and uncured film thickness	18
Table 5. Means value of water sorption and solubility	20
Table 6. Means value of fluoride release	25
Table 7. Means value of viability	27

국 문 요 약

불화나트륨과 불화주석을 함유한 *Bis-GMA*계 치면열구전색제의 물리적 특성 및 불소방출

대부분의 불화물은 치약이나 구강양치용액 그리고 충전용 레진에 함유되어 탈회를 억제하고 재광화를 증진시킴으로써 치아우식 예방효과를 나타낸다. 불소도포와 치면열구전색은 두 가지 다 치아 표면에 도포하는 방법으로 임상에서 가장 많이 사용하는 우식 예방법이다. 불소함유 치면열구전색제는 치면열구전색제에 불화물이 첨가되어 재료의 물성변화가 되지 않도록 적절한 물리화학적 성질과 항우식성, 생체친화성 등의 특성을 가지고 있어야 한다. 불소가 첨가된 치면열구전색제는 불소국소도포 효과와 치면열구전색 효과를 동시에 나타낼 수 있는 좋은 방법이다.

따라서 본 연구에서는 *Bis-GMA*계 치면열구전색제에 현재 불소도포에 사용되는 불화물인 NaF, SnF₂를 첨가하여 시험군 1, 시험군 2를 제조하고, NaF와 SnF₂를 함께 첨가하여 시험군 3을 제조하였으며, 불화물을 첨가하지 않은 *Bis-GMA*계 치면열구전색제를 대조군으로 하여 재료의 미세구조를 관찰한 후 중합깊이, 경도, 미중합필름 두께, 점도, 물흡수도와 용해도, 중합도, 불소방출, 세포독성을 비교 시험하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 주사전자 현미경 관찰 결과 시험 2군에서는 불화물 입자가 관찰되지 않았으나, 시험 1군과 3군 치면열구전색제에서 불화나트륨 입자가 관찰되었다.
2. 중합 깊이는 2군에서 가장 높게 나타났으며($p < 0.05$), 대조군과 1군, 3군 간에는

- 통계학적 유의차가 없었다($p>0.05$).
3. 경도는 1군이 20.65 VHN, 대조군이 18.95 VHN 그리고 2군이 18.40 VHN, 3군이 16.86 VHN으로 조사되었다. 대조군과 1군, 3군 그리고 1군과 2군, 3군에서 유의차가 나타났다($p<0.05$).
 4. 미중합필름 두께는 모든 군 간에 유의차가 없었다($p>0.05$).
 5. 점도는 대조군이 가장 높았으며, 3군과 1군 그리고 2군 순으로 조사되었다.
 6. 물흡수도와 용해도는 모든 군 간에 유의차가 없었다($p>0.05$).
 7. 중합도는 3군이 43.5 %로 가장 높게 나타났으며, 1군 38.4 %, 대조군 37.2 %, 2군 32.6 %의 순서로 조사되었다.
 8. 불소방출은 3군에서 1~30일 1.17 ppm, 31~60일 0.31 ppm 그리고 61~90일 0.45 ppm이 방출되었으며, 90일 이후에는 불소 방출량이 차이가 없는 것으로 조사되었다.
 9. 세포독성은 RPMI 실험대조군과 비교한 결과 대조군에서 cell viability가 93.7 %로 나타났으며, 3군이 84.4 %, 1군이 83.7 %, 2군이 82.6 % 이었다. 모든 군 간에 유의차는 없었다($p>0.05$).

이상의 실험 결과로 Bis-GMA계 치면열구전색재에 NaF 또는 SnF₂의 불화물 분말을 첨가한 치면열구전색재의 물리화학적 특성이 크게 변화되지 않는 것으로 조사되었으며, 불소는 9개월 동안 방출되어 치면열구전색재가 구강 내에서 유지되는 기간 동안에 항우식 효과를 나타낼 수 있을 것으로 예측되었다. 또한 약한 정도의 세포독성을 나타내어 시험군 모두 치면열구전색재로 임상에 적용할 수 있을

것으로 사료되었다.

핵심되는 말 : 치면열구전색재, 불화나트륨, 불화주석, 물리적 성질, 불소방출
세포독성

불화나트륨과 불화주석을 함유한 *Bis-GMA*계 치면열구전색재의 물리적 특성과 불소방출

<지도교수 김 광 만>

연세대학교 대학원 치의학과

최 은 미

I. 서 론

치아우식은 치아의 수산화인회석이 치태내 산에 의해서 파괴 $[(Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 + 14H^+ \rightarrow 10Ca^{2+} + 6(H_2PO_4)^- + 2H_2O)]$ 되는 광질 이탈 현상이다. 즉 세균에 의해 생성된 산이 치질을 탈회시키는 것으로 재광화 속도보다 치질 탈회 속도가 빠르면 우식와동이 생성된다. 불화물은 치질의 탈회를 억제하고 재광화를 증진시킴으로써 건전한 치아나 우식이 진행된 치아에 우식 예방효과를 나타낸다. 불소이온이 치아 표면 법랑질에 작용하여 법랑질 수산화인회석 결정(hydroxyapatite crystal)의 수산기와 치환되면 인회석 결정을 안정화시키고, 따라서 치질의 내산성을 증가시켜 치아우식을 예방한다.

불소국소도포법에서 불화나트륨의 작용기전은 $[Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 + 20F^- \rightleftharpoons 10CaF_2 + 6HPO_4^{= } + 2(OH)^-]$ 이며, hydroxy apatite가 calcium fluoride로 전환되어 치질의 내산성을 증가시켜 우식을 예방한다.

불화주석의 작용기전은 $[Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 + 19SnF_2 \rightarrow 10CaF_2 + 6Sn_3F_3PO_4 + SnO \cdot H_2O]$ 로 hydroxy apatite와 stannous fluoride가 calcium fluoride와 stannous fluorophosphate 및 hydrated tin oxide로 전환되어 치질의 내산성을 증가시켜 우식을 예방한다. 이러한 불소도포 반응의 결과로 불화인회석은 5~10 μm 정도의 법랑질 표층에서 형성된다(Harris와 Garcia-Godoy, 2004년).

불소국소도포법은 세 가지로 불화나트륨용액 도포법(Knutson, 1948), 불화주석용액 도포법(Muhler, 1958; Muhler, 1960), 산성불화인산염 겔 도포법(Brudevold, 1963)이 있다. 현재 미국에서 적절한 평가와 승인을 거쳐 사용되는 불소국소도포법은 불화나트륨 2 %, 불화주석 8 %, 산성불화인산염 1.23 %의 시스템이 있다(Harris와 Garcia-Godoy, 2004년).

불소국소도포에 관한 초기 연구는 불화나트륨에 관한 것으로 당시 진료실에서 저농도의 불화나트륨을 치아에 장시간 도포하는 것이 효과적이지 못하다고 판단하여 이를 개선하기 위해 불화물 농도와 pH, 도포시간 등 도포효과에 영향을 미치는 연구들이 다시 진행되었다. 불소농도는 저농도의 경우 불화인회석을 형성하여 법랑질의 산 용해도를 감소시키고(Ten Cate, 1983; McCann 등, 1955), 고농도의 경우 불화칼슘과 불화마그네슘막을 형성하여 법랑질의 산에 대한 저항성을 높여 항우식 효과를 나타낼 수 있다(McCann 등, 1955). 1950년대에 불소국소도포용으로 사용되는 두 번째 불화물인 불화주석이 개발 되었다(Muhler 등, 1950). 불화주석은 법랑질과의 반응에서 양이온인 주석(stannous)과 음이온인 불소(fluorine)가 모두 법랑질 성분과 화학적으로 반응한다.

일반적으로 불소국소도포법은 평활면 우식을 예방하는데 가장 효과적인 방법이며 치면열구전색법은 교합면 우식을 예방하는 효과적인 방법이다. 불소국소도포와 치면열구전색 두 가지 다 치아가 맹출된 직후에 전문가에 의해 시술되는 우식 예방법이다.

레진계 치면열구전색제는 cyanoacrylate계, polyurethane계 그리고 Bis-GMA계로 구분한다. Cyanoacrylate계 전색제는 탈락율과 마모율이 높고 독성이 발견되어 사용되지 않으며(Rock, 1972), 현재 Bis-GMA계 치면열구전색재가 가장 많이 사용된다.

전색재는 1960년대 말 Buonocore가 법랑질 산 부식법을 이용하여 와동형성 없이 성공적으로 치면에 재료를 결합시킨 이래로 지금까지 우식예방 재료로 사용되어 왔다. 이와 같은 방법으로 50 % 인산용액으로 치면을 산 부식하고 methylmeta-crylate 또는 methyl - 2 - cyanoacrylate로 교합면을 전색하여 치면의 열구나 소와의 세균막을 차단하여 우식을 예방할 수 있다(Cueto와 Buonocore, 1967; Mednick 등, 1974). 또한 치면열구전색재를 도포하면 초기 우식병소에서 미생물의 생활력이 감소되어 진행 중이던 우식이 정지되기 때문에 치아우식 예방 목적으로 전색재의 필요성이 강조되었다(Jeronimus 등, 1975; Handelsmen 등, 1976; Herison, 1983).

1962년 Bowen이 Bis-GMA(bisphenol glycidylmethacrylate)계 복합레진을 개발한 이후에 Bis-GMA계 복합레진은 치과 수복재료로 많이 사용된다. 치아우식을 예방하기 위해 복합레진에 불소를 첨가하여 치면열구전색재나 교정용브라켓 접착제, 수복용재료 등으로 개발되었다(Chadwick 등, 1995; Rawls 등, 1983; Tanaka 등, 1987; Young 등, 1996; Buonocore 1971).

초기에는 결정 형태의 불화물이 치면열구전색재에 첨가되어 결합력이 낮아져 물성을 변화시킬 수 있다는 연구 결과 때문에 사용되지 못하다가 불소방출 레진의 제조가 가능해지면서 다시 사용하게 되었다(Jensen 등, 1990).

