

몇 Ion이 琺瑯質 溶解度에 미치는 影響에 關한 研究

서울大學校 齒科大學 補綴學敎室

金光男 · 夫三煥 · 具昌書 · 崔光哲 · 朴文植

THE EFFECT OF VARIOUS IONS ON ENAMEL SOLUBILITY

Kwang Nam Kim, D.D.S., M.S.D. Sam whan Boo, D.D.S., M.S.D.
Chang Suh Koo, D.D.S., M.S.D. Kwang Chul Chae, D.D.S.
Moon Shik Park, D.D.S.

Department of Dental Prosthetics, School of Dentistry, Seoul National University.

.....> Abstract <.....

This present paper was undertaken to study the effect of various ions on enamel solubility in acid buffer.

Powdered enamel, 120-250mesh sieve size, prepared from healthy human permanent tooth, was treated with various foreign ions in 0.1M acetate buffer, pH 3.6 and 5.6 for 1 hour in vitro. The foreign ions used were vanadium(vanadium pentoxide), molybdenum(ammonium molybdate), zinc(zinc chloride) and tin(stannous chloride). After the treatment the mixtures were centrifuged and the calcium amount of supernatant, dissolved from powdered enamel, was determined with an atomic absorption spectrophotometer. The amount of dissolved calcium was taken as a parameter of enamel solubility.

The obtained result was summarized in the following:

- 1) Vanadium, molybdenum and zinc reduced the rate of enamel solubility in 0.1M acetate buffer, pH 3.6 and 5.6.
- 2) Tin appeared to be little significant change on the rate of enamel solubility in 0.1 M acetate buffer, pH 3.6 and 5.6.

第五章 結 論

參考文獻

—目 次—

第一章 緒 論
 第二章 實驗材料 및 實驗方法
 第三章 實驗成績
 第四章 總括 및 考按

第一章 緒 論

細菌의 新陳代謝 過程에서 發生하는 有機酸이 齒牙琺瑯質을 溶解하여 齒牙 齦蝕症의 重要한 原因이 된다는

Acidogenic Theory는 一般의으로 公認되어지고 있다.

Acidogenic Theory가 齒牙齲蝕症의 原因說로 대두된 후부터 酸에 依한 齒牙琺瑯質의 溶解度에 關한 研究는 많은 學者들에 依해 繼續되어 왔다.

몇 種類의 弗素化合物과 磷酸鹽은 酸에 依한 琺瑯質의 溶解를 抑制시킨다는 事實은 이미 確認된 바 있다. 最近 여러 가지 Ion이 琺瑯質溶解에 影響을 미치며 이에 關한 研究는 特히 齒牙齲蝕症과 關聯시켜 研究되고 있다.

Hadjimarkos^{1,2}), Tank와 Storvik³), Büttner⁴) 등은 Selenium이 Cariogenic Effect가 있다고 報告했으며 Ludwig, et al.⁵), Jenkins⁶) 등은 Molybdenum이, Geyer⁷), Tank와 Storvik³) 등은 Vanadium이, Speirs et al.⁸) 등은 Zinc가 그리고 Muhler et al.⁹), Brudevold et al.¹⁰) 등은 Tin이 모두 酸溶媒에서 琺瑯質의 溶解度를 減少시킨다고 報告했다. 이들 研究結果와는 다른 見解로 Mclundie et al.¹¹) 등은 酸溶媒下에서 琺瑯質에 여러 가지 Ion을 作用시킨후 Atomic Absorption Spectrophotometer로 琺瑯質의 溶解度를 測定한 結果 Vanadium만이 溶解度를 減少시켰고 Molybdenum과 Selenium은 增加시켰으며 Zinc와 Tin은 有意性 있는 溶解度의 變化를 보여 주지 못했다고 했다.

著者는 韓國成人 正常齒牙 琺瑯質粉末을 試驗管內에서 酸을 溶媒로 하여 몇가지 Ion과 作用시킨 후 琺瑯質의 溶解度를 Atomic Absorption Spectrophotometer로 測定함으로써 各 Ion이 琺瑯質 溶解도에 미치는 影響에 關한 結果를 얻었기에 이를 報告하는 바이다.

