

수종의 All-Etching Agent와 산부식시간에 따른 법랑질 산부식형태 및 전단 결합강도에 관한 연구

연세대학교 치과대학 보존학교실
권소란 · 윤태현 · 박동수

Abstract

THE EFFECTS OF VARIOUS ALL-ETCHING AGENTS AND VARIED ETCHING TIME ON ENAMEL MORPHOLOGY AND BOND STRENGTH

So-Ran Kwon, Tae-Hyun Yoon, Dong-Soo Park

Department of Conservative Dentistry, College of Dentistry, Yonsei University

The effects of various All-Etching Agents (10% phosphoric acid, 10% maleic acid and 10% citric acid) and 32% phosphoric acid and varied etching time were evaluated by observing the morphology of the etched enamel surfaces using Scanning electron microscopy and by measuring the shear bond strength of a composite resin to human enamel.

A total of 156 extracted premolar and molar teeth free of irregularities were employed in this study. Specimens for the observation of enamel morphology were divided into 12 groups of 3 teeth each, based on the type of etchant used and application time.

After exposure to the etching agent specimens were washed air-dried and then glued to aluminum stubs and coated with a layer of gold for examination in the scanning electron microscope.

Specimens for the evaluation of bond strength were divided into 12 groups of 10 teeth each also based on the type of etchant used and application time.

After exposure to the etching agent the specimens were washed, air-dried and a thin layer of bonding agent was applied using a brush. Z 100 composite resin was light cured to the surface and stored at 37°C, 100% humidity for 7 days. An Instron Universal Testing Machine was used to apply a shearing force at 90° angle from the enamel surface. It is concluded from this study that commercial All-etching agents can be used with a 15-second etching without adversely affecting retention of dental resin materials. At the same time, the acid concentration is probably a suitable compromise regarding the acid's function as

a dentin demineralizing all-etch conditioning agent.

The following results were obtained.

1. Specimens etched with 10% citric acid showed a random superficial etching pattern which could not be related to prism morphology.
2. Specimens etched with 10% and 32% phosphoric acid and 10% maleic acid showed a type I pattern in which core material was preferentially removed leaving the prism peripheries relatively intact or a type II pattern in which prism peripheries were preferentially removed. This delineation became more distinguished as etching time was increased.
3. All-Etching Agents and 32% phosphoric acid showed a statistically significant higher shear bond strength at 15 seconds etching time. ($p < 0.05$)
4. 10% maleic acid and 32% phosphoric acid exhibited a statistically significant higher shear bond strength than 10% phosphoric and citric acid at 15 seconds etching time. ($p < 0.05$)

Key words : All-Etching Agent, Etching time, Enamel etching pattern, Shear bond strength

I. 서 론

치의학이 발달되면서 각종 치과재료의 개발이 있어왔고, 이러한 재료들을 효율적으로 이용하기 위한 방법 또한 많은 개선을 거듭하여왔다. 1955년에 Buonocore¹⁰⁾가 85% 인산을 이용하여 법랑질면을 산부식시킴으로써 레진의 접착력을 증가시킬 수 있다고 보고한 이래 이 술식은 레진 자체의 개발 및 산부식액의 농도^{4, 20, 21, 30, 32, 38)}, 산부식시간^{2, 4, 5, 12, 17, 22, 33)} 등의 조정을 거치면서 복합레진을 이용한 충전법, 치면열구 전색법, resin and porcelain veneers, 교정용 bracket 부착, 치아고정술, 산부식 고정성 국소의치등에 널리 이용되어왔다.¹⁾ 산부식 후에 법랑질은 그 일부가 용해되므로서 다양한 표면양상을 나타낸다. 이 양상은 매우 독특한데, 법랑질의 미세형태 및 화학적 조성에 따른 용해특이성을 반영한다.

산부식은 두 가지 과정으로 이루어지는데 먼저 산에 의해 법랑질의 얇은 층과 함께 치태와 다른 잔여물을 제거된 후 노출된 표면의 법랑

결정을 선택적으로 용해시켜 좀 더 다공성이 되게하며 이러한 다공성화는 보존재료와 접착물질이 표면에 더욱 잘 결합할 수 있게 해 준다.¹⁶⁾

법랑질의 부식깊이³⁰⁾는 산의 농도, 산부식시간 및 표면 법랑질의 화학적 조성에 의존한다. 산부식시 표면의 법랑질은 영구적으로 소실되나 microprobe X-ray photometry 연구에 의하면 하방의 다공성 층은 in vitro⁴⁶⁾와 in vivo²⁹⁾에서 완전히 재광화된다.

50% 인산으로 60초간 산부식시에 약 7m 깊이의 표면법랑질이 소실되며 인산의 농도가 감소될 경우에 부식깊이는 증가하며 농도가 증가될 경우에는 부식깊이가 감소한다. 다양한 인산농도 및 산부식시간에 따른 연구에서는 부식깊이가 $28.5 \pm 5.1\mu\text{m}$ (37% 인산, 60초)에서 $4.0 \pm \mu\text{m}$ (5% 인산, 60초) 으로 보고되었다.³⁰⁾ 표면 법랑질층은 산에 대한 저항력이 더 높으며 산부식시 더 오랜 부식시간이 요구되며 반면에 노출된 하층 법랑질은 더 일정한 부식형태를 보여준다. 임상적으로는 표면법랑질을 미세한 diamond stone (10-20mm, 입자크기)으로 연

마하여 하층법랑질을 노출시킴으로써 부식이 용이해진다. Silverstone⁴⁰⁾은 산부식시킨 법랑질을 주사전자현미경하에 관찰한 후 부식형태를 크게 세 가지로 분류한바 가장 혼한 것은 제 I 형 부식형태로서 법랑소주 중심부가 선택적으로 제거되는 것이 특징이다. 그 반대인 제 II 형도 볼 수 있는데, 여기서는 소주의 가장자리가 선택적으로 제거되고 중심핵은 그대로 남겨진다. 제 III 형은 제 I 형과 제 II 형이 동시에 나타나거나 소주형태와는 연관이 될 수 없는 형태를 나타낸다.

산부식제에 의해 표면양상이 달리 나타나는 이유에 대해서는 아직도 약간의 논란이 있지만 가장 널리 받아들여지는 견해는 산부식의 양상이 법랑소주의 결정방향에 의해 결정된다는 것이다. 결정용해에 대한 미세구조적인 연구에 의하면 결정은 종축에 수직적인 방향 보다는 그 양단에서 보다 쉽게 용해된다. 따라서 법랑질 표면에 대해 수직으로 놓인 결정이 가장 용해되기 쉽다.

