

광원에 따른 수종의 치면열구전색제로부터 용리되는 모노머에 관한 연구

서현우 · 박호원

강릉대학교 치과대학 소아치과학교실 · 구강과학연구소

국문초록

본 연구에서는 치과용 복합레진의 중합률에 영향을 미치는 다양한 광원인 할로겐, 플라즈마, LED를 사용하여 임상에서 사용하는 여러 치면열구전색제들을 중합 시, 이로부터 용리되는 미반응 모노머들을 확인하고 정량화하고자 하였다.

5가지의 광중합형 치면열구전색제를 각각의 광원에 따라 중합한 시편을 제작하여 3차 증류수에 넣은 후 바로 용리시킨 액을 0시간으로 하고 37℃ 항온수조에서 10분, 1시간, 12시간, 24시간 보관한 후 각각의 용리액을 고성능 액체 크로마토그래피를 이용하여 미반응 모노머의 정성 및 정량 분석을 시행하였고, 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 표준 모노머들의 분리시간은 BPA 2.3분, TEGDMA 3.2분, UDMA 5.6분, Bis-GMA 6.5분, Bis-DMA 10.4분 이었다.
2. 모든 치면열구전색제에서 TEGDMA를 제외한 어떠한 모노머들도 용리되지 않았다.
3. 저장 12시간까지 대부분의 TEGDMA가 용리되었으며, 이후부터는 그 양이 현저히 줄어드는 양상을 보였다.
4. 최소권장중합 시간인 할로겐 20초, 플라즈마 3초, LED 10초 중합 시 TEGDMA의 용리량은 할로겐, LED, 플라즈마 순으로 적었다.
5. 모든 중합기에서 Pit & Fissure Sealant™의 용리량이 가장 적었으며, 할로겐 중합시 Helioseal® F가, 플라즈마 아크 중합 시 Concise™가, LED 중합 시 Teethmate® F-1이 가장 많은 용리량을 보였다.

주요어 : 치면열구전색제, 모노머, 할로겐, 플라즈마 아크, LED, 고성능 액체크로마토그래피

I. 서 론

치면열구전색제는 학령기 어린이들에게서 소와열구 우식을 예방하는데 매우 효과적임이 증명되어 왔고, 여러 종류의 전색제들 중 레진 계열의 광중합형 치면열구전색제는 유지력이 좋아 널리 이용되고 있다¹⁾.

2,2-bis[4-(2-hydroxy-3-methacryloyloxypropoxy)phenyl]propane(Bis-GMA), urethane dimethacrylate(UDMA), triethylene glycol dimethacrylate(TEGDMA),

benzoyl peroxide, methyl methacrylate 등이 레진계 재료의 주성분으로, 광중합 시 Bis-GMA, UDMA, TEGDMA가 반응하여 3차원적 구조를 형성한다²⁾. 그러나 현재의 기술로는 광중합 시 완전한 중합에 도달하기가 불가능하고, 그로 인해 미반응 모노머(monomer)들이 용리될 가능성이 있는 것으로 보고되고 있다³⁾.

광중합형 복합레진의 중합률은 레진기질과 충전재의 형태와 특성, 광개시제의 형태와 농도, 광원의 파장, 강도, 조사시간 등에 크게 영향을 받는다⁴⁻⁶⁾. 광중합에 의한 중합체에서 적절한 중합도를 얻기 위해서는 적절한 시간동안 적절한 파장에서 출력 광도가 발생하여야 한다⁷⁾. 광중합형 복합레진의 중합을 위해 일반적으로 할로겐 광원을 이용하고 있으나 더 효율적인 중합 광원들이 계속 개발되고 있는데, 1990년대 후반에 소개된 플라즈마 아크 광중합기는 할로겐 광보다 훨씬 높은 광에너지를 출력할 수 있고, LED 중합기의 경우는 일정한 광출력을 유지하면

교신저자 : 박 호 원

강원도 강릉시 지변동 123번지
강릉대학교 치과대학 소아치과학교실
Tel : 033-640-3157
E-mail : pedo@kangnung.ac.kr

서 열발생을 줄이는 장점이 있는 것으로 보고되고 있다⁸⁻¹⁰⁾.

수복재의 중합도를 평가하는 방법으로는 미반응 모노머의 양을 측정하여 중합도를 알아보는 직접법^{11,12)}, 투광도나¹³⁾ 미세경도¹⁴⁾, 미세누출¹⁵⁾ 등을 측정하는 간접법이 있다. 광중합형 레진 계열 재료의 중합완성도는 모노머에서 폴리머로의 변환율에 의해 결정되고, 미반응 모노머의 양을 측정함으로써 중합의 상대적인 정도를 가장 객관적으로 평가할 수 있다¹⁶⁾. 미반응 모노머를 측정할 수 있는 방법 중 한가지로 고성능 액체 크로마토그래피(High Performance Liquid Chromatography)를 이용할 수 있는데, 이는 보통의 액체 크로마토그래피보다 고정상의 입자 크기를 작게(20 μ m 이하)하고 가는 컬럼(column)과 고압을 이용하여 분리능을 증가시키는 방법이다. 이를 이용할 경우 여러 종류의 혼합물을 고해상도로 분리하여 극히 미량의 시료까지도 분석이 가능하다는 장점이 있다.

중합이 불완전하여 용리되는 모노머들은 국소적 혹은 전신적인 영향을 미칠 수 있는데^{1,17)}, Olea 등¹⁸⁾의 연구에 따르면 치면열구전색제로부터 bisphenol-A가 유리된다고 하였으며, bisphenol-A는 estrogenicity를 가지는 성분으로 불임이나, 전립선 손상, 암 발생률을 높일 수 있으므로 치면열구전색제의 사용이 재평가 되어야 한다고 주장하였다.

