

아말감과 금합금의 Galvanic 전류 측정에 관한 실험적 연구

서울대학교 치과대학 보존학교실

김 영 남·엄 정 문

- 목 차 -

- I. 서 론
 - II. 실험재료 및 실험방법
 - III. 실험성적
 - IV. 총괄 및 고안
 - V. 결 론
- 참고문헌
영문초록

I. 서 론

치과용 금합금과 아말감은 가장 많이 사용되고 있는 충전 재료로서, 금합금과 아말감이 구강내에서 접촉되면 서로 다른 전극으로 작용하여 galvanic 전류를 발생시키며, 이러한 galvanic 전류는 몇 가지 유해한 작용을 나타낸다.

Mumford 등^{1,2,3)}은 이종금속수복물이 계속 접촉하여 있을 때는 분극작용에 의해서 낮고 일정한 전류가 발생되나, 이종금속수복물이 간헐적으로 접촉 시는 즉시 높은 전류가 발생되어 통통과 불쾌감을 유발시킨다고 보고하였다.

Söremark 등⁵⁾은 용해된 금속이온의 구강내 연조직이나 경조직 침투를 관찰하였고, 한편 Frykholm 등^{6,7,8,9)}은 부식산물이 조직과 상호작용하여 toxic 또는 allergic 반응을 나타낸다고 하였다.

Matono 등^{10, 11, 12, 13)}은 아말감의 부식이 증가하여, 강도가 감소하고 수복물의 변연파절이 증대된다고

보고하였다.

Schriever 등¹⁴⁾은 구강내에서 금속 수복물과 관련된 전류와 기전력을 측정하는 방법을 고찰하여 이 종금속이 접촉시 높은 전류가 발생한다고 결론지었다.

Mumford^{1), Carter^{2), Watson³⁾}}

 등은 galvanic 통통의 예를 보고하였고, Mumford¹⁾는 이것이 심각한 문제는 아니며 이 통통의 특징은 그 지속시간이 짧고 예리하며 수 시간내에서부터 수 주에 걸쳐 사라지게 되며 이 전류는 높은 onset을 갖는 것이 특징이며, galvanic 부식전류 값은 $0.5\mu\text{A} \sim 50\mu\text{A}$ 로 보고하였다.

일반적으로 시간이 경과함에 따라서 galvanic 통통은 감소하지만 통통이 심하고 감소하지 않으면, 이를 방지하기 위해서 수복물에 varnish를 도포하라고 Phillips 등¹⁵⁾은 제시하였으며, 또한 Bender¹⁶⁾는 최근에 충전한 아말감으로 인해서 통통이 심할 때 ammoniated silver-nitrate를 아말감 표면에 도포하고 30초 후에 eugenol로 처리하라고 하였으며, Watson³⁾은 ammoniated silver-nitrate를 사용한 결과 통통감소에 효과적이었다고 보고하였다.

지금까지 금속수복물의 전기화학적 성질에 대한 많은 연구방법이 소개되어 왔으나^{4, 17 ~ 21)} 저자는 in vitro 방법이면서 구강내에서 측정시와 가장 유사하도록 하기 위하여, 발기한 치아에 금합금과 아말감을 각각 충전하고 치수강에 전해질용액을 채운 것을 시험으로 사용하여, 시간의 경과에 따른 galvanic 전류의 변화양상을 수종의 아말감에 대하여 측정 분석하였으며, 수복물 표면에 ammoniated silver-nitrate 욕액이나 Copalite의 도포로 인하여 galvanic

*본 연구는 서울대학교병원 특진연구비의 지원을 받았음.

전류가 얼마나 감소하는가를 연구한 바 있어 다소의 지견을 얻었기에 이에 보고하는 바이다.

II. 실험재료 및 실험방법

실험재료 : 본 실험에서 anode로서 사용한 아밀감의 종류와 구성성분, 입자 형태는 table 1과 같다. cathode로서는 서울대학교병원에서 사용하는 20 karat inlay 용 금합금(type II)을 사용하였으며 전해질 용액은 0.9% 생리식염수를 사용하였다.