법랑소주 내의 결정이 소주간 부위와 기울기가 다르게 법랑질 표면에 도달한다는 것을 유의하면 제 I 형 부식형태는 쉽게 설명될 수 있다. 반대측 치아의 같은 부위가 거의 유사한 부식 형태를 나타낸다는 것은 부위에 따른 다양성도 생각할 수 있게 해준다. 그러나 부식형태가 다르게 되는 것은 부식제의 성질 차이 때문이라는 증거도 있다.⁴⁵⁾ 산부식시간에 따라서 부식형태가 변한다는 보고도 있다.³⁹⁾ 현재 시중에 소개되고 있는 dentin and enamel bonding system들은 acid conditioner/etchant를 이용하여 법랑질을 부식시키고 동시에 dentin smear layer를 변형 또는 제거한다. 현재 시판되고 있는 All-etching agents들은 좀 더 약한 산들로서 짧은 부식시간이 추천되며, 상아질과 법랑질을 동시에 처리하기 위해 사용된다. 이렇게 함으로써 불소가 많이 포함된 표층법랑질의 소실 및 불필요한 오염을 방지할 수 있으며 임상시간도 단축시킬 수 있다. 또한 치수에 가해지는 산의 위해작용도 줄일 수 있으며, 상아질 표층의 과도한 탈회에 의한 접합능력의 감소를 막을 수 있다.⁶⁾ Acid conditioner / et-

chant로 사용되고 있는 제제는 10% 인산, 10% 말레산, 10% 구연산, 2.5% 질산, 1.6% 옥살산등이 있다. 이들 제제들의 상아질처리 효과는 잘 보고되고 있는 반면에 법랑질의 산부식 효과에 대해서는 보고가 부족한 상태로써 이와 같은 약산을 이용하여 짧은 시간동안 산부식시킴으로써 충분한 결합강도를 얻을 수 있는 지에 대해서 의문이 제기되었다.

이에 임상에서 흔히 사용되는 10% 인산, 10% 말레산, 10% 구연산 및 32% 인산 각각에 대해서 산부식시간을 달리하여 법랑질 부식형태를 관찰하고 전단결합강도를 측정하여 이들의 관계를 알아보려고 했다.

II. 실험재료 및 방법

1. 실험재료

본 실험에 사용된 치아는 성별, 연령에 관계없이 협면에 치아우식증이나 파절, 충전물이 없는 소구치 및 대구치 156개를 선택하였으며 치아는 발거한 즉시 생리식염수에 보관하였다.

산부식제로는 10% 말레산 (Scotchbond Multipurpose etching agent, semi-gel type), 10% 구연산 (Clearfil, CA agent, gel-type), 10% 인산 (All-bond, All-etch, semi-gel type), 32% 인산 (All-bond, gel-type)을 이용하였으며 접착제로는 Scotchbond 2 Multipurpose adhesive system (3M Dental Products) 을 사용하였다. 광중합복합레진으로는 Hybrid type의 Z100 (3M Dental Products, shade B2) 를 선택하였고 조사광원으로는 Optilux (Demetron Research Corporation) 를 이용하였다. 조사광원의 강도검사는 Curing Radiometer (Demetron Research Corporation) 으로 시행했는데 400-520nm 내의 파장의 출력이 300-400 mm으로서 적합하다고 평가되었다. 레진의 전단강도는 만능시험기 (Instron 6022, Instron Co.) 를 이용하여 측정하였다. 법랑질 산부식형태는 주사전자현미경 (Hitachi S-800) 으로 관찰하였다.

2. 실험방법

가) 법랑질 산부식형태

법랑질 산부식형태를 관찰하기 위한 치아들은 물로 세척한후에 치근부위를 제거하고 협면에 2×2mm 크기의 경계를 고속엔진 #330 bur로 형성하였다. 실험군의 편성은 정해진 산부식제 및 산부식시간에 따라서 각 3개씩 12개의 군으로 나누었다. 산부식후 모든 표본을 aluminous stub에 부착시키고 금으로 coating (360 nm)을 시행한후 주사전자현미경 (Hitachi S-800)으로 관찰하였다.

나) 전단결합강도

치아에 부착되어 있는 치석 및 연조직을 물리적으로 제거하고 협면은 pumice와 rubber cup으로 세척하였다. 전단결합강도를 측정하기 위한 치아들은 orthocryl resin에 치아의 협면이 수평면에 평행되게 위로 나오도록 매몰하고 치아협면을 #220 carbide grid sandpaper로 연마하였다. 이렇게 형성된 치아 시편을 다음과 같이 각 군당 10개씩 12개의 군으로 나누었다.

위와 같이 분류된 12개의 군에 대하여 각각 정해진 시간만큼 brush로 agitation을 시행하

면서 산부식시키고 난 후 수도물로 세척하고 20초 동안 air dry시켰다. 건조후 adhesive (Scotchbond 2, Light-cure Dental Adhesive, 3M Dental Products)를 붓으로 얇게 도포하고 20초 동안 광중합시켰다. 길이가 3mm, 직경 2.5mm 되는 투명한 plastic tube를 matrix로 이용하여 bonding site에 Restorative Z100 (3M Dental Products, shade B2)를 60초 동안 광중합시켜 치아시편에 button이 되게 하였다. 완성된 치아시편은 7일 동안 37°C, 100% humidity에 보관하였다가 만능시험기 (Instron 6022, Instron Co.)를 이용하여 Cross-head speed 5 mm/min으로 전단강도를 측정하였으며 megapascals(MPa) 단위로 기록하였다.

III. 실험성적

1. 산부식형태

각 산부식제에 따라서 산부식시간을 달리하여 부식시킨후의 주사전자현미경 소견이 fig.1~12에 나타나 있다. 10% 말레산은 어느 시간에 서나 소주의 가장자리가 선택적으로 부식되는 제II형의 부식형태를 보였는데 이 양상은 산

Table 1. Specification into groups and treatment method

	Etchant	Etching time(sec)	Sample No.
A1	10% Maleic acid	15	10
A2	〃	40	10
A3	〃	60	10
B1	10% Citric acid	15	10
B2	〃	40	10
B3	〃	60	10
C1	10% Phosphoric acid	15	10
C2	〃	40	10
C3	〃	60	10
D1	10% Phosphoric acid	15	10
D2	〃	40	10
D3	〃	60	10

부식시간이 증가함에 따라 더욱 두드러지게 나타났다. 10% 구연산은 특징적인 부식양상과 연관시킬 수 없는 제III형의 부식형태를 보였다. 10% 인산은 10% 말레산과 같은 양상을 보였다. 즉, 제II형의 부식형태를 보였으며 이 양상은 산부식시간이 증가함에 따라서 더욱 두드러지게 나타났다. 32% 인산은 15 초간 산부식시킨 경우에 약한 제II형의 부식형태를

보였고 40초 및 60초에서는 강한 제I형의 부식형태를 나타냈다.