Bisphenol-A와 그 밖의 여러 모노머들이 가지는 유해성에 대해 잘 알려져 있기는 하나, 아직까지는 치면열구전색제로부터 용리되는 성분이 직접적으로 인체에 유해성을 나타낸다는 보고는 없었기에, 중합된 치면열구전색제로부터 유해성을 나타낼 만한 양의 성분들이 실제로 용리되는지 의심해볼 수 있다³⁾.

따라서 본 연구에서는 치과용 복합레진의 중합률에 영향을 미치는 다양한 광원으로 임상에서 사용하는 여러 치면열구전색제들을 중합 시, 이로부터 bisphenol-A, TEGDMA, UDMA, Bis-GMA, Bis-DMA와 같은 모노머들이 용리되는지 확인하고 정량화하고자 하였다.

II. 연구재료 및 방법

1. 연구재료

치과용 광중합형 치면열구전색제로는 Ultraseal XT[®] Plus[™] (Ultradent, USA), Heliaseal[®] F (Vivadent, Liechtenstein), Pit & Fissure Sealant[™] (Bisco, USA), Concise[™] (3M ESPE, USA), Teethmate[®] F-1 (Kuraray, Japan)을 사용하였다(Table 1).

할로겐 중합기로는 XL3000(3M, USA), 플라즈마 아크 중합기로는 Flipo(LOKKI, France), LED 중합기로는 Elipar[™] Freelight 2(3M ESPE, USA)를 사용하였다. 각 중합기의 광도 적정을 위해 할로겐 중합기는 광도계(Radiometer, DentAmerica, USA)를 이용하였고, 플라즈마 아크 중합기의 경우는 laser power meter(Power Max 600, Moletron, USA)를, 그리고 LED는 장치에 부착되어 있는 light output tester(3M ESPE, USA)를 이용하였다 (Table 2).

2. 시편제작 및 미반응 모노머 수집

두께 1mm, 지름 8mm의 주형을 사용하여 5가지의 광중합형 치면열구전색제를 일정량 충전한 후 광조사를 시행하였다. 각각의 광원에 대해 제조사 추천 시간을 따랐으며, 할로겐 중합은 20초, 플라즈마 아크 중합은 3초, LED는 10초 중합을 시행한 후 각각의 무게를 측정하였다. 각각의 시편을 2ml의 3차 증류수에 넣은 후 바로 용리시킨 액을 0시간으로 하고 37 $^{\circ}$ C 항온 수조에서 10분, 1시간, 12시간, 24시간 보관한 후 각각의 용리액을 HPLC를 이용하여 정성 및 정량 분석하였다.

Table 1. Commercial resin-based dental light-cured sealants used in this study

Sealant	Main components	Manufacturer
Ultraseal XT [®] plus [™]	TEGDMA, Bis-GMA, UDMA	Ultradent, USA
Heliaseal [®] F	TEGDMA, Bis-GMA, UDMA	Vivadent, Liechtenstein
Pit & Fissure sealant [™]	TEGDMA, Bis-GMA, UDMA	Bisco, USA
Concise [™]	TEGDMA, Bis-GMA	3M ESPE, USA
Teethmate [®] F-1	TEGDMA	Kuraray, Japan

Table 2. Light sources and light intensity

Light source	Light intensity (mW/cm ²)	Manufacturer
Halogen light	760	XL3000, 3M, USA
Plasma arc light	1922	Flipo, LOKKI, France
LED	850	Elipar [™] Freelight 2, 3M ESPE, USA

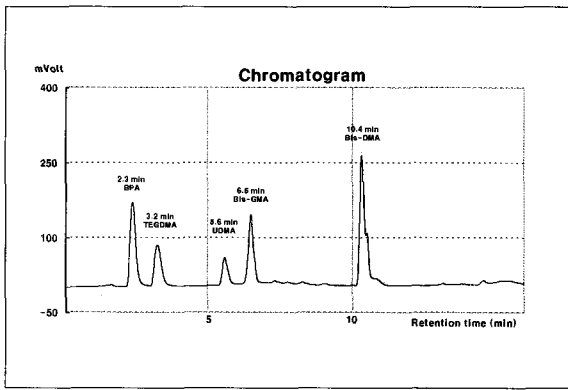


Fig. 1. A typical chromatogram of standard solutions by high performance liquid chromatography.

Table 3. Mean values of TEGDMA amount according to the sealant type.

Sealant type	Mean(mg/ml)	Std. Dev
Ultraseal XT [®] plus [™]	0.178	0.100
Helioseal [®] F	0.360	0.327
Pit&Fissure sealant [™]	0.067	0.043
Concise [™]	0.549	0.701
Teethmate [®] F-1	0.539	0.361

Table 4. Results of pit and fissure sealant group comparisons examined by Tukey HSD test.

	Ultraseal XT [®] plus [™]	Helioseal [®] F	Pit&Fissure sealant [™]	Concise [™]	Teethmate [®] F-1
Ultraseal XT [®] plus [™]					
Helioseal [®] F	.448				
Pit&Fissure sealant [™]	.760	.050			
Concise [™]	.008 *	.318	.000 *		
Teethmate [®] F-1	.014 *	.446	.001 *	0.999	

* :Statistically significant (p<0.05)

Table 5. Results of curing light group comparisons examined by Tukey HSD test.