시편제작 : 발거한 소구치의 협축 최대 풍률부에 직경 2 mm의 원주형의 깊은 와동을 형성하고, 치근단 1/3을 절단제거하여 생리식염수내에 1일 보관한 후, 치수강 속에 생리식염수를 채우고 AgCl을 도금한 Ag 선을 치수강내로 삽입하여 sticky wax로 고정하여 표준전극으로 하였으며, 이 때 와저상아질의 전기저항을 $30\text{ K}\Omega$ 으로 조절했다.

상기치아에 금합금 inlay를 ZPC로 접착시킨 후 Sof-Lex disk로 연마하여 금합금 시편으로 하였고, 한편 아밀감을 제조회사의 지시에 따라 조작 후 Wesco Mortenson No. 2로 응축시키고 과잉부분을 면도날로 제거하여 아밀감 시편을 제작하였다.

아밀감과 금합금 시편을 37°C 생리식염수 내에서 접촉시켜 발생하는 galvanic 전류를 아밀감 충전직후, 30분, 1시간, 3시간, 6시간, 1일, 2일, 3일, 8일 및 30일 후에 각각 측정 기록하였으며, 아밀감 표면에 ammoniated silver-nitrate (LA MAR Lab., INC.) 용액이나 Copalite (H. J. Bosworth Co.) 를 각각 도포하여 전자와 비교 검토하였다.

실험장치 : 생리식염수 내에 두개의 electrode를 침적시키고, electrode의 양끝의 wire를 current-to-voltage converter에 연결하였고, 한편 current-to-voltage converter에서 recorder (physiograph 6630-257) 와 volt ohmmeter에 연결하였다. 전해용

Table 1. Selected Amalgam Alloys

Alloy	Manufacturer	Mercury to Alloy ratio	Major Elements	Particle Shape
			Ag Sn Cu	
Caulk 20th Century Regular	L.D. Caulk Co.	53.5%	68-70 26-28 2-4	Irregular
Caulk Spherical	L.D. Caulk Co.	46.2	68-70 26-28 2-4	Sphere
Dispersalloy	Johnson & Johnson	50.0	72 0 28 68-70 26-28 2-4	Sphere (1/3) Irregular (2/3)
Tytin	S.S. White	43.0	60 27 13	Sphere

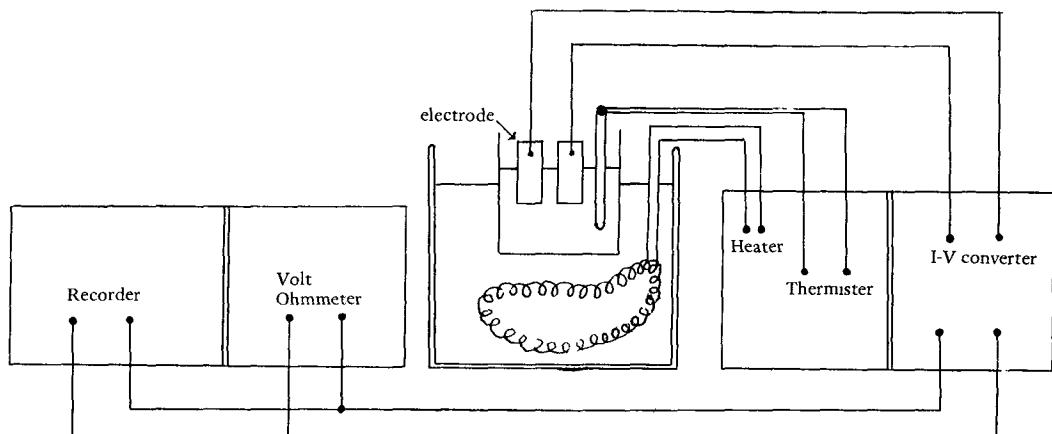


Fig. 1. Schematic diagram of the experimental apparatus

액의 온도를 일정하게 하기 위해서 항온조와 온도 조절장치를 병행하였다(Fig. 1 참조)

III. 실험성적

시간이 경과함에 따라 변화되는 전류량의 상태는 그림 2, 3 과 같다.

철삭형 아말감 : 충전 직후에는 $29.6\mu\text{A}$ 이었고 1일 후에는 $7.3\mu\text{A}$ 로 현저히 감소하였으며 1일 이후부터는 변화가 적었다.

구상 아말감 : 충전 직후에는 $12.6\mu\text{A}$ 이었고, 3시간 후에는 $14.6\mu\text{A}$ 로 증가하였다가 1일 후에는 $6.0\mu\text{A}$ 로 감소하였으며 그 후에는 변화가 적었다.