2. 전단결합강도

Table 2에는 표본수, 평균전단결합강도와 각군의 표준편차가 나열되어있다. 각군의 전단결합강도를 측정한 결과, D3군 (32% 인산, 60초)에서 가장 높은 값을 나타냈고 (20.30

Table 2. Shear bond strength of resin to enamel (Unit : MPa)

Group & Etchant		Sample No	Etch time(sec)	Shear bond strength
				Mean \pm S.D.
A1	10% Maleic acid	10	15	16.28 \pm 3.88
A2	〃	10	40	16.20 \pm 2.65
A3	〃	10	60	12.82 \pm 2.82
B1	10% Citric acid	10	15	10.80 \pm 1.64
B2	〃	10	40	12.91 \pm 2.15
B3	〃	10	60	9.06 \pm 3.09
C1	10% Phosphoric acid	10	15	12.00 \pm 3.35
C2	〃	10	40	11.83 \pm 2.58
C3	〃	10	60	13.03 \pm 3.99
D1	10% Phosphoric acid	10	15	17.75 \pm 4.32
D2	〃	10	40	14.63 \pm 2.66
D3	〃	10	60	20.30 \pm 4.82

Table 3. Mann-Whitney Tests for Multiple Comparison of Etching Times

Etching time	Means (MPa)			
	Group A	Group B	Group C	Group D
15 seconds	16.28	10.80	12.00	17.75
40 seconds	16.20	12.91	11.83	14.63
60 seconds	12.82	9.06	13.03	20.30

Groups connected by vertical lines are significantly different ($p < 0.05$)

Group A : 10% Maleic acid

Group C : 10% Phosphoric acid

Group B : 10% Citric acid

Group D : 32% Phosphoric acid

Table 4. Mann-Whitney Tests for Multiple Comparison of Type of Etchant

Etchant	Means (MPa)		
	Group 1	Group 2	Group 3
10% M.A.	16.28	16.20	12.82
10% C.A.	10.80	12.91	9.06
10% P.A.	12.00	11.83	13.03
32% P.A.	17.75	14.63	20.30

Groups connected by vertical lines are significantly different ($p < 0.05$)

Group 1 : 15 seconds

M.A. : Maleic acid

Group 2 : 40 seconds

C.A. : Citric acid

Group 3 : 60 seconds

P.A. : Phosphoric acid

MPa), B3군 (10% 구연산, 60초)이 가장 낮은 값을 보였다 (9.06 MPa). (Table 2 참조) 각 산부식제에 따른 산부식시간의 영향을 알아보기 위해서는 Kruskal-Wallis one-way ANOVA와 Mann-Whitney test 가 시행되었다. (Table 3 참조) A군 (10% 말레산)에서는 시간을 증가시키면 따라서 결합강도가 감소했다. B군 (10% 구연산)에서는 40초간 산부식시킨 군에서 가장 높은 값이 나왔지만 15초 산부식시킨 군과는 통계학적 유의차가 없었다.

C군 (10% 인산)에서는 산부식시간이 전단 결합강도에 영향을 미치지 않았다. D군 (32% 인산)에서는 60초간 산부식시킨 군에서 가장 높은 값이 나왔지만 15초 산부식시킨 군과는 통계학적 유의차가 없었다. 동일한 산부식시간에서 각 산부식제의 영향을 보기 위해서는 Kruskal-Wallis one-way ANOVA와 Mann-Whitney test가 시행되었다. (Table 4 참조) 동일한 15초 적용시에는 10% 말레산과 32% 인산이 다른 산들 보다는 높은 결합강도를 보였다. ($p < 0.05$)

III. 총괄 및 고찰

법랑질과 레진사이에 강한 결합을 얻기 위해서는 법랑질 표면을 세척 및 활성화시켜야

한다.

임상적으로 평활하게 보이는 치면도 미시적인 견지에서는 그렇지 않은데, 융선이나 함요 부위, 열구는 조직의 본질과 증분생장을 반영하며, 마모이상도 존재할 수 있다.²⁴⁾ 또한 타액에 포함된 단백질이 법랑질표면에 흡착됨으로서 pellicle 이라는 유기막을 만들기 때문에 표면의 활성도가 낮다. 법랑질은 부피의 0.1~0.2%의 공간을 갖는 유공조직인데 불행하게도 레진의 유입을 허용할 만큼 충분히 크지 못하다. 따라서 이러한 복잡한 물리적 및 기계적 구성에 의해 법랑질면이 결합에는 열악한 기질이라는 것이 자명하다.²⁵⁾ 이런 문제들을 해결하기 위하여 법랑질을 산부식시키게 된다. 산부식으로 법랑질면이 화학적으로 세척되며, 법랑질의 무기상이 제거되어 하방의 유기성분이 노출된다. 이렇게 함으로서 법랑질의 표면에너지가 증가되어 wettable 하게 되며, 비교적 커다란 레진 분자가 침투하는 것을 허용하도록 세공의 크기를 넓혀주어 레진과 법랑질 사이의 결합력을 증진시켜 주는 것이다.¹⁸⁾ 법랑질과 레진 사이의 결합력에 영향을 미칠 수 있는 요소로는 산부식제의 종류와 농도, 산부식시간, 산부식제를 치면에 적용시키는 방법, 산부식후 세척의 정도, bonding agent의 사용여부, 무능주층의 유무등이 있다.