	Halogen	Plasma arc	LED
Halogen			
Plasma arc	.000 *		
LED	.154	.000 *	

* :Statistically significant (p<0.05)

3. 고성능 액체 크로마토그래피 분석

치면열구전색제로부터 용리되는 미반응 모노머의 성분 및 정량분석을 위해서 3.9×150mm의 C18 silica gel로 충전된 Nova-Pak[®] column (Waters, USA)이 연결된 고성능 액체 크로마토그래피 (Gilson, USA)를 이용하였다. 표준 및 시험용액은 Hamilton microsyringe (Hamilton Co., Reno, Nevada)를 사용하여 정확하게 20μl씩을 Rheodyne sample injector (Gilson, USA)에 manual injection 법으로 주입하였으며, 표준 모노머들의 정량분석은 각각 1, 0.1, 0.05 그리고 0.01mg/ml의 농도에서 분리시간과 크로마토그램상의 높이를 기준으로 표준곡선을 작성하여 시행되었으며 분석결과는 항상

37°C를 유지시켰다.

HPLC의 이동상은 두개의 pump를 이용하여 gradient하게 흘렸으며, HPLC grade의 증류수를 pore size가 0.22μm인 수용성 필터에 통과시킨 증류수에 HPLC용 acetonitrile (Merck, USA)를 50%가 되게 혼합한 용액 (solution A)과 100% acetonitrile(solution B)를 적절비율로 혼합하였다. 용액의 gradient 조건은 0분에서는 100%의 solution B, 10분에서는 33%의 solution A와 67%의 solution B, 11분에서는 100%의 solution B, 그리고 12분에서 100%의 solution B가 되게 유지시켰다. 이동상의 유속은 1.0ml/min이었으며, UV detector를 이용하여 215nm 파장에서 검출하였다.

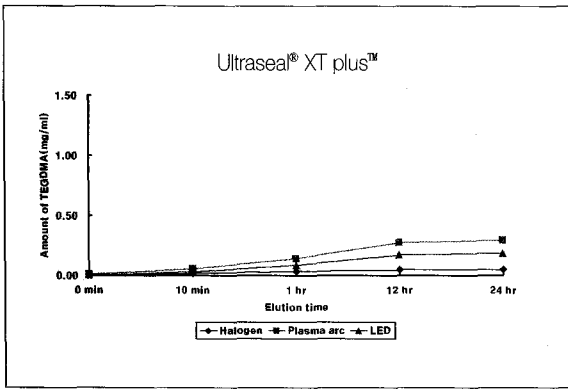


Fig. 2. Amount of TEGDMA release from Ultraseal[®] XT plus[™].

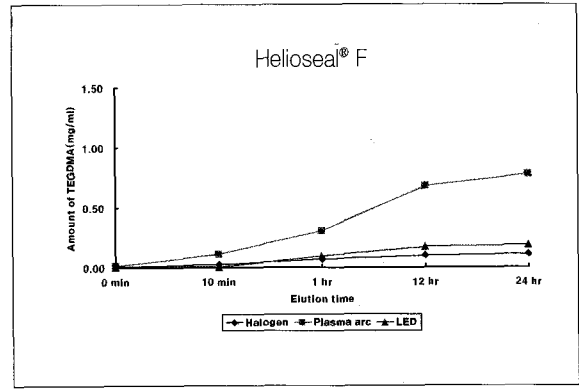


Fig. 3. Amount of TEGDMA release from Heliobond[®] F.

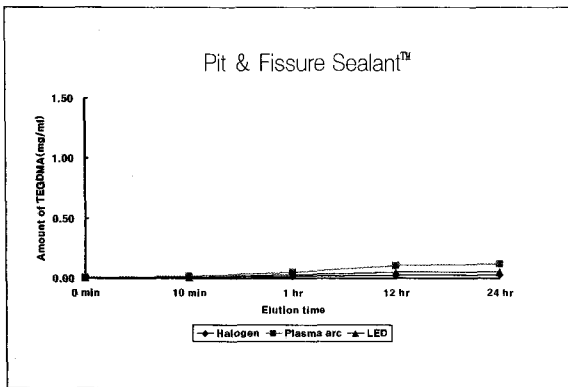


Fig. 4. Amount of TEGDMA release from Pit & Fissure Sealant[™].

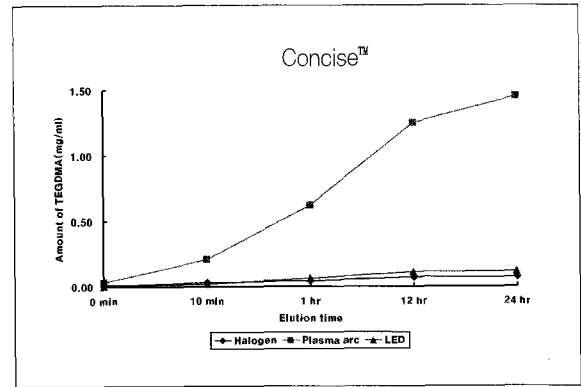


Fig. 5. Amount of TEGDMA release from Concise[™].

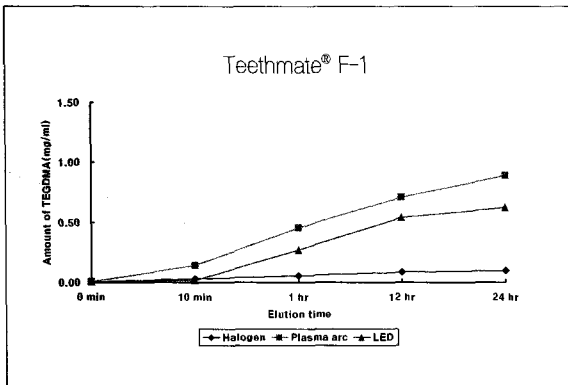


Fig. 6. Amount of TEGDMA release from Teethmate[®] F-1.