불화물을 치면열구전색재에 첨가하는 방법은 두 가지로 첫째는, 불화물을 중합되지 않은 레진에 충전재(filler)로 첨가하는 것이다. 불소가 일정기간 동안 용해되어 법랑질에 불소도포 효과를 나타낼 수 있으며, 최종적으로 전색재의 불소는 고갈되지만 법랑질의 성질은 크게 향상된다. 둘째, 불소이온교환레진을 이용하여 화학적 결합을 유도하는 방법이다. 불소이온교환레진 치면열구전색재는 타액 내 불소의 농도가 낮은 경우 전색재에서 불소가 방출되며, 반대로 타액 내 불소농도가 높은 경우 불소가 레진과 결합되어 지속적으로 레진에 불소가 저장되어 구강 내에서 전색재와 함께 우식 예방 효과를 나타낸다. 불소교환레진의 불소방출 기전은 수분이 레진 기질 내로 확산되어 불소를 용해시키는 방법이며, 화학적 반응이 일어나야 불소가 방출된다. 불소교환레진은 acrylic amine BH_3 salt(O' Connell 등, 1988), methacryloyl fluoride(Kodama 등, 1982), acrylic-amine HP salt(Zimer

-man 등, 1984) 등으로 치면열구전색제와 교정용 접착제로 사용되는데 레진에서 불소가 방출되며, 이차 우식의 정지 효과도 동시에 나타난다(Cooley 등, 1988; Swartz 등, 1967; Swift, 1998; Temin 등, 1988; Temin 등, 1989).

불소함유 치면열구전색제에 대한 평가에서는 불소에 의해 치아우식 예방효과가 있다는 연구와 우식예방 효과가 없다는 상반된 연구 결과들이 보고되었다. Rock은 1972년 연구에서 치면열구전색제에서 유리된 불소가 치아우식을 예방하지 못하고 오히려 불소가 첨가되어 재료의 물성이 낮아져 치면열구전색제의 탈락만 높이며, 전단결합강도가 낮아진다고 하였다. 치면열구전색 효과는 전색제가 법랑질 표면에 부착되어 계속 유지되어야 예방 효과가 나타난다. 전색제가 탈락될 경우 오히려 산 부식으로 인하여 손상된 치질 표면에 치아우식 발생 빈도가 높아질 우려가 있다(Swift 등, 1990; Kao 등, 1991).

반면, 치면열구전색제에 불소가 배합되어도 물리적 성질의 변화가 나타나지 않았다고 한 바 있으며(Arends 등, 1988; Swartz 등, 1976; Mills 등, 1993), Cooley 등(1990)도 불소함유 치면열구전색제에서 변연누출과 법랑질 침투성이 변화가 없다고 했다. 불소함유 치면열구전색제에서 불소가 유리되어도 재료의 결합강도가 감소되지 않고, 오히려 불소유리 레진이 다른 레진에 비해 우수한 물리적 성질을 나타냈으며(Jensen 등, 1990; Turpin-Mair 등, 1982), 불소방출 전색제와 불소가 첨가되지 않은 일반 전색제와 비교했을 때 불소방출 전색제가 우식 저항성이 높게 조사되었다(Bjerga 등, 1984; Kozai, 2000; Carlsson, 1997). 이와 같이 불소함유 전색제의 특성에 대해서는 학자 간 견해 차이가 있는 것으로 조사되었다.

불화물 함유 치면열구전색제는 구강 내에서 마모되는 과정에 불소가 타액에 지속적으로 방출되어 치아에 국소도포효과를 나타낼 수 있을 것으로 보며, 혹시 치면열구전색제가 탈락 되어도 노출된 법랑질 표면에서 불소도포 효과가 당분간 지속되어 우식을 방지할 수 있을 것으로 사료된다.

이에 본 연구에서는 고농도의 불화물을 치면열구전색제에 첨가하여 불소도포와 치면열구전색 효과를 동시에 얻고자 Bis-GMA계 치면열구전색제 10 ml에 각각 0.2 g NaF, 0.8 g SnF₂, 0.2 g NaF와 0.8 g SnF₂의 분말을 첨가하여 치면열구전색제를 제조하고, 물리화학적 특성 및 불소방출, 세포독성을 측정하였다.

II. 연구재료 및 방법

1. 연구재료

본 연구에서는 기본 재료로 Bis-GMA계 치면열구전색재 반제품을 (주)베리콤 으로부터 제공받아 사용하였다(Table 1).

불화물은 각각 99.7 % 순도의 NaF(Sigma-Aldrich Inc, St. Louise, MO, USA) 와 SnF_2 (Sigma-Aldrich Inc., St. Louise, MO, USA) 분말을 사용하였다.

세포독성 시험은 ISO 규격 10993-5에 따라 MTT 시험을 하기 위하여 L-929 섬유아세포를 한국세포주은행(Korea Cell Line Bank)에서 공급받아 사용하였다.

Table 1. Compositions of Bis-GMA based pit and fissure sealants provided by Vericom company

<i>Note</i>	<i>Chemicals</i>
monomer	Bis-GMA, UDMA
diluent	TEGDMA
initiator	Camphoquinone
co-initiator	EDMAB
UV stabilizer	benzophenon derivatives
inhibitor	BHT
filler	Fumed silica(silane treated)

2. 연구방법

가. 실험재료 제조

Bis-GMA계 치면열구전색재 10 ml에 0.2 g NaF, 0.8 g SnF₂, 0.2 g NaF와 0.8 g SnF₂를 첨가하여 혼합하였다(Table 2).

직경 3 cm, 높이 12 cm conical tube의 겉 표면을 쿠킹호일로 빛을 차단하고, 전색재를 넣고 불화물 분말을 첨가시켜 교반하여 시편에 사용될 재료를 만들었다. 이때 특수한 날개형 Teflon 봉(직경 2.5 cm, 높이 2 cm)을 제작하여 빛이 차단된 실온의 암실에서 50~70 rpm으로 1시간 동안 교반하였다.

불소방출 효과를 측정하기 위하여 인공타액을 제조하였다(Table 3).

Table 2. Compositions of groups used in this study

<i>Groups</i>		<i>Contents</i>
Control	Sealant	
Exp. 1	Sealant 10 ml with 0.2 g NaF filled	
Exp. 2	Sealant 10 ml with 0.8 g SnF ₂ filled	
Exp. 3	Sealant 10 ml with 0.2 g NaF and 0.8 g SnF ₂ filled	

Table 3. Compositions of artificial saliva used in this study

<i>Constituents</i>	<i>Concentration(g/ℓ)</i>
NaCl	0.40
KCl	0.40
CaCl ₂ H ₂ O	0.795
NaH ₂ PO ₄ 2H ₂ O	0.780
Na ₂ S ₉ H ₂ O	0.005
CO(NH ₂) ₂ (Urea)	1.00

나. 미세구조 관찰

불화물 분말 첨가 전색재의 분산 정도와 재료표면의 균질상태를 관찰하고자 슬라이드 글라스 위에 내경 4 mm, 높이 1 mm의 Teflon mold를 올려놓고 전색재를 주입한 후에 cover glass를 덮어서 광조사기(Elipar Freelight 2, 3M/ESPE, Seefeld, Germany)로 30초간 광조사하였다. 중합된 치면열구전색재를 액체 질소 (-195 ℃)에 침적 후 절단하여 파단면을 주사전자 현미경(S-4700Vantage/ SEM, Hitachi, Japan)으로 관찰하였다.

다. 물리화학적 특성

(1) 중합 깊이

슬라이드 글라스 위에 폴리에틸렌 필름을 깔고 내경 5 mm, 높이 11 mm인 stainless steel 몰드를 올려놓았다. 이때 기포가 생기지 않도록 주의하면서 전색재를 주입하고 cover glass를 덮어 30초간 광조사기(Elipar Freelight 2, 3M/ESPE, Seefeld, Germany)로 광조사하였다. 시편 하부의 미중합된 부위를 플라스틱 spatula로 긁어 내었다. 5개의 시편을 같은 방법으로 제작하였다.

중합된 전색재의 깊이를 0.01 mm까지 측정이 가능한 Vernier Calipers (Mitutoyo, Japan)로 측정하여 평균값을 구하였다.

(2) 경도

슬라이드 글라스 위에 폴리에틸렌 필름을 깔고 직경 4 mm, 높이 1 mm의 Teflon mold를 올려놓았다. 이때 기포가 생기지 않도록 전색재를 주입한 후에 다시 cover glass를 덮어 전색재의 상하면이 평행으로 되게 한 후 30초간 광조사하였다. 이와 같은 방법으로 5개의 시편을 제작하였다.

비커스 경도 측정기(Micro Vickers Hardness Tester, Matsuzawa Seiki Co. LTD, Tokyo, Japan)를 이용하여 경도를 측정하였다. 측정시 압입하중 200 g, 유지시간 10초 조건으로 하여 각 시편당 5개 지점을 측정하여, 총 25개 값을 측정하고 평균값을 구하였다.

(3) 미중합필름 두께

치면열구전색재 시료 한 방울을 슬라이드 글라스 위에 떨어뜨리고 그 위를 cover glass로 덮었다. 이 때 생긴 전색재 모양이 원형이 되도록 하였으며, 전색재

의 직상방에서 수직으로 30초간 광조사하여 5개의 시편을 제작하였다.

Inverted Microscope(Nikon HFX-11A, Japan)로 중합된 전색재와 미중합된 전색재 사이에 예리한 경계선을 관찰하였다. 시편의 4 군데에서 중합된 부분과 미중합된 부분 사이의 경계선에서 디스크 원주까지의 거리를 5 μm 의 정확도로 측정하였다. 이와 같은 방법으로 5개의 전색재 디스크를 만들어 측정한 20개의 값으로 평균값을 계산하였다.(Fig. 1).

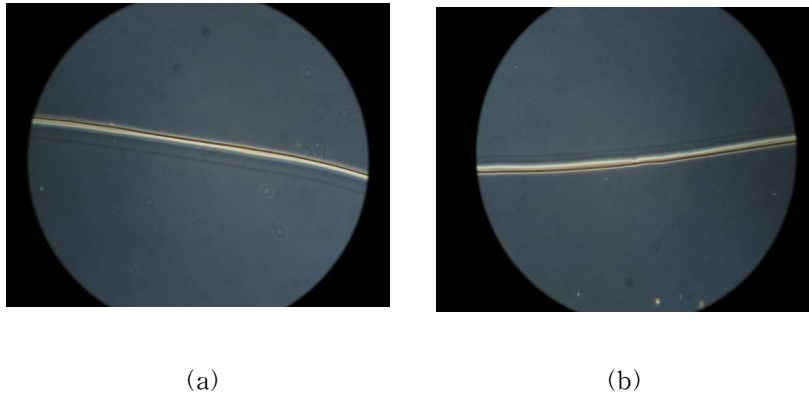


Fig. 1. The photograph of uncured film thickness (a) Unfilled sealant
(b) NaF 2 % and SnF₂ 8 % filled sealant.

