

1

MTA의 물리화학적 성질 및 생체친화성에 대한 연구

성균관대학교 의과대학 삼성서울병원 치과진료부 보존과¹⁾,
서울대학교 대학원 치의학과 치과보존학교실, 치의학연구소²⁾

장 석 우¹⁾, 오 태 석¹⁾, 유 현 미¹⁾, 박 동 성¹⁾, 배 광 식²⁾, 금 기 연²⁾

ABSTRACT

Chemical and physical properties and biocompatibility of MTA

Department of Conservative Dentistry, The Institute of Oral Health Science, Samsung Medical Center, Sungkyunkwan University School of Medicine, Seoul, Korea¹⁾

Department of Conservative Dentistry, Dental Research Institute, Seoul National University Dental Hospital, Seoul National University School of Dentistry, Seoul, Korea²⁾

Seok Woo Chang¹⁾, Hyun Mi Yoo¹⁾, Dong Sung Park¹⁾, Tae Seok Oh¹⁾, Kwang Shik Bae²⁾, Kee Yeon Kum²⁾*

Mineral trioxide aggregate (MTA) is mainly composed of lime and silica. Its four major phases are tricalcium silicate, dicalcium silicate, tricalcium aluminate, and tetracalcium aluminoferrite. MTA has relatively long initial setting time (2h 45m) and various additives can be added to reduce setting time. Compressive strength of MTA increases with time and reaches 100 MPa after 28 days. MTA has high pH of 9-12.5 because of the formation of calcium hydroxide during its hydration reaction. MTA has superior sealing ability to amalgam and IRM when it is used in perforation repair or root end filling. MTA is safe in cytotoxicity and genotoxicity and have potential to promote pulpal and periapical hard tissue formation.

Key words : biocompatibility, compressive strength, Mineral Trioxide Aggregate (MTA), pH, sealing ability, setting time

I. 서론

Mineral Trioxide Aggregate(MTA; Pro Root MTA, Dentsply, York, PA)는 1990년대 중반 Torabinejad 등에 의해 개발된 이래로¹⁾, 아직까지 20여 년에 가까운 시간 동안 우수한 임상적 성적을 보여주고 있다. 개발 초기 치근부 천공 폐쇄용 물질로

사용된 MTA는¹⁾ 이후 치근단 역충전²⁾, 치수복조³⁾ 및 일회 근단 폐쇄술⁴⁾에 이르기까지 그 영역을 점점 확장해 나가는 추세에 있으며, 최근에는 MTA에 기반한 근관봉합재⁵⁻⁸⁾가 개발되어 이에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 이러한 MTA의 임상적인 성공은 MTA가 가지고 있는 여러 가지 우수한 성질에 기인한다. 이중, 중요한 것은 MTA의 변연 밀폐 능력⁹⁾ 인데, 다른

충전재료와 비교시 MTA는 긴밀한 변연부 밀폐를 이루며 MTA와 상아질간의 계면은 hydroxyapatite 결정이 형성되어¹⁰⁾, 조직재생에 가까운 우수한 밀폐성을 갖게 되는 것으로 보고되고 있다. Figure 1에서는 MTA의 경화산물인 calcium silicate hydrate(C-S-H)에 의해 상아세관의 입구가 밀폐된 모습을 보여주고 있다. MTA의 우수한 임상적 성질에 힘입어 ProRoot MTA 이외에도 다양한 MTA 제품이 개발되어 있는데, 이중에는 MTA-angelus(Angelus, Londrina, PR, Brazil)^{11~12)}, Bioaggregate(Innovative Bioceramics, Vancouver, Canada)^{13~14)}, Micromega MTA (Micromega, Besancon, France), Biodentine (Septodont, Saint-Maur-des-fossés CED EX, France)¹⁵⁾ 등의 제품이 시판되고 있으며, MTA-angelus¹⁶⁾ 및 Bioaggregate¹³⁾의 생체친화성 및 우수한 물리적 성질은 이미 많은 연구를 통해서 증명된 바 있다. 국내에서도 Ortho MTA¹⁷⁾ 및 Endo CEM 등의 mineral aggregate 제품이 출시되어 있다.

이에 본 논문에서는 MTA의 구성 성분, 물리화학적 성질 및 생체친화성에 대한 연구들을 요약하여 소개하

고자 한다.