4. 통계분석

광원, 치면열구전색제 종류, 저장 시간에 따른 모노머 용리량의 차이를 알아보기 위해 SPSS 12.0을 사용하여 일원분산분석(one-way ANOVA)을 실시하였고, Tukey HSD로 사후 검정을 실시하였다.

III. 연구결과

HPLC peak를 이용한 표준 모노머들의 분리시간은 각각 BPA 2.3분, TEGDMA 3.2분, UDMA 5.6분, Bis-GMA 6.5분, Bis-DMA 10.4분 이었다(Fig. 1).

5가지 치면열구전색제의 모든 저장 시간대별 용리액에서 TEGDMA를 제외한 어떠한 모노머들의 peak도 나타나지 않았고, 저장 12시간까지 대부분의 TEGDMA가 용리되었으며, 이후부터는 용리되는 양이 현저히 줄어드는 양상을 보였다(Fig. 2~6).

치면열구전색제 가운데 Ultraseal XT[®] Plus[™]와 Pit & Fissure Sealant[™]가 TEGDMA 용리량이 적었고, Concise[™]과 Teethmate[®] F-1이 높은 용리량을 보였으며, 이들 4가지 치면열구전색제가 유의한 차이를 나타내었다($p < 0.05$) (Table 3, 4).

중합 방법에 따른 차이는 할로겐 20초 중합 시 가장 적은 TEGDMA 용리량을 보였고, 플라즈마 아크 3초 중합 시 가장 많은 양을 보였으며, 플라즈마 아크 중합이 다른 중합 방법과 비교하여 통계적으로 유의한 차이를 보였다($p < 0.05$) (Table 5).

치면열구전색제의 종류와 중합 방법을 고려하였을 때, 24시간 저장 후 Pit & Fissure Sealant™가 할로젠 중합, 플라즈마 아크 중합, LED 중합에서 가장 적은 TEGDMA 용리량을 보였고 할로젠 중합 시 Heliaseal® F, 플라즈마 아크 중합 시 Concise™, LED 중합 시 Teethmate® F-1이 가장 많은 TEGDMA 용리량을 보였다(Fig. 2~6).

IV. 총괄 및 고찰

치면열구전색제는 소와열구의 우식을 예방하는 효과적인 재료이다. 전색제가 완전한 중합을 이루지 못하게 되면, 미반응 모노머들이 구강 내에 용리되게 되는데 이러한 모노머들의 용리는 전색제의 초기 중합 시기, 타액과의 접촉 시, 그리고 구강 내에서 유지되는 시간동안 발생할 수 있다¹⁹⁾.

모노머 성분 중의 하나인 Bis-GMA는 methacrylic ester와 bisphenol-A가 결합한 것으로 적절한 화학적 안정성과 물리적 성질로 인해 치과용 중합체의 기저 물질로 가장 많이 사용되고 있다²⁾. Bis-GMA는 점도가 높아 적절한 점도를 얻기 위해 TEGDMA, ethylene glycol dimethacrylate(EGDMA) 등을 함께 사용하며²⁾, 레진의 강도를 높이고 중합시간을 감소시키기 위해 Bis-DMA를 같이 사용한다²⁰⁾. EGDMA와 TEGDMA는 긴 사슬의 유동성있는 입체화학적 구조를 가지고 있어, methacrylate 이중 결합이 잘 형성되도록 하여 높은 수준의 중합이 이루어질 수 있도록 한다²⁾. TEGDMA가 박테리아 성장에 알맞은 조건을 제시한다는 보고가 있고²¹⁾, 또한 치면열구전색제로부터 용리되는 TEGDMA는 치은 상피로 들어가거나 타액을 통해 흡수되어 과민 반응을 일으킬 수 있다는 주장도 있으나, 다행히도 TEGDMA로 인한 과민 반응의 발생확률은 매우 낮으며, 특히 치면열구전색제로 인한 과민반응은 단지 한 증례만 보고되어 있을 정도이다. 특히 이 보고에서 흥미로운 점은 과민 반응을 나타낸 사람을 대상으로 TEGDMA가 포함된 패치를 사용한 검사 시 음성반응이 나타났기에 과민반응의 직접적 원인이 TEGDMA가 아니었다는 것을 유추해 볼 수 있다¹⁾.

Bisphenol-A는 Bis-GMA와 Bis-DMA의 전구물질로서 Bis-GMA 계열의 치면열구전색제를 제조하는 과정에서 완전한 합성반응이 이루어지지 않는 경우 생기게 되며, 이것은 또한 Bis-DMA의 분해 산물로서 타액내의 에스테르분해효소(esterase)에 의해 Bis-DMA의 에스테르결합(ester bond)이 가수분해 되면 만들어지게 된다¹⁹⁾. Atkinson 등²²⁾의 연구에 따르면, Bis-DMA는 타액 내에서 bisphenol-A로의 전환이 급격히 일어나며, 타액 내 pH를 낮추거나 온도를 낮춤으로써 이 과정을 늦출 수 있다고 하였다. Bisphenol-A는 불임이나, 전립선 비대, 암 발생의 증가 등을 유발한다고도 알려져 있다¹⁸⁾.

Bisphenol-A 뿐만 아니라 Bis-DMA, Bis-GMA 및 bisphenol-A와 관련된 다른 모노머들은 모두 estrogenic한 것으로서^{23,24)}, Jontell 등²⁵⁾은 임파구를 이용하여 모노머 성분(UDMA, Bis-GMA, TEGDMA, bisphenol-A)의 세포 독성

에 관하여, Geurtsen 등²⁶⁾은 모노머들의 치은 섬유모세포와 치수 섬유모세포에 대한 독성에 관하여 보고하였다.