(4) 점도

주사기로 Viscometer (RVDV-III, Brookfield, Middleboro, MA, USA) well cone 안에 전색재 2 ml를 주입하고, CPE 41 spindle을 장착하였다. 상온(25℃)을 유지하면서 shear rate 0~200(1/sec) 구간에서 점도를 측정하였다.

(5) 물 흡수도와 용해도

1) 시편 제작

용해도 시편을 제작하기 위해 슬라이드 글라스 위에 내경 15 mm, 높이 0.5 mm Teflon mold를 놓고 전색재를 주입한 후에 다시 cover glass를 덮고 30초간 광조사시킨 다음 경화된 시편을 몰드에서 제거하였다. 5개의 시편을 같은 방법으로 제작하였다.

2) 물 흡수도와 용해도 측정

시편을 $(37\pm1)^{\circ}\text{C}$ 의 데시케이터에 22시간, $(23\pm1)^{\circ}\text{C}$ 에서 2시간 보관하여 ± 0.1 mg까지 정확하게 무게를 측정하였다. 시편을 데시케이터에 보관하면서 무게가 일정할 때까지 매일 측정하여 최종 무게를 정하였다(m_1). m_1 값을 측정한 후 시편의 직경과 중심에서 두께를 측정하여 부피(V , mm^3)를 계산하였다. 다시 시편을 $(37\pm1)^{\circ}\text{C}$ 의 증류수에서 7일 동안 보관한 후 시편을 꺼내어 물로 세척하여 눈에 보이지 않을 정도로 수분을 제거하여 질량을 측정하였다(m_2). 다시 건조과정을 거치고 질량이 일정해질 때까지 무게를 반복 측정하여 최종 무게를 측정하였다(m_3). 수분 흡수도(W_{sp})와 용해도(W_{sl})는 $\mu\text{g}/\text{mm}^3$ 단위로 다음의 공식을 이용하여 계산하였다.

$$W_{sp} = \frac{m_2 - m_1}{V}$$

$$W_{sl} = \frac{m_1 - m_3}{V}$$

여기에서, m_1 : 증류수에 담그기 전의 표본의 무게(mg)
 m_2 : 증류수에 7일 동안 담근 후 표본의 무게(mg)
 m_3 : 최종 표본의 무게(mg)
 V : 표본의 부피(mm³)

(6) 중합도

2장의 KBr 원판 사이에 소량의 미중합 전색재를 넣어 두께가 약 50 μm 이 되도록 하고 분광분석기(FTS7000, Varia, Australia)를 이용하여 4,000~650 cm^{-1} 의 적외선 영역에서 미중합 상태 전색재의 흡수도를 측정하였다.

슬라이드 글라스 위에 mylar strip을 놓고 소량의 미중합 전색재를 한 방울 떨어뜨린 후 다시 mylar strip을 올려놓고 슬라이드 글라스로 덮어 압축하여 약 50 μm 두께가 되도록 하여 광중합기(Elipar Freelight 2, 3M / ESPE, Seefeld, Germany)로 30초간 광조사하였다. 중합된 전색재 시편을 2장의 KBr 원판 사이에 넣고 다시 4,000~650 cm^{-1} 의 적외선 영역에서 흡수도를 측정하였다. 중합도는 전색재의 aliphatic 탄소 이중결합 wavenumber 1,635 cm^{-1} 의 흡수띠와 aromatic 탄소 이중(C=C) 결합 wavenumber 1,608 cm^{-1} 의 흡수 띠에서 흡수도를 측정하여 아래 공식을 이용하여 중합도를 구하였다.

$$DC(\%) = 1 - \frac{abs(AliphaticC=C) / abs(AromaticC=C)_{polymer}}{abs(AliphaticC=C) / abs(AromaticC=C)_{monomer}} \times 100$$

(7) 불소방출

1) 시편 제작

시편 제작은 직경 4 mm, 높이 1 mm의 Teflon mold를 만들어 슬라이드 글라스 위에 놓고 시험 3군 전색재를 주입한 후에 다시 cover glass를 덮어서 30초간 광조사하여 3개의 시편을 제작하였다. Table 3과 같은 인공타액을 제조하여 15 ml 크기의 conical tube에 인공타액 10 ml 넣고 제작된 시편을 침적시켜 불소 용출액을 만들었다.

2) 불소방출 측정

Standard solution TISAB을 이용하여 sample 용액을 제조하였다. 전극봉은 사용하기 전에 미리 optimum results A(Orion No. 900061) filling solution을 충전하였으며, DW와 TISAB II를 1:1로 하여 mV 값을 확인하였다.

불소전극을 사용하기 전에 100 ppm의 Fluoride Standard(Orion No. 940907)용액을 증류수에 희석하여 0.1 ppm, 1 ppm 그리고 10 ppm의 불소 표준용액을 제작하여 pH를 보정하였다. 표준용액으로 calibration을 한 후 시편에서 용출된 용액을 불소전극봉(Orion Model 720A pH/ISE Meter)을 이용하여 불소를 측정하였다.

이 실험에서는 1~30일, 31~60일, 61~90일에서 9개월 동안 매 1개월 간격으로 불소를 측정하였다. 불소이온전극은 사용할 때마다 표준용액에 침적시켜 전위 값이 안정되었을 때 측정하였다.

라. 세포 독성

(1) 용출물 제조

용출물 시편제작을 위해 슬라이드 글라스 위에 Teflon mold를 올려놓고 치면 열구전색재를 주입한 후 cover glass를 덮어 30초간 광조사하여 경화된 시편을 물드에서 제거하였다. 시편은 무정형 형태로 2.0 g을 만들어 RPMI(Rosewell Park Memorial Institute) 10 ml에 침적시켜 (50±2)℃ water bath에서 (72±2)시간 동안 보관하여 용출물을 제조하였다.

(2) L-929 세포 배양

L-929 세포를 37℃ 5 % CO₂ incubator에서 24시간 배양하였다. 세포가 들어있는 culture의 상층액을 피펫으로 제거하고 trypsin용액을 사용하여 세포를 배양용기로부터 떼어낸 다음 세포에 HBSS(Hanks' balanced salt solution)를 넣어서 trypsin용액을 행구어 주고 1500 rpm에서 3분 동안 원심분리하였다. 세포 상층액을 제거한 후 세포와 준비된 RPMI 배지와 10 % FBS 배지 용액에 고르게 섞어서 세포 부유액을 만들었다.

(3) MTT 시험

세포 부유액을 hemocytometer로 counting하여 $1 \times 10^4/\text{ml}$ 농도의 세포부유액을 만들어 blank군에는 세포부유액 180 μl 와 RPMI 20 μl 넣고, 대조군에는 세포부유액 180 μl 와 대조군에서 용출된 용출액 20 μl 를 넣었다. 시험 1군과 2군, 3군에는 세포부유액 180 μl 와 각각의 시험군에서 용출된 용출액 20 μl 를 첨가하여 37℃ 5 % CO₂ incubator에서 24시간 배양하였다.

생리식염인산완충액인 phosphate buffered salines(PBS buffer)에 MTT(3-(4, 5-dimethyl-thiazole-2-yl)-2, 5-diphenyl tetrazolium bromide)를 녹여 MTT용액

을 각 well에 20 μ l를 첨가하여 4시간 동안 배양하였다. 상층액을 제거하고 formazan을 DMSO(dimethyl sulfoxide) 200 μ l로 녹여서 15-20분간 shaking하여 ELISA reader로 570~630 nm에서 흡광도를 측정하였다(Fig. 2).

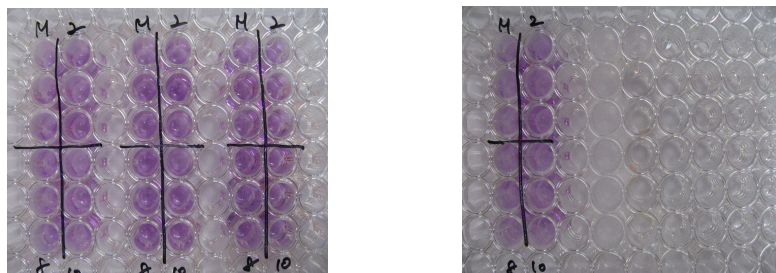


Fig. 2. The photograph of MTT tests.

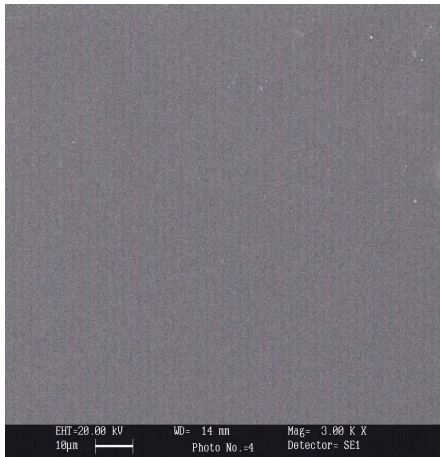
마. 통계

통계 처리는 SPSS Ver. 12.0을 이용하여 시험군과 대조군의 중합깊이, 미중합 필름두께, 경도, 점도, 물흡수도와 용해도 그리고 불소방출량은 Tukey HSD, one way ANOVA test를 사용하여 95 %의 신뢰도 구간에서 유의차를 검정하였다.

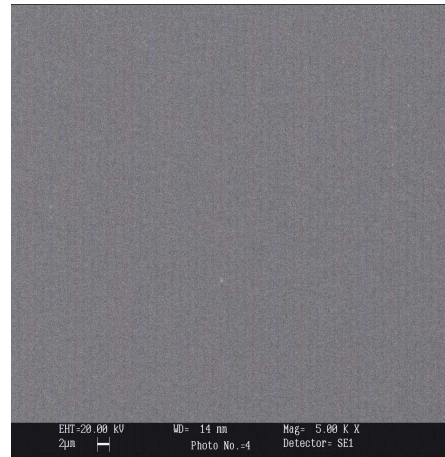
Ⅲ. 연구결과

1. 미세구조 관찰

주사전자 현미경 관찰 결과 시험 2군에서는 불화물 입자가 관찰되지 않았으나, 시험 1군과 3군 치면열구전색재에서 2~5 μm 크기의 불화나트륨 입자가 관찰되었다(Fig. 3).