第二章 實驗材料 및 實驗方法

1) 實驗材料

實驗에 使用한 材料는 病巢가 없이 拔去된 약 300個의 永久齒로 부터 採取한 琺瑯質의 微細粉末이며 이는 琺瑯質을 機械的 方法으로 分離하여 粉末을 만든 후 120-250mesh의 체를 合著한 篩物砂準節機(Ro-Tap Sieve Shaker, The W.S. Tyler Co.)를 15分間 振動 噴射시켜 얻었다. 이 120-250mesh sieve size의 琺瑯質粉末은 45°C에서 30分間 乾燥 시킨후 無水硫化石灰(CaCl₂)가 들어있는 乾燥器에 保管하면서 使用했다. 本實驗에 使用한 Foreign Ion은 Vanadium(Vanadium Pentoxide), Molybdenum(Ammonium Molybdate), Zinc(Zinc Chloride) 그리고 Tin(Stannous Chloride) 등이다. 이를 各 5, 15, 30ppm의 濃度差를 두어 水溶液을 만들었다.

2) 實驗方法

琺瑯質粉末試料 50mg을 試驗管內에 秤量하고 여기에

5ml의 5, 15, 30ppm의 濃度差를 둔 各 Ion과 pH3.6과 5.6의 差를 가진 各 0.1 M Acetate Buffer 5ml을 同時에 作用시켰다. 이것을 20°C±2°C의 室溫에서 50分間 그대로 放置해 두었다가 3,000 r. p. m. 으로 10分間 遠心 分離시켜 그 上層液에 溶解된 Ca量을 定量하여 溶解度의 基準으로 삼았다. 本實驗의 比較群은 各 Ion을 添加하지 않은 琺瑯質粉末試料 50mg을 上記와 같은 方法으로 反應시킨 후 Ca量을 定量하였다.

3) Ca의 定量

上層液에 溶解된 Ca量은 標準溶液의 Working Range 內에 들도록 稀釋하여 Atomic Absorption Spectrophotometer(Hitachi-Perkin Elmer Model 303)를 使用하여 定量하였다.

第三章 實驗成績

本實驗成績은 Table 1, 2 와 Fig. 1, 2 에 表示된 바와 같다. 이는 上層液 1 ml 속에 溶解된 Ca量을 μg 으로 나

Table 1. Calcium Dissolved from Powdered Enamel at pH3.6 with 0.1M Acetate Buffer and Buffer+Foreign Ions

Foreign Ions Added(ppm)	*Amounts of Calcium Dissolved($\mu\text{g}/\text{ml}$)			
	V	Mo	Zn	Sn
5	410.36	410.76	434.34	486.78
15	400.41	410.27	434.22	475.15
30	359.11	353.37	424.04	434.44
No Added	443.53	443.53	443.53	443.53

*Each data represents the mean value for three separate experiments.

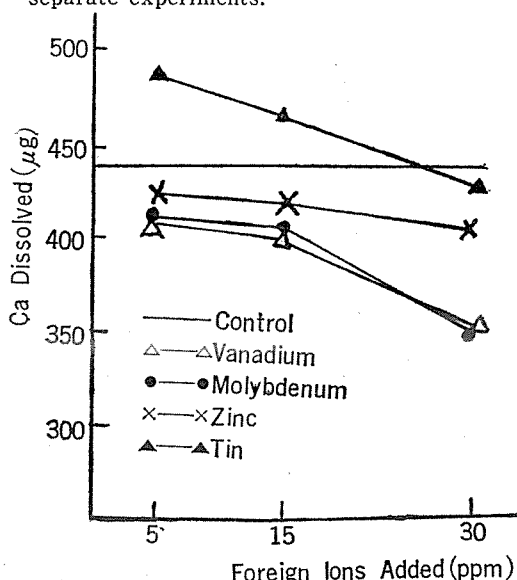


Fig. 1. Effect of Various Ions on Enamel Solubility in 0.1M Acetate Buffer, pH 3.6.

