

수산화칼슘 근관약제와 산화아연-유지놀의 반응에 관한 화학적 분석

박숙형 · 박준철 · 김성교
경북대학교 치과대학 치과보존학교실

ABSTRACT

CHEMICAL INVESTIGATION ON THE REACTION BETWEEN CALCIUM HYDROXIDE INTRACANAL MEDICAMENT AND ZINC OXIDE-EUGENOL

Sook-Hyung Park, Joon-Chol Park, Sung-Kyo Kim,
*Department of Conservative Dentistry, School of Dentistry,
Kyungpook National University, Taegu, Korea*

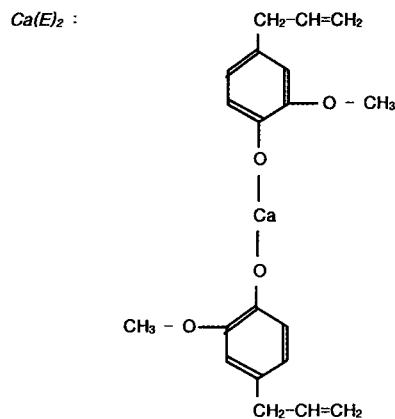
Calcium hydroxide is used as a root canal medicament with its several pharmacological effects. However, it has been known that the usage of calcium hydroxide in the root canal system before canal filling with gutta-percha and zinc oxide eugenol-based cement induced change in the properties of root canal cement which might adversely affect sealing ability of the canal filling.

The purpose of this study was to identify the reactivity of calcium hydroxide-eugenol compound made from chemical interaction of between calcium hydroxide and zinc oxide eugenol.

Chemical properties of calcium hydroxide, eugenol, zinc oxide eugenol, calcium hydroxide-eugenol and calcium hydroxide-zinc oxide eugenol compound were analyzed using XRD, FT-IR Spectrophotometer and FT-NMR Spectrometer.

The results were as follows:

1. The compound made from interaction between calcium hydroxide and zinc oxide eugenol was as follows :



2. Calcium hydroxide was shown to make chemical bond (ionic bond) with eugenol.
3. Since bonding between Ca^{2+} and eugenol is simple ionic nature, under water existence, calcium hydroxide-eugenol compound may be ionized easily and its physical property be deteriorated.

Key Words : Calcium hydroxide, Intracanal medication, Zinc-oxide eugenol, Chemical reaction, XRD, FT-IR, FT-NMR, Spectrometer

I. 서 론

수산화칼슘은 1920년 Hermann에 의해 근관치료 영역에 도입된 이래 다양한 목적으로 사용되어지고 있는 화학적 물질이다. 수산화칼슘은 우수한 항균작용¹⁻⁶⁾, 경조직형성 촉진작용^{7,8)}, 염증성 치근흡수의 억제작용⁹⁾ 및 세균성 리포폴리사카라이드의 분해를 중재하는 작용^{9,10)}, 그리고 치수조직을 용해하는 작용¹¹⁻¹³⁾ 등을 가지는 것으로 알려져 있어서 근관치료 영역에서 치수복조, 파절된 치아의 잔존 치수보존을 위한 치수도포, 근점형성, 근관치료 도중의 급성 동통 완화, 근관소독, 재식된 치아에서 치근흡수의 방지, 그리고 근관 충전시 근단부 폐쇄 등의 목적으로 사용되고 있으며 근관시멘트의 성분으로도 사용되어지고 있다. 수산화칼슘은 우수한 항균작용 및 조직용해작용을 가짐과 동시에 치근단 조직에 대한 유해작용이 적으므로 특히 근관소독을 위한 근관 내 약제로 널리 추천되고 있다.

근관의 소독과 더불어 정화 및 성형된 근관은 치근단 질환의 치유환경을 조성함과 동시에 질환의 재발을 방지하기 위한 목적으로 충전되게 되는데 이 근관충전은 근관계의 모든 부분을 철저히 폐쇄하여 근관내부와 외부사이의 교통을 밀봉하는 술식이다. 현재 일반적으로 주 근관충전재로는 gutta-percha를 사용하고 있으며 gutta-percha가 가지는 단점을 보완하기 위하여 근관시멘트의 병용이 추천되고 있다¹⁴⁾.

근관시멘트는 윤향작용을 가져 주 근관충전재의 근관 내 안착에 도움을 주고, 밀봉작용을 가져 주 근관충전재와 근관벽 사이에 존재하는 미세한 틈을 밀봉하여 근관폐쇄효과를 증진시킨다. 근관시멘트는 이상적으로 치근단 조직에 자극성을 가지지 않으면서 항균효과를 가져야 하며, 상아질과 주 충전재와의 접착성이 있어야 하고, 삼입이 용이하며, 작업시간이 충분해야 하고, 충전 후 수축이 없어야 하며, 조직에 용해되지 않고, 제거가 용이해야 한다¹⁵⁾. 이러한 근관시멘트로 산화아연-유지놀계, 에폭시 레진계 및 수산화칼슘계의 시멘트가 임상적으로 소개되고 있다. 이 중에서 산화아연-유지놀계 근관시멘트가 가장 오랫동안 사용되어져 오고 있으면서 현재도 가장 널리 사용되어지고 있다.

근관충전시에는 근관 내 소독약제를 제거한 후 근관시멘트를 도포하고 gutta-percha 등 주 충전재로 근관을 폐쇄한다. 그러나 이 때 근관 내 임시약제로 사용되는 수산화칼슘을 완전히 제거하기는 용이하지 않다. 근관충전재의 충전효과를 극대화하기 위해 근관충전 전에 근관 내의 모든 이물을 완전히 제거한다는 측면에서 근관 내의 수산화칼슘을 완전히 제거할 필요가 있는데 근관벽의 불규칙성과 근관의 해부학적 복잡성과 다양성 등으로 인해 근관투약용 수산화칼슘의 완전한 제거는 매우 어려운 것으로 알려져 있다^{16,17)}.

Calt와 Serper¹⁸⁾는 수산화칼슘을 임시 근관약제로 사용한 후 근관시멘트의 상아세관 침투도를 평가한 바, 수산화칼슘이 완전히 제거되지 않은 상태에서는 잔존 수산화칼슘

이 근관시멘트의 침투를 차단하는 역할을 하므로 근관시멘트가 상아세관내로 침투되지 못한다고 하였다. 또한 Porkaew 등¹⁹⁾은 수산화칼슘이 근관 내에서 수용성 calcium carbonate를 형성하는데, 이것은 대부분 쉽게 용해되어 근관벽과 충전재 사이의 경계부위에 기포를 만들게 되므로 장기적인 관점에서 보면 근관치료의 성공률을 떨어뜨리게 된다고 하였다.

근관 내에 투약된 수산화칼슘을 효과적으로 제거하기 위한 여러 가지의 방법들이 연구되어온 바 최근에는 차아염소산나트륨, 식염수, 증류수 및 EDTA 등으로 근관을 세척하면서 작은 기구를 이용한 리밍동작이나, 근관작업장까지 사용된 기구 중 가장 큰 화일로 리밍하는 방법이 추천되고 있다²⁰⁾. 그러나 근관 내 약제로 사용된 수산화칼슘은 부분적으로 근관 내에 잔존하게 된다고 볼 수 있다.

근관 내에 수산화칼슘이 잔존하는 상태에서 gutta-percha와 산화아연-유지놀계 근관시멘트로 근관을 충전하는 경우 근관시멘트의 경화가 촉진되고 물성이 변화될 수 있다는 견해가 보고되었다^{18,19,21-23)}. Margelos 등¹⁶⁾은 수산화칼슘을 근관 내 임시약제로 사용하고 근관시멘트로 산화아연-유지놀계를 사용한 경우, 여러 가지 방법으로 근관을 세척하고 근관기구로 약제를 제거한 후에도 근관 내에 수산화칼슘이 부분적으로 잔존한다고 보고하면서 만일 수산화칼슘이 완전히 제거되지 못하고 근관 내에 잔존하게 되면 잔존 수산화칼슘이 산화아연-유지놀계 근관시멘트와 반응하므로 산화아연-유지놀의 킬레이트 착화합물 형성을 방해하며 근관시멘트의 경화를 촉진시키고 점소도를 감소시켜 gutta-percha의 근관 내 적합을 방해한다고 하였다. 그리고 박 등²⁴⁾은 수산화칼슘-유지놀 화합물의 물성연구에서 흡수성, 용해도, 피막도 및 미세누출 모두 수산화칼슘-유지놀 화합물이 산화아연-유지놀계 시멘트인 Tubli-seal[®]보다 물성이 낮게 나타났다고 하였다. 그리고 Ricucci와 Langerland¹⁷⁾는 근관치료 실패의 증례를 보고하면서 그 원인을 근관충전 전에 완전히 제거되지 않은 수산화칼슘에 의한 것이라고 추정하였다.

한편, Holland 등²⁵⁾과 Kontakiotis 등²⁶⁾은 근관 내 약제로 수산화칼슘을 사용한 다음 gutta-percha와 산화아연-유지놀계 근관시멘트로 근관충전한 군과 근관 내 약제로 수산화칼슘을 사용하지 않고 근관충전한 군을 비교하여 치근단 미세누출을 평가하였는데, 수산화칼슘을 투약한 군에서 단기간의 치근단 미세누출이 적게 나타났다고 보고하기도 했다.

수산화칼슘과 산화아연-유지놀의 반응에 관해서 1958년 Smith²¹⁾가 산화아연-유지놀의 반응을 연구하면서 수산화칼슘과 유지놀이 반응할 것이라는 Kirkham과 Raymon의 보고를 인용한 바 있으며, Douglas²²⁾는 유지놀의 여러 금속이온과의 킬레이트화능 연구에서 칼슘이온과 유지놀의 반응을 시사하였고, Anthony 등²³⁾은 수산화칼슘과 cam-

phorated parachlorophenol의 반응으로 calcium p-chlorophenolate라는 약한 염이 생성됨을 보고하였다. 유지놀은 일종의 페놀화합물이므로 이들의 연구를 통해 유추해 보면 유지놀과 수산화칼슘이 반응할 것이라는 것을 생각할 수 있다. 따라서 근관약제로 사용되어지는 수산화칼슘과 근관시멘트 성분인 산화아연-유지놀 사이의 화학반응에 대한 보다 구체적인 연구와 더불어 이 두 물질 사이의 반응으로 생성되는 새로운 화합물의 화학적 고찰이 필요하다.

이에 본 연구에서는 X-선 회절분석기(X-ray diffractometer, XRD), 적외선분광기(Infrared spectrophotometer, IR) 및 핵자기공명분광기(Nuclear magnetic resonance spectrometer, NMR) 등 최근 개발된 첨단 분석방법을 이용^{27,28)}, 근관투약용 수산화칼슘과 산화아연-유지놀의 화학적 반응으로 생성되는 화합물의 화학적 반응성을 연구하여 소기의 결과를 얻었으므로 이에 보고하는 바이다.

II. 재료 및 방법

1. 실험 재료

산화아연과 수산화칼슘은 각각 Duksan Pharm. Co., Ltd.(Korea)의 D.S.P GR Reagent를 사용하였고, 유지놀은 Solute Eugenol USP (DNGERER Chemists Inc. U. S. A.)를 사용하였다.

2. 실험 방법

1) 시편의 제작 및 시료의 준비

시험재료 및 시편제작은 다음과 같이 하였다.

- ① 유지놀: 유지놀 원액을 그대로 사용하였다.
- ② 수산화칼슘: 수산화칼슘 분말을 그대로 사용하였다.
- ③ 산화아연-유지놀: 산화아연-유지놀의 시편 제작을 위해 분말/액 무게비가 1 : 1 이 되도록 산화아연 분말과 유지놀액을 혼합하였으며, 유리판 위에 두께 1.5mm, 지름 20.0mm로 제작된 실리콘 주형을 고정시키고 주형 내에 겔(gel)상의 혼합물을 넣은 다음 유리판을 덮어 시편을 제작하였다.
- ④ 수산화칼슘-유지놀 화합물: 수산화칼슘-유지놀 화합물의 시편제작을 위해 수산화칼슘 한 분자와 유지놀 두 분자가 반응한다는 전제 하에 수산화칼슘 분말과 유지놀 액의 분말/액 비율을 1.130g : 5.000g으로 하여 혼합하였다. 이때 시편의 제작은 산화아연-유지놀의 경우와 동일한 방법으로 실리콘 주형에 넣어 완성하였다.
- ⑤ 산화아연-유지놀-수산화칼슘 화합물: 산화아연-유지놀-수산화칼슘 화합물의 시편제작을 위해 수산화칼슘 분말과 산화아연 분말을 한 분자 대 한 분자의 비율이

되게 무게비 81 : 74 (mol 농도비 1 : 1) 로 먼저 혼합한 후, 수산화칼슘 한 분자와 유지놀 두 분자가 반응하고 산화아연 한 분자와 유지놀 두 분자가 반응한다는 전제 하에 수산화칼슘-산화아연 혼합분말과 유지놀 액을 분말/액 무게비 1 : 2 (mol 농도비 1 : 1)가 되게 하여 혼합하였다. 그리고 시편규격은 산화아연-유지놀과 같은 방법으로 제작하였다.

2) 시편 및 시료의 화학적 분석

시험재료 및 시편의 화학적 분석은 다음과 같이 하였다.