(a) Unfilled sealant($\times 3000$).



(b) Unfilled sealant($\times 5000$).

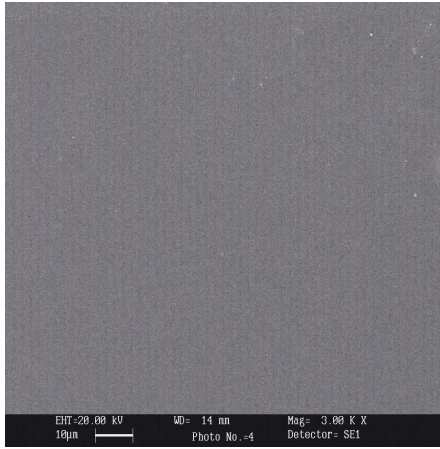


(c) NaF 2 % filled sealant($\times 3000$).

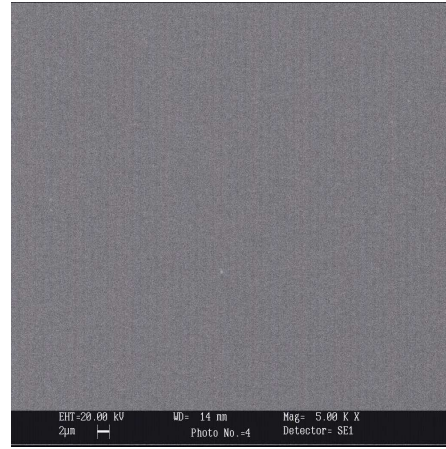


(d) NaF 2 % filled sealant($\times 5000$).

Fig. 3. SEM micrograph of the sealants materials($\times 3000$, $\times 5000$).



(e) SnF_2 8 % filled sealant($\times 3000$).



(f) SnF_2 8 % filled sealant($\times 5000$).



(g) NaF 2 % and SnF_2 8 % filled sealant($\times 3000$).



(h) NaF 2 % and SnF_2 8 % filled sealant($\times 5000$).

Fig. 3. SEM micrograph of the sealants materials($\times 3000$, $\times 5000$)(continued).

2. 물리화학적 특성

(1) 중합 깊이

중합 깊이는 2군에서 가장 높게 나타났으며($p<0.05$), 대조군과 1군, 3군 간에는 통계학적 유의차는 없었다($p>0.05$)(Table 4).

(2) 경도

경도는 1군이 20.65 VHN, 대조군이 18.95 VHN 그리고 2군이 18.40 VHN, 3군이 16.86 VHN으로 조사되었다. 대조군과 1군, 3군 그리고 1군과 2군, 3군에서 유의차가 나타났다($p<0.05$)(Table 4).

(3) 미중합 필름 두께

미중합필름 두께는 모든 시험군과 대조군 간에 유의차가 없었다($p>0.05$)(Table 4).

Table 4. Means value of depth of cure, hardness and uncured film thickness

Groups	Depth of cure(mm)	Hardness(VHN)	Uncured film thickness(μm)
	Mean $\pm$ S.D.	Mean $\pm$ S.D.	Mean $\pm$ S.D.
Control	10.02 $\pm$ 0.03 ^b	18.95 $\pm$ 2.14 ^b	32.3 $\pm$ 4.7 ^a
Exp. 1	10.09 $\pm$ 0.10 ^b	20.65 $\pm$ 2.15 ^a	32.5 $\pm$ 5.7 ^a
Exp. 2	10.15 $\pm$ 0.06 ^a	18.40 $\pm$ 1.99 ^b	31.8 $\pm$ 3.7 ^a
Exp. 3	10.08 $\pm$ 0.04 ^b	16.86 $\pm$ 1.79 ^c	31.0 $\pm$ 3.8 ^a

a, b, c : same letter means no significant difference at the level of 0.05(One way ANOVA test & Tukey grouping).

(4) 점도

Shear rate 100 sec^{-1} 에서 점도는 대조군 72.5 cp, 1군 44.9 cp, 2군 35.4 cp, 3군 51.3 cp로 나타났다(Fig. 4).

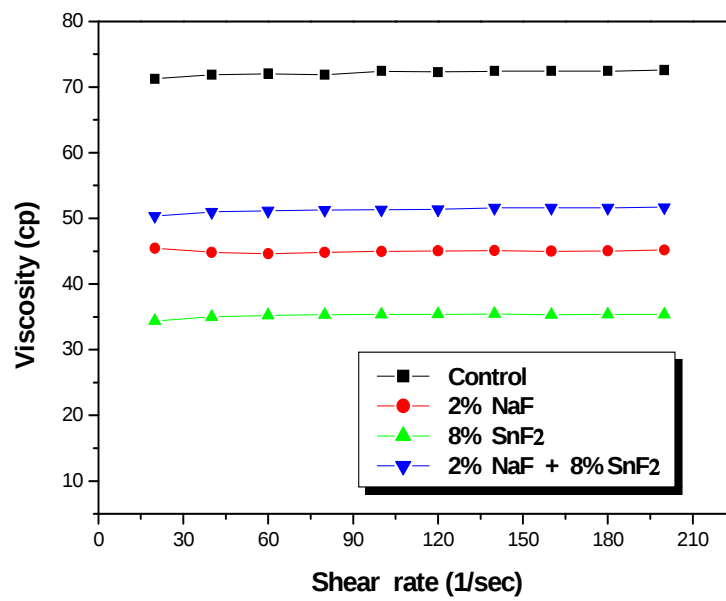


Fig. 4. Viscosity of control and experimental groups.

(5) 물 흡수도 및 용해도

물 흡수도와 용해도는 대조군과 모든 시험군 간에 통계학적 유의차가 없었다 ($p>0.05$).

Table 5. Means value of water sorption and solubility

Groups	Water sorption($\mu\text{g}/\text{mm}^2$)	Solubility ($\mu\text{g}/\text{mm}^2$)
	Mean $\pm$ S.D.	Mean $\pm$ S.D.
Control	36.6 $\pm$ 22.3	3.0 $\pm$ 0.57
Exp. 1	23.4 $\pm$ 4.69	5.4 $\pm$ 2.78
Exp. 2	22.8 $\pm$ 1.39	5.0 $\pm$ 2.87
Exp. 3	23.7 $\pm$ 1.19	1.9 $\pm$ 1.24

(6) 중합도

중합도는 시험군 3이 43.5 %로 가장 높게 조사되었으며, 1군 38.4 %, 대조군 37.2 %, 2군 32.6 %의 순서로 조사되었다(Fig. 5~8).

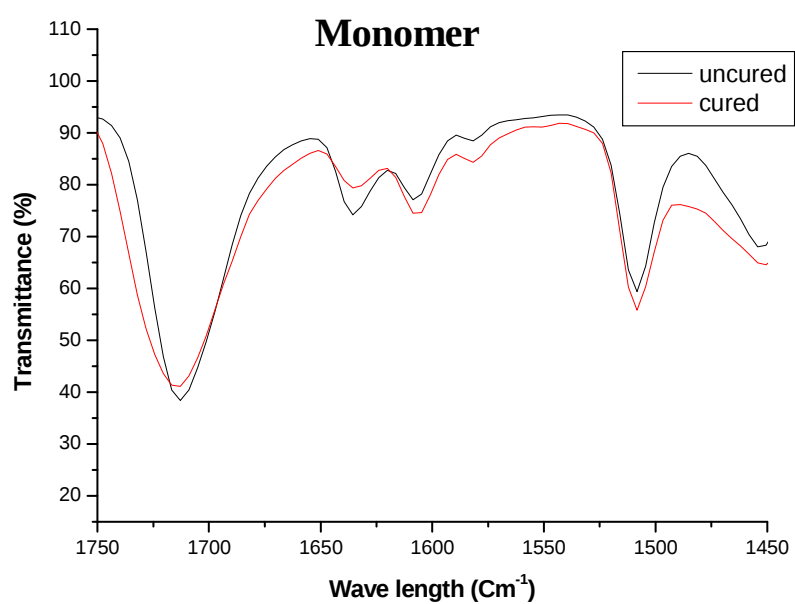


Fig. 5. FT-IR Spectroscopy of control.

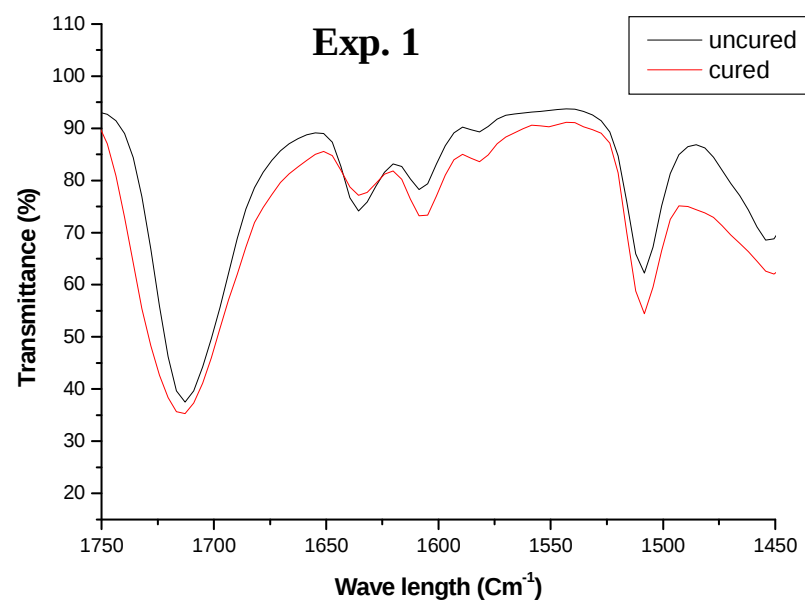


Fig. 6. FT-IR Spectroscopy of NaF 2 % sealant.