산부식제의 종류를 살펴보면 실험적으로는 여러 종류의 다양한 농도를 가진 산부식제가 이용되고 있는데 이들 각각의 부식효율을 증가시키기 위한 수많은 실험이 이루어지고 있다. 부식의 깊이와 제거되는 법랑질의 양은 사용된 부식제의 종류에 의존한다. Buonocore에 의해 처음으로 시험된 인산은 아직도 산부식을 위한 표준적인 산으로 널리 이용되고 있다. 구연산 (Clearfil, CA agent) 또한 많이 이용되는데 법랑질 부식에서 인산과 비교할 경우에는 부식의 양이 더 적었으며 부식속도가 다소 느렸다. 부식형태를 분석할 경우 구연산로 부식시킨 군들이 인산보다는 더 평활한 양상을 보였다.¹¹⁾ 2.5% 질산 (Tenure Dentin Bonding, Den-Nat Santa Maria, CA and Mirage Bond, Chameleon Dental products, Kansas city, KS) 또한 37% 인산에 비교될 수 있는 결합강도를 보였으며 60초간 부식시 제 I 형의 부식형태를 보였다.¹⁶⁾ 주사전자 현미경하에서는 피루브산도 인산과 비슷한 제 II 형의 부식형태를 보였으며 적합한 산부식제로 평가받았으나 임상적으로는 보관시 피루브산이 불안정하기 때문에 사용되고 있지 않는 추세에 있다.³⁶⁾ 10% 말레산 (Scotch-bond Multipurpose etching agent)은 최근에 소개되었는데, 법랑질에 대한 결합강도가 인산과 비슷했다. (26MPa)

산부식제의 농도를 살펴보면 Silverstone⁴⁰⁾은 현미경적 연구에 기초하여 30% unbuffered orthophosphoric acid가 우수한 산부식제라고 추천했고 Brännström⁸⁾은 37% phosphoric acid solution과 50% phosphoric acid gel을 이용하여 산부식 효과를 비교하였으나 별 차이를 발견하지 못하였다. 하지만 65% 보다 높은 농도의 인산은 subsurface enamel을 완전히 제거하기 때문에 미세유공을 형성하지 않는다. 산 부식의 깊이 또한 산의 농도에 따라서 다르다고 보고되고 있는데 10~45% 인산으로는 10~12mm 50% 인산으로는 7mm 그리고 60% 인산으로는 3~5mm의 깊이가 형성된다고 했다. 즉, 높은 농도의 인산일수록 효과적인 표면을 형성하지 못한다. Gottlieb²⁰⁾ 등은 가장 적절한 인산의 농도를 평가하는 연구에서 27%

이상의 농도에서 monocalcium phosphate monohydrate가 주로 형성되는 반면에 그 이하의 농도에서는 dicalcium phosphate dihydrate가 많이 형성된다고 하였다. 전자의 생성물질은 쉽게 용해가 되는 것으로 물로 완전히 씻어낼 수 있으나 후자의 경우는 쉽게 용해가 안되는 것으로 세척시 특별한 주의가 요구된다.

산부식시간에 관하여서는 Brännström 등은 15초와 2분간의 산부식제 적용시 법랑질 산부식 효과에 대하여 주사전자 현미경으로 관찰, 비교하였으나, 산부식된 법랑질의 양상에 대해서 차이를 발견하지 못하였고⁹⁾, 그 후 이들은 primary, young permanent, mature permanent teeth에서 15초와 60초 동안의 산부식제 적용시 산부식 효과를 주사전자 현미경으로 관찰, 비교하였는데, 유치 서는 15초와 60초 산부식시킨 치아 사이에 레진 침투력에는 차이가 없다고 하였고 young permanent teeth에서는 15초 동안 산부식시킨 치아에서 가장 좋은 레진 침투력을 나타냈으며, 반면에 old permanent teeth에서는 60초 동안 산부식시킨 치아에서 더 좋은 레진 침투력을 나타낸다고 보고하였다.⁷⁾ Gorelick¹⁹⁾은 산부식법을 이용하여 접착시킨 교정용 bracket의 실패율에 관한 임상연구에서 50% 인산으로 120초 동안 산부식시킨 군과 37% 인산으로 60초 동안 산부식시킨 군 사이에는 차이가 없다 하였다. 1985년에 Barkmeier²⁾ 등은 50% 인산을 이용하여 15초와 60초 동안 산부식시킨 결과 법랑질에 부착시킨 교정용 bracket의 shear bond strength에 차이가 없었고 법랑질의 표면양상도 별 차이가 없었다 하였고, 1986년에는 37% phosphoric acid gel을 이용하여 같은 결과를 얻었다.²⁾ 또한 Stephen⁴³⁾ 등과 Main³¹⁾ 등도 산부식을 10초 하든 60초 하든 간에 마찬가지로 치면열구 전색제를 효과적으로 임상에 응용할 수 있다 하였다. Eidelman¹⁶⁾ 등은 20초와 60초의 산부식시간을 이용한 치면열구 전색제의 유지에 관한 연구에서 별 차이가 없음을 보고하였다.

Gilpatrick¹⁷⁾은 37% 인산을 이용하여 5, 10, 15, 60초의 산부식시간을 비교했는데 5초의 산부식시간으로도 충분한 결합강도를 얻을 수

있다는 것을 보고했다.

산부식제를 치면에 적용시키는 방법을 살펴 보면 산부식시키는 동안 면구 또는 솔등을 이용하여 산부식제를 가볍게 저어주는 것이 좋다. 산을 도포하고 있는 동안 법랑질을 문지르지 않는 것이 중요한데, 이는 문지르는 동안 깨지기 쉬운 법랑소주와 결정체를 연마함으로써 결합에 이용할 수 있는 표면적이 줄어들게 되고 이렇게 되면 결합력이 떨어지는 것으로 알려져 있기 때문이다. 반면에, Bates 등은 산부식제를 가볍게 저어준 것이나 문지른 것에 대해서 레진과 법랑질간의 결합력에는 차이가 거의 없다 하였다. 본 실험에서는 법랑질에 산부식시키는 동안 솔을 이용하여 저어주었다.

산부식후 세척의 정도에 대해서 Soetopo³⁹⁾ 등은 30%와 16% 인산으로 각각 법랑질을 산부식시킨 후 15초 동안 세척한 것보다 60초 동안 세척한 경우에 더 높은 결합강도를 갖는다고 했다. Williams⁴⁷⁾ 등은 산부식시간을 짧게한 경우는 세척시간이 길수록, 산부식시간을 길게한 경우는 세척시간이 짧을수록 결합강도가 증가한다고 보고하였다.

산부식제로 액을 사용한 경우는 10~15초 동안 철저히 씻어내야 하고, 교화체 (gel)를 이용한 경우는 점액성이면서 수용성인 교화체가 산부식동안 법랑질의 미세공에 들어가서 오염물질로 작용할 수 있기 때문에 액을 사용한 경우보다 2배 정도의 시간동안 물로 세척해야 강한 결합력을 가질 수 있는 것으로 받아들여지고 있다.