II. MTA의 구성성분

MTA의 구성성분은 잘 알려진 바와 같이 tricalcium silicate(규산 삼석회), dicalcium silicate(규산 이석회), tricalcium aluminate(알루미늄산 삼석회), tetracalcium aluminoferrite(철알루미늄산 사석회)로서 포틀랜드 시멘트와 동일하다¹⁸⁾. MTA는 정확한 제조방법은 알 수 없으나, 포틀랜드 시멘트를 정제한 물질로 생각되며 여기에 방사선 불투과성을 부여하기 위해 bismuth oxide(산화 비스무트)를 추가한 것으로 알려져 있다.

Figure 2에서 ProRoot MTA와 포틀랜드 시멘트의 삼산화 규소와 이산화 규소 등의 주성분이 나타내는 peak의 위치가 upper line과 lower line에서 공통적으로 나타나고 있는 것으로 보아 그 구성 성분이 유사하다는 사실을 확인할 수 있다. 차이가 있다면 ProRoot MTA는 포틀랜드 시멘트에 들어있는 중금속 등의 불순물을 제거하여 순도를 높였다는 점과, 산

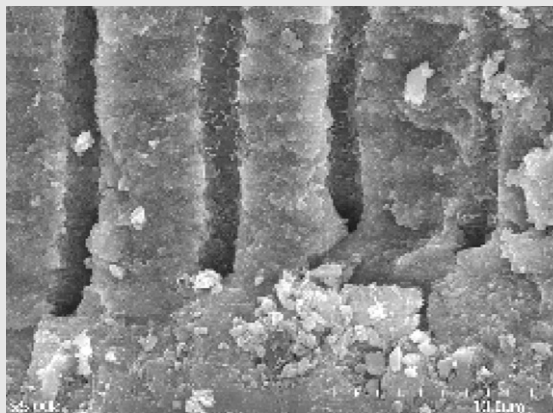


Figure 1. Sealing of dental tubules with calcium silicate hydrate (C-S-H) was seen in MTA-dentin interface (unpublished Data, Courtesy of Dr. JS Yoo).

화 비스무트가 추가되어 있다는 점이다.

사실, MTA는 복잡한 화합물이어서 위의 네 가지 구성성분은 더 작은 산화물로 나누어 질 수 있다 (Figure 3). Chang¹⁹⁾ 등은 이전의 연구에서 MTA를 구성하는 구성원소에 대한 성분분석을 시행하여 MTA의 주된 산화물 중 CaO가 47.18%(wt)로 가장 많은 양을 차지하며, SiO₂가 19.42%(wt)를 차지한다는 사실을 밝혀, 결국 MTA는 석회(CaO)와 규소(SiO₂)를 주된 성분으로 하는 화합물이며, 이외에도, Al₂O₃가 1.39%, Fe₂O₃가 0.70%, MgO가 0.34%, K₂O가 0.04% 정도 함유되어 있는 것으로 보고한 바 있다. 아마도 다른 MTA 제품들도 석회와 규소가 주된 성분이라는 점은 동일할 것으로 추측되며, Al₂O₃, Fe₂O₃, MgO, K₂O 등의 구성성분의 차이에 따라 미

세한 물성의 차이를 보이는 것으로 생각된다.

Ⅲ. MTA의 경화시간

MTA의 경화시간은 초기 경화시간이 2시간 45분 정도로 매우 긴 편이어서²⁰⁾ MTA를 임상적으로 사용할 때 불편한 점이 되고 있으며 치료를 하루에 끝내지 못하게 하는 원인이 된다. Lee²¹⁾ 등은 최근의 연구에서 MTA의 경화시간을 단축시키기 위한 혼화제로서 염화칼슘(CaCl₂)이나 구연산(citric acid)을 사용한 결과 MTA의 경화시간을 크게 단축시킬 수 있었으나, 압축강도 또한 감소하는 부작용이 있음을 보고하였다. 따라서, MTA에 혼화제를 섞어서 쓰는 방법에 대해서