Dispersalloy 아말감 : 충전 직후에는 $24.5\mu\text{A}$ 이

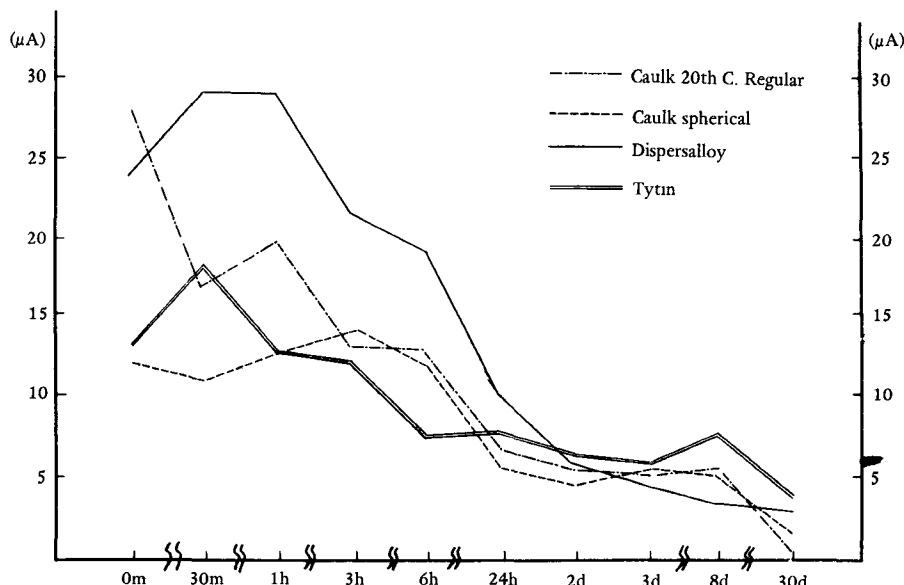


Fig. 2. Variation of galvanic currents with time between gold and amalgam

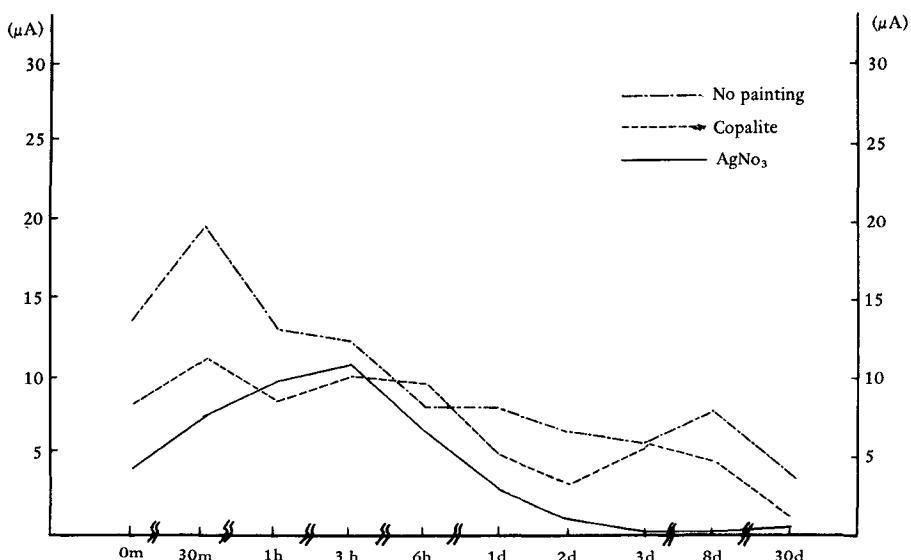


Fig. 3. Effect of varnish film or ammoniated silver nitrate on galvanic currents between gold and Tytin amalgam.

었고 30분 후에는 $29.9\mu\text{A}$ 로 증가하였다가 3시간 이후에 $22.9\mu\text{A}$ 로 감소하여 이 후 현저히 감소하였다.

Tytin 아말감 : 충전 직후에는 $13.8\mu\text{A}$ 이었고, 30분 후에는 $18.5\mu\text{A}$ 로 증가하였다가 1일 후에는 $8.3\mu\text{A}$ 로 감소하여 그 후에는 변화가 적었다.