Williams⁴⁸⁾ 등은 산부식제를 세척해내는 용액의 종류에 따른 결합강도를 비교한 실험에서 물보다는 1% potassium chloride solution을 사용한 경우에 더 높은 결합강도를 나타낸다고 보고한 바 있으나, 본 실험에서는 임상조건과 유사한 조건을 만들기 위해서 산부식제 세척액으로서 물을 사용하였다.

Bonding agent의 사용여부를 살펴보면 대부분의 bonding agent는 복합레진에 사용되는 matrix와 같은 레진으로 구성되며 filler가 없고 fluidity가 좋도록 변형되어 있다.

Dogon⁴⁴⁾ 은 레진에 직경 0.01mm의 spherical

silicone oxide particle을 첨가해서 viscosity를 떨어뜨림으로써 산부식된 법랑질에 대한 penetration을 증진시킬 수 있다고 하였고, Ortiz³⁴⁾ 등은 bonding agent가 산부식된 법랑질에서 microleakage를 줄이는데는 별 효과가 없지만 레진-법랑질 사이의 결합력은 증가시켜 준다고 보고했다.

본 실험에서는 HEMA와 Bis-GMA가 주성분인 Scotchbond 2의 dental adhesive를 bonding agent로 사용하였다.

무능주층 (prismless layer)의 유무를 살펴 보면 무능주층을 갖는 법랑질은 산부식후 레진의 침투를 방해한다고 보고되었다.^{25,26)} Hørsted²⁸⁾는 유치와 영구치의 교합면에서는 무능주층을 거의 발견하지 못했다 하였고, Gwinnett²⁵⁾는 유치의 순면과 영구치의 치경부에서 무능주층이 많이 나타난다고 보고한 반면 Silvestone⁴²⁾은 100개의 유치에서 법랑질 우식병소를 조직학적으로 검사한 결과, 오직 17%에서만 무능주층을 보였다고 보고하였다.

Conniff¹³⁾, Eidelman¹⁵⁾ 등은 연마에 의해 무능주층이 제거되면 레진의 접합력이 증가한다고 보고하였다. 본 실험에서는 산부식처치전 연마에 의한 법랑질 삭제를 시행하였으므로 무능주층은 제거된 것으로 사료된다.

본 실험에서는 광중합 복합레진으로서 Z100을 사용하였는데, 이것은 splintered prepolymerized particles을 갖는 heterogeneous microfilled composite resins에 속한다.

상아질접착제인 Scotchbond 2 system은 Dentin Primer와 dental adhesive resin으로 구성되어 있는데, Dentin Primer는 말레산과 HEMA를 포함하고 있고, dental adhesive resin은 Bis-GMA와 HEMA를 포함하고 있다. Scotchbond 2의 자세한 결합기전은 알려져 있지 않지만 박⁴⁹⁾ 등에 의하면 그 구성성분이 말레산, HEMA 등인 것으로 미루어 말레산에 의해 표면의 유기질이 제거된 후 노출된 상아세관 내로 친수성의 HEMA가 침투되어 유지력을 증가시키는 것으로 생각된다.

이 연구의 목적은 농도를 감소시킨 세개의 All-etching agents (10% 말레산, 10% 구연산,

10% 인산)와 32% 인산을 산부식시간을 달리 하여 법랑질 부식 형태와 결합강도를 알아보고 이의 관계를 알아보는 것이었다.

법랑질의 부식형태는 사용한 산부식제 및 산부식시간에 따라서 다른 양상을 보였다.

10% 말레산은 어느 시간대에서나 소주의 가장자리가 선택적으로 제거되는 제II형의 부식형태를 나타냈는데 이런 양상은 시간이 증가함에 따라서 더욱 두드러지게 나타났다. 10% 구연산은 모든 시간대에서 특징적인 부식형태와 연관시킬 수 없는 제III형의 부식형태를 보였다.

이런 부식형태는 Holtan²⁷⁾의 연구와도 일치한다. 10% 인산은 말레산과 비슷한 제II형의 부식형태를 보였고 이 양상도 시간이 증가함에 따라서 두드러지게 나타났다. 32% 인산은 15초간 부식시에는 약한 제II형을 보이다가 40초 60초에서는 강한 제I형의 부식형태를 나타냈다. 이는 Silverstone⁴¹⁾과 Oliver³⁹⁾의 주사전자현미경학적 소견과 일치했다. 전단결합강도를 평가한 결과, 10% 말레산은 시간을 증가시키에 따라 결합강도가 감소했는데 Triolo 또한 이와 비슷한 실험결과를 보고했다.

구연산은 다른 산들과 비교해서 좀 더 낮은 결합강도를 보였다. 10% 인산은 시간을 달리 해도 결합강도간에는 유의차가 없었다. 32% 인산은 60초간 산부식시 제일 높은 결합강도를 나타냈지만 15초 군과는 유의차가 없었다. 즉, 모든 산부식제에서 제조사의 지시에 따라 산부식시간을 15초로 감소시켜도 결합강도는 충분하다는 것을 알 수가 있었다.

동일한 15초의 산부식시간에서 10% 말레산과 32% 인산이 다른 산부식제 보다는 높은 결합강도를 보였는데 이는 이들 산들이 가지는 고유의 pka값으로 설명할 수 있겠다. 즉, 말레산, 인산과 구연산이 갖는 pka 값은 각각 1.8, 2.1 및 3.1 인데 이중 구연산이 가장 약산임을 알 수 있다.

10% 의 동일한 농도에서는 말레산이 강한 산으로서 15초의 산부식시간으로도 충분한 법랑질의 부식을 일으킬 수 있음을 예상할 수 있고, 구연산과 인산은 농도를 좀 더 증가시켜야만 같은 산부식시간내에서 충분한 부식을

일으킬 수 있을 것이라고 생각할 수 있겠다. 하지만 이와 같은 결론은 법랑질에만 국한된 것이고 상아질의 conditioning을 동시에 고려해볼 때는 상아질의 탈회를 최소로 하는 농도가 감소된 시중의 All-Etching Agent들의 사용이 타당하다고 생각된다. 주사전자현미경하에서는 구연산으로 산부식시킨 표본들이 모든 시간대에서 표면부식양상이 미약했는데, 법랑질 결합강도 또한 다른 산들에 비해서 다소 낮았다. 이는 법랑질 부식형태와 결합강도 사이에도 관계가 존재한다는 것을 암시하지만 산부식형태가 결합강도에 영향을 미치는지의 여부에 대해서는 앞으로 더 많은 연구가 필요하리라 사료된다.