- ① 시편의 X-ray diffractometer를 이용한 분석: 산화아연-유지놀, 수산화칼슘-유지놀 화합물 및 산화아연-유지놀-수산화칼슘 화합물이 새로운 물질을 생성하였는가를 확인하기 위해 이들을 혼합하여 만든 시편들을 XRD(X' PERT, Philips, Netherland)로 분석하였다.
- ② 시편의 FT-IR Spectrophotometer를 이용한 분석: 수산화칼슘, 산화아연-유지놀, 수산화칼슘-유지놀 화합물 및 산화아연-유지놀-수산화칼슘 화합물은 FT-IR(IFS120HR/FRA106, BRUKER, Germany)를 이용하여 유지놀의 화학적 성상과 비교하였다.
- ③ 시편의 FT-NMR spectrometer를 이용한 분석: FT-NMR spectrometer(Varian Unity Plus 300, Varian, U.S.A.)를 이용하여 유지놀, 산화아연-유지놀 및 수산화칼슘-유지놀 화합물의 화학적 성상을 비교하였다.

III. 성 적

1. X-ray diffractometer(XRD) 분석

각 시료에서 나타나는 peak의 양상으로 새로운 결정을 생성하는지의 여부를 분석하였다.

1) 산화아연 / 산화아연-유지놀 비교

산화아연/산화아연-유지놀의 XRD 스펙트럼(Fig. 1)에서 산화아연-유지놀의 peak(상단)는 산화아연의 peak(하단)와 동일한 것으로 나타났다. 따라서 산화아연은 유지놀과 만나 새로운 결정을 생성하지는 않은 것으로 나타났다.

2) 수산화칼슘 / 수산화칼슘-유지놀 화합물의 비교

수산화칼슘/수산화칼슘-유지놀 화합물의 XRD 스펙트럼(Fig. 2)에서 수산화칼슘과 유지놀의 화합물의 peak(하단)는 수산화칼슘만의 peak(상단)와 다른 양상을 나타내었다. 따라서 수산화칼슘은 유지놀과 만나 새로운 결정을 생성한 것으로 여겨진다.

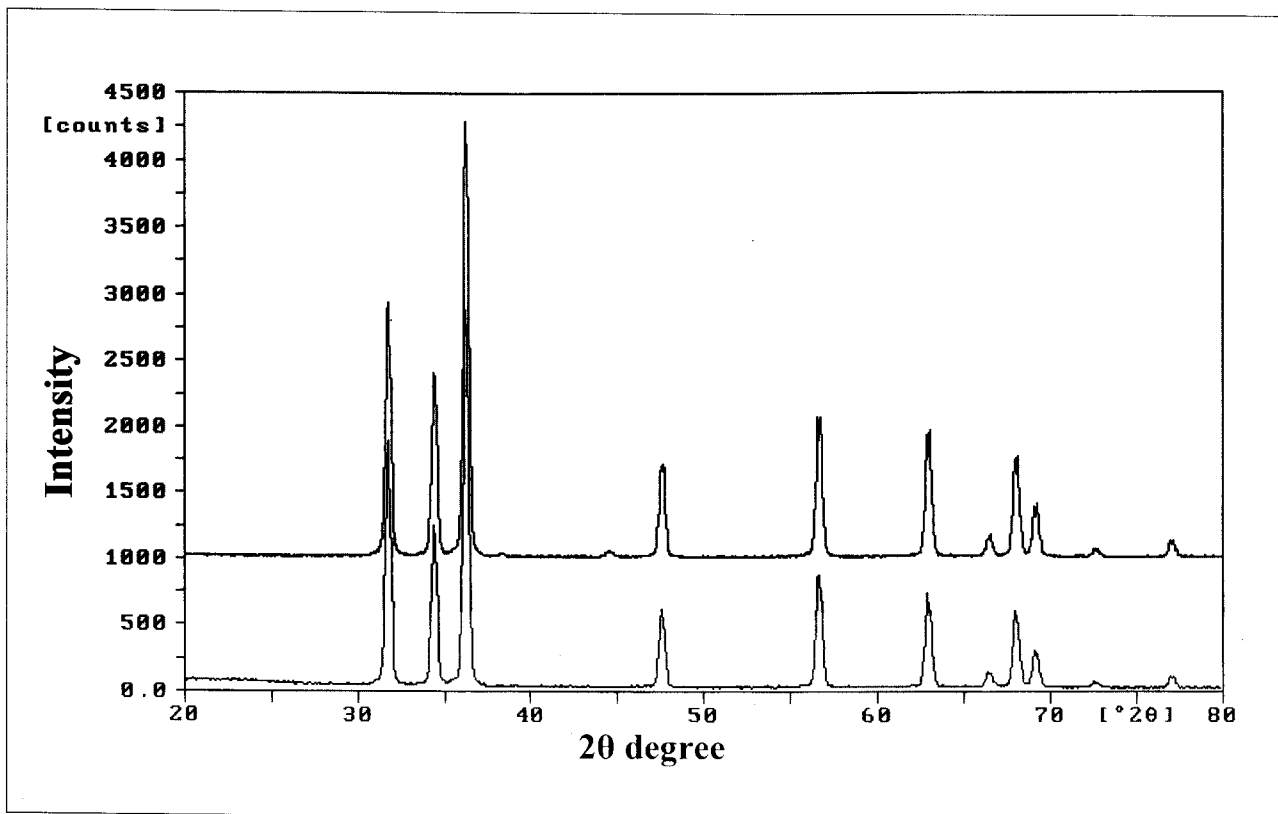


Fig. 1. X-ray diffractometric analysis of zinc oxide(lower) and zinc oxide-eugenol(upper) at room temperature.

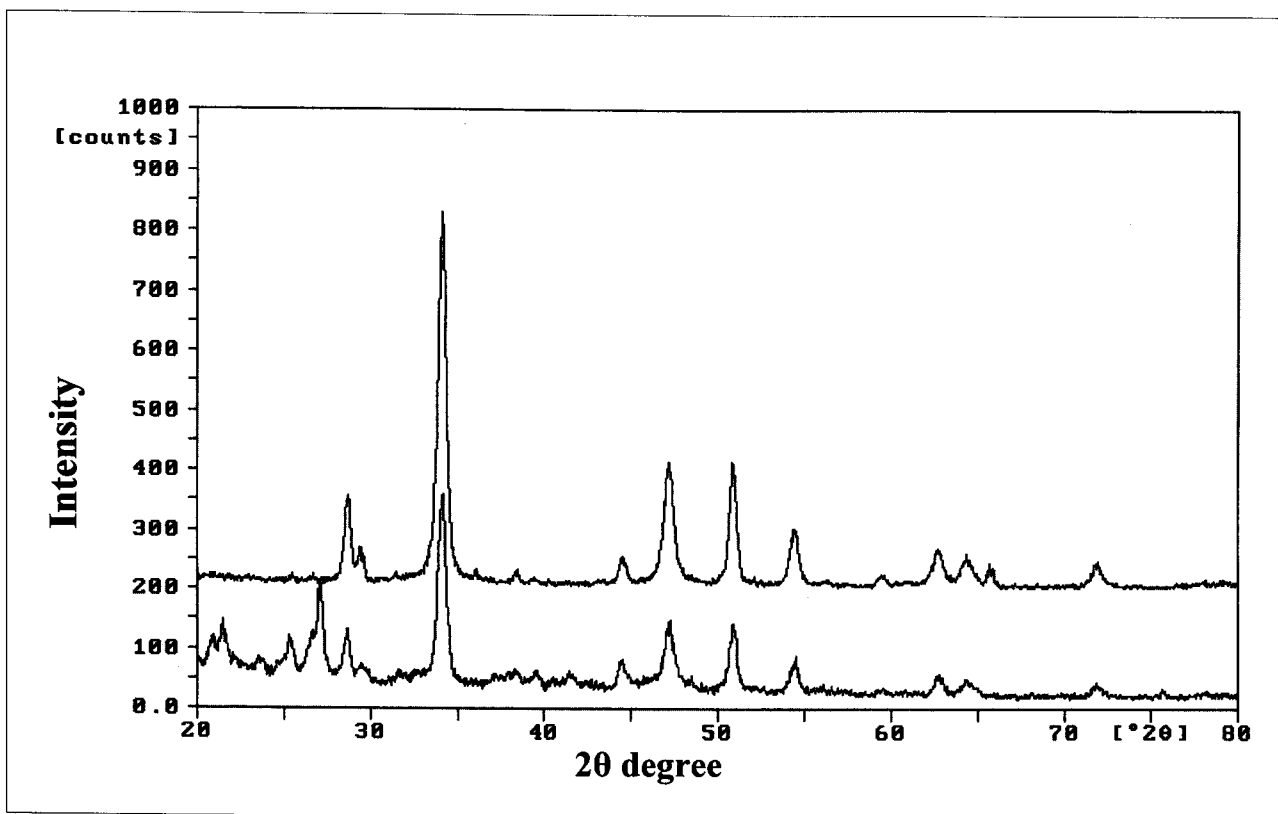


Fig. 2. X-ray diffractometric analysis of calcium hydroxide(upper) and calcium hydroxide-eugenol(lower) at room temperature.

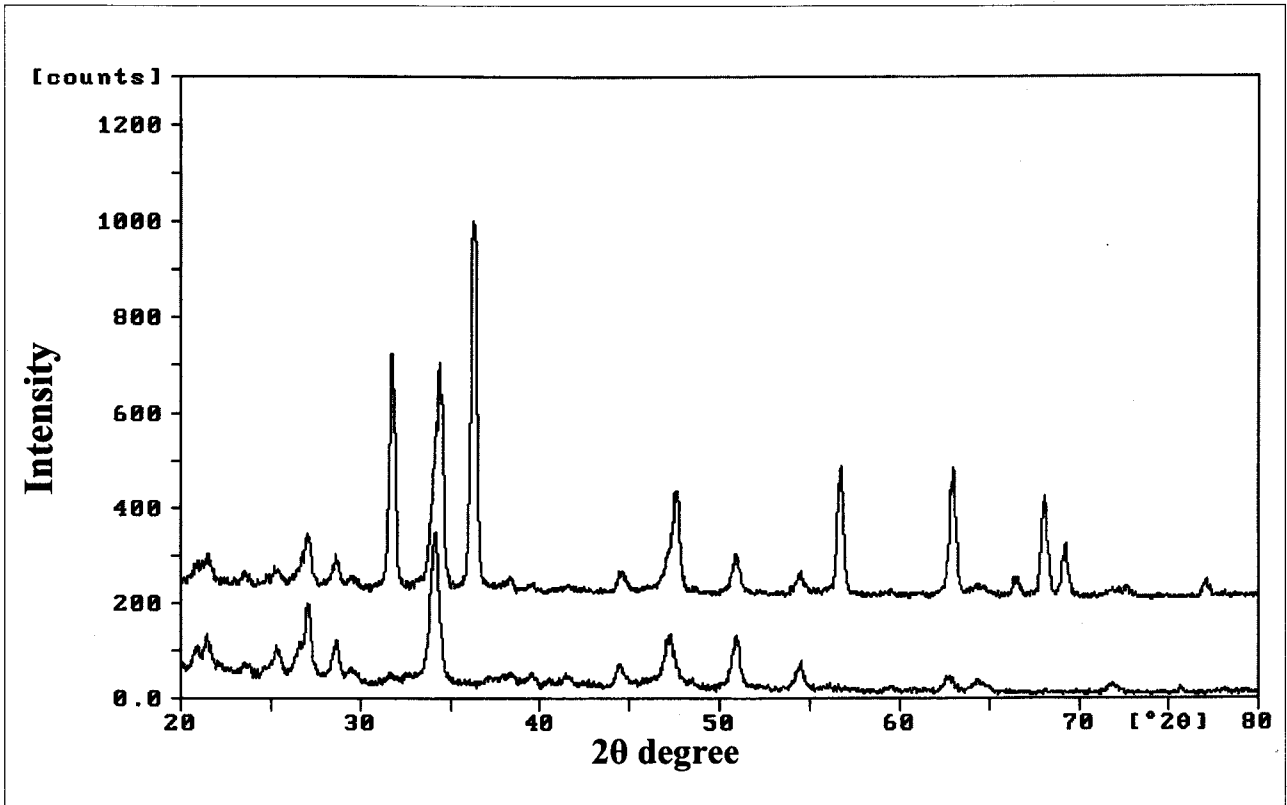


Fig. 3. X-ray diffractometric analysis of calcium hydroxide-eugenol(lower) and calcium hydroxide-zinc oxide-eugenol(upper) at room temperature.

3) 수산화칼슘-유지놀 화합물 / 수산화칼슘-산화아연-유지놀 화합물의 비교

수산화칼슘-유지놀 화합물 / 수산화칼슘-산화아연-유지놀 화합물의 XRD 스펙트럼(Fig. 3)에서 수산화칼슘-유지놀 화합물의 peak(하단)는 수산화칼슘-산화아연-유지놀 화합물의 peak(상단)와 다르게 보이나 수산화칼슘-유지놀 화합물 peak는 수산화칼슘-산화아연-유지놀 화합물의 peak(상단)에서 산화아연의 peak(Fig. 1의 하단)을 상쇄한 것으로 계산되어 나타났다. 따라서 수산화칼슘은 유지놀 과만 새로운 결정을 형성하고 산화아연과는 새로운 결정을 형성하지 않는 것으로 여겨진다.