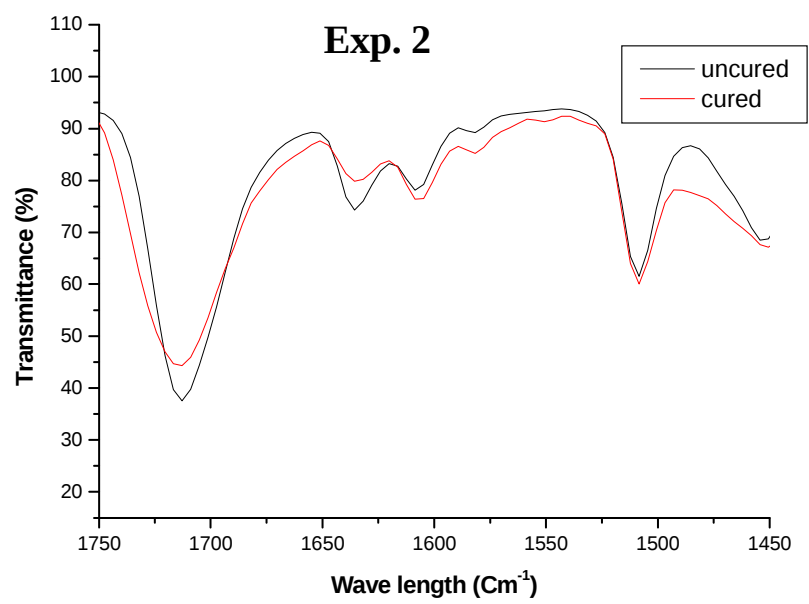


Fig. 7. FT-IR Spectroscopy of SnF₂ 8 % sealant.

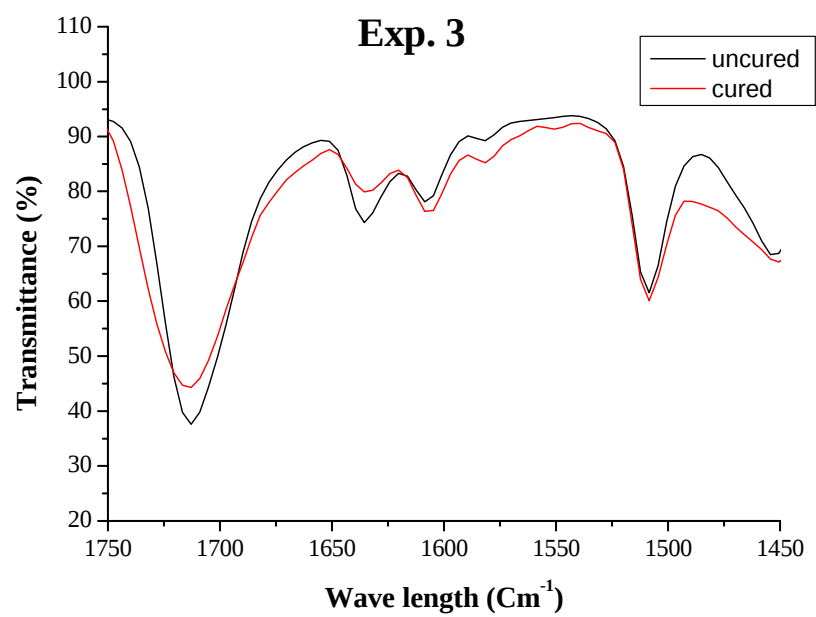


Fig. 8. FT-IR Spectroscopy of NaF 2 % and SnF₂ 8 % sealant.

(7) 불소방출

시험군 3에서의 불소방출은 1~30일에는 1.17 ppm이었으며, 31~60일에 0.31 ppm, 61~90일에 0.45 ppm이 방출되었다. 90일 이후부터는 시간이 지남에 따라 서서히 감소되면서 270일까지 계속 방출되었다.

Table 6. Means value of fluoride release(ppm)

Group	Time(day)	Mean $\pm$ SD
Exp. 3	1~30	1.17 $\pm$ 0.02
	31~60	0.31 $\pm$ 0.14
	61~90	0.45 $\pm$ 0.09
	91~120	0.13 $\pm$ 0.07
	121~150	0.11 $\pm$ 0.00
	151~180	0.11 $\pm$ 0.00
	181~210	0.18 $\pm$ 0.04
	210~240	0.15 $\pm$ 0.01
	241~270	0.14 $\pm$ 0.01

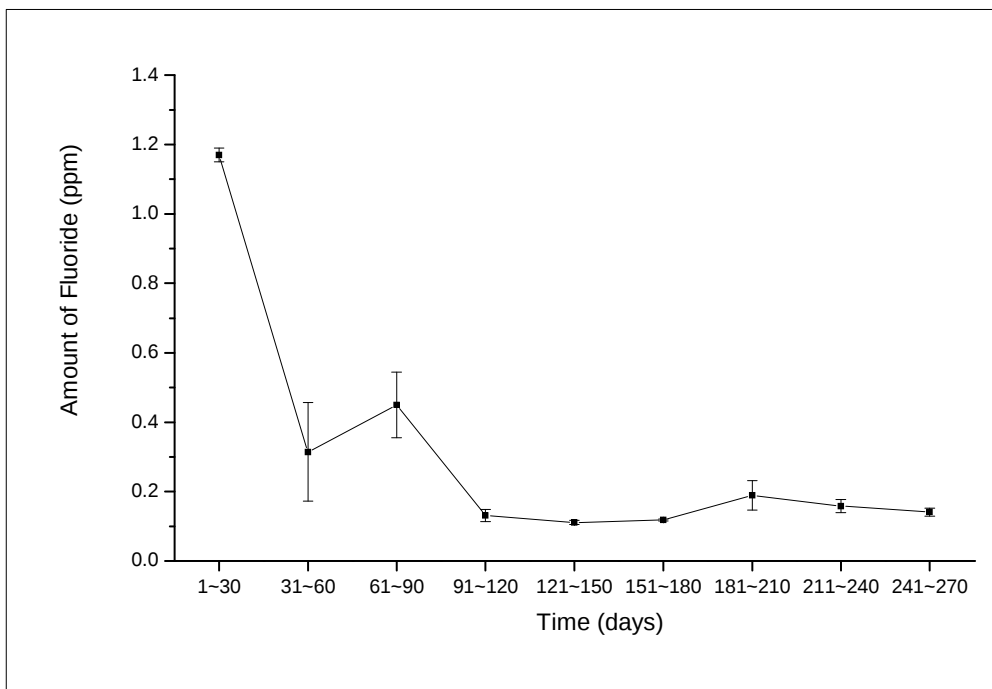


Fig. 9. Monthly release of fluoride from experimental group 3 immersed in the 10 ml artificial saliva.

3. 세포독성

세포독성 시험은 RPMI 실험대조군과 비교한 결과 대조군에서 cell viability 93.7 %로 나타났으며, 3군이 84.4 %, 1군이 83.7 %, 2군이 82.6 %로 조사되었으며, 모든 시험군과 대조군 간에 유의차가 없었다($p>0.05$).

Table 7. Means value of cell viability(%)

Constituents	Numbers of Measurements	Mean $\pm$ SD
Control group	12	93.7 $\pm$ 6.2
Exp. 1	12	83.7 $\pm$ 9.0
Exp. 2	12	82.6 $\pm$ 9.8
Exp. 3	12	84.4 $\pm$ 9.6

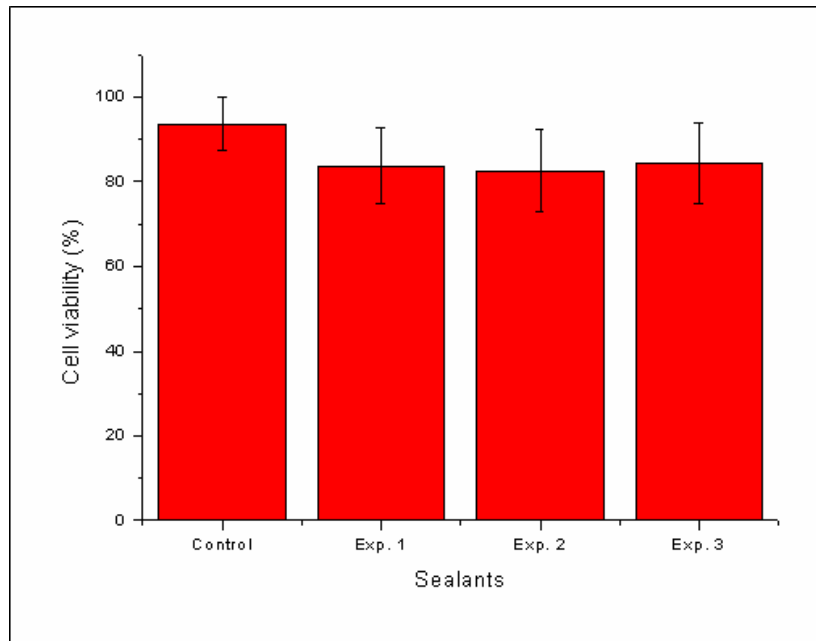


Fig. 10. The result of MTT tests.

IV. 고 찰

치면열구전색과 불소도포는 치아우식을 예방하는 가장 효과적인 방법이다. 열구전색재에 불소를 배합하고자 하는 노력은 1980년대부터 시작되었다. 치면열구전색은 법랑질 표면에 전색재가 계속 유지되는 경우 65~90 % 정도의 교합면 우식 예방효과가 있으며(Brooks 등, 1979; Brooks 등, 1979; Burt 등, 1977; Going, 1976; Going, 1976), 불소도포를 하는 경우 30~40 % 우식 예방효과를 나타낸다(Averill, 1967; Szwejda, 1972).

불소도포 방법에는 치약이나 구강양치용액 등에 저농도로 불소가 첨가되어 매일 사용할 때마다 치아표면에 불소가 도포됨으로써 우식예방 효과가 나타나도록 하는 방법과, 고농도 용액으로 전문가에 의해 국소도포 되어 짧은 시간 내에 치아표면에 도포되는 방법이 있다. 그러나 고농도 불소를 치아표면에 도포하면 법랑질 표층에만 재석회화되기 때문에 법랑질 표층의 미세 관을 막아 무기이온이 확산되는 것을 방해하여 가능하면 저농도의 불소를 자주 도포하는 방법이 추천된다(Ten Cate 등, 1977).