V. 결 론

본 실험에서는 발거된 소구치 및 대구치 156개의 협면을 carbide grid sandpaper로 연마한 후 주사전자현미경으로 법랑질의 부식형태를 관찰하기위해 각 3 개씩 12 개의 군으로 분류하고 정해진 산부식제 및 산부식시간으로 산부식시킨 후 세척하고 건조시킨 다음 aluminum stub에 고정시키고 금으로 coating한 후 주사전자현미경으로 관찰하였다. 또한 전단결합강도를 측정하기 위해서 각 10개씩 12개의 군으로 분류하고 각 치아를 정해진 산부식제 및 산부식시간으로 산부식시킨 후 세척하고 건조시킨 다음, bonding agent를 얇게 도포하고 광중합시켰다. 여기에 광중합 복합레진인 Z100 (3M Dental products)를 40초 동안 광중합시켜 button을 형성하였다. 완성된 시편은 7일 동안 37℃, 100% humidity에 보관하였다가 만능시험기 (Instron 6022, Instron Co.)를 사용하여 전단결합강도를 측정하였는데 현재 시판되고 있는 약산으로 법랑질을 산부식시킬 경우 제조사의 지시에 따라서 15초 동안 산부식시켜도 충분한 결합강도를 얻었으며 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 구연산으로 산부식시킨 표본들은 특징적인 부식양상과 연관시킬 수 없는 약한

부식형태를 (random superficial etching pattern) 보였다.

2. 10% 및 32% 인산과 10% 말레산으로 산부식시킨 표본들은 중심핵이 선택적으로 제거되는 제 I 형 또는 소주의 가장자리가 선택적으로 제거되는 제 II 형의 부식양상을 보였는데 산부식시간이 증가됨에 따라 형태가 더욱 두드러지게 나타났다.
3. 모든 All-Etching agent (10% 인산, 10% 구연산 및 10% 말레산) 와 32% 인산에서 15초의 산부식시간으로 충분한 결합강도를 얻었다. ($p < 0.05$)
4. 15초간 산부식시에는 10% 말레산과 32% 인산이 다른 산부식제 (10% 인산, 10% 구연산) 보다는 전단결합강도가 높았다. ($p < 0.05$)

참고문헌

1. ADA Council on Dental Materials and Devices : Status report on acid etching procedures, J Am Dent Assoc, 97 : 505-508, 1978.
2. Barkmeier W.W., Shaffer S.E., Gwinnet A.J. : Effects of 15 vs 60 second enamel acid conditioning on adhesion and morphology, Op Dent, 11 : 111-116, 1986.
3. Barkmeier W.W., Shaffer S.E., Gwinnet A.J. : Effects of enamel etching time on bond strength and morphology, J Clin Orthod, 19 : 36-38, 1985.
4. Barkmeier W.W., Shaffer S.E., Gwinnet A.J. : Effects of reduced acid concentration and etching time on bond strength and enamel morphology, J Clin Orthod, 21 : 395-398, 1987.
5. Beech Derrick R., Jalaly Teherah : Bonding of Polymers to Enamel : Influence of deposits formed during etching, etching time and period of water immersion, J Dent Res, 59(7) : 1156-1162, 1980.
6. Bowen R.L. et al : Dentine and enamel bonding agents, Int Dent J, 37 : 158-161, 1987.
7. Brännström M., Malmgren O., Nordenvall K-J. : Etching of deciduous teeth and young and old permanent teeth, Am J Orthod, 78 : 99-108, 1980.
8. Brännström M., Malmgren O., Nordenvall K-J. : Etching of young permanent teeth with an acid gel, Am J Orthod., 82 : 379-383, 1982.
9. Brännström M., Nordenvall K.J. : The effect of acid etching on enamel, dentin and the inner surface of the resin restoration, A scanning electron microscopic investigation, J Dent Res, 56 : 917-923, 1977.
10. Buonocore Michael G. : A simple method of increasing the adhesion of acrylic filling materials to enamel surfaces, J Dent Res, 34 : 849-853, 1955.
11. Cadwell D.E., Johannessen B. : Adhesion of restorative materials to teeth, J Dent Res, 50 : 1517-1525, 1971.
12. Carstensen W. : Clinical results after direct bonding of brackets using shorter etching times, Am J Orthod, 89 : 70-72, 1986.
13. Conniff J.N., Hamby G.R. : Preparation of primary tooth enamel for acid conditioning, J Dent Child, 43 : 177-179, 1976.
14. Dogon I.L. : The influence of viscosity on the penetration of resin into acid etched enamel, J Dent Res, 55 : B138(abstract No.306), 1976.
15. Eidelman E., Shapira J., Houpt M. : The retention of fissure sealants using twenty-second etching time, J Dent Child : 422-424, 1984.
16. Galan D., Lynch E. : Principles of enamel etching, J Irish Dent Assoc,