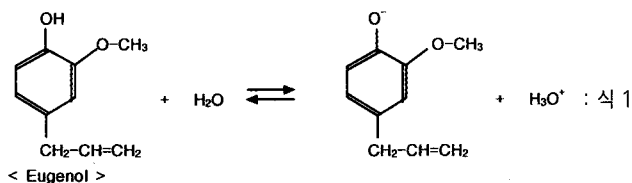
2. Infrared spectrophotometry(IR) 분석

수소(H)를 보아 결합 형태를 개괄적으로 분석하였다.

1) 유지놀(Eugenol: E)

유지놀의 IR 스펙트럼(Fig. 4)의 파장(wave length) 3500nm 부근에서 유지놀의 OH peak가 나타났다(★표 부위). 이것은 사용된 용매와 유지놀의 OH peak가 합쳐진 peak이고, 바로 이어 solvent peak가 있다. peak 1은 이중 결합 =C-H를 나타내고, peak 2는 aromatic ring의 -C-H를 나타내고, peak 3은 C-H를 나타내고, peak 4는 O-CH₃을 나타낸다. 파장 1500nm 부근에서 aromatic ring의 C-C peak가 나타나고, 바로 이어 Alkyl 기의 C=C peak와 C-C peak가 나타나 있다.

유지놀은 물에 녹으면 산(H⁺)으로 작용한다. 즉, 유지놀은 물에서 phenol group이 산성으로 작용하여 다음과 같이 화학적으로 반응한다.



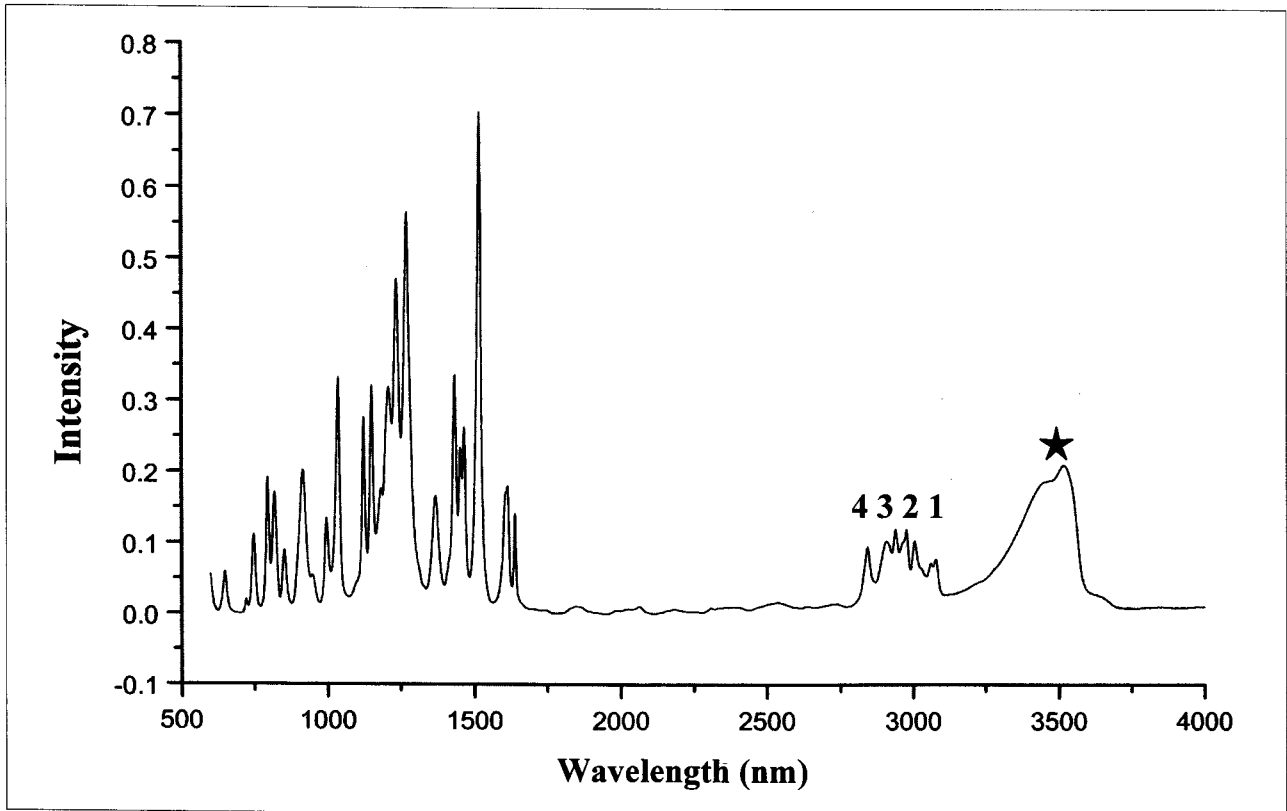


Fig. 4. Infrared spectrophotometric analysis of eugenol at room temperature.

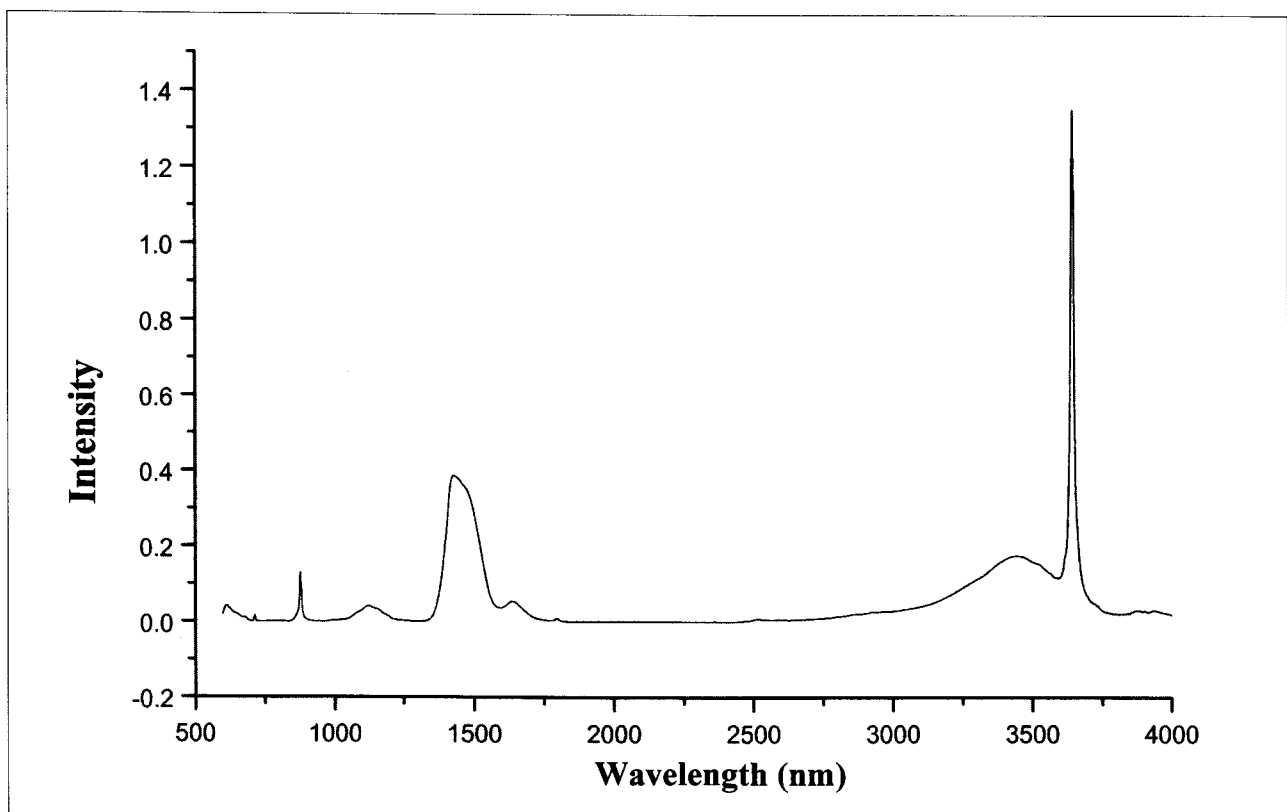
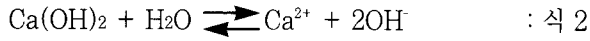


Fig. 5. Infrared spectrophotometric analysis of calcium hydroxide at room temperature.

2) 수산화칼슘 (Ca(OH)₂)

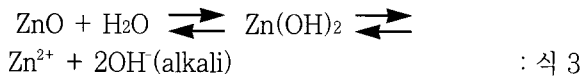
수산화칼슘의 IR 스펙트럼(Fig. 5)의 파장 3600nm 부근에서 수산화칼슘의 OH peak가 매우 높게 나타나 있다.

수산화칼슘은 강한 염기성 염으로 다음과 같이 이온화된다.



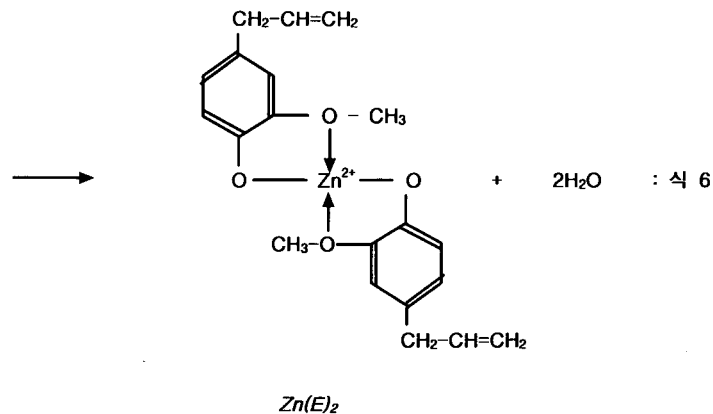
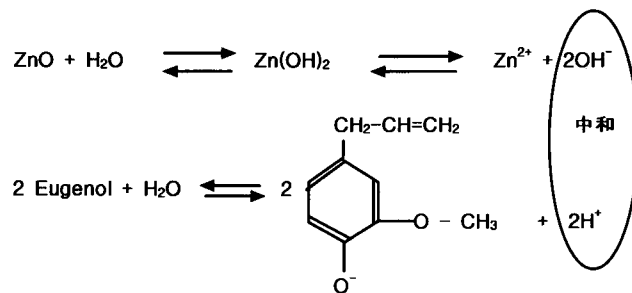
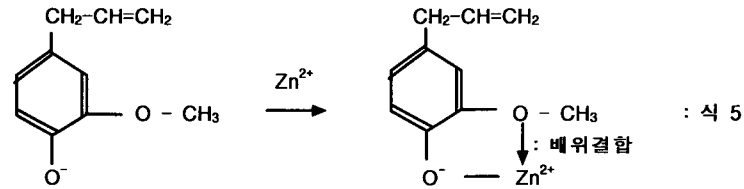
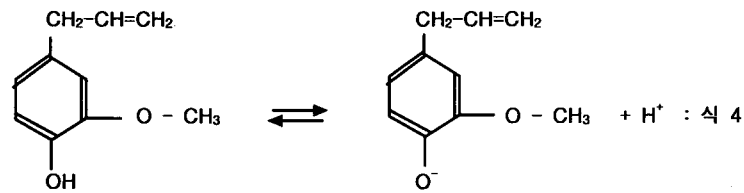
3) 산화아연-유지놀 (ZnO-E)

산화아연은 alkali로 작용하고 유지놀은 acid로 작용하여 중화반응을 한다.



산화아연-유지놀의 IR 스펙트럼(Fig. 6)을 유지놀 스펙트럼(Fig. 4)과 비교하여 보면 3500nm 부근의 파장에서 OH peak가 현저히 감소한 것을 알 수 있다(★표 부위). 그리고 O-CH₃의 peak 4가 낮아졌다. 그 영향을 받아 peak 1, peak 2, peak 3이 낮아졌다. OH peak(★표 부위)가 현저히 감소한 이유는 유지놀의 E-OH가 E-O⁻로 이온화되어 전이금속인 Zn²⁺와 이온결합을 하기 때문이고, peak 4가 변화된 이유는 유지놀의 O-CH₃의 O가 전이금속인 Zn²⁺와 배위결합을 하여, 킬레이트를 형성하기 때문이다(식 4, 5).

결과적으로 산화아연과 두 분자의 유지놀 간의 반응은 부산물인 물(H₂O)의 생성과 함께 다음과 같은 킬레이트결합을 함을 알 수 있었다²⁹⁾.