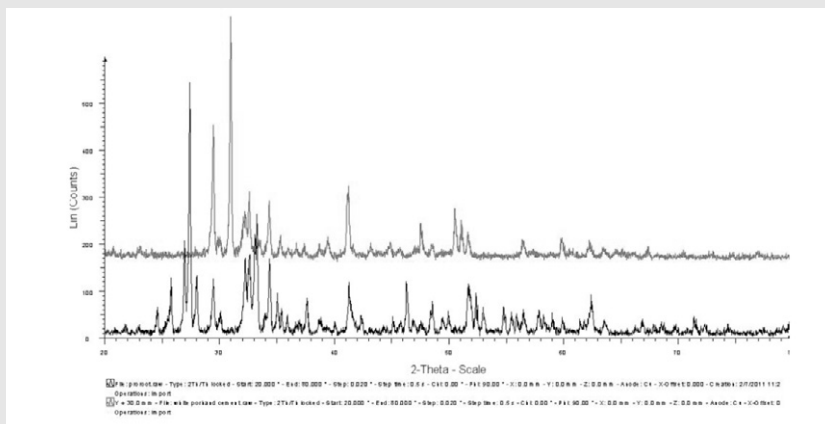


Figure 2. X-ray diffraction analysis results of white Portland cement (upper line) and White ProRoot MTA (lower line) (Unpublished data)

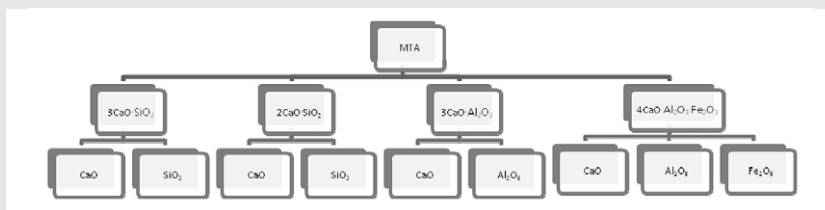


Figure 3. Schematic diagram showing the constitutions of MTA

는 좀 더 신중한 접근이 필요하다고 사료된다. 재미있는 것은, MTA를 구성하는 여러 성분 중 알루미늄산 삼석회(tricalcium aluminate)는 MTA의 구성 성분 중 가장 수화반응(hydration reaction)이 빠르고, 따라서 MTA의 초기경화를 촉진할 수 있는 것으로 알려져 있었는데²²⁾, 최근 Liu 등²³⁾은 실제로 알루미늄산 삼석회의 양을 증가시킬수록 MTA의 경화시간이 짧아지고, 압축강도도 증가함을 실험을 통해 증명하였다. 향후 다양한 MTA 제품들의 구성 성분 분석과 경화시간 측정을 통해 물리적 성질을 약화시키지 않으면서 경화시간을 단축시킬 수 있는 방법에 대한 연구가 더욱 필요할 것으로 사료된다.

IV. MTA의 압축강도

MTA의 압축강도는 대략 100MPa 정도로 보고되고 있으며²⁴⁾, MTA의 초기 압축강도는 아말감은 물론, IRM이나 Super EBA와 같은 ZOE계의 충전재보다 떨어지지만, 경화 3주 후에는 MTA의 압축강도가 IRM이나 Super EBA와 차이를 보이지 않는 것으로 알려졌다⁸⁾. MTA의 압축강도는 MTA의 분말과 혼합하는 용액의 종류와 양⁸⁾, 그리고 MTA를 응축

(condensation)시키는 방법²⁵⁾ 등에 영향을 받는 것으로 알려져 있는데, Kim²⁶⁾ 등은 MTA를 응축시키는데 초음파 진동을 사용하는 것이 MTA의 근관밀폐 능력을 높일 수 있다고 보고한 바 있다. 일반적으로, 제조사의 지시에 따라 올바르게 사용한다면 MTA는 치아에 가해지는 교합력을 견디기에 충분한 압축강도를 가지고 있어 구치부의 치수강저 천공 수복에 유용하게 사용할 수 있다. Figure 4는 MTA를 이용하여 하악 대구치의 치수강저에 형성된 광범위한 천공 부위를 효과적으로 치료한 임상증례로 장기간의 추적검사에서도 좋은 예후를 보여주고 있다.