Ammoniated silver-nitrate 도포 : Tytin 아말감 표면에 도포한 예에서는 도포 직후에 $8.4\mu\text{A}$ 로 감소하였으며 도포하지 않은 예에서보다 적은 전류량을 보였다.

Copalite의 도포 : Tytin 아말감 표면에 도포한 예에서는 도포 직후에 $8.4\mu\text{A}$ 로 감소하였으며 도포하지 않은 예에서 보다 적은 전류량을 보였다.

IV. 총괄 및 고안

치과용 아말감과 금합금의 이종금속에 의한 galvanic 전류량의 측정에 대해서 많은 연구가 행해져 왔으며,^{17, 22~24) Mumford¹¹}는 구강내에서 일어날 수 있는 electrode system을 연구한 결과, electrode 가 하나이거나 두개의 electrode가 분리되어 있을 때는 전류가 낮아서 동통을 거의 일으키지 않으며, electrode가 계속 접촉하고 있는 예에서는 접촉시에는 높은 전류가 발생되어 그 지속이 짧고 예리한 동통이 일어나나, 이러한 전류는 분극에 의해서 신속히 낮아져서 동통은 감소하며, electrode가 간헐적으로 접촉하는 예에서는 접촉시마다 예리한 동통이 발생해서 1초 정도 지속되며 충전 후 수일이 경과하면 기전력이 감소한다고 하였다.

본 연구에서는 금합금과 아말감이 전해액 내에서 서로 떨어져 있을 때는 전류가 거의 흐르지 않으나 금합금과 아말감이 접촉되는 순간, 전류는 즉시 높게 증가하였다가 곧 소실되었으며 접촉지속시간은 0.5초 전후로 하였으며, 접촉지속시간을 변화시켜도 peak current의 차이는 없었고, 계속 접촉하고 있을 때도 전류가 거의 흐르지 않았다. 그러므로, 두 합금의 접촉시에 나타나는 높은 전류가 galvanic 동통을 유발할 수 있다고 추론할 수 있다.

충전 직후부터 30일까지 시간의 경과에 따른 galvanic 전류의 변화를 보면, 시간이 경과함에 따라서 galvanic 전류는 충전 후 1일까지는 현저히 낮아져서 전반적으로 감소하는 양상을 보였는데, 이는 임상에서 충전 초기에는 동통이나 불편감이 일어나나 시간이 지남에 따라 사라지는 것과 유사하므로,

동통의 감소는 galvanic 전지의 전기화학적 변화에 의한 것임을 알 수 있다.

또한, 사용한 아말감의 종류에 따라서 초기 전류량의 크기나 시간에 따른 변화양상이 서로 다르게 나타났는데 이는 아말감의 종류에 따라서 galvanic 동통의 정도나 발현기간에 차이가 있을 것으로 사료된다.

Bergman 등⁴⁾과 Nilner 등²⁵⁾은 in vivo 연구에서 galvanic 전류량을 측정하는 방법을 연구한 결과, 특정 환자에 있어서 galvanic 전류의 동통유발 유무는 매우 복잡하며 이는 주로 biologic threshold value와 함수관계에 있다고 하였다.

서로 다른 종류의 금속이 전해액내에 함께 있으 면 galvanic 부식에 해당하는 일련의 전기화학적 반응을 거치게 되며, 부식에 저항성이 적은 금속은 anode로 작용하고 부식에 저항성이 높은 금속은 cathode가 된다. anode의 표면에서는 산화반응이 일어나서 금속 이온이 방출되며 반면에 cathode에서는 환원반응이 주로 일어난다.²⁶⁾

전해액인 타액내에서는 동일합금에서도 부위에 따라 서로 다른 성분들이 전기화학전지를 형성하여 산화-환원반응이 일어날 수 있다. 아말감에서는 γ , ($\text{Sn}-\text{Hg}$) phase나 Cu-Sn phase가 전기화학적으로 가장 active phase로서 anode로 작용하고,^{27, 28)} 방출된 부식산물들은 합금의 표면이나 상아질내에서 발견되며,²⁹⁾ 금합금에서는 Zn과 Cu가 가장 저항성이 낮은 성분으로 제일 먼저 ion으로 변화된다.³⁰⁾ 특히 금합금과 아말감의 galvanic 전지는 표면의 파괴가 신속히 일어나고 이온이 방출된다.¹²⁾

본 연구에서는 아말감과 금합금의 표면적을 동일하게 하였는데, Holland³¹⁾는 금합금과 아말감의 표면적비가 커짐에 따라서 최대전류밀도가 증가하며, 재래식 아말감에서는 금합금의 표면적이 커짐에 따라서 최대전류밀도가 증가하였으나, non- γ 아말감에서는 매우 낮고, 금합금과 아말감의 표면적비와는 상관이 없었다고 보고하였다.