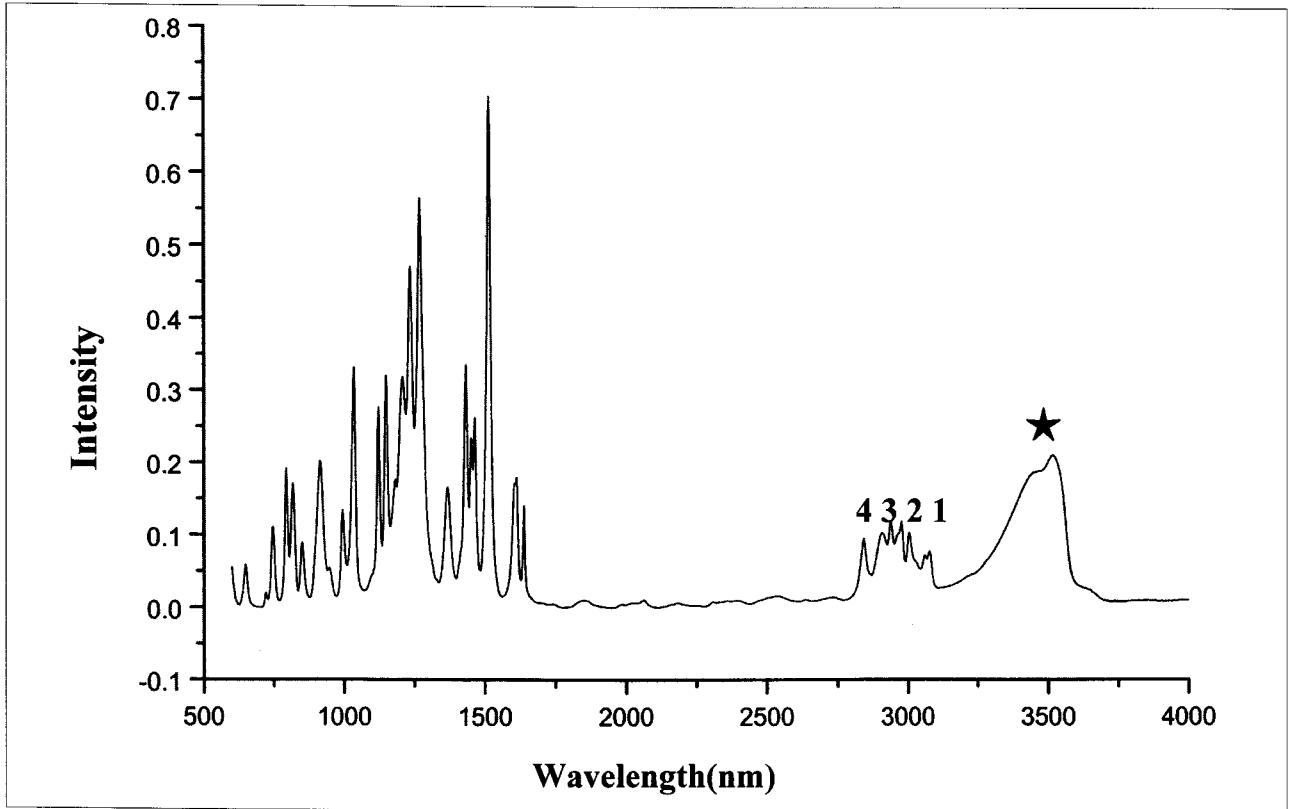


Fig. 6. Infrared spectrophotometric analysis of zinc oxide-eugenol at room temperature.

4) 수산화칼슘-유지놀($\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-E}$)

수산화칼슘-유지놀의 IR 스펙트럼(Fig. 7)에서 보면 파장 3600nm 부근에서 수산화칼슘의 OH peak가 현저히 줄었으나 부분적으로 잔존하고 있다. 이는 결합하지 않고 남아 있는 수산화칼슘의 양이 많다는 것을 의미한다. 수산화칼슘은 $\text{Ca}^{2+} + 2\text{OH}^-$ 로 이온해리되므로 Ca^{2+} 와 유지놀간의 반응이 일어나더라도 OH이온 농도는 거의 영향을 받지 않기 때문이다. 3500nm 부근의 유지놀 OH peak가 현저히 낮아졌으나 모양은 그대로 남아있다. 이는 반응하지 않은 유지놀이 부분적으로 잔존한 것으로 생각된다. 이 두 peak를 고려해 보면 수산화칼슘과 유지놀 간에는 100% 반응이 되지 않는다는 것을 추측할 수 있다. 유지놀의 OH peak가 감소한다는 것(★ peak 부위, Fig. 4참조)은 유지놀의 OH기와 Ca^{2+} 가 반응한다는 것을 의미한다. Peak 4는 산화아연-유지놀(Fig. 6)의 스펙트럼과는 달리 큰 변화 없이 일정하게 그대로 존재한다. 이는 O-CH₃의 O가 결합에 관여하지 않는 것으로 생각되며, 이를 미루어 보아 Ca^{2+} 이온과 유지놀간의 반응은 킬레이트 형성반응이 아닌 단순 이온결합인 것으로 생각할 수 있다.

5) 수산화칼슘-산화아연-유지놀 ($\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-ZnO-E}$)

수산화칼슘, 산화아연 및 유지놀 간의 반응 스펙트럼은 수

산화칼슘-유지놀의 IR 스펙트럼과 유사하게 나타났다. 이것은 수산화칼슘, 산화아연, 유지놀이 함께 존재시 산화아연과 유지놀은 반응하지 않고, 수산화칼슘과 유지놀이 반응한다는 것을 의미한다.

수산화칼슘-산화아연-유지놀 IR 스펙트럼(Fig. 8)의 파장 3600nm 부근에서 OH peak가 높게 나타났는데, 이는 결합에 관여하지 않은 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 OH와 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 의 OH가 합해져서 크게 나타난 것으로 추측된다. Fig. 8의 peak 4는 수산화칼슘과 유지놀의 반응 결과인 Fig. 7에서와 같이 유지놀만의 스펙트럼(Fig. 4)에서의 peak 4와 동일하게 나타남을 볼 수 있다. 또한 peak ★, 1, 2 및 3은 수산화칼슘-유지놀 화합물의 스펙트럼(Fig. 7)에서와 유사하다.

3. Nuclear magnetic resonance spectrometry(NMR) 분석

수소(H)의 reference와 비교하여 수소의 면적비로써 수소의 개수를 확인한 후 화학 반응에 관여한 수소의 위치를 확인하였다.

1) 유지놀(E)

유지놀의 NMR 스펙트럼(Fig. 9)에서 OH는 8.708

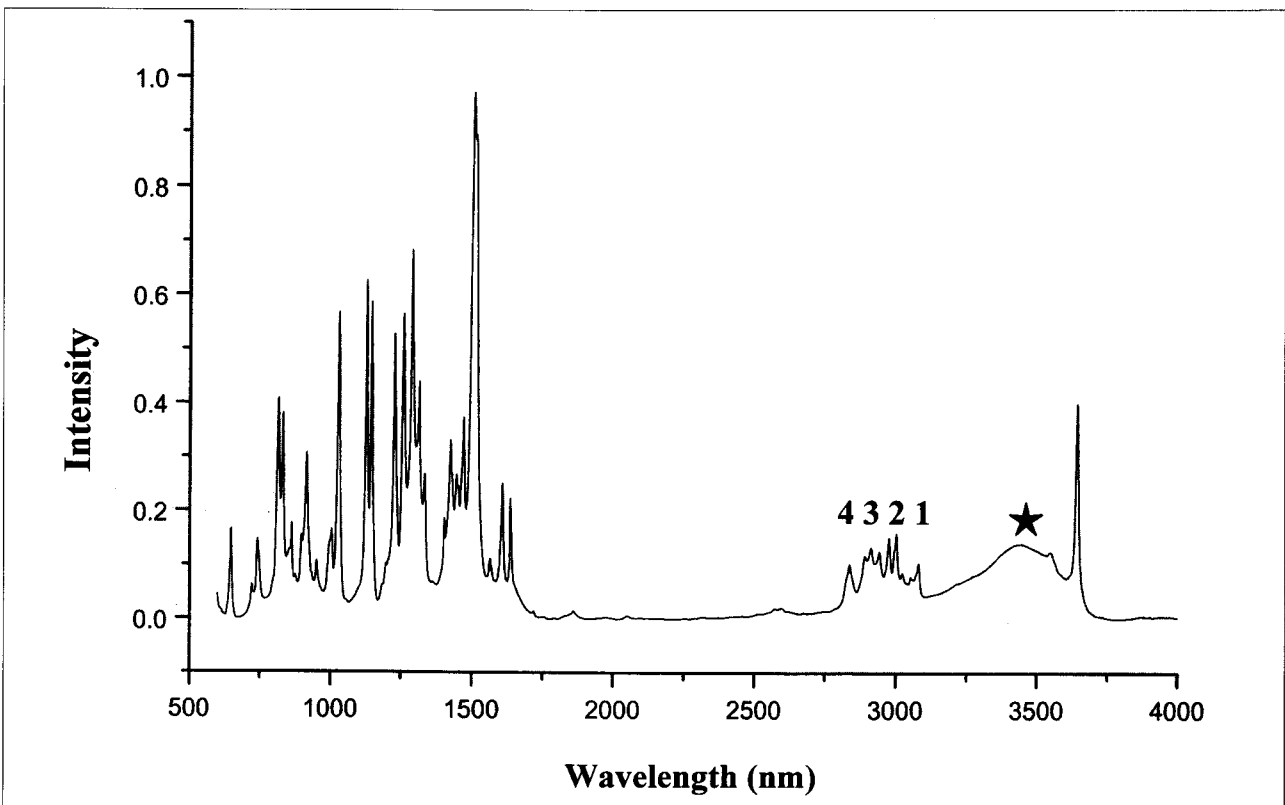
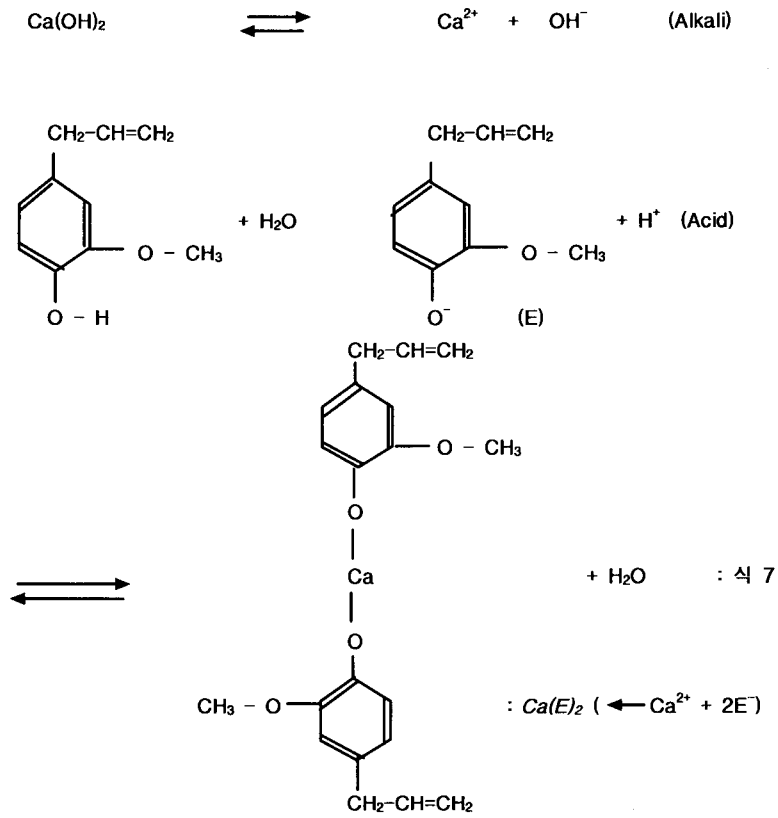


Fig. 7. Infrared spectrophotometric analysis of calcium hydroxide-eugenol at room temperature.