V. pH

MTA는 물과 혼합한 직후, 약 10.2의 pH를 보이며, 3시간 후에는 pH값이 12.5에 이를 정도로 강 알칼리성을 띠고 있다²⁰⁾. MTA가 이렇게 강한 알칼리성을 가지게 되는 이유는 MTA로부터 유리되는 칼슘이온이 조직액에 함유되어 있는 수산화이온을 만나서 수산화칼슘(calcium hydroxide)을 형성하기 때문인 것으로 알려져 있다²⁷⁾. MTA의 높은 알칼리성과 수산화칼슘 형성능력은 MTA의 생체활성에 있어 중요한

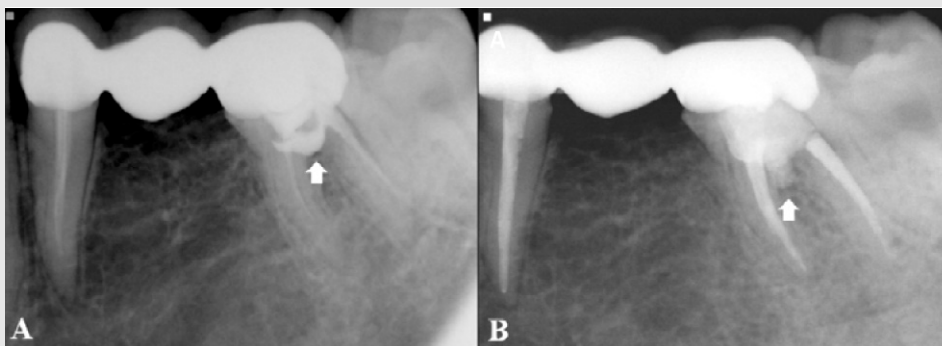


Figure 4. Iatrogenic perforation on pulpal floor of left mandibular 1st molar (white arrow, A) and its repair using White ProRoot MTA (3 yr follow-up, B). Perforation repair with MTA showed favorable results. (Unpublished data)

역할을 하는 것으로 생각되고 있으며, 이러한 역할에 대한 향후 연구가 필요하다.

VI. 변연 밀폐능력

MTA의 변연 밀폐능력은 MTA의 탁월한 장점의 하나로서 치근단 역충전 재료로 사용했을 때^{28~29)}, 치근 천공부의 폐쇄에 사용되었을 때³⁰⁾, IRM이나 amalgam 보다 우수한 변연 밀폐능력을 보였다. MTA는 근단부 plug(apical plug)으로도 효과적으로 사용될 수 있으나, 근관내 수산화칼슘이 남아 있으면 밀폐능력이 떨어지는 것으로 알려져 있으므로³¹⁾, MTA apical plug 형성 전 근관내 수산화 칼슘의 가능한 한 완전한 제거를 필요로 한다. 또한, MTA를 치근단 수술시 역충전 재료로 사용하였을 때, 미경화상태에서 씻겨 나가는(wash-out) 일이 생길 수 있으므로 사용상의 주의를 요한다³²⁾. MTA의 변연 밀폐능력은 MTA 충전 후 시간 경과에 따라 더욱 우수해 지는 것으로 알려졌는데, 이러한 현상은 MTA가 가지는 경화특성 및 MTA와 치아와의 계면형성에 의한 것으로 생각된다.

VII. MTA의 생체친화성

MTA는 기존에 사용되어 왔던 아말감³³⁾, IRM 34), Super EBA³⁵⁾ 등의 재료에 비해 생체친화성이 우수한 것으로 여러 기존의 연구를 통해 입증된 바 있다. 실제로, MTA를 disc모양 시편으로 제작하여 MG63 osteosarcoma cell과 함께 24시간 동안 배양한 후 세포의 모양과 부착상태 등을 광학현미경을 사용하여 관찰한 결과 IRM에 비해 MTA와 같이 배양한 세포들의 성장 및 부착 상태가 더욱 양호한 것을 확인할 수 있었다(Figure 5).

MTA는 세포독성 외에도 유전자독성³⁶⁾ 실험에서도 안전한 것으로 보고되었으며, 많은 이전의 연구들에서 MTA가 치근단 조직 및 치수조직과 접촉되었을 때 치아 경조직 형성을 촉진하는 작용을 한다는 사실이 밝혀져 직접 치수 복조재로서의 사용이 점차 증가하고 있다^{37~40)}. 그러나, MTA를 전치부의 치수복조에 사용하였을 때는 치아변색의 가능성에 주의하여야 한다⁴¹⁾.