와동형 성후 잔존하는 와저상아질의 양에 의해서도 발생하는 galvanic 전류에 차이가 있을 수 있으므로 본 연구에서는 각 시편의 와저상아질의 전기 저항을 $30\text{K}\Omega$ 으로 일정하게 조절했다.

온도에 따른 오차를 줄이기 위해서 Ni-wire로 된 heater와 thermister가 연결된 온도조절장치와 항온조를 사용하여 전해용액의 온도를 $37.0^\circ\text{C} \pm 0.1^\circ\text{C}$ 로 일정하게 유지시켰다.

electrode의 양 끝을 직접 기록장치에 연결하지 않고 current-to-voltage converter를 사용한 이유는 current-to-voltage converter는 operational amplifier로 만들어 졌으며 electrode에는 높은 impedance를 recorder에는 낮은 impedance를 나타내며 electrode의 signal을 loading 없이 정확하게 전해주기 때문이다.³²⁾

표준전극으로 사용한 Ag/AgCl wire 준비과정은 99.999%의 Ag선을 0.1N~0.5N HNO₃ 용액에 담가서 표면을 깨끗하게 세척한 다음 HCl 0.1N 용액으로 씻은 후 0.1N HCl 용액에서 +극에는 여분의 Ag선을 +극에는 도금시킬 Ag선을 연결하여 1mA의 전류로 전기도금시켰다.³³⁾

Watson³⁴⁾은 silver-nitrate를 도포하여 아말감 충전후 galvanic 동통이 있는 경우 동통을 즉시 해소시켰다고 보고하였는데, 본 연구에서도 Tytin 아말감에 ammoniated silver-nitrate를 도포한 결과 galvanic 전류가 현저히 감소하였던바 ammoniated silver-nitrate의 도포로 인하여 아말감 전극의 galvanic series상의 위치가 변화되어 galvanic 전류량이 감소되었다고 사료된다.

금속수복물하에 cavity varnish나 cement base에 의한 galvanic 동통 감소 효과에 대해서는 많은 논란이 되어왔는데, Phillips 등³⁴⁾은 치과용 cement의 전기전도도를 측정하여 cement의 margin 주위나 cement 자체를 통한 수분오염으로 인해서 금속수복물과 치아사이가 절연되지 않으므로 cement base가 절연에 효과가 거의 없다고 결론지었으며, 반면에 Vonfraunhofer¹⁷⁾는 아말감 표면에 varnish를 도포하면 varnish film이 파괴되지 않는 한은 금합금과 아말감 사이의 galvanic 전류의 흐름이 방해되므로 임상에 있어서도 varnish의 도포가 유용할 것이라고 추측하였는데, 본 연구에서도 varnish의 일종인 Copalite를 아말감에 도포하여 전류량의 감소를 가져온 점으로 미루어 보아 수회 도포함으로써 충전 초기의 galvanic 동통을 해소시킴에 도움이 될 것으로 추측된다.

V. 결 론

아말감과 금합금간의 galvanic 전류를 측정하기 위해서, 발거한 소구치 협면의 지름 2mm의 원주형 와동에 아말감과 금합금 inlay를 각각 충전하여 anode와 cathode로 하였으며, 금합금 시편과 아말