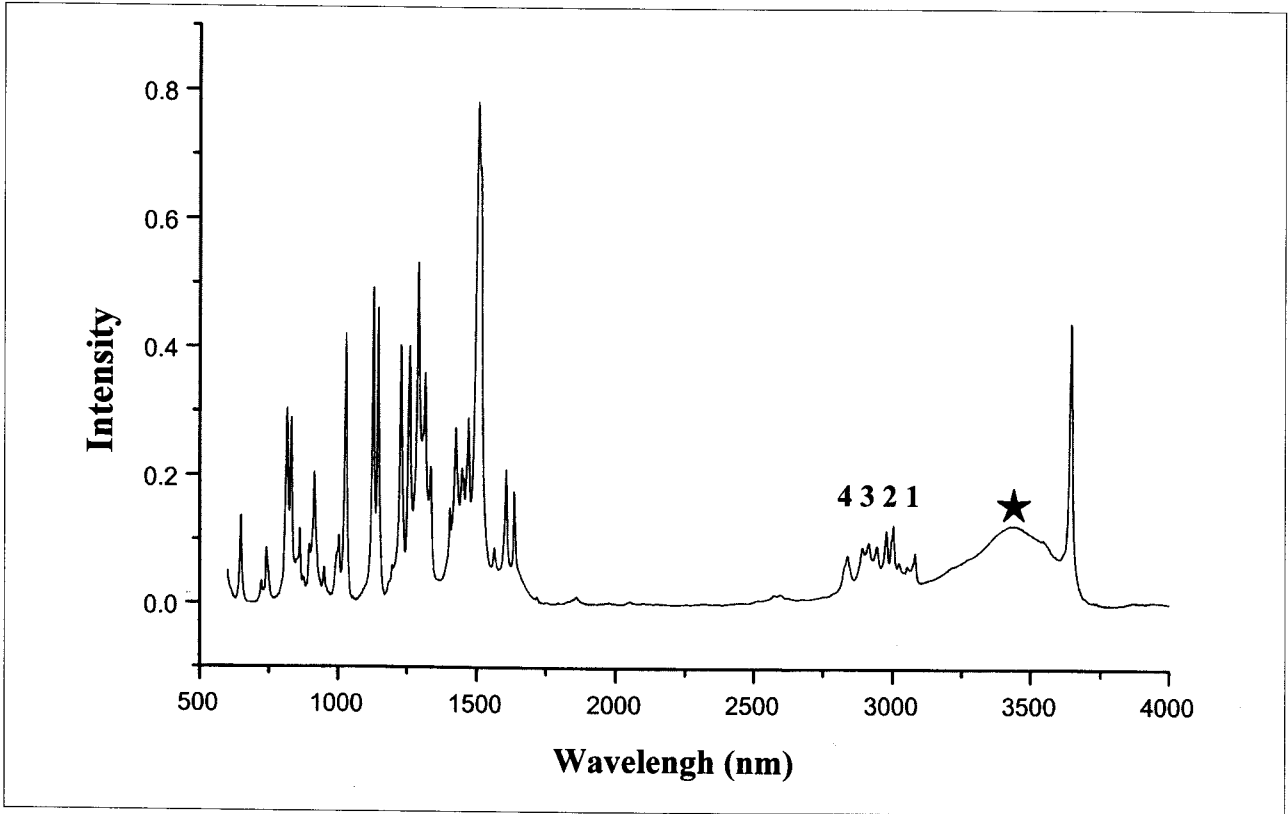
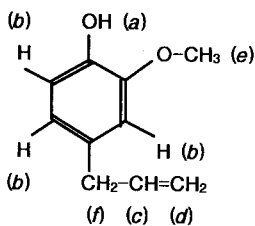


Fig. 8. Infrared spectrophotometric analysis of calcium hydroxide-zinc oxide-eugenol at room temperature.

ppm에서 0.78이었다. Fig. 9에 나타난 스펙트럼을 보면, 수소는 모두 12개인데 5ppm과 6ppm 사이의 0.97을 reference(수소 1개)로 한다. 각각의 작용기에 대한 peak 위치는 식 8과 같다. 8ppm과 9ppm사이의 0.78(수소 1개: a 위치), 7ppm과 6ppm 사이 1.83(수소 2개: b 위치)과 1.08(수소 1개: b 위치), 6ppm과 5ppm 사이 0.97(수소 1개: c 위치), 5ppm 부근의 1.94(수소 2개: d 위치), 그리고, 4ppm과 3ppm 사이 2.83(수소 3개: e 위치)과 2.00(수소 2개: f 위치)에 나타나 있다.³⁰⁾



: 식 8

< Eugenol >

2) 수산화칼슘-유지놀(Ca(OH)₂-E)

수산화칼슘-유지놀 화합물의 ¹H NMR 스펙트럼(Fig. 10)은 유지놀의 NMR 스펙트럼(Fig. 9)과는 달리 8ppm과 9ppm 사이에 존재하던 OH peak가 사라졌다.

H는 7ppm과 6ppm 사이에 3개(b 위치), 6ppm과 5ppm 사이 1개(c 위치), 5ppm 부근에 2개(d 위치), 4ppm과 3ppm 사이 3개(e 위치)와 2개(f 위치)가 존재한다. 즉, OH의 H가 떨어져 나가고(a 위치) 이 자리에 금속 이온결합을 하였다. 각 작용기의 peak 위치는 식 8에 나타난 것과 같다. 이 현상은 수산화칼슘-유지놀 화합물 IR 스펙트럼(Fig. 7)의 결과와 일치한다.

3) 산화아연-유지놀(ZnO-E)

산화아연-유지놀의 NMR 스펙트럼(Fig. 11)이 역시 수산화칼슘-유지놀 화합물의 NMR 스펙트럼(Fig. 10)과 유사하게 9ppm에서 유지놀의 OH peak이 소실되었다. 3ppm과 4ppm 사이의 -OCH₃ peak이 잔존하고 있으나, 수산화칼슘-유지놀 화합물의 NMR 스펙트럼과는 달리 3ppm과 4ppm 사이의 peak가 심하게 shift 되었는데, 이는 Zn²⁺과의 배위결합 때문으로 생각된다.

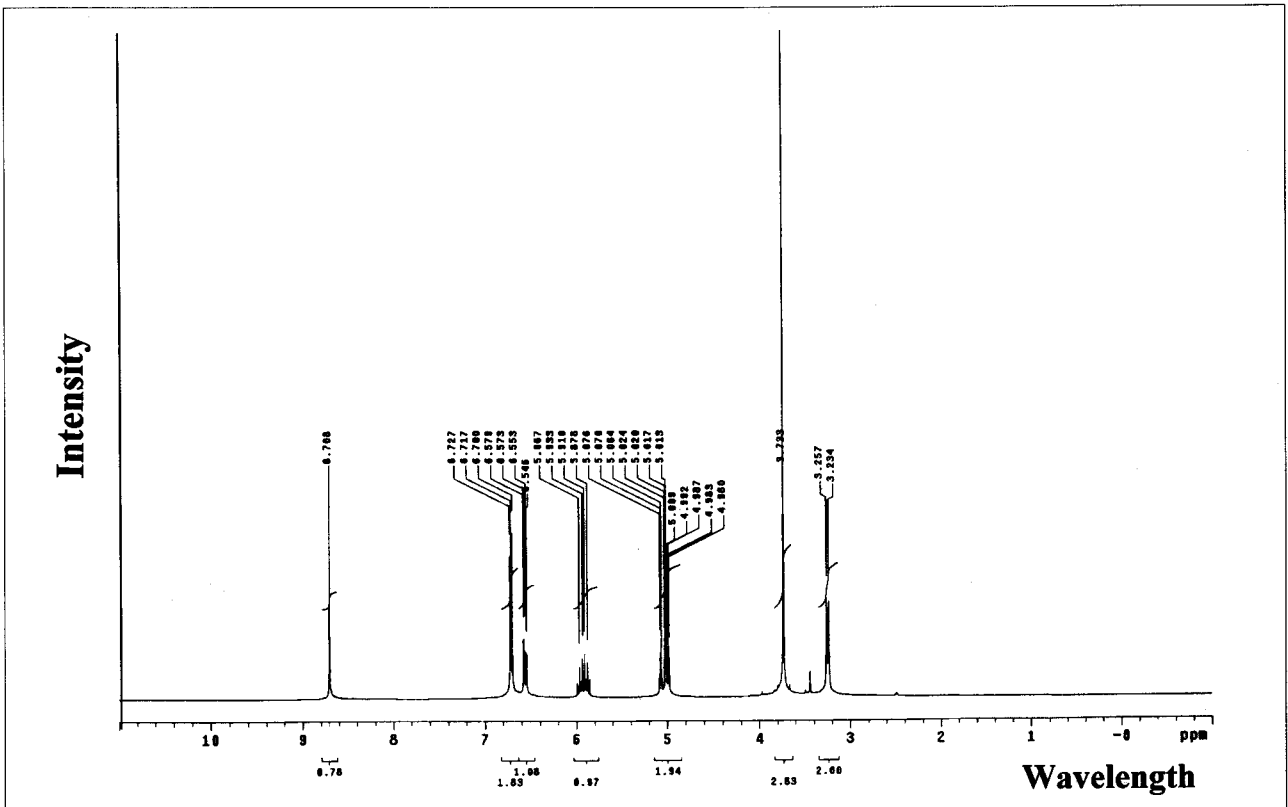


Fig. 9. Nuclear magnetic resonance spectrometric analysis of eugenol in DMSO at room temperature.

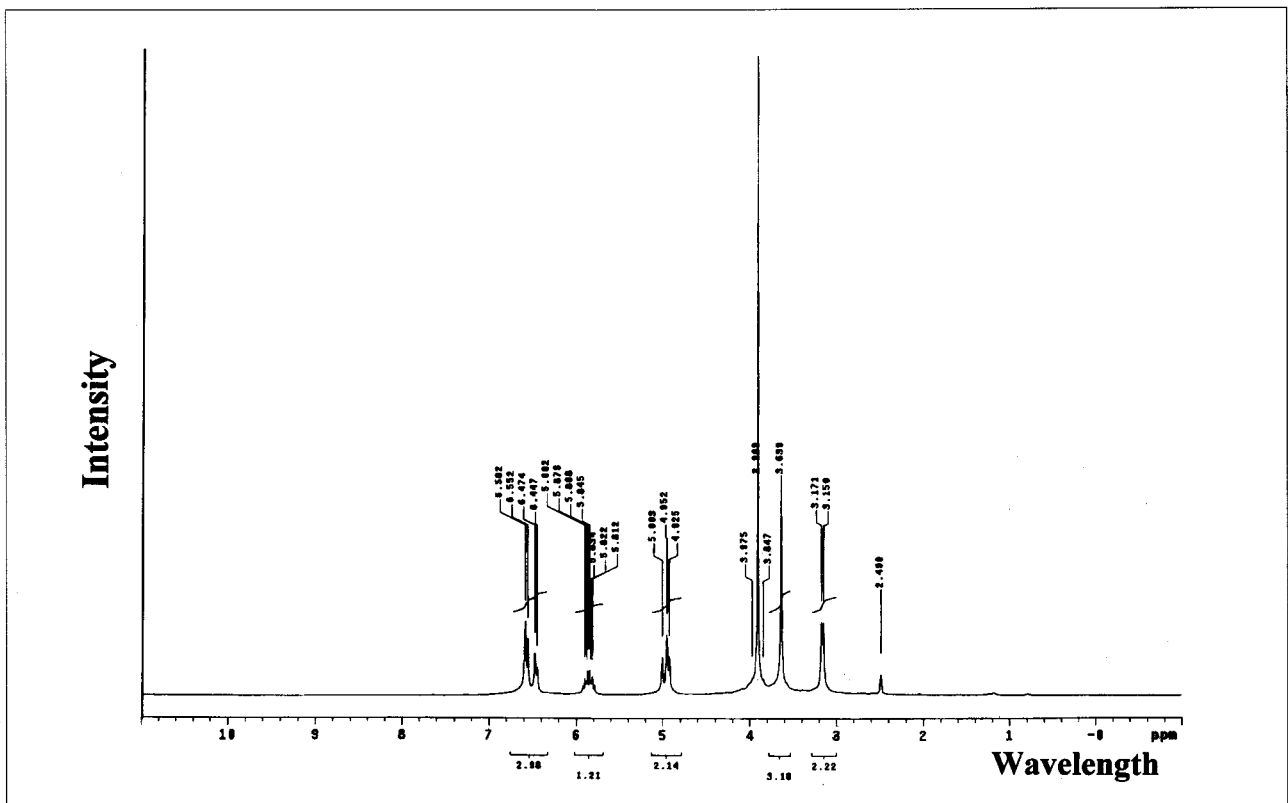


Fig. 10. Nuclear magnetic resonance spectrometric analysis of calcium hydroxide-eugenol in DMSO at room temperature.

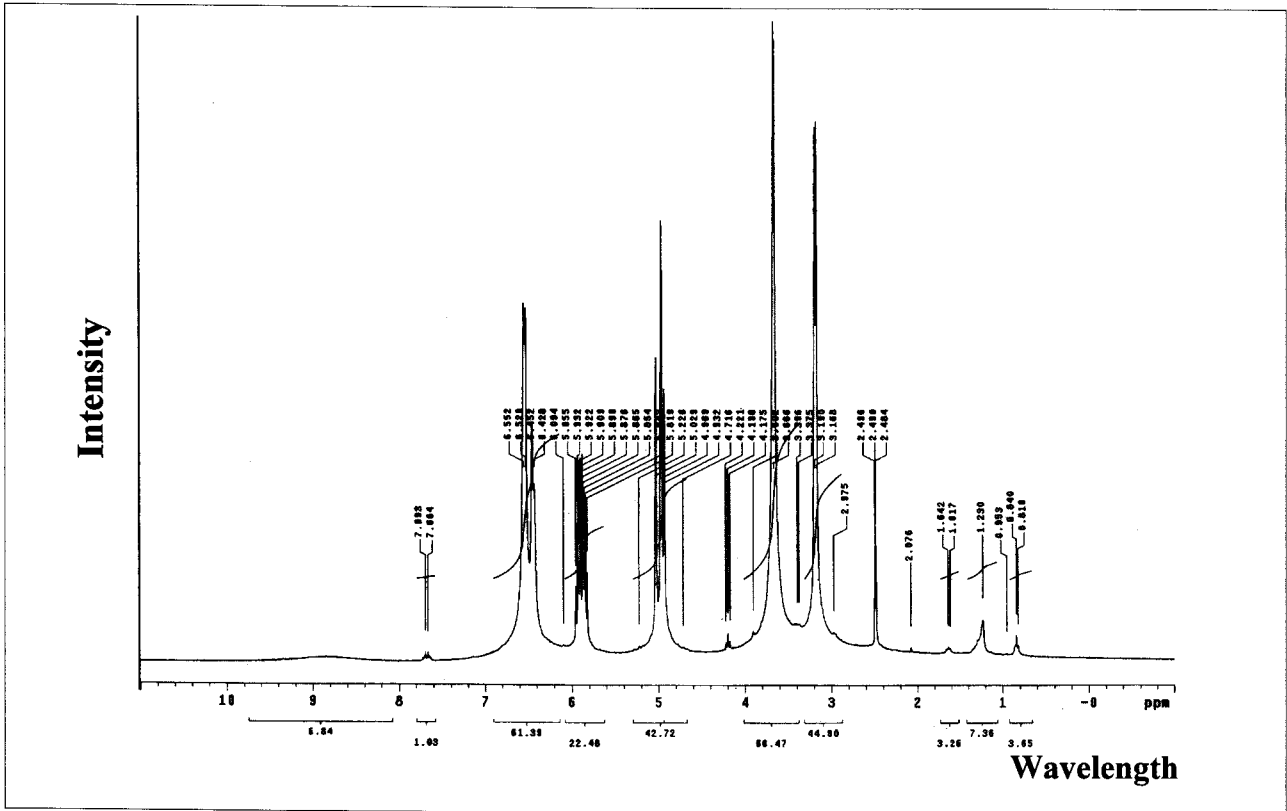


Fig. 11. Nuclear magnetic resonance spectrometric analysis of zinc oxide-eugenol in DMSO at room temperature.