치면열구전색제로부터 용리되는 bisphenol-A의 유해성에 관한 보고는 매우 드문데, 1996년 Olea 등¹⁸⁾의 연구에 따르면, 50mg의 치면열구전색제(Delton®, Dentsply, USA)를 사용하였을 때, 1시간 후 환자의 타액 내에서 90~931 μ g (3.3~30.0 μ g/ml)의 bisphenol-A가 검출되었다고 보고하였다. 아울러 bisphenol-A와 Bis-DMA가 breast cancer cell MCF7의 증식을 촉진시키는 프로그스테론 수용체의 수를 증가시키며, 에스트로젠 수용체와 경쟁적으로 결합하여 estrogenicity를 나타내기 때문에 레진 계열 재료들에 대해, 특히 치면열구전색제의 사용에 대해 의문을 제기하였다. 하지만 Fung 등¹⁹⁾의 연구에서는 Olea 등¹⁸⁾의 연구보다 타액 내에서 무려 250배나 낮은 농도의 bisphenol-A를 검출하였고 혈청 내에서는 검출되지 않았으며, Arenholt-Bindslev 등²⁷⁾의 연구에서도 역시 0.3~2.8ppm 이하의 낮은 농도의 bisphenol-A 검출을 보고하여, 치면열구전색제로부터 유출되는 bisphenol-A의 양은 매우 적고 일상 생활에서 음식 등에 의해 노출되는 양과 유사하여 인체에 유해성을 일으킬 확실한 근거는 없다고 주장하였다. 이처럼 연구간의 차이가 나타나는 이유로 Olea 등¹⁸⁾의 연구에서는 실제 임상에서 사용하는 양보다 더 많은 양의 치면열구전색제를 사용하였고 그로인해 불완전한 중합과 더 많은 양의 미반응 모노머가 용리되었기 때문이라 사료된다¹⁹⁾. 또한 Lewis 등²⁰⁾의 보고에 의하면 TEGDMA와 bisphenol-A의 분리 시간이 매우 가깝기 때문에 Olea 등¹⁸⁾의 연구가 TEGDMA를 bisphenol-A로 잘못 인식하였다고 주장하였으며, 이것은 Olea 등¹⁸⁾의 연구에서 다른 어느 연구보다 매우 많은 양의 bisphenol-A가 검출되었고, TEGDMA가 검출되지 않았다는 것을 설명해 준다²⁰⁾.

본 연구에서는 모든 치면열구전색제에서 TEGDMA를 제외한 다른 모노머(BPA, UDMA, Bis-GMA, Bis-DMA)들은 검출되지 않았고 적절한 중합 시 낮은 농도의 TEGDMA만 검출되어 치면열구전색제로부터 유해성 높은 모노머들이 용리되지 않음을 알 수 있었다. 또한 본 실험에서 저장 12시간까지 대부분의 TEGDMA가 용리되었으며, 24시간동안 최대 2.5% 정도의 TEGDMA가 용리된 것을 관찰할 수 있었는데, Ferracane과 Condon²⁸⁾의 연구에서는 증류수에 7일간 저장하였을 때 2.0%의 모노머들이 용리되었음을 보고하였다. 이번 연구에서도 이와 비슷한 수준을 보인 것은 미반응 모노머의 용리는 초기 수 시간 내에 대부분 이루어진다는 사실과 일치하며, 일정 시간이 지난 후에는 모노머 용리에 더 이상의 변화가 없을 것으로 예상할 수 있다.

모노머의 용리에 영향을 미치는 다양한 인자들이 존재하는데, 중합의 정도, 용매의 화학적 성질, 재료의 크기와 화학적 조성 등이 있고, 임상적으로는 중합깊이, 중합광도, 중합시간 등이 있다^{3,29)}. 광중합형 복합레진은 대부분 400~500nm 파장 범위의 광에 의해 중합이 이루어지며, 중합을 위한 가장 이상적인 파장은 450~490nm이다³⁰⁾. 일반적으로 레진 중합을 위해

할로겐 광원을 이용하고 있으나, 시간의 경과에 따라 광원의 변화가 나타나고, 중합시간이 상대적으로 길어 특히 어린 환자의 치료 시 불편하며 비효율적일 수 있다. 최근에는 플라즈마 아크 광중합기가 소개되었는데, 플라즈마 아크는 이온화된 분자와 전자의 기체성 혼합물로 구성된 플라즈마에서 방출되어 높은 광에너지를 출력하게 된다. 중합시간이 할로겐에 비해 많이 단축되었고 그로 인한 사용의 편의성으로 최근 사용이 증가하고 있으나, 중합 시 높은 열이 발생한다는 단점이 있다³⁵. 할로겐 광중합기의 사용시간 증가에 따른 광출력 감소 및 할로겐이나 플라즈마 아크 중합기의 중합 시 높은 열발생 등의 단점을 극복하기 위하여 LED(Light-Emitting Diode)가 개발되었다. LED는 광을 형성하기 위해 반도체 접합을 사용하며 광중합형 치과용 재료에 광개시제로 사용하는 캄포로퀴논과 흡수 스펙트럼(400~500nm)이 일치한다^{9,10}. LED는 10,000시간 이상의 긴 수명을 가지고 있어 시간의 증가에 따른 광방출량의 지속적인 유지가 가능하며³¹, 진동이나 충격에도 강한 장점을 가지고 있으나, 440~490nm의 좁은 영역의 스펙트럼을 사용하는 한계점도 있다^{9,10}.