VIII. MTA와 포틀랜드 시멘트

MTA의 가격이 비교적 고가이기 때문에 MTA와 유사한 구성을 갖는 것으로 알려진 포틀랜드 시멘트를

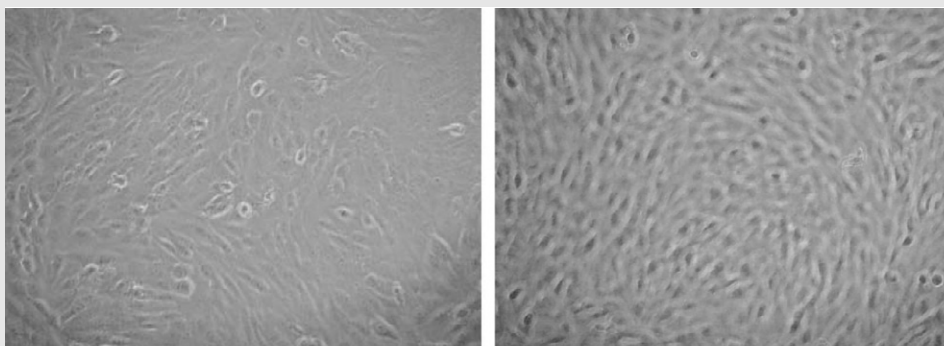


Figure 5. MG 63 osteosarcoma cells cultured with Intermediate Restorative Material (IRM, left) and ProRoot MTA (right), which shows different cellular response.

임상에 사용할 수 있는지에 대한 연구가 많이 있어 왔다⁴²⁻⁴⁶. 실제로 포틀랜드 시멘트는 MTA와 유사한 물성 및 생체 친화성을 보인다는 많은 연구들이 있지만, Chang⁴⁷ 등의 보고에서 포틀랜드 시멘트에는 ProRoot MTA에 비해서 상당한 함량의 중금속이 함유되어 있다는 사실을 감안할 때, 포틀랜드 시멘트를 임상에 사용하는 것은 신중하게 고려해야 할 것이다.

IX. 결론

MTA는 석회와 규소를 주성분으로 하며, 높은 pH와 우수한 압축강도를 가지지만, 긴 경화시간을 필요로 한다. 또한 MTA는 우수한 변연 밀폐능력을 가지며, 세포독성 및 유전독성 면에서 양호하고 경조직 형성 능력을 가지고 있어, 임상에서 치근 천공시의 폐쇄, 치근단 역충전, 치수복조, 및 일회 치근단 폐쇄 등 다

용도로 활용될 수 있다. MTA의 임상에서의 사용은 앞으로 더욱 증가할 것으로 보이며, MTA를 주성분으로 한 근관봉합재 등의 새로운 제품들에 대한 향후 연구도 필요할 것으로 보인다.

Acknowledgement

This research was supported by Basic Science Research Program through the National Research Foundation of Korea (NRF) funded by the Ministry of Education, Science and Technology (MEST) (2011-0014231) and also supported by Samsung Biomedical Research Institute grant (SBRI C-B1-310-1) and Samsung Medical Center Clinical Research Development Program grant (CRS-111-14-1).

참 고 문 헌

1. Lee SJ, Monsef M, Torabinejad M. Sealing ability of a mineral trioxide aggregate for repair of lateral root perforations, *J Endod* 1993;19:541-4.
2. Torabinejad M, Watson TF, Pitt Ford TR. Sealing ability of a mineral trioxide aggregate when used as a root end filling material, *J Endod* 1993;19:591-5.
3. Chacko V, Kurikose S. Human pulpal response to mineral trioxide aggregate (MTA): a histologic study, *J Clin Pediatr Dent* 2006;30:203-9.
4. Erdem AP, Sepet E. Mineral trioxide aggregate for obturation of maxillary central incisors with necrotic pulp and open apices, *Dent Traumatol* 2008;24:e38-41.
5. Massi S, Tanomaru-Filho M, Silva GF et al. pH, calcium ion release, and setting time of an experimental mineral trioxide aggregate-based root canal sealer, *J Endod* 2011;37:844-6.
6. Camilleri J, Mallia B. Evaluation of the dimensional changes of mineral trioxide aggregate sealer, *Int Endod J* 2011;44:416-24.
7. Camilleri J, Gandolfi MG, Siboni F, Prati C. Dynamic sealing ability of MTA root canal sealer, *Int Endod J* 2011;44:9-20.
8. Gandolfi MG, Prati C. MTA and F-doped MTA cements used as sealers with warm gutta-percha. Long-term study of sealing ability, *Int Endod J* 2010;43:889-901.
9. Torabinejad M, Parirokh M. Mineral trioxide aggregate: a comprehensive literature review--part II: leakage and biocompatibility investigations, *J Endod* 2010;36:190-202.
10. Asgary S, Eghbal MJ, Parirokh M, Ghoddsi J. Effect of two storage solutions on surface topography of two root-end fillings, *Aust Endod J*