- 39 : 104-111, 1993.
17. Gilpatrick R.O., Ross J.A., Simonson R.J. : Resin-to-enamel bond strengths with various etching times, *Quintessence Int*, 22 : 47-49, 1991.
 18. Glantz P.O., Jendresen M.D., Baier R. : A clinical method for study in vivo adhesiveness of teeth, *J Dent Res*, 59 : 478(abstract No.842), 1980.
 19. Gorelick L. : Bonding metal brackets with a self-polymerizing sealant composite ; a 12-month assessment, *Am J Orthod*, 71 : 542-553, 1977.
 20. Gottlieb E.W., Retief D.H., Jamison H.C. : An optimal concentration of phosphoric acid as an etching agent. Part I : Tensile bond strength studies, *J Prosthet Dent*, 48 : 48-51, 1982.
 21. Gross J.D., Retief D.H., Bradley E.L. : An optimal concentration of phosphoric acid as an etching agent. Part II : Microleakage studies, *J Prosthet Dent*, 52 : 786-789, 1984.
 22. Guba C.J., Cochran M.A., Swartz M.L. : The effects of varied etching time and etching solution viscosity on bond strength and enamel morphology, *Op Dent*, 19 : 146-153, 1993.
 23. Gwinnet A.J. : Acid etching for composite resin, *Dent Clin N Amer*, 25 : 271-289, 1981.
 24. Gwinnet A.J. : Histology of normal enamel. III. Phase contrast study, *J Dent Res*, 45 : 865-869, 1966.
 25. Gwinnet A.J. : Human prismless enamel and its influence on sealant penetration, *Arch Oral Biol*, 18 : 441-444, 1973.
 26. Gwinnet A.J. : The ultrastructure of the prismless enamel of deciduous teeth, *Arch Oral Biol*, 11 : 1109-1115, 1966.
 27. Holtan J.R. et al. : Influence of different etchants and etching times on shear bond strength, *Op Dent*, 20 : 94-99, 1995.
 28. Hørsted M. et al. : The structure of surface enamel with special reference to occlusal surfaces of primary and permanent teeth, *Caries Res*, 10 : 287-296, 1976.
 29. Lee H. et al. : Sealing of development pits and fissures ; Measurement of in vivo fluoride pickup by electron microprobe analysis x-ray spectrophotometry, *J Dent Res*, 51 : 634-639, 1972.
 30. Legler L.R., Retief D.H., Bradley E.L. : Effects of phosphoric acid concentration and etch duration on enamel depth of etch : An in vitro study, *Am J Orthod Dentofac Orthop*, 98 : 154-160, 1990.
 31. Main C. et al. : Surface treatment studies aimed at streamlining fissure sealant application, *J Oral Rehabil*, 10 : 307-317, 1983.
 32. Manson-Rahemutella B., Retief D.H., Jameson H.C. : Effects of concentration of phosphoric acid on enamel dissolution, *J Prosthet Dent*, 51 : 495-498, 1984.
 33. Oliver R.G. : The effects of differing etching times on the etch pattern on enamel of unerupted and erupted human teeth examined using the scanning electron microscope, *Brit J Orthod*, 14 : 105-107, 1987.
 34. Ortiz R.F. et al. : Effect of composite resin bond agent on microleakage and bond strength, *J Prosthet Dent*, 41 : 51-57, 1979.
 35. Peutzfeldt A., Asmussen E. : Storage stability of solutions of pyruvic acid/glycine used in adhesive bonding, *Acta Odont Scand*, 48 : 245-249, 1990.
 36. Retief D.H., Bischoff J., van der Merwe E.H. : Pyruvic acid as an etching agent, *J Oral Rehabil*, 3 : 245-265, 1976.
 37. Retief D.H. : Clinical applications of enamel adhesives, *Op Dent*, 5 : 44-

- 49, 1992.
38. Sadowsky P.L. et al. : Effect of etchant concentration and duration on the retention of orthodontic brackets ; an in vivo study, *Am J Ortho Dentofacial Orthop*, 98 : 417-421, 1990.
 39. Seotopo, Beech D.R., Hardwick J.L. : Mechanism of adhesion of polymers to acid etched enamel, *J Oral Rehabil*, 5 : 69-80, 1978.
 40. Silverstone L.M. : Fissure sealants : laboratory studies, *Caries Res*, 8 : 2-26, 1974.
 41. Silverstone L.M. et al. : Variation in the pattern of acid etching of human dental enamel examined by scanning electron microscopy, *Caries Res*, 9 : 373-387, 1975.
 42. Silverstone L.M. : The histopathology of early approximal caries in the enamel of primary teeth, *J Dent Child*, 37 : 201-210, 1970.
 43. Stephen K.W. et al. : Retention of a filled fissure sealant using reduced etch time, *Br Dent J*, 153 : 232-233, 1982.
 44. Tagami J., Hosoda H., Fusayama T. : Optimal technique of etching enamel, *Op Dent*, 13 : 181-184, 1988.
 45. Tencate A.R. : *Oral Histology*, 2nd ed., C.V. Mosby Company, 1985.
 46. Wei S.H.Y. : Electron microprobe analysis of the remineralization of enamel, *J Dent Res*, 49 : 621-625, 1970.
 47. Williams B., von Fraunhofer J.A. : Possible factors in the adhesion of fissure sealants to enamel, *J Oral Rehabil*, 6 : 345-352, 1979.
 48. Williams B., von Fraunhofer J.A. : The influence of the time of etching and washing on the bond strength of fissure sealants applied on enamel, *J Oral Rehabil*, 4 : 139-143, 1977.
 49. 박성호 등 : 상아질접착제의 사용에 의한 광중합성 복합레진의 변연접합도에 관한 실험적 연구 *대한치과보존학회지*, 15(1) : 141-152, 1990.
 50. 양동운, 이정석 : 복합레진 결합강도에 산부식시간과 세척시간이 미치는 영향에 대한 실험적 연구, *대한치과보존학회지*, 1993.

사진부도 ①

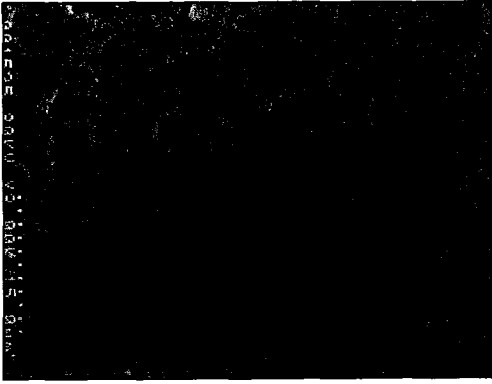


Fig.1 10% Maleic acid, 15 sec.

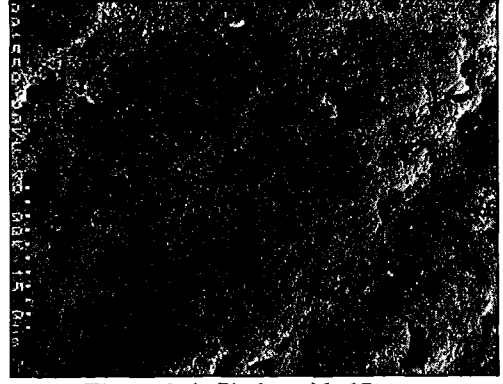


Fig.4 10% Citric acid, 15 sec.

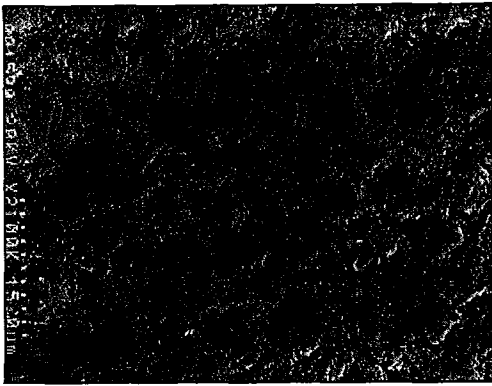


Fig.2 10% Maleic acid, 40 sec.