Hofmann 등³²과 Danesh 등³³에 의하면 3초 동안의 플라즈마 아크 중합으로는 광중합형 레진의 적절한 물리적 성질을 얻기 어렵다고 하였고, Munksgaard 등³⁴에 의하면 플라즈마 아크로 레진 중합 시 할로겐 중합보다 4배 이상의 미반응 모노머들이 용리되는 것을 관찰하여 제조사 권장 시간으로는 적절한 중합을 얻지 못한다고 하였다. 레진을 고출력 에너지를 방출하는 플라즈마 아크로 중합하면 할로겐 중합 시보다 광개시제가 빠르게 반응하여 라디칼을 더 많이, 더 빨리 형성하므로 중합속도가 빨라진다. 하지만 짧은 중합시간으로 인하여 레진의 내부까지 광에너지 전달이 불충분하여, 생성된 라디칼 일부는 긴 사슬의 중합체를 형성하는 것이 어려워, 라디칼 자체가 반응력이 소실되어 모노머와 결합력이 떨어져 미반응 모노머가 더 많이 잔류하게 된다³⁵. 따라서 짧은 시간의 플라즈마 아크 중합은 할로겐 중합의 사용 시보다 중합률이 감소하게 된다³⁶. 또한 Cattani-Lorente 등³⁷에 따르면 LED는 캄포로퀴논을 중합개시제로 사용하는 레진의 경우 에너지 흡수 효율이 높기는 하나 광원의 세기가 상대적으로 낮아 제조사 권장 시간인 10초보다 더 많은 광조사 시간이 요구된다고 하였으며, Nomoto 등^{38,39}의 연구에 따르면 할로겐 중합 20초의 중합깊이를 얻기 위해서는 플라즈마 아크 중합은 6~9초, LED의 경우는 40~60초의 중합시간이 필요하다고 보고하였다. 본 연구에서는 제조사 권장 최소 중합시간인 할로겐 20초, 플라즈마 아크 3초, LED 10초 중합을 시행하였으며, 그 결과 할로겐 중합에 비하여 플라즈마 아크와 LED 중합 시 더 많은 양의 모노머가 용리되었음을 관찰할 수 있었고, 따라서 미반응 모노머의 용리량을 줄이기 위해서는 중합시간의 증가가 필요할 것으로 생각된다. 또한 본 연구에서 가장 많은 양의 모노머가 용리된 것은 플라즈마 아크로 3초 동안 중합한 Concise™로서 이는 광원의 영향 뿐만 아니라,

Concise™가 다공성이 상당히 높아 중합정도, 물의 흡수 등에 영향을 미쳐 다른 재료에 비해 모노머의 용리량이 많다는 Lekka 등⁴⁰의 연구와 일치한다.

모노머 용리와 관련하여 pH가 미치는 영향에 대해 보고된 바가 있는데, pH가 증가할수록 더 많은 양의 bisphenol-A가 용리되고 특히 pH 12에서 가장 많은 양이 관찰되었다²³. 분석 시 사용되는 용매의 종류 역시 용리되는 성분의 종류와 양에 상당한 영향을 미치는데, 몇몇 연구들에 따르면 유기용매는 물보다 레진 기질의 결합 구조에 더 잘 침투하여 콤포트의 표면을 잘 연화시키고 더 많은 양의 성분들을 용리시키며, Bis-GMA와 UDMA 등은 물보다는 유기용매에 용해성이 강하다고 보고하였다³. 그리고, Nathanson 등³의 연구에 의하면 치면열구전색제를 중합 후 95% 에탄올에 4분간 저장하였을 때, TEGDMA, Bis-GMA, Bis-DMA, UDMA의 용리를 관찰하였다. 본 연구에서는 용매 고유 성분에 의한 부가적인 반응을 배제하기 위해 용매로서 3차 증류수를 사용하였고, 따라서 용리되는 성분에 있어, 유기 용매를 사용한 경우와 차이점이 발생하였으나, 어느 경우에서나 bisphenol-A는 용리되지 않음을 확인할 수 있었다.

또한 구강 내에서 중합된 레진이나 치면열구전색제들은 기계적, 화학적인 자극에 반응을 하게 되는데, 저작 작용에 의한 기계적인 힘과 더불어 타액 내 효소에 의한 화학적 분해가 모노머들의 용리에 기여할 수 있다¹⁸.

이처럼 중합 후 용리되는 미반응 모노머의 전신적, 국소적 유입을 감소시킬 수 있는 방법들이 제시되어 왔는데, Ferrancane과 Codon²⁸은 물과 75% 에탄올을 용매로 하여 24시간 후에 레진에 존재하는 미반응 모노머들을 완전히 제거하였다고 하였고, Rueggerberg 등⁴¹은 러버칩과 퍼미스를 이용한 기계적인 방법을 통해 95% 이상의 미반응 모노머를 제거하였다고 보고하였다.

본 연구를 통하여, 주어진 조건에서 치면열구전색제로부터 미량의 TEGDMA를 제외한 다른 모노머들은 용리되지 않음을 확인할 수 있었으나 이는 실험실 연구로서 구강 내 환경들을 고려하지 않았으며, 따라서 저작 작용, 타액내의 효소, 박테리아의 단백질 분해효소와 같은 요소들이 관여한다면 다른 결과가 나타날 수 있으리라 사료된다. 따라서 구강 환경을 재현할 수 있는 요건들을 갖춘 실험들이 더 진행되어야 할 것으로 생각되며, 이와 함께 구강 내에서 미반응 모노머들이 구강 내 세포와 세균들에 어떠한 영향을 미치는지에 대한 연구를 통해 생물학적인 적합성에 대한 평가가 필요하리라 생각된다. 아울러 제조사 권장 최소 중합시간을 따랐을 경우, 할로겐 중합을 기준으로 플라즈마 아크 중합이나 LED 중합 시 더 많은 양의 모노머들이 용리된 것을 볼 때, 이들 중합기의 사용 시 중합시간의 증가가 필요하며, 적정 중합시간을 찾기 위해 각 중합기의 중합 시간에 따른 모노머 용리량에 관한 부가적인 연구들이 필요할 것으로 생각된다.

