

인공타액에서 아말감 초기부식에 대한 실험적 연구

서울대학교 치과대학 치과보존학교실

김미자 · 이명종

목 차

- I. 서 론
- II. 실험재료 및 방법
- III. 실험 성적
- IV. 총괄 및 고안
- V. 결 론
 - 참고 문헌
 - 사진 부도
 - 영문 초록

I. 서 론

Moen 등¹⁾에 의하면 치과용 아말감은 전체 수복물의 70-80%를 점유하고 있다. 현재의 아말감이 물리적, 기계적인 성질은 향상되었다고는 하나, 변연부에서 부식되거나 파괴되는 경향이 있다.

이 결점은 수복물의 수명을 단축시키거나 이차 우식증의 원인이 되고 수복물 자체의 파괴를 가져오기도 하여 Qvist 등²⁾에 의하면 변연부의 파괴가 수복물 재수복의 중요한 원인이 된다고 하였다.

변연부 파괴의 기전은 충분히 밝혀지진 않았지만 Mahler 등³⁾이 변연부 파괴와 creep 사이의 상관관계를 밝힌 이후 특히 γ_2 아말감에 관

한 많은 임상적인 결과^{4,5,6)}가 이를 입증하였다. 따라서 creep를 변연부 파괴의 전조(predictor)로서 여기고 Specification test⁷⁾로 채택하게 되었다. 그러나 최근 Jordan 등⁸⁾, Osborne 등⁹⁾ 그리고 Vrijhoef 등¹⁰⁾은 특히 non- γ_2 아말감일 경우 아말감의 변연부 파괴를 creep만으로 예측하긴 어려우며 다른 원인이 있는 것으로 보고하였다. Jørgensen 등¹¹⁾, Sarkar¹²⁾ 그리고 Sarkar와 Osborne 등¹³⁾은 변연부 파괴가 부식으로 야기되며 부식과 변연부 파괴는 상관 관계가 있다고 보고하였다. 따라서 아말감 평가시, 기계적 성질 뿐 아니라 치질-아말감 간의 부식을 고려해야 한다고 하였으며 특히 부식은 재료의 생체친화성(Biocompatibility)과도 관련이 있다.

전기화학적인 부식 저항성이 약한 γ_2 상을 없애거나 감소 시키고 creep를 낮추기 위해 재래형 아말감에 Cu를 첨가하여 non- γ_2 아말감이 출현하였다. Sarkar 등¹³⁾은 non- γ_2 아말감이 전기화학적인 저항성이 더 크다고 하였고 Osborne 등¹⁴⁾, Mahler 등¹⁵⁾ 그리고 Johansson 등¹⁶⁾은 non- γ_2 아말감이 creep가 더 낮고 임상적으로 변연부 파괴가 더 적었다고 보고했다. 그러나 Lin 등¹⁷⁾과 Marshall 등¹⁸⁾은 non- γ_2 아말감의 η' 상도 상당량 부식이 일어나는 것을 관찰하였다.

본 논문은 1990년도 서울대학병원 특진연구비 일부 보조로 이루어졌음.

Brune¹⁹⁾, Brune과 Evje²⁰⁾, Herø등²¹⁾, Derand²²⁾, Palaghias²³⁾, Moberg²⁴⁾는 아말감을 용액내에 침적시켜 연구한 결과 non- γ_2 아말감이 γ_2 아말감보다 아말감 성분의 방출이 더 많다고 보고하였다.

전기화학적 방법을 이용한 아말감의 부식 연구가 많이 발표되었으나 이 방법은 아말감 구성성분의 방출량을 측정할 수 없다^{25,26,27)}. 용액내로 방출되는 아말감 구성 성분의 양을 측정할 수 있는 방법은 Atomic absorption spectrophotometry나 Neutron activation analysis 등에 의해 가능하다. 여러 용액에 침적시킨 아말감으로 부터 방출되는 Cu, Hg, Zn, Sn, Ag의 양을 측정할 많은 연구가 발표되었다^{19-24,28-35)}.

Brune¹⁹⁾에 의하면 아말감에서 용액 내로 방출되는 구성성분을 이해함으로써 생체내 여러 조직에 이 성분들의 침착 및 아말감 내의 여러 상(Phase)에 관한 부식을 예측할 수 있다고 하였다.

아말감의 부식 과정은 각 상들의 전기화학적 상호 작용 및 타액의 성분, 시간, 구강내 세균들과 다양하게 반응하여 일어나는 복잡한 과정이며 부식에 관한 이해와 연구는 아말감의 물성을 증가시키고 수복물의 지속성을 증가시키는 데 필수적인 요소라고 볼 수 있다.