IV. 고 찰

근관병소의 주 원인은 피사조직의 잔존과 세균의 감염으로 알려져 있어 근관 내 이들의 제거를 위하여 근관의 형성, 세척 및 근관소독 과정을 시행하며 외부로부터의 세균 재감염을 방지하기 위하여 근관충전을 통해서 근관계를 철저히 폐쇄한다.

근관 내 세균을 제거하기 위해서 근관형성 및 세척을 시행하면 근관 내 세균의 대부분이 제거된다. 그러나 치료된 근관의 절반에서 치료 후에도 세균의 잔존이 관찰되었다는 보고가 있다³¹⁾. 따라서 잔존 세균을 제거 또는 정균할 목적으로 살균작용 또는 항균작용을 가진 약제를 이용한 근관소독을 시행하며, 수산화칼슘이 이 목적으로 주로 추천되고 있다. Sjögren 등³¹⁾은 수산화칼슘을 7일간 근관 내 적용하면 근관 내 미생물의 효과적인 제거가 가능하며 수산화칼슘의 이 항균작용은 수산화칼슘의 수산화기에 의한 것이라고 하였다. 그리고 수산화칼슘은 항균작용 외에도 조직 용해작용을 가지는데 이에 관해서 Yang 등¹¹⁾, Hasselgren 등¹²⁾ 및 Türkün과 Cengiz¹³⁾ 등이 연구한 바 있으며 수산화칼슘을 근관세척제인 차아염소산나트륨 용액과 함께 사용시 차아염소산나트륨 용액의 연조직 용해작용을 상승시킨다고 하였다. 수산화칼슘의 항균작용과 골조직형성촉진 작용 등을

기대할 목적으로 최근에는 수산화칼슘을 함유하는 근관시멘트도 임상에 소개되고 있고 그 물성 및 항균작용 등³²⁻³⁴⁾도 보고되었다.

근관의 정화, 소독 및 성형후 일반적으로 사용되고 있는 근관충전법은 gutta-percha같은 반고형 주충전재와 함께 근관시멘트로 근관을 폐쇄하는 방법이다. 주 충전재로 사용되는 gutta-percha는 충전방법에 관계없이 상아질과의 접착성을 가지지는 않는다. 그러므로 상아질과의 접착성을 가지며 미세부위 충전제 역할을 하는 근관시멘트를 함께 사용함이 추천되며, 근관시멘트를 병용한 경우 치근단 누출이 현저히 감소한다고 알려져 있다^{35,36)}. 그리고 이런 목적의 근관시멘트는 이상적으로 변연부를 밀봉할 수 있는 성질을 가져야 하고 조직에 대해 불용성이어야 하며, 수분을 흡수하지 않고 피막도가 낮아야 하는 등의 물성을 가져야 한다³⁷⁾. 그리고, ADAS No 57³⁸⁾은 근관시멘트의 피막도, 경화시간 및 용해도 등을 규격화하고 있다.

근관 내에 존재하는 물질들이 만났을 때 새로운 물질을 만드는가 하는 것은 근관 내에 사용되는 충전제 또는 약제에 대한 물성을 변화시킬 수 있다. 새로이 만들어진 물질에 대해서는 이를 분석할 필요가 있는데, 유기 화합물의 화학구조 분석은 고전적으로는 원소분석법으로 물질의 실험식을 알아냈으나, 최근 기기의 발달로 인한 발달에 힘입어 주로

분광법의 도움을 받고 있다. 특히, 최근에 개발된 여러 가지 첨단 방법으로서 핵자기공명법과 질량분석법이 많이 이용되고 있으며, 고분리능 질량분석기와 함께 핵자기공명법을 이용하면 분자식까지도 알아낼 수 있다. 특히 이차원 핵자기공명법을 이용하면 경이적이라 할만큼 분자구조를 명확히 알아낼 수 있다고 한다.

본 연구에서는 수산화칼슘-유지놀 화합물의 화학적 반응성을 분석하기 위하여 X-선 회절 분석기, 적외선 분광기, 그리고 핵자기공명분광기를 사용하였다. X-선 회절 분석기(X-ray diffractometer)는 물질의 결정구조를 알아내는데 가장 널리 사용되는 기계로서 X-선의 Bragg diffraction 현상을 이용한다³⁹⁾. 이 기계로 새로운 물질의 결정구조, impurity phase의 존재여부 등을 알아낼 수 있어서, 물리나 화학 등 기초과학 뿐 아니라 금속, 재료, 전자 등 공학분야에서도 널리 쓰이는 가장 기본적인 기계 중의 하나이다. 시료의 결정구조를 알아내는 데에는 powder diffraction 방법이 주로 이용되고, 단결정(single crystal)의 결정방향을 알아내는 데는 Laue diffraction 방법이 이용된다. 초기에는 물질의 결정구조를 밝히는데 이 방법이 주로 이용되었으나 해석 기법의 개발에 따라 이용분야가 다양해졌으며 오늘날 가장 강력한 구조분석 방법으로 이용되고 있다³⁹⁾.

적외선분광기(Infrared spectrophotometer: IR)는 분자들이 적외선을 흡수할 때 다른 형태의 에너지 흡수와 마찬가지로 분자의 에너지가 더 높은 상태로 들뜨게 된다는 것, 즉, 적외선 에너지를 흡수하면 분자내 결합의 진동운동의 진폭이 증가한다는 점을 이용한다. 이 기기의 용도는 두 물질의 적외선 스펙트럼을 비교함으로써 두 화합물이 같은지 아닌지를 판단하는데 사용하며, 그것으로부터 분자의 구조적 정보를 얻는데 있다. 분자의 똑같은 진동운동 변화를 빛의 산란을 이용하여 관찰함으로써 분자의 구조를 알아내는 분광법으로 Raman spectrophotometer가 있다. IR과 Raman spectrophotometer의 작동 원리 및 실험방법은 서로 다르지만 분자의 진동운동을 이용하여 분자구조를 분석하는 기본 원리는 같아 상부 상조하는 관계에 있다. 분자의 대칭성에 따라 특정한 진동 운동이 IR 또는 Raman 스펙트럼에서 같이 나타나도 peak의 세기가 서로 다르기 때문에 두 분광법은 상호 보완적인 방법으로 사용이 되고 있다. 이 두 가지의 분광법을 합쳐서 vibrational spectroscopy라고 한다⁴⁰⁾.

핵자기공명분광기(Nuclear magnetic resonance spectrometer : NMR)는 관찰하고자 하는 화합물을 강한 자기장에 놓았을 때 시료 중의 핵이 자기장과 상호작용을 하게 되는데 상호작용의 정도는 핵의 자기적 성질(자기쌍극자 모멘트)에 따라 달라진다. 이와 같이 핵의 자기쌍극자 모멘트와 외부 자기장 사이의 상호작용(핵자기공명)을 관찰하여 화합물의 구조, 자기적 성질 또는 다른 화학적 성질 등을 연구한다. 핵자기공명분광기는 화합물의 자기적 성질의 측정,

화합물의 구조규명(화학구조, 화합물의 입체구조, 착화합물의 구조, 고분자의 미세구조, 생체고분자의 3차 구조), 화학 반응 속도 및 화합물의 dynamics 연구 등에 이용된다. 핵자기공명분광학은 적외선 분광법보다 유기화학자에게 더 많이 이용되는 분광분석법이다. 많은 핵종이 NMR 스펙트럼을 나타내지만 주로 수소와 탄소를 대상으로 한다. 적외선 스펙트럼이 분자내의 작용기의 특성을 나타내는 반면에 NMR은 조사되는 원자의 개수 정보를 나타낸다. 그래서 IR과 NMR 정보를 종합하면 미지의 분자구조를 결정하는데 많은 자료를 얻을 수 있다²⁸⁾.

본 연구에서는 화합물의 반응성을 분석하기 위해 X-선 회절 분석기, 적외선 분광기, 그리고 핵자기공명분광기 등을 이용한 기법을 순서대로 사용하였다. 본 연구의 X-선 회절 분석기를 이용한 분석에서, 산화아연-유지놀의 XRD 스펙트럼은 산화아연의 XRD 스펙트럼과 동일한 것으로 나타났고, 수산화칼슘과 유지놀 화합물의 XRD 스펙트럼은 수산화칼슘만의 XRD 스펙트럼과 다른 양상을 나타내었다. 그리고 수산화칼슘-유지놀 화합물의 XRD 스펙트럼은 수산화칼슘-산화아연-유지놀 화합물의 XRD 스펙트럼과 다르게 나타났으나 수산화칼슘-유지놀 화합물 peak는 수산화칼슘-산화아연-유지놀 화합물의 peak에서 산화아연의 peak를 뺀 것으로 계산되어 나타났다. 따라서 산화아연은 유지놀과 만나 새로운 결정을 생성하지 않으나 수산화칼슘은 유지놀과 만나 새로운 결정을 생성한 것으로 보여진다. 그리고 수산화칼슘은 유지놀과만 새로운 결정을 형성하고 산화아연과는 새로운 결정을 형성하지 않는 것으로 나타났다.

본 연구의 적외선 분광기를 이용한 분석에서, 유지놀의 IR 스펙트럼에서는 유지놀의 OH peak가 나타나 있고 Alkyl 기의 이중 결합 C=C-H peak, aromatic ring의 C-C peak, C-H peak, 그리고 methoxy 기의 O-CH₃ peak가 나타나 있다. 유지놀은 물에 녹으면 수산화기의 수소가 떨어져 나오므로 산(H⁺)으로 작용하게 된다. 수산화칼슘의 IR 스펙트럼에서는 수산화칼슘의 OH peak가 매우 높게 나타나 있는데 물에 녹으면 수산화기가 떨어져 나와 강한 염기로 작용한다. 산화아연-유지놀에서는 산화아연은 alkali로 작용하고 유지놀은 acid로 작용하여 중화반응을 한다. 산화아연-유지놀의 IR 스펙트럼을 유지놀 스펙트럼과 비교하여 보면 3500nm 부근의 파장에서 OH peak가 현저히 감소하였고 O-CH₃의 peak가 낮아져 나타나 있다. 그 영향을 받아 인접 peak들도 낮아졌다. 유지놀의 OH가 E-O로 되어 전이금속인 Zn²⁺와 이온결합을 하는 것으로 보이고 유지놀의 O-CH₃의 O가 전이 금속인 Zn²⁺와 배위결합을 하여 킬레이트를 형성한 것으로 보인다. 산화아연과 두 분자의 유지놀 간의 반응은 부산물인 물(H₂O)의 생성과 함께 킬레이트결합을 함을 알 수 있었다²⁹⁾. 수산화칼슘-유지놀의 IR 스펙트럼에서는 결합하지 않고 남아 있는 수산화칼슘이 존재함을 알 수 있었다. 수산화칼슘은 Ca²⁺와 2OH

로 이온해리되므로 Ca^{2+} 와 유지놀간의 반응이 일어나더라도 OH peak는 크게 영향을 받지 않기 때문이다. 또한 반응하지 않은 유지놀이 부분적으로 잔존함을 알 수 있다. 이런 점들을 고려해 보면 수산화칼슘과 유지놀 간에는 100%의 완전한 반응이 일어나지는 않는다는 것을 알 수 있다. Margelos 등¹⁶⁾은 수산화칼슘과 산화아연-유지놀계 근관시멘트 간의 반응에 관한 연구에서, 수산화칼슘과 유지놀간의 반응을 Micro-MIR FT-IR 스펙트럼으로 분석하여 유지놀의 OH기가 급격히 감소함을 관찰하였다고 보고하였다. 본 실험에서도 같은 결과를 나타내었는데, 유지놀의 이 OH peak로 보아 유지놀의 OH기와 Ca^{2+} 가 반응함을 알 수 있고 O-CH₃의 O가 결합에 관여하지 않는 것으로 보이므로 Ca^{2+} 이온과 유지놀간의 반응은 킬레이트 형성반응이 아닌 단순 이온결합인 것으로 생각할 수 있다. 수산화칼슘-산화아연-유지놀 화합물의 IR 스펙트럼에서는 수산화칼슘-유지놀 화합물의 IR 스펙트럼과 유사하게 나타나 수산화칼슘, 산화아연, 유지놀이 함께 존재시 산화아연과 유지놀은 반응하지 않고, 수산화칼슘과 유지놀이 반응한다는 것을 알 수 있었다.