V. 결 론

본 연구에서는 중합된 치면열구전색제로부터 미반응 모노머들이 용리되는지 알아보고자 할로겐광과 플라즈마광, LED를 사용하여 5가지의 치면열구전색제를 중합시켜 광원과 치면열구전색제의 종류에 따라 bisphenol-A, TEGDMA, UDMA, Bis-GMA, Bis-DMA 등의 모노머들이 용리되는지 확인하고 정량화하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 표준 모노머들의 분리시간은 BPA 2.3분, TEGDMA 3.2분, UDMA 5.6분, Bis-GMA 6.5분, Bis-DMA 10.4분이었다.
2. 모든 치면열구전색제에서 TEGDMA를 제외한 어떠한 모노머들도 용리되지 않았다.
3. 저장 12시간까지 대부분의 TEGDMA가 용리되었으며, 이후부터는 그 양이 현저히 줄어드는 양상을 보였다.
4. 최소권장중합 시간인 할로겐 20초, 플라즈마 3초, LED 10초 중합 시 TEGDMA의 용리량은 할로겐, LED, 플라즈마 순으로 적었다.
5. 모든 중합기에서 Pit & Fissure Sealant™의 용리량이 가장 적었으며, 할로겐 중합 시 Helioseal® F가, 플라즈마 아크 중합 시 Concise™가, LED 중합 시 Teethmate® F-1이 가장 많은 용리량을 보였다.

참고문헌

1. Hamid A, Hume WR : A study of component release from resin pit and fissure sealants in vitro. *Dent Mater*, 13:98-102, 1997.
2. Moon HJ, Lim BS, Lee YK, et al. : Determination of residual monomers in dental pit and fissure sealants using food/oral simulation fluids. *Bull, Korean Chem Soc*, 21:1115-1118, 2000.
3. Natanason D, Lertpitayakun P, Lamkin MS, et al. : In vitro elution of leachable components from dental sealants. *J Am Dent Assoc*, 128:1517-1523, 1997.
4. Rueggeberg FA, Caughman WF, Curtis JW Jr. : Effect of light intensity and exposure duration on cure of resin composite. *Oper Dent*, 19:26-32, 1994.
5. Silikas N, Eliades G, Watts DC : Light intensity effects on resin-composite degree of conversion and shrinkage strain. *Dent Mater*, 16:292-296, 2000.
6. Rueggeberg FA, Caughman WF, Curtis JW Jr. : Factors affecting cure at depth within light activated resin composites. *Am J Dent*, 6:91-95, 1993.
7. Harrington E, Wilson HJ, Shortall AC : Light-activated restorative materials : a method of determining effective radiation times. *J Oral Rehabil*,

- 23:210-218, 1996.
8. Peutzfeldt A, Sahafi A, Asmussen E : Characterization of resin composites polymerized with plasma arc curing units. *Dent Mater*, 16:330-336, 2000.
9. Jandt KD, Mills RW, Blackwell GB, et al. : Depth of cure and compressive strength of dental composites cured with blue light emitting diodes (LEDs). *Dent Mater*, 16:41-47, 2000.
10. Stahl F, Ashworth SH, Jandt KD, et al. : Light emitting diode (LED) polymerisation of dental composites : flexural properties and polymerisation potential. *Biomaterials*, 21:1379-1385, 2000.
11. Nomoto R, Hirasawa T : Residual monomer and pendant methacryloyl group in light-cured composite resins. *Dent Mater J*, 11:177-188, 1992.
12. Noda M, Komatsu H, Sano H : HPLC analysis of dental resin composites components. *J Biomed Mater Res*, 47:374-378, 1999.
13. Leung RL, Kahn RL, Fan PL : Comparison of depth of polymerization evaluation method for photo-activated composite. *J Dent Res spec*, 63:1095, 1984.
14. Rueggeberg FA, Craig RG : Correlation of parameter used to estimate monomer conversion in a light-cured composite. *J Dent Res*, 67:932-937, 1988.
15. Loesche GM, Schurg C, Roulet JF : Influence of curing light intensity on marginal adaptation of composite fillings. *J Dent Res*, 72:abstr 1284, 1993.
16. Dulik D, Bernier R, Brauer GM : Effect of diluent monomer on the physical properties of bis-GMA-based composites. *J Dent Res*, 60:983-989, 1981.
17. Bagis YH, Rueggeberg FA : The effect of post-cure heating on residual, unreacted monomer in a commercial resin composite. *Dent Mater*, 16:244-247, 2000.
18. Olea N, Pulgar R, Perez P, et al. : Estrogenicity of resin-based composites and sealants used in dentistry. *Environ Health Perspect*, 104:298-305, 1996.
19. Fung EY, Ewoldsen NO, St Germain HA Jr, et al. : Pharmacokinetics of bisphenol A released from a dental sealant. *J Am Dent Assoc*, 131:51-58, 2000.
20. Lewis JB, Rueggeberg FA, Lapp CA, et al. : Identification and characterization of estrogen-like components in commercial resin-based dental restorative materials. *Clin Oral Investig*, 3:107-113, 1999.
21. Hansel C, Leyhausen G, Mai UE, et al. : Effects of