참 고 문 헌

- 2009;35:147-52.
11. Lolayekar N, Bhat SS, Hegde S. Sealing ability of ProRoot MTA and MTA-Angelus simulating a one-step apical barrier technique--an in vitro study, *J Clin Pediatr Dent* 2009;33:305-10.
 12. Koulaouzidou EA, Economides N, Beltes P et al. In vitro evaluation of the cytotoxicity of ProRoot MTA and MTA Angelus, *J Oral Sci* 2008;50:397-402.
 13. Mukhtar-Fayyad D. Cytocompatibility of new bioceramic-based materials on human fibroblast cells (MRC-5), *Oral Surg Oral Med Oral Pathol Oral Radiol Endod* 2011;112:e137-42.
 14. Leal F, De-Deus G, Brandao C et al. Comparison of the root-end seal provided by bioceramic repair cements and White MTA, *Int Endod J* 2011;44:662-8.
 15. Laurent P, Camps J, About I. Biodentine(TM) induces TGF-beta1 release from human pulp cells and early dental pulp mineralization, *Int Endod J* 2011.
 16. da Silva GF, Guerreiro-Tanomaru JM, Sasso-Cerri E et al. Histological and histomorphometrical evaluation of furcation perforations filled with MTA, CPM and ZOE, *Int Endod J* 2011;44:100-10.
 17. Chang SW, Baek SH, Yang HC et al. Heavy metal analysis of ortho MTA and ProRoot MTA, *J Endod* 2011;37:1673-6.
 18. Pairokh M, Torabinejad M. Mineral trioxide aggregate: a comprehensive literature review--Part I: chemical, physical, and antibacterial properties, *J Endod* 2010;36:16-27.
 19. Chang SW, Yoo HM, Park DS, Oh TS, Bae KS. Ingredients and cytotoxicity of MTA and 3 kinds of Portland cements, *The Journal of Korean Academy of Conservative Dentistry* 2008;33:369-76.
 20. Torabinejad M, Hong CU, McDonald F, Pitt Ford TR. Physical and chemical properties of a new root-end filling material, *J Endod* 1995;21:349-53.
 21. Lee BN, Hwang YC, Jang JH et al. Improvement of the properties of mineral trioxide aggregate by mixing with hydration accelerators, *J Endod* 2011;37:1433-6.
 22. Black L BC, Yarwood J, Deng CS, Phipps J, Maitland G. Hydration of tricalcium aluminate (C(3)A) in the presence and absence of gypsum - studied by Raman spectroscopy and X-ray diffraction., *Journal of Materials Chemistry* 2006;16:1263-72.
 23. Liu WN, Chang J, Zhu YQ, Zhang M. Effect of tricalcium aluminate on the properties of tricalcium silicate-tricalcium aluminate mixtures: setting time, mechanical strength and biocompatibility, *Int Endod J* 2011;44:41-50.
 24. Islam I, Chng HK, Yap AU. Comparison of the physical and mechanical properties of MTA and portland cement, *J Endod* 2006;32:193-7.
 25. Nekoofar MH, Adusei G, Sheykhrezae MS et al. The effect of condensation pressure on selected physical properties of mineral trioxide aggregate, *Int Endod J* 2007;40:453-61.
 26. Kim US, Shin SJ, Chang SW et al. In vitro evaluation of bacterial leakage resistance of an ultrasonically placed mineral trioxide aggregate orthograde apical plug in teeth with wide open apices: a preliminary study, *Oral Surg Oral Med Oral Pathol Oral Radiol Endod* 2009;107:e52-6.
 27. Camilleri J. Characterization of hydration products of mineral trioxide aggregate, *Int Endod J* 2008;41:408-17.
 28. Torabinejad M, Rastegar AF, Kettering JD, Pitt Ford TR. Bacterial leakage of mineral trioxide aggregate as a root-end filling material, *J Endod* 1995;21:109-12.
 29. Fischer EJ, Arens DE, Miller CH. Bacterial leakage of mineral trioxide aggregate as compared with zinc-free amalgam, intermediate restorative material, and Super-EBA as a root-end filling material, *J Endod* 1998;24:176-9.
 30. Nakata TT, Bae KS, Baumgartner JC. Perforation repair comparing mineral trioxide aggregate and amalgam using an anaerobic bacterial leakage model, *J Endod* 1998;24:184-6.
 31. Stefopoulos S, Tsatsas DV, Kerezoudis NP, Eliades G. Comparative in vitro study of the sealing