감 시편이 전해액인 생리식염수내에서 접촉시 발생하는 galvanic 전류를 치수강을 통한 회로를 이용하여 current-to-voltage converter로 측정하고 physiograph 6630-257에 기록하여 아말감 충전 직후부터 30일 후까지 4종의 아말감에서 비교분석하였다. 또한, 아말감 표면에 Copalite나 ammoniated silver-nitrate를 각각 도포하여 도포하지 않은 예와 전류의 차이를 비교검토하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. galvanic 전류는 시간이 경과함에 따라 전반적으로 감소하였다.
2. 아말감 충전후 1일까지는 전류가 현저히 감소하였으며, 그후 변화가 적었다.
3. 절삭형아말감에서는 충전 직후의 전류가 29.6 μ A 이었고, Dispersalloy 아말감에서는 24.5 μ A 이었으며 그 후 저하가 현저하였다.
4. 구상아말감에서는 충전 직후의 전류가 12.6 μ A 이었고, Tytin 아말감에서는 13.8 μ A 이었으며 위의 두 아말감보다 전류의 변화량이 적었다.
5. 아말감 표면에 ammoniated silver-nitrate나 Copalite의 도포한 예는 도포하지 않은 예에 비해 초기 전류량이 현저히 감소하였으며, ammoniated silver-nitrate 용액의 도포는 Copalite 보다 감소효과가 커다.
6. 아말감과 금합금 접촉시 galvanic 전류는 급격히 증가하였다가 즉시 소실되었다.

참 고 문 헌

1. Mumford, J.M.: Electrolytic Action in the Mouth and its Relationship to Pain, J. Dent. Res. 36:632-640, 1972.
2. Carter, R.: Electrolytic Action in the Presence of Gold Crowns Placed over Amalgam Restoration, Aust. dent. J., 10:317, 1965.
3. Watson, J. & Wolcott, R.: A Method for the Control of Galvanism, J. Prosthet. Dent. 35:279-282, 1976.

4. Bergman, M., Ginstrup, O. & Nilner, K.: Potential and Polarization Measurements in Vivo of Oral Galvanism, *Scand. J. Dent. Res.* 86:135-145, 1978.
5. Söremark, R., Wing, K., Olsson, K. & Goldin, J.: Penetration of Metallic Ions from Restorations into Teeth, *J. Prosthet. Dent.* 20:531-540, 1968.
6. Inovay, J. & Banoczy, J.: The Role of Electrical Potential Differences in the Etiology of Chronic Diseases of the Oral Mucosa, *J. Dent. Res.* 40:884-890, 1961.
7. Frykholm, K.O., Frithiof, L., Fernström, A.I.B., Moberger, G., Blohm, S.G. & Björn, E.: Allergy to Copper Derived from Dental Alloys as a Possible Cause of Oral Lesion of Lichen Planus, *Acta Derm.-Venereol.* 49: 268-281, 1969.
8. Elgart, M.L. & Higdon, R.S.: Allergic Contact Dermatitis To Gold, *Arch. Dermatol.* 103:649-653, 1971.
9. Brendlinger, D.L. & Tarsitano, J.J.: Generalized Dermatitis due to Sensitivity to a Chrome Cobalt Removable Partial Denture, *J. Am. Dent. Assoc.* 81:392-394, 1970.
10. Schoonover, I.C., and Souder, W.: Corrosion of Dental Alloys, *J. Am. Dent. Assoc.* 28: 1278, 1941.
11. Fusayama, T., Katayori, T., and Nomoto, S.: Corrosion of Gold and Amalgam Placed in Contact with Each Other, *J. Dent. Res.* 42:1183-1197, 1963.
12. Matono, R. & Fusayama, T.: Corrosion of Amalgam in Contact with Gold, *J. Prosthet. Dent.* 28:170-178, 1972.
13. Rud, J. & Omnell, K.-A.: Root Fractures Due to Corrosion. Diagnostic Aspects, *Scand. J. Dent. Res.* 78:397-403, 1970.
14. Schriever, W., and Diamond, L. E.: Electromotive Forces and Electric Currents Caused by Metallic Dental Fillings, *J. D. Res.* 31: 205, , 1952.
15. Phillips, R.W., and Skinner, E.W.: Science of Dental Materials, Philadelphia, 1973, W.B. Saunders Company, p. 289.
16. Bender, S.N.: Report of a Case Elimination of pain Due to a Galvanic Reaction after Insertion of Large Amalgam Restoration, *J. Mercer Dent. Society* 16:3, 1962.
17. Fraunhofer, J. A. and Staheli: Gold-Amalgam Galvanic Cells, *Brit. Dent. J.* 132: 357-362, 1972.
18. Gjerdet, N.R. & Brune, D.: Measurements of Currents between Dissimilar Alloys in the Oral Cavity, *Scand. J. Dent. Res.* 85: 500-502, 1977.
19. Nomoto, S., Ano, M., Onose, H.: Micro-Probe for Measurement of Corrosion Potential of Metallic Restorations in Mouth, *J. D. Res.* 58:1688-1690, 1979.
20. Nilner, K.: On Introaural Potential-and Polarization-Measurements of Metallic Restorations, *Acta Odontol. Scand.* 40:275-281, 1982.
21. Gjerdet, N. R.: Galvanic Cells Including Cobalt-Chromium Alloys, *Acta Odontol. Scand.* 38:273-278, 1980.
22. Wakai, E.: Potential Difference Between Various Kinds of Metals Applied in the Oral Cavity and Their Physiologic Effects, *J. Am. Dent. Assoc.* 23:1000-1006, 1936.
23. Reed, G.J., and Willman, W.: Galvanism in the Oral Cavity, *J. Am. Dent. Assoc.* 27: 1471-1475, 1940.
24. Lain, E.S., Schriever, W.: Problem of Electrogalvanism in the Oral Cavity Caused by Dissimilar Dental Metals, *J. Am. Dent. Assoc.* 27:1765-1772, 1940.
25. Nilner, K. et al: Oral Galvanic Action after Treatment with Extensive Metallic Restorations: *Acta Odontol. Scand.* 40:381-388, 1982.
26. Fontana, M. & Greene, N.: Corrosion Engineering, McGraw-Hill, New York 1967, p.18.