치면열구전색법을 이용하여 교합면 우식 예방 효과를 최대한 높이려면 전색재료의 물리화학적 특성을 높여주고, 치면 유지율을 높여 주어야 한다. 전색재는 장시간 특수한 구강 환경에서 사용되는 재료이기 때문에 저작압력에 잘 견뎌낼 수 있도록 강도나 접착력이 좋아야 한다. 치면열구전색재는 칫솔질에 대한 마모 저항성을 가져야 하며, 장시간 타액에 노출되어도 재료의 물리적 성질이 변화되지 않아야 한다. 따라서 전색재에 사용되는 재료는 표면경도, 중합깊이, 중합시간, 물흡수도 및 용해도 등 물리적 성질이 우수해야 한다(Swift 등, 1992; 김, 1994; 김, 1997; 김, 1999). 특히 전색재의 유지력을 높여주기 위해서는 시술시 교합면의 열구나 소와 부위를 청결해야 하며, 적정하게 산 부식을 시키고, 부식된 치면에 타액의 오염을 막아주어 전색재의 탈락을 방지하여야 한다.

치면열구전색재에 불화물을 첨가하는 방법은 filler 형태로 첨가하는 방법과 불소이온교환레진을 이용하여 화학적 결합을 유도하는 방법이 있다(Tonia, 2000). 불

소가 첨가된 전색재는 치아표면에 불소를 효과적으로 방출시키고 전색재 내에 불소가 지속적으로 잔존되어 있어야 한다. Teeth mate F로 전색된 전색재 하방에 불소가 10~20 μm 까지 흡수되고 잔존된 치면열구전색재 내에서도 불소가 발견되었다고 하였다(Shinji 등, 1998).

고농도의 불소를 치면열구전색재에 첨가하여 사용하면 구강 내에서 전색재가 마모되는 과정에 서서히 불소가 유리되면서 저농도 불소도포 효과를 나타낼 수 있으며, 전색재가 완전히 치면에서 탈락될 때까지 지속적으로 불소를 방출시켜 치아우식 예방효과와 이차우식 발생을 예방할 수 있을 것으로 사료되나, 고농도의 불소첨가에 따른 치면열구전색재의 물리적성질 변화가 발생할 수 있다. 그래서 치면열구전색재에 불소도포용으로 사용되는 불화물 종류를 2 %, 8 %, 10 % 농도로 첨가시켜 치면열구전색재의 물리화학적 특성 변화와 불소방출 효과를 관찰하고자 하였다.

레진의 중합깊이는 filler의 입자크기나 조성, 레진의 화학적 성질, 색과 투명도, 빛의 강도 등에 영향을 받는다. 중합깊이는 1997년 김이 SrF_2 의 충전재를 광중합형 레진에 첨가하여 연구한 결과 평균 중합깊이가 3.5~6.2 mm로 실험 대조군인 Heliomolar Veridonfil Z100 Aelitefil의 평균 중합깊이 2~2.5 mm보다 높게 나타났다. 오 등(2004)도 다양한 종류의 치면열구전색재 중합깊이를 연구한 결과 평균 중합 깊이가 5~8 mm 단위로 조사되었다. 그러나 본 연구에서는 대조군과 시험군 모두에서 평균 전색재의 중합깊이가 10 mm 이상으로 조사되어 오 등의 연구결과보다 중합깊이보다 훨씬 높게 나타났다. 본 연구에서는 Bis-GMA계 전색재인 대조군과 시험 1군, 3군 사이에서 중합깊이의 차이가 없는 것으로 조사되어 치면열구전색재에 불화물 충전재를 첨가하여도 중합깊이는 변화되지 않는 것으로 나타났다.

미중합필름 두께는 치면열구전색재가 중합되지 않아 발생하는 것으로 구강 내에서 용출 가능성이 있기 때문에 중요한 성질이다. 치면열구전색재에 불화물을 첨가하여 미중합 필름 두께를 측정한 결과 모든 시험군과 대조군 사이에 유의차가 없는 것으로 조사되어 불화물이 전색재에 첨가되어도 중합반응에 영향을 미치지 않은 것으로 예측되었다.

경도 값은 현재 사용하고 있는 전색제 중에서 불소를 함유하지 않은 Concise와 NaF가 배합된 Fluroshield 그리고 이온교환방법으로 불소가 첨가된 Teethmate-F의 경도를 비교 한 결과 Bis-GMA 로만 이루어진 Concise 전색제의 경우 1일 경과 후 경도 값이 12.73 VHN 이었으며, 1주까지 증가되다가 2주부터는 감소되었다고 하였다. 불소와 필러가 배합된 Fluroshield의 경우는 1일 후 17.59 VHN을 보인 뒤 1~2주 동안에 경도가 증가하다가 이후에는 급격하게 감소되었다. 불소와 접착성 레진 MDP가 배합된 Teethmate-F는 1일후 8.86 VHN의 비교적 낮은 경도를 나타내었고, 4주까지 경도 변화가 거의 없었다고 하였다(김, 1994). 또한 치면열구 전색제 대조군 Helioseal, Delton FS와 시험군 CYTED 1, 2의 경도를 측정한 결과 Helioseal은 18.45 VHN, CYTED 1은 15.71 VHN, CYTED 2는 19.50 VHN, Delton FS는 27.86 VHN으로 경도 값이 조사되었다(Osorio E 등, 2006). 본 연구에서는 불화나트륨을 첨가한 시험 1군에서 중합 1일 후 20.65 VHN, 대조군 전색제의 경우 18.95 VHN, 2군이 18.40 VHN, 3군이 16.86 VHN로 나타나 치면열구전색제에 불화물이 첨가된 양에 따라 표면경도가 조금씩 변화되는 것으로 나타났다.

점도 측정값은 대조군 Bis-GMA계 전색제의 점도가 가장 높게 나타나 시험군의 점도가 오히려 낮은 것으로 조사되었다. 오 등(2004)은 치면열구전색제의 점도를 측정한 결과, 전색제의 제품마다 고유의 점도를 지니고 있으며, 온도가 상승함에 따라 점도가 크게 감소된다고 하였다. 하지만 본 연구에서 측정한 점도 값은 모두 실온(25℃)에서 측정한 결과로 온도차에 따라 실험한 이전의 실험 결과와 비교 할 수 없었지만 본 연구에서는 치면열구전색제에 불화물을 첨가하면 점도가 낮아지는 것으로 조사되었다.

치과에서 사용되는 수복재료는 항상 타액에 노출되며 특수한 구강환경에서 음식물이나 수분과 계속 접촉하게 된다. 재료에 타액이나 음식물이 유입되면 재료가 취약해진다. 또한 구강 안에 수복되어 있던 재료가 타액에 용해되어 인체에 흡수되면 조직반응을 일으킬 수 있어 재료의 물흡수도와 용해도는 임상적으로 매우 중요하다. 본 연구에서 Bis-GMA계 치면열구전색제에 불화물을 첨가시켜 물흡수도 및 용해도를 측정한 결과, 통계학적 유사성이 없는 것으로 나타났다.

광중합 레진의 물리적 성질은 중합체에 잔존해 있는 이중결합의 양과 관계가

있다. 중합률이 낮은 수복 물은 중합률이 높은 수복물보다 수복물내에 상대적으로 많은 양의 미반응 모노머 methacrylate group을 남기게 되어 강도나 마모 저항성을 저하시킨다. 중합시간이나 광 강도, 레진의 색, filler 함량 등이 중합률에 영향을 주게 된다.

Unfilled Bis-GMA 레진의 중합률은 55~72 %로 보고된 바 있으며(Ferracane와 Greener, 1984), hybrid type 광중합형 복합 레진의 평균 중합률이 42.5 %로 보고되었다(Kildal 과 Ruyter, 1994). 또한 filler 함량이 75~80 %가 들어 있는 광중합형 복합레진의 중합률이 36~70 %로 조사되었다(김, 1997). 본 연구에서 사용한 치면열구전색제 중합률은 김 등이 연구한 복합레진의 중합률과 hybrid type 광중합형 복합레진의 중합률 결과와 유사하게 나타났다. Bis-GMA계 치면열구전색제의 중합도는 methacrylate aliphatic 탄소이중(C=C) 결합 wavenumber $1,635\text{ cm}^{-1}$ 의 흡수 띠와 aromatic 탄소이중 결합 wavenumber $1,608\text{ cm}^{-1}$ 의 흡수 띠에서 중합 전후의 흡수율을 구한 결과 대조군 중합률이 37.2 %, 1군 38.4 %, 2군 32.6 %, 시험군 3이 43.5 %로 조사되었다.

일반적으로 불소가 함유된 치과재료에서 불소 방출 기전은 용해와 확산으로 처음에 많은 양의 불소가 방출되며 이후 급격하게 감소하여 일정량을 유지하는 burst effect를 보인다(Cooly 등, 1988; Swift, 1989). Cooley 등(1990)은 FluroShield와 Helioseal 제품을 비교하여 불소방출을 측정한 결과 전색제로부터 유리되는 불소의 양은 1일 $8.3\text{ }\mu\text{g}/\text{cm}^2$, 2일 $4.2\text{ }\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 로 방출되다가 서서히 방출량이 낮아져 7일에는 $1.1\text{ }\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 로 방출되며, 초기 1~2일 동안에 급격하게 유리된다고 하였다. Jensen 등(1990)이 FluroShield와 PrismaShield 치면열구전색제 제품을 비교한 결과 FluroShield 전색제에서 약 150일 동안 불소가 방출되는 것으로 나타나 불소방출 지속 시간이 본 연구에서와 비슷한 것으로 조사되었다(Rock, 1972; Rock 등, 1996; Jensen, 1990). 불소방출 복합레진에서 불소의 방출효과를 보기 위해 SiO_2 40 wt%와 SrF_2 60 wt%의 불소유리 충전재를 치아 수복용 glass filler로 만들어 용출 특성을 연구한 바 초기에는 불소가 높게 용출 되었으며, 이후부터는 용출 속도가 급격히 감소되는 현상이 나타나고 SiO_2 의 함량이 증가 될수록 불소 용출량이 적었다(김 등, 1998). SrF_2 충전재 함량을 다르게 첨가하여 제조한 레진

에서 62일까지 방출된 불소량이 8 wt% 에서 $413 \mu\text{g}/\text{cm}^2$, 16 wt%에서 $698 \mu\text{g}/\text{cm}^2$, 24 wt%에 $1,037 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 로 나타났으며, 대조군 Heliomolar에서는 $45 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 로 나타났다. 불소방출량도 처음 24시간에는 많은 양이 방출되었으나, 이후부터 서서히 감소되고 모든 시험군에서 불소가 방출 되었다고 하였다. 불소 방출량은 SrF_2 계 충전재의 양이 증가함에 따라 방출량도 증가된다고 하였다(김, 1999). 현재까지 치면열구전색재에 불화나트륨을 첨가하여 연구된 사례는 있으나(Swartz 등, 1976; Rawls 등, 1983; Tanaka 등, 1987; Zimmerman 등, 1984), 불화나트륨과 불화주석을 복합적으로 전색재에 첨가하여 연구된 사례가 없다. 따라서 본 연구에는 시험군 3에서 불소방출량을 조사한 바 1~30일에 가장 높게 나타났으며, 31~60일과 61~90일까지 비교적 높은 양의 불소가 방출되다가 90일 이후부터 270일간 시간이 지남에 따라 서서히 감소되면서 지속되는 서방형 방출로 나타났다. 일반적으로 치과재료에서 나타나는 불소방출량은 처음 24시간에 급격히 많이 방출되다가 시간이 지남에 따라 점차 감소되는 것으로 조사된 바 있다(김, 1992; 김, 1994).