본 연구의 핵자기공명분광기를 이용한 분석에서, 유지놀의 NMR 스펙트럼에서 나타난 OH는 8.708ppm에서 한 개였고 이 스펙트럼에서 수소는 모두 12개로 나타나 있다. 수산화칼슘-유지놀 화합물의 ¹H NMR 스펙트럼에서는 유지놀의 NMR 스펙트럼에서와는 달리 8ppm과 9ppm 사이에 존재하던 OH peak가 사라졌고 H는 11개로 나타나 있다. 즉, OH의 H가 떨어져 나가고 이 자리에 금속이 이온결합을 한 것으로 해석된다. 이 현상은 수산화칼슘-유지놀 화합물 IR 스펙트럼의 결과와 일치한다. 그리고 산화아연-유지놀의 NMR 스펙트럼 역시 수산화칼슘-유지놀 화합물의 NMR 스펙트럼에서와 유사하게 9ppm에서 유지놀의 OH peak이 소실되어 나타났고 수소 수도 같게 나타났다. 그러나 여기에서 3ppm과 4ppm 사이의 -OCH₃ peak이 수산화칼슘-유지놀 화합물의 NMR 스펙트럼에서와는 달리 심하게 shift 되어 나타났는데 이는 Zn의 배위결합 때문인 것으로 해석된다.

본 연구의 IR과 NMR 스펙트럼에서 나타난 수산화칼슘-유지놀 화합물의 스펙트럼을 유지놀의 스펙트럼과 비교할 때 peak 4는 큰 변화 없이 일정하게 나타났다. 이것은 O-CH₃기가 결합에 무관함을 의미하며, 이는 Ca^{2+} 이온과 유지놀 간의 반응이 킬레이트 형성반응이 아닌 단순 이온결합반응을 하기 때문이라 할 수 있다. 즉 Zn은 전이금속으로 배위결합이 가능하여 킬레이트를 형성할 수 있으나, Ca는 전형금속으로 배위결합이 불가능하고 오직 이온결합만이 가능하다. 따라서 Ca(Eugenol)₂ 염은 물이 존재시 다시 이온화되어 쉽게 떨어질 가능성이 있다. 따라서 물이 존재하면 이 화합물의 물성이 저하될 것으로 생각된다. 반면에, Zn²⁺는 이온결합 및 배위결합으로 킬레이트를 형성하여 훨

씬 더 단단한 생성물이 된다. 따라서 Porkaew 등¹⁹⁾이 언급한 대로 수산화칼슘이 근관 내에서 calcium carbonate를 형성하여 치근단폐쇄효과에 나쁜 영향을 미친다는 보고와 박 등²⁴⁾이 보고한 수산화칼슘-유지놀 화합물의 물성이 산화아연-유지놀계 근관시멘트의 물성에 비해 현저히 떨어진다는 연구결과는 서로 일치하는 것으로 보인다.

본 연구의 산화아연-유지놀 IR 스펙트럼에서 OH peak가 현저히 감소하였다. 그 이유는 유지놀의 O-H가 O로 되어 전이금속인 Zn²⁺와 이온결합을 하였기 때문으로 보인다. 또한 Peak 4가 낮아지면서 그 영향을 받아 인접 peak 1, 2, 3도 낮아졌는데, Peak 4의 O-CH₃의 O가 전이금속인 Zn²⁺과 배위결합을 하여 킬레이트를 형성하기 때문이다. 유지놀과 Zn²⁺간의 킬레이트 결합으로 인하여 phenol ring의 전자분포들에 영향을 주어 peak 1, 2, 3의 위치도 약간씩 이동하였다. 또한 NMR 실험도 같은 결과를 예측할 수 있도록 하였다. 수산화칼슘-유지놀 화합물의 NMR 스펙트럼에서 4ppm과 3ppm 사이의 수소위치(-O-CH₃)는 유지놀의 NMR 스펙트럼과 유사하게 나타났으나, 산화아연-유지놀의 NMR 스펙트럼에서는 3ppm과 4ppm 사이의 peak가 심하게 이동(shift)되어 나타났다. 이것은 -O-CH₃의 -O가 Zn²⁺과 배위결합으로 인한 것으로 추측할 수 있다. 따라서 수산화칼슘과 유지놀 사이의 결합은 단순 이온결합이나, 산화아연과 유지놀 사이의 결합은 근관시멘트화에 더 강한 킬레이트결합을 하는 것을 알 수 있으며, 수산화칼슘-유지놀 화합물보다 산화아연-유지놀 화합물의 물리적 성질이 근관 내 충전재로서 더 우수할 것이라는 점을 알 수 있다.

본 실험에서 수산화칼슘과 유지놀의 혼합비율은 1.13g : 5g으로 하였는데 예비실험의 자기공명분광학적 분석에 의한 결과 수산화칼슘-유지놀 화합물이 하나의 수산화칼슘분자에 유지놀 두 개의 분자가 결합한다는 것을 기초로 하였다. 즉, 분자량 74의 수산화칼슘과 분자량 164의 유지놀 두 분자의 무게 비율 74 : 328 (mol 농도비 1 : 2)로 계산하여 비율에 맞게 혼합하여 사용하였다. 두 물질의 반응은 가열이나, 가압, 특별한 촉매의 첨가 없이도 빠르게 격렬하게 일어났으며, 반응에 걸리는 시간은 1분 이내였다. 혼합 초기에는 갈색의 gel상이었으며 반응이 진행됨에 따라 회색의 작은 결정형 물질이 생성되면서 부풀어오르는 양상을 보였고 약간의 열이 발생하였다. 그러나 반응의 속도가 너무 빨랐으므로 무게비는 별로 영향을 미치지 못했다. 또한 수산화칼슘과 산화아연의 혼합은 각각의 분자량 74와 81 (mol 농도비 1 : 1)에 맞게 분말을 먼저 혼합한 후 유지놀액에 분말을 첨가하여 반응시켰으나, 이 경우에도 반응이 너무 빨리 진행되어 무게비나 분말/용액비가 별 영향을 미치지 못했다.

본 연구에서 수산화칼슘-산화아연-유지놀 화합물의 화학적 반응성이 수산화칼슘-유지놀과 유사하게 나타났다. 이는

산화아연보다 수산화칼슘의 염기성이 매우 크기 때문에, 수산화칼슘과 유지놀과의 반응이 매우 빠르게 일어나, 수산화칼슘, 산화아연, 유지놀이 함께 존재 시 산화아연과 유지놀은 반응하지 않고 수산화칼슘과 유지놀이 반응하기 때문일 것으로 생각된다.

수산화칼슘 제제가 제거되지 않고 근관충전시에 근관 내에 잔존하게 되면 근관시멘트와 반응하든지 아니면 단독으로 치근단 누출에 나쁜 영향을 줄 수 있다. 임상에서도 근관 내 임시약제로 수산화칼슘을 사용한 후에 산화아연 유지놀계 근관시멘트로 근관을 충전할 때 근관시멘트의 경화가 촉진되고, 근관시멘트가 노란색으로 변색을 일으킴을 관찰할 수 있다. Margelos 등¹⁶⁾도 잔존 수산화칼슘과 산화아연-유지놀계 근관시멘트가 반응하여 산화아연-유지놀의 착화합물 형성을 방해하고 근관시멘트를 빠르게 경화시켜 근관시멘트의 점조도를 감소시킨다는 것을 발표한 바 있다. 박 등²⁴⁾의 연구에서도 수산화칼슘, 산화아연 및 유지놀을 혼합하였을 때 수산화칼슘과 유지놀이 빠르게 반응하여 급속하게 경화되어 점조도가 감소한 것으로 나타나 이들의 연구와 일치함을 알 수 있다.

Porkaew 등¹⁹⁾은 근관을 수산화칼슘으로 투약한 후 Grossman sealer를 병용하여 충전한 치아와 수산화칼슘 투약없이 충전한 치아에서의 치근단 누출을 비교하였는데 수산화칼슘으로 투약한 군에서 누출이 적게 나타났다고 보고하였다. 그 이유로 수산화칼슘 근관약제가 충전 중 근관시멘트에 합체되어 근관시멘트 자체의 투과성을 감소시켰거나, 수산화칼슘이 상아세관내로 밀려들어가서 상아세관을 폐쇄시킨 것으로 추측할 수 있다고 하였다. 그러나 수산화칼슘이 근관 내에서 수용성 calcium carbonate를 형성, 근관벽과 충전재 사이의 경계부위에 기포를 만들어, 장기적으로는 근관치료의 성공률을 떨어뜨리게 되므로, 초기의 *in vitro* 연구에서 치근단 폐쇄효과의 증가는 일시적이라고 했다. Holland 등²⁵⁾도 유사한 실험군으로 치근단 미세누출을 연구하여 수산화칼슘으로 투약한 군에서 치근단 미세누출이 적게 나타났다고 보고하였다. 저자는 그 이유로 수산화칼슘의 plug가 apical plug로 작용하여 gutta-percha와 근관시멘트로 근관을 효과적으로 압박충전 할 수 있기 때문일 것으로 추측하였다. 그러나 이 실험은 충전 후 2% methylene blue에 24시간 침적시킨 결과이므로, 본 실험과 박 등²⁴⁾의 연구결과를 볼 때 수산화칼슘과 유지놀의 화합물은 물에 노출될 때 물성이 현저히 떨어질 것으로 보이기 때문에 장기간의 관찰에서는 다른 결과가 나올 수 있을 것이라고 사료된다. 또한 Kontakiotis 등²⁶⁾의 실험결과도 1% methylene blue에 48시간 침적시킨 결과이므로 이 역시 장기적인 연구에서는 결과가 다를 수 있을 것으로 추측할 수 있다. 박 등²⁴⁾은 수산화칼슘-유지놀 화합물이 기성 산화아연-유지놀계 근관시멘트에 비해 현저히 높은 용해도, 흡수성, 피막도 및 변연누출을 보였으므로 이 화합물의 물성

은 기존의 근관시멘트의 물성³⁷⁾에 훨씬 못 미치는 것으로 보인다. 또한 근관치료시 근관 내에 수산화칼슘 투약 후 산화아연-유지놀 시멘트로 도달공을 가봉하는 경우에도 수산화칼슘과 유지놀의 접촉이 일어날 수 있으며, 수산화칼슘-유지놀 화합물의 생성은 가봉제의 밀봉효과의 저하를 초래할 가능성이 있으므로 도달공 가봉 시에도 세심한 주의가 필요하다고 하였다.

수산화칼슘 제제는 다양한 성분과 형태로 소개되고 있으며, 일반적으로 수산화칼슘 분말을 여러 가지 vehicle과 혼합하여 사용한다. 그러나 이 방법은 기성품을 사용하는 경우에 비해 다소 번거롭고 시간이 소요된다는 단점을 가진다. 제품화된 수산화칼슘 제제인 Vitapex®(NEO DENTAL CHEMICAL PRODUCT Co., Ltd)는 수산화칼슘 외에도 iodoform과 silicone oil을 첨가한 제제이다. Iodoform은 감염의 치료목적과 함께 방사선 불투과성을 높이는 역할을 하고, silicone oil은 정상온도에서 무색, 무취 및 무미의 물질로서 화학적으로 불활성인데 이것의 기능은 방수작용, 윤활작용 및 insulation의 역할을 하며, 조직액이나 혈액에 의해 충전재가 용해되는 것을 방지하는 역할을 한다고 한다⁴¹⁾. 그러나 이런 oil-base의 paste는 일반적으로 제거가 어렵다는 단점을 가진다.