27. Jørgensen, K.O. & Saito, T.: Structure and Corrosion of Dental Amalgams, *Acta odontol. Scand.* 28:129-142, 1970.
28. Guthrow, C.E., Johnson, L.B. & Lawless, K.R.: Corrosion of Dental Amalgam and its Component Phases, *J. Dent. Res.* 46:1372-1381, 1967.
29. Mateer, R.S., & Reitz, C.D.: Galvanic Degradation of Amalgam Restorations, *J. D. Res.* 51:1546-1551, 1972.
30. Brugirard, J., Bargain, R., Dupuy, J.P., Mazille, H. & Monnier, G.: Study of the Electrochemical Behavior of Gold Dental Alloys, *J. D. Res.* 52:829-836, 1973.
31. Holland, R.I.: galvanic Currents Between Gold and Amalgam, *Scand. J. Dent. Res.* 85:500-502, 1977.
32. Darold Wobschall: Circuit Design for Electronic Instrumentation, McGraw-Hill, Inc. 1979, p.51-52.
33. Darold Wobschall: Circuit design for Electronic Instrumentation, McGraw-Hill, Inc. 1979. p.160.
34. Phillips, L.J., Phillips, R.W., & Schnell, R.J.: Measurement of the Electric Conductivity of Dental Cement, *J.D. Res.* 34: 839-845, 1955.

A STUDY ON THE GALVANIC CURRENT BETWEEN GOLD AND AMALGAM

Yeoung Nam Kim, Chung Moon Um

Dept. of Operative Dentistry, Seoul National University

.....» Abstract «.....

It was the purpose of this study to determine the galvanic current between a gold alloy inlay and four types of amalgam using the circuit through pulp chambers when the freshly extracted teeth with those restorations were brought into contact in a physiologic saline solution, and to investigate the effectiveness of cavity varnish or ammoniated silver-nitrate on the surface of amalgam restoration in reducing galvanic current.

The current was measured with current-to-voltage converter and recorded on a physiograph 6630-257.

The following results were obtained.

1. Generally, galvanic current decreased as the time elapsed.
 2. Galvanic current decreased significantly in the first day and after then minimal change was observed until 30th day.
 3. Initial galvanic current was $29.6 \mu\text{A}$ in lathe cut amalgam and $24.5 \mu\text{A}$ in Dispersalloy amalgam and after then the current was significantly decreased.
 4. Initial galvanic current was $12.6 \mu\text{A}$ in spherical amalgam (low copper amalgam) and $13.8 \mu\text{A}$ in Tytin amalgam and the amount of change was lower in spherical amalgam and Tytin amalgam than that in lathe cut amalgam and Dispersalloy amalgam.
 5. Painting ammoniated silver-nitrate or Copalite on the surface of amalgam restoration decreased initial galvanic current and ammoniated silver-nitrate is more effective in decreasing galvanic current than Copalite.
 6. Galvanic current by contact between amalgam restoration and gold restoration increased abruptly and dropped rapidly becoming almost null.
-