第四章 總括 및 考按

티낸 것이며 같은 실험을 같은 條件下에서 3번한 算術 平均値이다. 本實驗成績에 依하면 pH3.6의 Acetate Buffer에서 各濃度에 따라 Vanadium과 Molybdenum 은 比較群에서 보다 顯著한 溶解度의 減少를 볼수 있었고 各 Ion의 濃度增加에 따라 反比例의으로 溶解度의 減少를 볼수 있었다. Zinc는 이와 비슷한 樣相을 보였으나 그 溶解도가 比較群에서 보다 약간 減少되었다. Tin은 5, 15ppm의 濃度에서는 比較群보다 溶解도가 增加되었으나 30ppm에서는 오히려 減少되었음을 볼수 있었다.

pH5.6의 Acetate Buffer에서는 Vanadium은 濃度の 增加에 따라 反比例的으로 溶解度의 減少를 보였고 Molybdenum과 Zinc는 全般的으로 比較群에서 보다 溶解度의 減少를 보였으나 濃度の 增加에 따라 反比例的으로 減少되지는 않고 30ppm에서는 5, 15ppm에서 보다 오히려 增加됨을 볼수 있었다. Tin은 15ppm의 濃度에서는 比較群에서 보다 溶解度의 增加를 보였고 5, 30 ppm에서는 減少를 보였다.

Table 2. Calcium Dissolved from Powdered Enamel at pH 5.6 with 0.1M Acetate Buffer + Foreign Ions

Foreign Ions Added(ppm)	*Amounts of Calcium Dissolved($\mu\text{g}/\text{ml}$)			
	V	Mo	Zn	Sn
5	74.52	66.78	69.41	71.00
15	73.54	65.81	65.91	89.43
30	54.61	76.85	73.29	80.65
No Added	85.30	85.30	85.30	85.30

*Each data represents the mean value for three separate experiments.

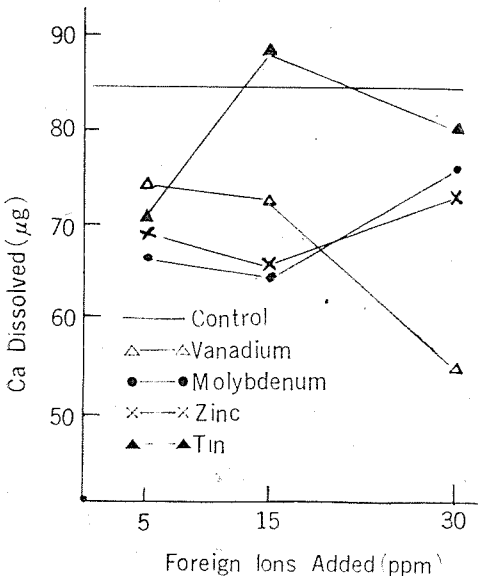


Fig. 2. Effect of Various Ions on Enamel Solubility in 0.1M Acetate Buffer, pH5.6.

本實驗은 몇가지 Ion이 Acid Buffer에서 珐瑯質粉末의 溶解度에 미치는 影響을 觀察하였다. 이 結果를 要約 하던 Vanadium, Molybdenum 그리고 Zinc는 pH 3.6 과 5.6의 0.1M Acetate Buffer에서 모두 程度의 差는 있으나 比較群에서 보다 珐瑯質粉末의 溶解度를 減少시켰고 Tin은 上記와 같은 Acid Buffer에서 그 濃度에 따라 溶解度의 增減이 不規則 하였다.

Gray et al.¹²⁾는 試驗管内 實驗에서 珐瑯質溶解에 關係되는 다섯가지 要素를 다음과 같이 말했다.

- ① 脫灰溶媒에 露出되는 珐瑯質의 表面積.
- ② 振盪度.
- ③ 溫度.
- ④ 脫灰溶媒의 水素 Ion 濃度.
- ⑤ 脫灰溶媒內에서 解離되지 않은 弱酸의 濃度.

本實驗에서는 위의 다섯가지 條件을 모두 同一하게 하여 行했다.