Margelos 등¹⁶⁾은 수산화칼슘을 근관 내 약제로 사용한 후 근관세척에 따른 수산화칼슘의 제거 효율성을 연구하였는데, 차아염소산나트륨 용액의 단독사용보다 차아염소산나트륨 용액과 EDTA용액을 번갈아 사용시 수산화칼슘이 더 효과적으로 제거되었다고 하였다. 그러나 실험군 모두에서 치근단부에 존재하던 수산화칼슘이 완전히 제거되지 않았다고 하였다. Ricucci와 Langerland¹⁷⁾는 잔존해 있는 수산화칼슘에 의해 근관치료 후 치유가 지연된 것으로 추측되는 증례를 발표하면서 임상적으로 불규칙하고 복잡한 근관 내부에서 수산화칼슘을 완전히 제거하는 것은 불가능하다고 하였다. 수산화칼슘의 제거시 치근관의 불규칙한 면과 해부학적 변이 때문에 기계적 기구 조작만으로는 완전한 제거가 불가능하므로 관주용액의 화학적 효과를 고려해 수산화칼슘을 더 잘 녹여 낼 수 있는 여러 가지 방법이 사용되고 있다^{16,18,20,42,43)}. 현재 근관치료시 이용되고 있는 근관세척액으로는 온수, 식염수, 과산화수소, 차아염소산나트륨, EDTA, 및 구연산 등이 있다. 근관내의 이상적인 근관세척액은 근관 내용물을 효과적으로 제거하고 항균효과가 있으며 괴사 및 생활치수 조직에 용해작용이 있고 치근단 조직에 유해 작용이 없어야 한다는 점 등이다. 그러나, 이 모든 요구조건을 만족시키는 약제는 아직 없다. Calt와 Serper¹⁸⁾은 수산화칼슘을 근관 내 임시약제로 사용한 후 차아염소산나트륨 용액 단독, 혹은 차아염소산나트륨 용액과 EDTA 용액을 함께 사용하여 근관세척하고 수중 근관시멘트를 병용하여 측방가압법으로 근관충전 후 근관을 장축으로 절단하여 근관면을 주사전자현미경으로 관찰하였다. 차아염소

산나트륨 용액만으로 근관을 세척한 군에서는 수산화칼슘이 근관면에서 완전히 제거되지 않고 근관 시멘트의 상아세관 침투도 관찰되지 않았으나, 차아염소산나트륨 용액과 EDTA 용액을 함께 사용한 군에서는 수산화칼슘이 완전히 제거되고 근관시멘트의 상아세관 침투가 관찰되었다고 보고하였다. 그래서 여러 가지의 근관세척 용액을 병용하면 근관 내 임시약제로 사용된 수산화칼슘을 대부분 제거할 수 있을 것이라고 하였다. 그러나 수산화칼슘으로 근관 내 임시약제로 사용한 경우 미량의 수산화칼슘의 잔류는 불가피하며, 또한 근관충전시 사용하는 산화아연-유지놀계 근관시멘트의 유지놀과 반응으로 수산화칼슘-유지놀 화합물을 형성함으로써 산화아연-유지놀계 근관시멘트의 물성 변화를 일으키거나 이 화합물이 주충전재와 근관벽 사이에 존재하게 되어 치근단 폐쇄에 영향을 주어 근관치료의 성공에 영향을 줄 수 있을 것으로 생각되므로 이의 효과적인 제거를 위한 방법은 강구되어야 할 것이다.

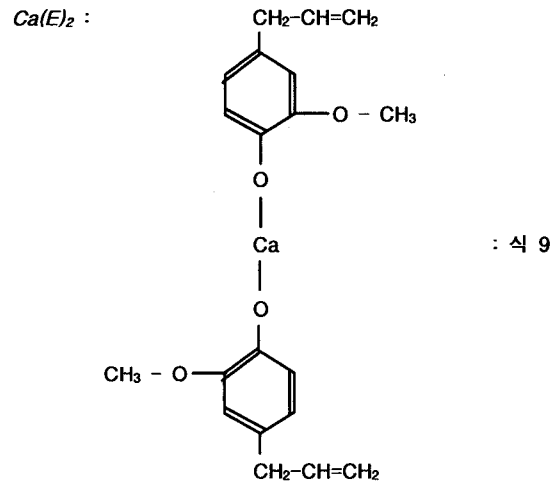
이상을 고찰해보면 수산화칼슘은 산화아연-유지놀과 반응하여 수산화칼슘-유지놀 화합물을 생성하며 이 화합물은 칼슘 한 분자에 유지놀 두 분자가 결합하는 것($Ca(E)_2$)으로 보인다. 그리고 수산화칼슘은 유지놀과 단순한 화학결합(이온결합)을 하는 것으로 여겨지며 따라서 수산화칼슘-산화아연유지놀 화합물은 중화반응에서 생기거나 외부에서 유입된 물이 존재시 쉽게 이온화되어 물리적 성질이 저하될 것으로 생각된다. 그리고 수산화칼슘-유지놀 화합물의 보다 정밀한 분석을 위해서는 앞으로 각 이온의 농도, pH, 용매 및 혼합후 시간 경과에 따른 반응성에 관해 계속 연구할 필요가 있으며 수산화칼슘이 다른 종류의 근관시멘트와 만났을 때의 반응성에 관해서도 연구가 필요하다고 생각된다.

V. 요약

수산화칼슘은 여러 약리작용으로 인해 근관소독제로 널리 사용되고 있는 약제이다. 근관 내에 수산화칼슘을 투약한 후 gutta-percha와 더불어 산화아연-유지놀계 근관시멘트로 근관을 충전하는 경우 근관시멘트의 물성에 변화가 있다는 보고가 있다.

따라서 본 연구에서는 수산화칼슘과 산화아연-유지놀 간의 반응에 의해 생성되는 수산화칼슘-유지놀 화합물의 반응성을 확인하기 위하여 수산화칼슘, 유지놀, 산화아연-유지놀, 수산화칼슘-유지놀 및 수산화칼슘-산화아연-유지놀 화합물을 XRD, FT-IR spectrophotometer 및 FT-NMR spectrometer로 분석하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 수산화칼슘과 산화아연-유지놀 간의 반응으로 생성된 화합물은 다음과 같았다.



2. 수산화칼슘은 유지놀과 화학결합(이온결합)을 하는 것으로 나타났다.
3. Ca^{2+} 과 유지놀 사이의 결합은 단순 이온결합이다. 따라서 수산화칼슘-산화아연유지놀 화합물은 중화반응에서 생기거나 외부에서 유입된 물이 존재시 쉽게 이온화되어 물리적 성질이 저하될 것으로 생각된다.

참고 문헌

1. Safavi, K. E., Spångberg, L. S. W., and Langeland, K.: Root canal dentinal tubule disinfection, *J. Endodont.*, 16: 207-210, 1990.
2. Byström, A., Claesson, R., and Sunqvist, G.: The antibacterial effect of camphorated paramonochlorophenol, camphorated phenol and calcium hydroxide in the treatment of infected root canals, *Endodont. Dent. Traumatol.*, 1: 170-175, 1985.
3. Barbosa, S. V., Spangberg, L. S. W., and Almeida, D.: Low surface tension calcium hydroxide solution is effective antiseptic, *Int. Endodont. J.*, 27: 6-10, 1994.
4. Donald, R. A., Terence, M. G., and Carlos, E.: The effect of three vehicles on the pH of calcium hydroxide, *Oral. Surg.*, 54: 560-565, 1982.
5. Haapasalo, M.: *Bacteroides* spp. in dental root canal infections, *Endodont. Dent. Traumatol.*, 5: 1-10, 1989.
6. Staehle, H. J., Thom, C., and Mller, H. P.: Comparative in vitro investigation of different methods for temporary root canal filling with aqueous suspensions of calcium hydroxide, *Endodont. Dent. Traumatol.*, 13: 106-112, 1997.
7. Bogaerts, P.: Treatment of root perforation with calcium hydroxide and Super EBA cements: a clinical report, *Int. Endodont. J.*, 30: 210-219, 1997.
8. Foreman, P. C. and Barnes, I. E.: A review of calcium hydroxide, *Int. Endodont. J.*, 23: 283-297, 1990.
9. Safavi, K. E. and Frank, C. N.: Alteration of biological properties of bacterial lipopolysaccharide by calcium hydroxide treatment, *J. Endodont.*, 20: 127-129, 1994.
10. Barthel, C. R., Levin, L. G., Reisner, H. M., and Trope, M.: TNS- α release in monocytes after exposure to calcium

- hydroxide treated Escherichia coli LPS, *Int. Endodont. J.*, 30: 155-159, 1997.
11. Yang, S. F., Rivera, E. M., Walton, R. E., and Baumgardner, K. R.: Canal debridement: Effectiveness of sodium hypochlorite and calcium hydroxide as medicaments, *J. Endodont.*, 22: 521-525, 1997.
 12. Hasselgren, G., Olsson, B., and Cvek, M.: Effects of calcium hydroxide and sodium hypochlorite on the dissolution of necrotic porcine muscle tissue, *J. Endodont.*, 14: 125-127, 1988.
 13. Türkün, M. and Cengiz, T.: The effects of sodium hypochlorite and calcium hydroxide on tissue dissolution and root canal cleanness, *Int. Endodont. J.*, 30: 335-342, 1997.
 14. Cohen, S. and Burns, R. C.: Pathways of the pulp. 7th edition., St. Louis, C. V. Mosby Co., (1998) pp. 264-268.
 15. Branstetter, J. and Von Fraunhofer, J. A.: The physical properties and sealing action of endodontic sealer cements: a review of the literature, *J. Endodont.*, 8: 312-316, 1982.
 16. Margelos, J., Eliades, G., Verdelis, C., and Palaghias, G.: Interaction of calcium hydroxide with zinc oxide-eugenol type sealers: A potential clinical problem, *J. Endodont.* 23: 43-48, 1997.
 17. Ricucci, D. and Langeland, K.: Incomplete calcium hydroxide removal from the root canal: a case report, *Int. Endodont. J.*, 30: 418-421, 1997.
 18. Calt, S. and Serper, A.: Dentinal tubule penetration of root canal sealers after root canal dressing with calcium hydroxide, *J. Endodont.*, 25: 431-3, 1999.
 19. Porkaew, P., Retief, D. H., Barfield, R. D., Lacefield, W. R., and Seng-jaw Soong: Effect of calcium hydroxide paste as an intracanal medicaments on apical seal, *J. Endodont.*, 16: 369-374, 1990.
 20. Webber, H. T. and Ken, A. S.: A Technique for placement of calcium hydroxide in the root canal system, *J. Am. Dent. Assoc.*, 103: 417-421, 1981.
 21. Smith, D. C.: The setting of zinc oxide/eugenol mixtures, *Br. Dent. J.*, 106: 313-319, 1958.
 22. Douglas, W. H.: The metal oxide/eugenol cements. I. the chelation power of the eugenol type molecules, *J. Dent. Res.*, 57: 800-804, 1978.
 23. Anthony, D. R., Gordon, T. M., and del Rio, C. F.: The effect of three vehicles on the pH of calcium hydroxide, *Oral. Surg.*, 54: 560-565, 1982.
 24. 박준철, 권태경, 김성교: 수산화칼슘-유지놀 화합물의 물성, *대한치과보존학회지*, 24: 408-415, 1999.
 25. Holland, R., Alexandre, A. G., Murata, S. S., Dos Santos, C. A., and Dezen, Jr. E.: Apical leakage following root canal dressing with calcium hydroxide, *Endodont. Dent. Traumatol.*, 11: 261-263, 1995.
 26. Kontakiotis, E. G., Wu, M. K., and Wesselink, P. R.: Effect of calcium hydroxide dressing on seal of permanent root filling, *Endodont. Dent. Traumatol.*, 13: 281-284, 1997.
 27. Skoog, D. A. and Leary, J. J.: 기기 분석의 원리, 탐구당 출판사, 4th ed., (1994) pp448-450, .
 28. Pavia, Lampman and Kriz: 분광학적 분석입문, 자유 아카데미, 제2판, (1998) pp15-157.
 29. Craig, R. G.: Restorative dental materials, Mosby, 8th ed., (1989) pp325-328.
 30. Pouchert, C. J. and Behnke, J.: The Aldrich library of C13-proton FT-NMR spectra, Aldrich Chemical Co., 1993.
 31. Sjögren, U., Spangberg, L., and Sundqvist, G.: The antimicrobial effect of calcium hydroxide as a short-term intracanal dressing, *Int. Endodont. J.*, 24: 119-125, 1991.
 32. Bezerra Da Silva, L. A., Leonardo, M. R., Da Silva, R. S., Assed, S., and Guimar es, L. F. L.: Calcium hydroxide root canal sealers: Evaluation of pH, calcium ion concentration and conductivity, *Int. Endodont. J.*, 30: 205-209, 1997.
 33. Hovland, E. J. and Dumsha, T. C.: Leakage evaluation in vitro of the root canal sealer cement Sealapex, *Int. Endodont. J.*, 18: 179-182, 1985.
 34. Fuss, Z., Weiss, E. I., and Shalhav, M.: Antibacterial activity of calcium hydroxide containing endodontic sealers on *Enterococcus faecalis* in vitro, *Int. Endodont. J.*, 30: 397-402, 1997.
 35. Zmener, O., Spielberg, C., Lamberghini, F., and Rucci, M.: Sealing properties of new epoxy resin-based root-canal sealer, *Int. Endodont. J.*, 30: 332-334, 1997.
 36. Evans, J. T. and Simons, J. H.: Evaluation of the apical seal produced by injected thermoplasticized gutta-percha in the absence of the smear layer and root canal sealer, *J. Endodont.*, 12: 101-107, 1986.
 37. Kazemi, R. B., Safavi, K. E., and Spangberg, L. S. W.: Dimensional changes of endodontic sealers, *Oral. Surg.*, 76: 766-771, 1993.
 38. ADA specification., No. 57.: For endodontic filling materials.
 39. Braun, R. D.: Introduction to instrumental analysis, McGraw-Hill Book, (1987) pp578-582.
 40. Christian, G. D. and O'Reilly, J. E.: Instrumental analysis, Allyn and Bacon, 2nd ed., (1986) pp213-220.
 41. 이승중: 치과임상, 13: 7-11, 1993.
 42. Lambrianidis, T., Margelos, D. J., and Beltes, P.: Removal efficiency of calcium hydroxide dressing from the root canal, *J. Endodont.*, 25: 85-88, 1999.
 43. Tatsuta, C.T., Morgan, L. A., Baumgartner, J. C., and Adey, J. D.: Effect of calcium hydroxide and four irrigation regimens of instrumented and uninstrumented canal wall topography, *J. Endodont.*, 25: 93-98, 1999.