참 고 문 헌

- efficiency of white vs grey ProRoot mineral trioxide aggregate formulas as apical barriers, *Dent Traumatol* 2008;24:207-13.
32. Porter ML, Berto A, Primus CM, Watanabe I. Physical and chemical properties of new-generation endodontic materials, *J Endod* 2010;36:524-8.
 33. Osorio RM, Hefti A, Vertucci FJ, Shawley AL. Cytotoxicity of endodontic materials, *J Endod* 1998;24:91-6.
 34. de Souza Costa CA, Duarte PT, de Souza PP et al. Cytotoxic effects and pulpal response caused by a mineral trioxide aggregate formulation and calcium hydroxide, *Am J Dent* 2008;21:255-61.
 35. Souza NJ, Justo GZ, Oliveira CR et al. Cytotoxicity of materials used in perforation repair tested using the V79 fibroblast cell line and the granulocyte-macrophage progenitor cells, *Int Endod J* 2006;39:40-7.
 36. Kettering JD, Torabinejad M. Investigation of mutagenicity of mineral trioxide aggregate and other commonly used root-end filling materials, *J Endod* 1995;21:537-42.
 37. Min KS, Yang SH, Kim EC. The combined effect of mineral trioxide aggregate and enamel matrix derivative on odontoblastic differentiation in human dental pulp cells, *J Endod* 2009;35:847-51.
 38. Washington JT, Schneiderman E, Spears R et al. Biocompatibility and osteogenic potential of new generation endodontic materials established by using primary osteoblasts, *J Endod* 2011;37:1166-70.
 39. Chen CC, Shie MY, Ding SJ. Human dental pulp cell responses to new calcium silicate-based endodontic materials, *Int Endod J* 2011;44:836-42.
 40. Bryan TE, Khechen K, Brackett MG et al. In vitro osteogenic potential of an experimental calcium silicate-based root canal sealer, *J Endod* 2010;36:1163-9.
 41. Belobrov I, Parashos P. Treatment of tooth discoloration after the use of white mineral trioxide aggregate, *J Endod* 2011;37:1017-20.
 42. De-Deus G, de Souza MC, Sergio Fidel RA et al. Negligible expression of arsenic in some commercially available brands of Portland cement and mineral trioxide aggregate, *J Endod* 2009;35:887-90.
 43. Saliba E, Abbassi-Ghadi S, Vowles R et al. Evaluation of the strength and radiopacity of Portland cement with varying additions of bismuth oxide, *Int Endod J* 2009;42:322-8.
 44. Hwang YC, Lee SH, Hwang IN et al. Chemical composition, radiopacity, and biocompatibility of Portland cement with bismuth oxide, *Oral Surg Oral Med Oral Pathol Oral Radiol Endod* 2009;107:e96-102.
 45. Camilleri J, Montesin FE, Di Silvio L, Pitt Ford TR. The chemical constitution and biocompatibility of accelerated Portland cement for endodontic use, *Int Endod J* 2005;38:834-42.
 46. Islam I, Chng HK, Yap AU. Comparison of the root-end sealing ability of MTA and Portland cement, *Aust Endod J* 2005;31:59-62.
 47. Chang SW, Shon WJ, Lee W et al. Analysis of heavy metal contents in gray and white MTA and 2 kinds of Portland cement: a preliminary study, *Oral Surg Oral Med Oral Pathol Oral Radiol Endod* 2010;109:642-6.