그동안 수복용 충전재에 불소를 첨가하는 방법은 재료의 물리적 성질을 악화시킬 것이라는 우려 때문에 일반화 되지는 못하였지만, 불소방출 치면열구전색재는 전색재가 치아표면에 부착되어 교모되거나, 칫솔 등에 의해 마모가 일어날 때 첨가되었던 불소가 장시간 구강내로 용해되면서 치면열구전색 효과와 더불어 불소도포효과를 나타낼 수 있다. 현재 사용되고 있는 국소도포 방법은 도포시간 동안 불소가 짧게 작용되는 방법이나, 불소방출 전색재를 사용하면 전색재가 치면에서 완전히 탈락될 때까지 구강 안으로 계속 불소를 용해시켜 지속적인 국소도포 효과를 나타낼 수 있다.

세포독성 시험은 김이 1999년에 SrF_2 계 충전재를 함유한 복합레진의 특성에서 기존의 수복용 복합레진의 세포독성과 유사하게 나타났다고 보고한 바와 같이 본 연구에서도 실험대조군 전색재와 불화물이 첨가된 시험군 전색재의 cell viability가 크게 차이가 없어 시험군 모두 임상에 적용할 수 있을 것으로 예측되었다.

따라서 본 연구 결과는 Bis-GMA계 치면열구전색재에 국소도포용 농도로 NaF와 SnF_2 분말을 첨가시켜 물리화학적 성질을 측정 한 결과 재료의 물성이 크게 변화하지 않는 것으로 조사되었다. 불소가 첨가되지 않은 전색재와 불소를 첨가시킨

전색재를 비교 분석한 결과 시험군과 대조군의 물리화학적 성질이 비슷하게 조사되었으며, 현재 사용되는 치면열구전색재와 유사한 물리화학적 성질을 지닌 것으로 나타나 임상적으로 사용할 수 있는 불소방출 치면열구전색재 라고 사료된다.

본 연구의 제한점은 치면열구전색재에 첨가한 불화물 종류와 농도가 다양하지 않아 향후 연구에서는 치면열구전색재에 첨가시킬 불화물의 다양한 종류와 농도에 대한 연구를 진행하여 치면열구전색재에 혼합할 가장 효과적인 불화물과 적정 불소 농도를 찾아내는 연구가 계속되어야 할 것으로 본다. 이와 더불어 임상에서 사용되는 불소방출 치면열구전색재와 불소를 첨가한 치면열구전색재의 물리화학적 변화 연구가 계속되어야 할 것으로 사료되었다.

V. 결 론

치아우식을 효과적으로 예방하고자 Bis-GMA계 전색재에 현재 국소도포시에 사용되는 NaF, SnF₂ 를 고농도로 첨가하여 NaF 2 %(시험군 1), SnF₂ 8 %(시험군 2)를 제조하고, NaF 2 %와 SnF₂ 8 %(시험군 3) 불화물 분말을 첨가하여 제조하였으며, 불화물을 첨가하지 않은 전색재를 대조군으로 하여 재료의 미세구조를 관찰하고 중합깊이, 경도, 미중합필름 두께, 점도, 물흡수도와 용해도, 중합도, 불소 방출, 세포독성을 비교 시험하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 주사전자 현미경 관찰 결과 시험 2군에서는 불화물 입자가 관찰되지 않았으나, 시험 1군과 3군 치면열구전색재에서 불화나트륨 입자가 관찰되었다.
2. 중합 깊이는 2군에서 가장 높게 나타났으며($p < 0.05$), 대조군과 1군, 3군 간에는 통계학적 유의차가 없었다($p > 0.05$).
3. 경도는 1군이 20.65 VHN, 대조군이 18.95 VHN 그리고 2군이 18.40 VHN, 3군이 16.86 VHN으로 조사되었다. 대조군과 1군, 3군 그리고 1군과 2군, 3군에서 유의차가 나타났다($p < 0.05$).
4. 미중합필름 두께는 모든 시험군과 대조군 간에 유의차가 없었다($p > 0.05$).
5. 점도는 대조군이 가장 높았으며, 3군과 1군 그리고 2군 순으로 나타났다.
6. 물흡수도와 용해도는 모든 시험군과 대조군 간에 유의차가 없었다($p > 0.05$).
7. 중합도는 시험군 3이 43.5 %로 가장 높게 조사되었으며, 1군 38.4 %, 대조군 37.2 %, 2군 32.6 %의 순서로 조사되었으며, 평균 중합률은 37.9 %로 나타났다.

다.

8. 불소방출은 1~30일에 1.17 ppm 그리고 31~60일에 0.31 ppm, 61~90일에 0.45 ppm이 방출되었으며, 270일까지 계속 방출되었다.
9. 세포독성 시험은 RPMI 실험대조군과 비교한 결과 대조군에서 cell viability가 93.7 %로 나타났으며, 3군이 84.4 %, 1군이 83.7 %, 2군이 82.6 %로 조사되었으나 모든 시험군과 대조군 간에 유의차가 없었다($p>0.05$).

이상의 실험 결과로 Bis-GMA계 치면열구전색재에 NaF와 SnF₂ 분말의 불화물을 혼합하여도 치면열구전색재의 물리화학적 특성이 크게 변화되지 않는 것으로 조사되었으며, 불소방출도 장시간 방출되어 항우식 효과를 나타낼 수 있는 것으로 조사되었으며, 대조군과 시험군 사이에 세포독성도 큰 차이가 없어 NaF와 SnF₂의 불화물을 치면열구전색재에 첨가하여 사용하여도 가능할 것으로 예측되었다.

참 고 문 헌

- 김경현: 수중 광중합 복합레진의 중합깊이와 광조사 시간에 따른 중합률에 관한 연구. 서울대학교 대학원, 박사학위논문, 1997.
- 김기원: 수중의 치과재료에서 유리된 불소측정 및 인장강도에 관한 실험. 연세대학교 대학원, 석사학위논문, 1992.
- 김대성, 최세영, 김경남, 김광만, 김중곤: 치아수복용 불소함유 glass filler의 제조 및 특성. *대한치과기재학회지* 25:273-281, 1998.
- 김영민: 불소배합 광중합 치면열구전색의 특성에 관한 연구. 경희대학교 대학원, 박사학위논문, 1994.
- 김희정: SrF₂계 충전재를 함유한 광중합형 복합레진의 특성. 연세대학교 대학원, 박사학위논문, 1999.
- 오상환, 이덕연, 오영일, 김강남, 김광만, 김경남: 온도에 따른 광중합형 치면열구전색의 흐름 특성. *대한치과기재학회지* 31:2, 2004.
- Arends J, Ruben J, Dijkman AG: The effect of fluoride release from a fluoride containing composite resin on secondary caries: an in vitro study. *Quintessence Int* 19:513-514, 1988.
- Averill HM, Averill JE, Ritz AG: A two-year comparison of three topical fluoride agents. *J Am Dent Assoc* 74:996-1001, 1967.
- Bjerga JM, Crall JJ: Enamel fluoride uptake and caries like lesion inhibition in vitro. *J Dent Res* 63:239(Abstr. 618), 1984.
- Bowen RL: Dental filling material comprising vinyl silane treated fused silica and a binder consisting of the reaction product of bis-phenol and glycidyl acrylate. *US Patent* 112, 1962.
- Brooks JD, Mertz-Fairhurst EJ, Della-Gustina VE, Williams JE, Fairhurst CW : A comparative study two pit and fissure sealants: two year result in Augusta. *J Am Dent Assoc* 98:722-725, 1979.

- Brooks JD, Mertz-Fairhurst EJ, Della-Gustina VE, Williams JE, Fairhurst CW : A comparative study of two pit and fissure sealants: Three-year result in Augusta. *J Am Dent Assoc* 99:42-46, 1979.
- Brudevold F, Savory A, Gardner DE, Spinelli M, Sperirs R: A study of acidulated fluoride solutions. *Arch Oral Biol* 8:167-177, 1963.
- Buonocore MG: A simple method of increasing the adhesion of acrylic filling materials to enamel surfaces. *J Dent Res* 34:849-852, 1955.
- Buonocore MG: Caries prevention in Pits and fissures sealed with an adhesive resin polymerized by Ultraviolet light: A Two-year study of a single adhesive application. *J Am Dent Assoc* 82:1090-1093, 1971.
- Burt BA, Berman DS, Silverstone LM: Sealant retention and effects on occlusal caries after two years in a public program. *Community Dent Oral Epidemiol* 5:15-21, 1977.
- Carlsson A, Patersson M, Twetman S: 2 year clinical performance of a fluoride containing fissure sealant in young schoolchildren at caries risk. *Am J Dent* 10:115-119, 1997.
- Chadwick SM, Gorden PH: An investigation into the fluoride release of a variety of orthodontic bonding agents. *Br J Orthod* 22:29-33, 1995.
- Cooley RL, McCourt JW, Huddleston AM, Casmedes HP: Evaluation of fluoride-containing sealant by SEM, microleakage and fluoride release. *Pediatr Dent* 12:38-42, 1990.
- Cooley RL, Sandoval VA, Barnwell SE: Fluoride release and color stability of a fluoride containing composite resin. *Quintessence Int* 19:899-904, 1988.
- Cueto EI, Buonocore MG: Adhesive sealing of pit and fissures with an adhesive resin; its use in caries prevention. *J Am Dent Assoc* 75:121-128, 1967.
- Ferracane JL, Greener EH: Fourier transform infrared analysis of polymerization in unfilled resins methods comparison. *J Dent Res* 63:1093-1095, 1984.