- various resin composite (co)monomers and extracts on two caries-associated micro-organisms in vitro. *J Dent Res*, 77:60-67, 1998.
22. Atkinson JC, Diamond F, Eichmiller F, et al. : Stability of bisphenol A, triethylene-glycol dimethacrylate, and bisphenol A dimethacrylate in whole saliva. *Dent Mater*, 18:128-135, 2002.
 23. Pulgar R, Olea-Serrano MF, Novillo-Fertrell A, et al. : Determination of bisphenol A and related aromatic compounds released from bis-GMA-based composites and sealants by high performance liquid chromatography. *Environ Health Perspect*, 108:21-27, 2000.
 24. Schmalz G, Preiss A, Arenholt-Bindslev D : Bisphenol-A content of resin monomers and related degradation products. *Clin Oral Investig*, 3:114-119, 1999.
 25. Jontell M, Hanks CT, Bratel J, et al. : Effects of unpolymerized resin components on the function of accessory cells derived from the rat incisor pulp. *J Dent Res*, 74:1162-1167, 1995.
 26. Geurtsen W, Lehmann F, Spahl W, et al. : Cytotoxicity of 35 dental resin composite monomers/additives in permanent 3T3 and three human primary fibroblast cultures. *J Biomed Mater Res*, 41:474-480, 1998.
 27. Arenholt-Bindslev D, Breinholt V, Preiss A, et al. : Time-related bisphenol-A content and estrogenic activity in saliva samples collected in relation to placement of fissure sealants. *Clin Oral Investig*, 3:120-125, 1999.
 28. Ferracane JL, Condon JR : Rate of elution of leachable components from composites. *Dent Mater*, 6:282-287, 1990.
 29. Harris JS, Jacobsen PH, O' Doherty DM : The effect of curing light intensity and test temperature on the dynamic mechanical properties of two polymer composites. *J Oral Rehabil*, 26:635-639, 1999.
 30. Nomoto R : Effect of light wavelength on polymerization of light-cured resins. *Dent Mater J*, 16:60-73, 1997.
 31. Moon HJ, Lee YK, Lim BS, et al. : Effects of various light curing methods on the leachability of uncured substances and hardness of a composite resin. *J Oral Rehabil*, 31:258-264, 2004.
 32. Hofmann N, Hugo B, Schubert K, et al. : Comparison between a plasma arc light source and conventional halogen curing units regarding flexural strength, modulus, and hardness of photoactivated resin composites. *Clin Oral Investig*, 4:140-147, 2000.
 33. Danesh G, Davids H, Reinhardt KJ, et al. : Polymerisation characteristics of resin composites polymerised with different curing units. *J Dent*, 32:479-488, 2004.
 34. Munksgaard EC, Peutzfeldt A, Asmussen E : Elution of TEGDMA and BisGMA from a resin and a resin composite cured with halogen or plasma light. *Eur J Oral Sci*, 108:341-345, 2000.
 35. Brackett WW : Effect of plasma arc curing on the microleakage of Class V resin-based composite restorations. *Am J Dent*, 13:121-122, 2000.
 36. Tarle Z, Meniga A, Knezevic A, et al. : Composite conversion and temperature rise using a conventional, plasma arc, and an experimental blue LED curing unit. *J Oral Rehabil*, 29:662-667, 2002.
 37. Cattani-Lorente M, Bouillaguet S, Godin C, et al. : Characterization of three light sources. Study of their efficiency(abstract). *Schweiz Monatsschr Zahnmed*, 113:1165-1170, 2003.
 38. Nomoto R, McCabe JF, Hirano S : Comparison of halogen, plasma and LED curing units. *Oper Dent*, 29:287-294, 2004.
 39. Nomoto R, Uchida K, Hirasawa T : Effect of light intensity on polymerization of light-cured composite resins. *Dent Mater J*, 13:198-205, 1994.
 40. Lekka M, Papagiannoulis L, Eliades G : Porosity of pit and fissure sealants. *J Oral Rehabil*, 18:213-220, 1991.
 41. Rueggeberg FA, Dlugokinski M, Ergle JW : Minimizing patients' exposure to uncured components in a dental sealant. *J Am Dent Assoc*, 130:1751-1757, 1999.

Abstract

A STUDY OF MONOMER RELEASE FROM PIT AND FISSURE SEALANTS
ACCORDING TO VARIOUS LIGHT SOURCES

Hyun-Woo Seo, Ho-Won Park

*Department of Pediatric Dentistry, College of Dentistry, Kangnung National University
Oral Science Research Center, College of Dentistry, Kangnung National University*

The aim of this study was to identify and quantify the major or detectable monomers released from any of five commercially-available, light-cured pit and fissure sealants with three different light sources : conventional halogen light curing unit, plasma arc light curing unit and LED curing unit. After curing, specimens were immediately immersed in distilled water for different time intervals. The time related release of monomers were analyzed by high performance liquid chromatography(HPLC). Identification and quantitative analysis of monomers were performed by the comparison of the elution time and the absorption peak height of the eluates with those of the authentic sample.

The result of this study can be summarized as follows.

1. Standard solution peaks with retention times of 2.3, 3.2, 5.6, 6.5, 10.4 minutes were identified as BPA, TEGDMA, UDMA, Bis-GMA, Bis-DMA, respectively.
2. None of the chromatograms of the tested sealants displayed peaks with the same retention time as that of the standard solution, except for TEGDMA.
3. The highest release rate of TEGDMA was observed during the 12hr period for all samples and declined thereafter.
4. The elution of TEGDMA from curing with Halogen curing unit for 20 second and LED for 10 second was less than that resulting from curing with Plasma arc for 3 second.
5. TEGDMA was detected at much lower levels in eluates from the Pit & Fissure Sealant™ than other sealants. The elution of TEGDMA from the HeliOSEAL® F cured with Halogen light curing unit, the Concise™ cured with Plasma arc curing unit and the Teethmate® F-1 cured with LED curing unit were higher than other sealants.

Key words : Pit and fissure sealant, Monomer, Halogen, Plasma arc, LED, HPLC