이에 저자는 3종의 아말감을 인공타액에 침적시켜 일정 기간동안 아말감으로 부터 인공타액으로 방출되는 Cu, Hg, Zn, Sn, Ag의 양

을 Atomic absorption spectrophotometry와 Neutron activation analysis를 이용하여 측정, 비교하였고 침적한 아말감의 표면생성물 및 연마면의 부식상을 주사전자현미경의 이차 전자상과 E.D.X. (Energy Dispersive Micro X-Ray Analyzer)로 관찰하여 다소의 지견을 얻었기에 보고하는 바이다.

II. 실험재료 및 방법

본 실험에 사용한 아말감은 3종으로서 1종의 저동 절삭형(Cavex)과 2종의 고동아말감인 단일조성아말감(Tytin)과 분산화합형 아말감(Dispersalloy)을 사용하였다(Table 1).

재료의 조작은 각 제조회사의 지시에 따라 시행함을 원칙으로 하였다.

Mechanical Amalgamator(Capmaster, S. S. White)로 상기 아말감 합금을 수은과 연합한 후 내경 10mm, 높이 2.0mm의 원통형 금속주형에 주입하여 일정한 압력(150kg/cm²)으로 응축시켜 아말감 시편을 제작하였다.

제작된 시편은 실온에서 일주일간 방치한 후 초음파 세척기로 30분간 세척 하였고, 이를 실에 고정하여 단백질을 제거한 modified Fusayama 인공타액³⁶⁾에 침적하였다.

침적기간은 2시간, 1일, 7일, 30일로 하였고 Cu의 양을 측정하기 위해 20ml에, Zn, Ag, Hg, Sn의 양을 측정하기 위해 5ml용액에 침적시켰고, Cavex, Dispersalloy, Tytin아말감

Table 1. Composition of Amalgam Alloys (wt %)

Amalgam element	Cavex	Dispersalloy	Tytin
Ag	66.3	69.7	59.4
Sn	26.3	17.7	27.8
Cu	5.2	11.9	13.0
Zn	1.8	0.9	0.0
Hg	0.0	0.0	0.0
Manufacturer	Cavex U.S.A.	Johnson & Johnson Dental producer Co. E.W. NJ. U.S.A.	Kerr manufacturing Co., U.S.A.

각각 5개의 시편을 사용하였으며 시험관은 플라스틱 필름으로 봉하여 산소공급을 하거나 흔들어 주지 않았다.

인공타액으로 방출된 Cu의 양을 측정하기 위해서는 Atomic Absorption spectrophotometer(Shimadzu atomic absorption/Flame emission spectrophotometer Model AA-670, air-acetylene flame, 324.8nm, 이하대)를 사용하였고 Hg, Ag, Sn, Zn의 양을 측정하기 위해서는 Neutron Activation Analysis를 사용하였다. Neutron Activation Analysis를 하기 위해 아말감이 침적되었던 용액에서 1ml를 polyethylene sheet 위에서 건조시켜 표준시료와 함께 원자로(Triga Mark III, 에너지 연구소)에 넣고 6×10^{12} neutrons/cm²/sec의 중성자속(neutron flux)으로 48시간 조사하여 핵반응을 일으킨 뒤 14일 동안 자연붕괴 시켰다. 그 후 방출되는 γ 선의 전산화된 반도체 검출기인 HPGE(고순도 Ge detector, Ortec, 원자력병원)로 10분간 측정하였다. 시료의 γ 선량과 표준시료의 γ 선량을 비교하여 그 양을 계산하였다. 이때 사용된 핵종은 다음과 같다.

²⁰³Hg(t 1/2=47d), ⁶⁵Zn(t 1/2=245d)
^{117m}Sn(t 1/2=14d), ^{110m}Ag(t1/2=255d)

별도로 아말감 시편을 1일, 7일, 30일 동안 침적시킨 후 한 개의 시편은 표면 생성물을 25 KeV하에서 주사전자 현미경의 E.D.X. 및 이

차 전자상을 관찰(Hitachi X-640, 이하대) 하였고 다른 한 개의 시편은 레진 볼력에 고정시켜 표면을 연마한 후 SEM의 이차 전자상을 관찰하였다.

III. 실험 성적

인공타액에 침적된 저동결삭형(Cavex), 고동분산강화형(Dispersalloy), 고동단일조성구상아말감(Tytin)으로 부터 방출된 Cu, Hg, Ag, Zn, Sn의 양은 Table 2, 3, 4 및 그림 1-5와 같다.

고동단일조성 아말감인 Tytin에서 초기 2시간 동안의 Hg, Sn, Ag의 방출량이 다른 아말감에 비해 월등하게 많았다(Fig. 1, 2, 5).