Hydroxyapatite의 溶解度를 變化시킬 수 있는 Foreign Ion의 機轉에 對하여서는 많은 學者들에 依하여 論議되어 왔고^{8,9,13,14,15,16)} 이들 學說은 크게 두가지로 要約 할수 있다.

첫째. Foreign Ion이 珐瑯質表面의 Crystal Lattice의 원래 있는 Calcium, Phosphate 혹은 Hydroxyl Ion 중 어떤 것과 置換되어서 이 Hydroxyapatite의 置換體는 酸溶媒에서 다른 溶解性을 나타낸다는 것이다.

둘째. Foreign Ion과 脫灰過程에서 생기는 生成物과 結合하여 不溶性複合體가 形成되며 이것이 脫灰된 珐瑯質表面에 沈着함으로써 一種의 保護膜이 되어 酸에 依한 珐瑯質의 溶解度를 減少시킨다는 것이다.

Gray와 Francis¹⁵⁾는 特히 弗素가 珐瑯質溶解度를 減少시키는 것은 脫灰된 珐瑯質表面에 不溶性인 Calcium Fluoride가 沈着함으로써 招來되는 結果라고 주장했다. Harris와 Livingston¹⁷⁾은 Sulphate, Selenite, Chromate, Molybdate와 Phosphate 등의 Oxyanion들은 Metal Chelate로 作用하여 珐瑯質溶解에 影響을 미친다고 報告한 바 있다.

本實驗結果에서 Vanadium은 pH3.6과 5.6의 Acetate Buffer에서 5, 15, 30 ppm의 各 濃度마다 모두 比較群에서 보다 珐瑯質溶解度의 減少를 보였는데 이는 Geyer⁷⁾, Tank와 Storvik³⁾, Mclundie et al.¹¹⁾등의 業績과 類似하다.

Cotton과 Wilkinson¹⁸⁾은 pH6.0에서 Vanadate는 Hydrous Vanadium Pentoxide로 沈澱되며 이의 높은

濃度에서는 珮瑯質表面에 沈澱物이 沈着되기 때문에 溶解度를 減少시킨다고 주장했다. 本實驗의 結果 Vanadium이 珮瑯質溶解度를 減少시킨 것도 이와 같은 機轉으로 思料된다.

Molybdenum도 本實驗結果에 依하면 程度의 差는 있으나 各 濃度에서 모두 酸에 依한 珮瑯質溶解度를 減少시켰다. 이는 Ludwig et al.⁵⁾와 Jenkins⁹⁾의 結果와 類似하다.

그러나 Mclundie et al.¹¹⁾의 業績과는 相反된 結果다. 本實驗에서는 Jenkins⁹⁾와 같이 Ammonium Molybdate와 Acetate Buffer를 使用했으나 Mclundie et al.¹¹⁾은 Sodium Molybdate와 T. A. M. (Tris Acid Maleate) Buffer를 使用했다.

本實驗 結果 Molybdenum이 珮瑯質溶解度를 減少시킨 것은 이 Ion이 珮瑯質表面의 Calcium Carbonate와 反應하여 Calcium Molybdate가 形成되며 이것이 珮瑯質表面에 沈着하여 酸에 對한 保護膜의 役割을 한 結果로 생각된다.

Zinc는 珮瑯質溶解度를 減少시켰으나 Tin은 溶解度의 增減이 不規則하였다. Zinc나 Tin과 같은 Cation이 珮瑯質溶解에 影響을 미치는 것은 珮瑯質表面의 Hydroxyapatite Crystal의 Calcium과 이들 Cation 사이에 Inorganic Cation Exchange 現象으로 야기된 結果로 思料된다.

第五章 結 論

著者は 몇 가지 Ion이 珮瑯質溶解度에 미치는 影響을 觀察하기 위해서 韓國成人 正常 齒牙에서 採取한 120—250 mesh sieve size의 珮瑯質 粉末에 5, 15, 30 ppm의 濃度差를 둔 Vanadium, Molybdenum, Zinc와 Tin을 pH3.6과 5.6의 Acetate Buffer를 溶媒로 하여 20°C±2°C의 室溫下의 試驗管內에서 作用시킨 後 珮瑯質의 溶解度를 Atomic Absorption Spectrophotometer로 測定한 結果 다음과 같은 結論을 얻었다.