- Going RE: Two-year clinical evaluation of a pit and fissure sealant. Caries initiation and progression. *J Am Dent Assoc* 92:578-585, 1976.
- Going RE: Two-year clinical evaluation of a pit and fissure sealant. Retention and loss of substance. *J Am Dent Assoc* 92:388-397, 1976.
- Handelmen SL, Washburn F, Wopperer P: Two year report of sealant effect on bacteria in dental caries. *J Am Dent Assoc* 93:967-970, 1976.
- Harris NO, Garcia-Godoy F: Primary Preventive Dentistry. *Sixth edition*, 2004.
- Harrison L: Rationale and guidelines for pit and fissure sealants. *J Dent Child* 50:156-158, 1983.
- Jensen OE, Billings RJ, Featherstone JDB: Clinical evaluation of fluroshield pit and fissure sealant. *Clin Prev Dent* 12:24-27, 1990.
- Jeronimus DJ, Till MJ, Sveen OB: Reduced viability of microorganism under dental sealants. *J Dent Child* 42:275-280, 1975.
- Kao EC, Johnston WM: Fracture incidence on debonding of orthodontic brackets from porcelain veneer laminates. *J Prosthet Dent* 66:631-637, 1991.
- Kildal KK, Ruyter IE: How different curing methods affect the degree of conversion of resin-based inlay/onlay materials. *Acta Odontol Scand* 52:315-322, 1994.
- Knutson JW: Sodium fluoride solution: Technique for applications to the teeth. *J Am Dent Assoc* 36:37-39, 1948.
- Kodama Y, Masuhara E, Anderson J: Controlled release of fluoride ions from methacryloyl fluoride methacrylate copolymers release of fluoride ions. *Macromolecules* 15:1119-1123, 1982.
- Kozai K, Suzuki J, Okada M, Nagasaka N: In vitro study of antibacterial and antiadhesive activities of fluoride containing light cured fissure sealants and a glass ionomer liner base against oral bacteria. *J Dent Child* 67:117-122, 2000.
- McCann HG, Bullock FA: Reactions fluoride ion with powdered enamel

- and dentin. *J Dent Res* 34:59-67, 1955.
- McCune RJ, Horowitz SB, Cvar J: Pit and Fissure Sealants: One-Year results from a study in Kalispell, Montana. *J Am Dent Assoc* 87:1177-1180, 1973.
- Mednick GA, Loesche WJ, Corpron RE: A bacterial evaluation of an occlusal sealant as a barrier system in humans. *J Dent Child* 41:356-360, 1974.
- Mills RW, Ball IA: A clinical trial to evaluate the retention of a silver cement ionomer cement used as a fissure sealant. *Oper Dent* 18:148-154, 1993.
- Muhler JC, Boyd TM, Van Huysen G: Effect of fluoride and other compounds on the solubility of enamel, dentin, and tricalcium phosphate in dilute acids. *J Dent Res* 29:181-193, 1950.
- Muhler JC: The effect of different fluorides on the solubility of intact dental enamel surfaces. *J Dent Res* 36:889-894, 1957.
- Muhler JC: The effectiveness of a single topical application of stannous fluoride on the incidence of dental caries in adults. *J Dent Res* 37:415-416, 1958.
- Muhler JC: Effect of a stannous fluoride dentifrice on caries reduction in children during a three-year study period. *J Am Dent Assoc*, 64:216-224, 1962.
- O'Connell JJ, Kwan SC: Fluoride containing dental materials. *US patient* 4: 723-725, 1988.
- Osorio E, Osorio R, Davidenko N, Sastre R, Aguilar JA, Toledano M: Polymerization Kinetics and Mechanical Characterization of New Formulations of Light-cured Dental Sealants. *J Biomed Mater Res* 80:18-24, 2007.
- Rawls HR, Zimmerman BF: Fluoride exchanging resins for caries protection. *Caries Res* 17:32-43, 1983.
- Rock WP, Foulkes EE, Perry H, Smith AJ: A comparative study of fluoride-releasing composite resin and glass ionomer materials used as

- sealants. *J Dent* 24:275-280, 1996.
- Rock WP: Fissure sealant; results obtained with two different sealants after one year. *Brit Dent J* 133:146-151, 1972.
- Roydhouse RH: Prevention of occlusal fissure caries by use of a sealant: A pilot study. *J Dent Child* 35:253-262, 1968.
- Shinji H, Uchimura N, Ishida M, Motokawa W, Miyazaki K, Garcia Godoy F: Enamel fluoride uptake from a fluoride releasing sealant. *Am J Dent* 11:58-60, 1998.
- Swartz ML, Phillips RW, Norman RD, Eliason S, Rhodes BF, Clark HE: Addition of fluoride to pit and fissure sealants: a feasibility study. *J Dent Res* 55:757-771, 1976.
- Swift EJ, Brodeur C, Cviko E, Pires JA: Treatment of composite surfaces for indirect bonding. *Dent Mater* 8:193-196, 1992.
- Swift EJ, Chan DCN, Bishara SE: In vitro evaluation of a fluoride-releasing orthodontic resin. *J Dent Res* 69:1576-1579, 1990.
- Swift EJ: Fluoride-containing restorative materials. *Clin Prev Dent* 10:19-24, 1988.
- Swift EJ: Fluoride release from two composite resins. *Quintessence Int* 20:895-897, 1989.
- Swift EJ: Fluoride release and uptake in direct tooth colored restorative materials. *Dent Mater* 14:129-136, 1998.
- Szwejda LF: Fluoride in community programs: A study of four years of various fluorides applied topically to the teeth of children in fluoridated communities. *J Public Health Dent* 32:25-33, 1972.
- Tanaka M, Ono H, Kadoma Y, Imai Y: Incorporation into human enamel of fluoride slowly released from a sealant in vivo. *J Dent Res* 66:1591-1593, 1987.
- Temin SC, Csuros Z, Mellberg Jr: Fluoride uptake from a composite restorative

- by enamel. *Dent Mater* 5:64-65, 1989.
- Temin SC, Csuros Z: Long term fluoride release from a composite restorative. *Dent Mater* 4:184-186, 1988.
- Ten Cate JM, Arends J: Remineralization of artificial enamel lesions in vitro. *Caries Res* 11:277-286, 1977.
- Ten Cate JM, Duijsters PPE: Influence of fluoride in solution on tooth demineralization. *Caries Res* 17:513-519, 1983.
- Tonia L Morphis, Jack Toumba K, Nick A Lygidakis: Fluoride pit and fissure sealants: a review. *Int J Paediatr Dent* 10:90-98, 2000.
- Turpin-Mair JST, Rawls HR, Christensen LV: An in vitro study of caries prevention, cavity adaptation, homogeneity and microleakage of a new fluoride-releasing resin. *J Oral Rehabil* 9:523-530, 1982.
- Young A, von der Fehr FR, Sonju T, Nordbo H: Fluoride release and uptake in vitro from a composite resin and two orthodontic adhesives. *Acta Odont Scand* 54:223-228, 1996.
- Zimmerman BF, Rawls HR, Querence AE: Prevention of in vitro secondary caries with an experimental fluoride exchanging restorative resin. *J Dent Res* 63:689-692, 1984.

Abstract

**Physical properties and fluoride release of dental pit
and fissure sealants including sodium fluoride and
stannous fluoride**

Eun-Mi Choi

Department of Dentistry

The Graduate School, Yonsei University

(Direct by Associate Professor Kwang-Mahn Kim, D.D.S., M.S.D.,
Ph.D.)

In order to prevent dental caries effectively, high concentration of NaF or SnF₂ has been applied to Bis-GMA type sealants 2 % NaF as the experimental group 1, 8 % SnF₂ as the experimental group 2, both of 2 % NaF and 8 % SnF₂ as the experimental group 3, and nothing as the control group.

The microstructure, cured depth, hardness, uncured film thickness, viscosity, water absorption, solubility, conversion degree, fluoride release and cytotoxicity were used to evaluate the preventive effectiveness of added fluoride.

1. The experimental group 2 was shown fluoride power was distributed evenly in contrast, the group 1 and 3 were shown sodium particles during

observing the microstructure.

2. In the cured depth test, the experimental group 2 was the highest ($p < 0.05$), but there were not significantly different among other groups ($p > 0.05$).
3. The hardness of the experimental group 1 was 20.65 VHN and that of the control group was 18.95 VHN ($p < 0.05$). The hardness of the group 2, however, was 18.40 VHN and that of the group 3 was 16.86 VHN ($p > 0.05$).
4. There were no significant differences of the uncured film thickness among the experimental groups and the control group ($p > 0.05$).
5. The viscosity of the control group was the highest. Those were decreased in order of the experimental group 3, 1, and 2.
6. In water absorption and solubility test, there were not significantly different among the experimental groups and the control group ($p > 0.05$).
7. The conversion degree of the experimental group 3 was shown 43.5 %, the highest. Those were decreased in order of the group 1 of 38.4 %, the control group of 37.2 %, and the group 2 of 32.6 %.
8. The amounts of fluoride release were 1.17 ppm during 130 days, 0.31 ppm during 31~60 days, and 0.45 ppm during 61~90 days. As time went by, the amount was getting decreased until 270 days.
9. In cytotoxicity test, the cell viability was 93.7 % in the control group, 84.4 % in the experimental group 3, 83.7 % in group 1 and 82.6 % in group 2,

but there were not significantly different ($p>0.05$).

From these experiments, there was no difference of physical and chemical characteristic when mixing of NaF or SnF₂ with the Bis-GMA type dental pit and fissure sealants. There were anticaries effects for a long time by released fluoride. Thus, it is predictable that the use of fluorides, such as NaF and Sn F₂, are able to apply to the pit and fissure sealants.

Key words : Pit and fissure sealant, Sodium fluoride, Stannous fluoride,
Physical property, Fluoride release, Cytotoxicity