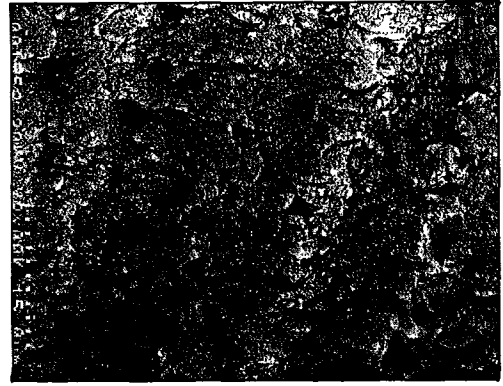


Fig.5 10% Citric acid, 40 sec.

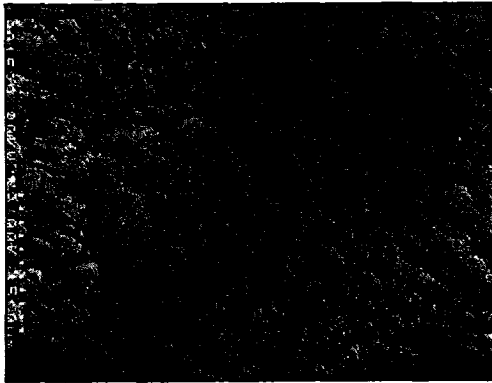


Fig.3 10% Maleic acid, 60 sec.



Fig.6 10% Citric acid, 60 sec.

Fig.1-3 Scanning electron micrographs show the topographical change in enamel following an application of 10% maleic acid for 15 seconds (1), 40 seconds (2) and 60 seconds (3). Peripheral regions of prisms are removed preferentially, leaving prism cores remaining relatively unaffected. Original magnification $\times 2000$.

Fig.4-6 Scanning electron micrographs show superficial etching pattern which cannot be related to prism morphology. Original magnification $\times 2000$.

사진부도 ②

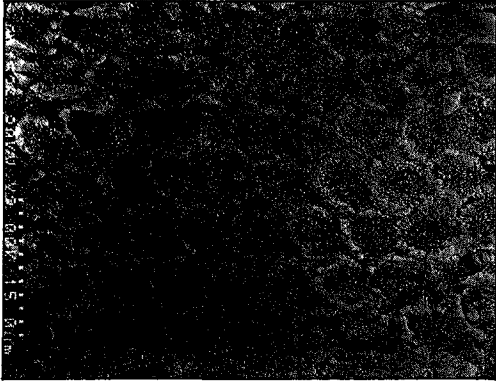


Fig.7 10% Phosphoric acid, 15 sec.

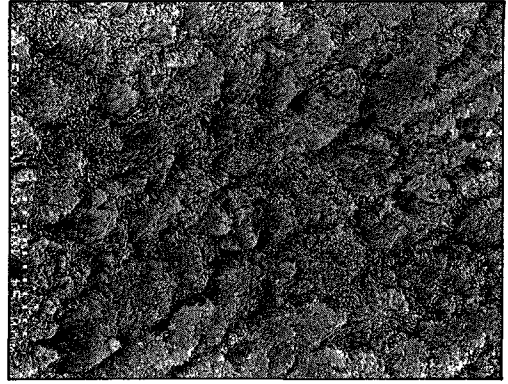


Fig.10 32% Phosphoric acid, 15 sec.

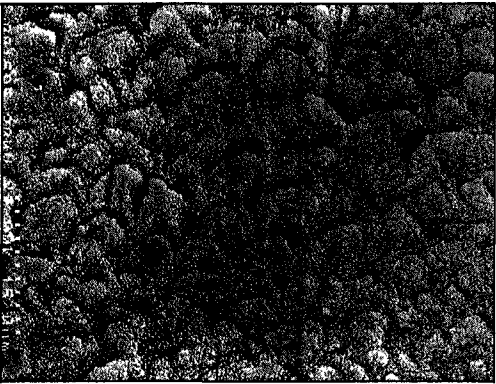


Fig.8 10% Phosphoric acid, 40 sec.

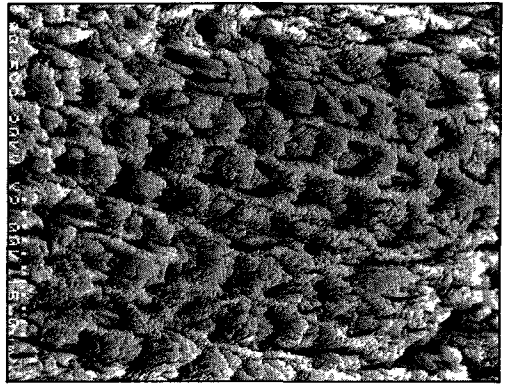


Fig.11 32% Phosphoric acid, 40 sec.

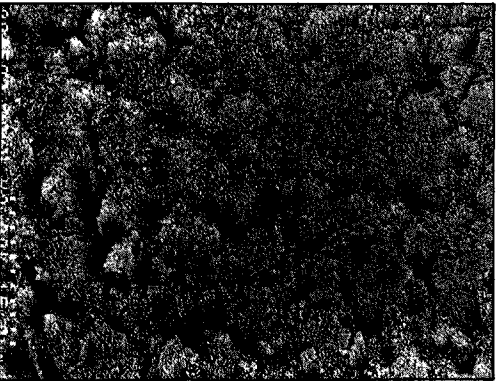


Fig.9 10% Phosphoric acid, 60 sec.

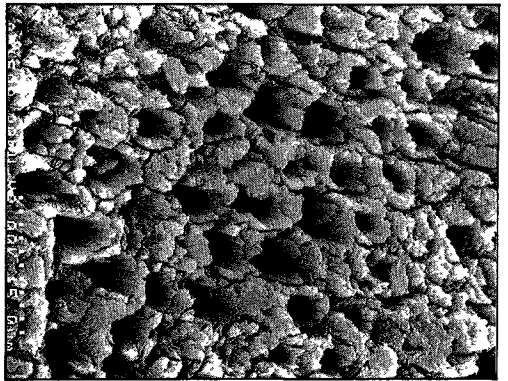


Fig.12 32% Phosphoric acid, 60 sec.

Fig.7-9 Scanning electron micrographs show preferential removal of prism peripheries. Original magnification $\times 2000$.

Fig.10-12 Scanning electron micrographs show that prism core material is preferentially removed leaving the prism peripheries relatively intact. Original magnification $\times 2000$.