1) Vanadium, Molybdenum과 Zinc는 pH3.6과 5.6의 0.1M Acetate Buffer에서 모두 珮瑯質粉末의 溶解度를 減少시켰다.

2) Tin은 pH3.6과 5.6의 0.1M Acetate Buffer에서 珮瑯質粉末의 溶解度에 有意性 있는 變化를 보여 주지 못했다.

REFERENCES

1) Hadjimarkos, D.M.: Geographic variations of dental caries in Oregon. Part vii. J. Pediat.

48: 195-201, 1956.

2) Hadjimarkos, D.M.: Effect of selenium on dental caries in the rat. Arch. Oral Biol., 3: 143-145, 1961.

3) Tank, G. and Storvik, C.A.: Effect of naturally occurring selenium and vanadium on dental caries. J. Dent. Res., 39: 473-488, 1960.

4) Büttner, W.: Action of trace elements on the metabolism of fluoride. J. Dent. Res., 42: 453-460, 1963.

5) Ludwig, T.G., Healy, W.B. and Losee, F.L.: An association between dental caries and certain soil conditions in New Zealand. Nature Lond., 186: 695-696, 1960.

6) Jenkins, G.N.: Molybdenum and dental caries. Br. Dent. J., 122: 435-441, 500-503, 545-550, 1967.

7) Geyer, C.F.: Vanadium, a caries-inhibiting trace element in the Syrian hamster. J. Dent. Res., 32: 590-595, 1953.

8) Speirs, R.L., Spinelli, M. and Brudevold, F.: Solution rate of hydroxyapatite in acetate buffer containing low concentrations of foreign ions. J. Dent. Res., 42: 811-820, 1963.

9) Muhler, J.C., Boyd, T.M. and Van Huysen, G.: The effect of fluorides and other compounds on the solubility of enamel, dentin and tricalcium phosphate in dilute acids. J. Dent. Res., 29: 182-193, 1950.

10) Brudevold, F., McCann, H.G., Nilsson, R., Richardson, B. and Coklica, V.: The chemistry of caries inhibition problems and challenges in topical treatments. J. Dent. Res., 46: 37-45, 1967.

11) Mclundie, A. C., Shepherd, J.B. and Mobbs, D.R.A.: Studies on the effects of various ions on enamel solubility. Arch. Oral Biol., 13: 1321-1330, 1968.

12) Gray, J.A.: Kinetics of the dissolution of human dental enamel in acid. J. Dent. Res., 41: 633-645, 1962.

13) Buonocore, M.G. and Bibby, B.G.: The effect of various ions on enamel solubility. J. Dent. Res., 24: 103-108, 1945.

14) Rae, J.J. and Clegg, C.T.: The effect of

- various inorganic salts on the solubility of calcium phosphate, tooth enamel and whole teeth in lactic acid. *J. Dent. Res.*, 27 : 52-53, 1948.
- 15) Gray, J.A. and Francis, M.D.: Physical chemistry of enamel dissolution. In: *Mechanisms of Hard Tissue Destruction*. Pub. No. 75 : chap. 8, 213, Amer. Ass. Adv. Sci. Wash. D.C., 1963.
- 16) Jenkins, G.N.: The mechanism of action of fluoride in reducing caries incidence. *Int. Dent. J.*, 17 : 552-563. 1971.
- 17) Harris, C.M. and Livingston, S.E.: *Chelating Agents and Metal Chelates* (Edited by Dwyer, F.P. and Mellor, D.P.) Chap. 3, 96, Academic, New York, 1964.
- 18) Cotton, F.A. and Wilkinson, G.: *Advanced Inorganic Chemistry*. 2nd Ed. p. 818, Interscience, New York, 1966.
- 19) Gimblett, F.G.R.: *Inorganic Polymer Chemistry*. p. 193 and 196. Butterworth, London, 1963.
- 20) Killeffer, D.H. and Linz, A.: *Molybdenum Compounds*. p. 83, Interscience, New York, 1952.
-