Sn의 방출량은 저동아말감인 Cavex가 고동아말감인 Dispersalloy보다 더 많았으며 전 기간에 걸쳐 Tytin의 Sn방출량이 Cavex와 Dispersalloy보다 많았다(Fig. 2).

Hg의 방출량은 대체로 저동아말감 보다 고동아말감에서 더 많았으며 30일 동안의 침적기간을 제외하고는 시간이 경과함에 따라 감소되었다(Fig. 1).

저동아말감인 Cavex보다 고동아말감인 Dispersalloy, Tytin에서 Ag의 방출량이 더 많았다(Fig. 5).

Cu의 방출량은 Cu 함유량이 많은 Dispersalloy가 2시간, 1일, 30일의 침적기간 동안에는 Cavex보다 더 많이 검출되었으며 Cavex, Dispersalloy는 초기 2시간, 1일에만 측정이

Table 2. Release of elements of Cavex in artificial saliva.

		(μg/ml)			
element	duration	2 hours	1 day	7 days	30 days
	Sn		2.73 ± 1.67	3.10 ± 1.97	2.97 ± 0.44
Hg		3.07 ± 1.06	1.37 ± 0.91	1.16 ± 1.67	0.34 ± 0.41
Ag		0.82 ± 0.32	0.87 ± 0.90	0.34 ± 0.49	0.60 ± 0.97y
Zn		0.75 ± 0.12	1.88 ± 0.26	0.26 ± 0.01	0.76 ± 0.29
Cu		0.30 ± 0.14	0.45 ± 0.32	0.11 ± 0.10	0.00 ± 0.00

mean ± S.D.

Table 3. Release of elements of Dispersalloy in artificial saliva.

($\mu\text{g/ml}$)

element \ duration	duration			
	2 hours	1 day	7 days	30 days
Sn	2.11 \pm 1.85	2.01 \pm 0.78	1.80 \pm 0.63	2.68 \pm 0.97
Hg	3.78 \pm 1.83	2.83 \pm 1.13	1.02 \pm 0.61	1.99 \pm 0.75
Ag	1.49 \pm 0.67	2.24 \pm 0.85	1.34 \pm 1.54	2.19 \pm 1.41
Zn	1.35 \pm 0.38	1.00 \pm 0.06	0.64 \pm 0.23	1.99 \pm 0.28
Cu	0.79 \pm 0.52	0.63 \pm 0.43	0.02 \pm 0.01	0.04 \pm 0.08

mean \pm S.D.

Table 4. Release of elements of Tytin in artificial saliva.

($\mu\text{g/ml}$)

element \ duration	duration			
	2 hours	1 day	7 days	30 days
Sn	10.15 \pm 2.09	4.06 \pm 0.77	6.83 \pm 1.78	9.90 \pm 1.34
Hg	25.94 \pm 5.03	0.74 \pm 0.43	0.99 \pm 0.26	2.28 \pm 1.66
Ag	11.71 \pm 4.18	0.61 \pm 0.62	1.24 \pm 0.99	2.01 \pm 1.46
Zn	0.15 \pm 0.15	0.03 \pm 0.03	0.10 \pm 0.07	0.34 \pm 0.37
Cu	0.21 \pm 0.25	0.45 \pm 0.24	0.78 \pm 0.22	1.18 \pm 0.67

mean \pm S.D.

가능했으나 Tytin은 점차 방출량이 증가되는 양상을 나타냈다(Fig. 4).

Tytin에서도 Zn이 미량 검출되었으며, 모든 아말감에서 전 기간에 걸쳐 방출되었다(Fig. 3).

아말감 표면의 이차 전자상을 보면 시간이 경과함에 따라 표면에 무정형의 부식생성물이

덮여있는 양상을 보여주며(Fig. 15-20) E.D. X.에서 Cavex는 시간이 경과함에 따라 Sn의 양이 증가되고 Cu는 감소되는 경향이었으며(Graph 1-3) Dispersalloy는 Sn이 점차 감소되고, Zn은 일정한 양을 보여주며(Graph 4-6) Tytin은 Sn과 Cu가 점차 증가되는 양상을 보였다(Graph 7-9). 그리고 세 아말감 모

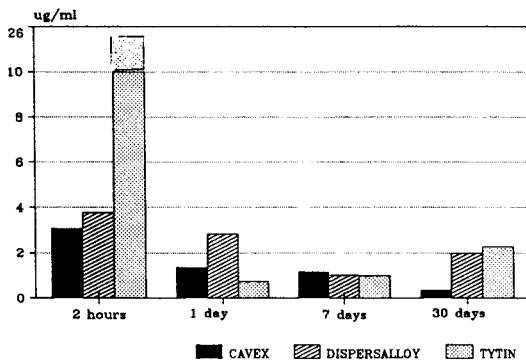


Fig. 1. Release of Hg in Artificial Saliva.

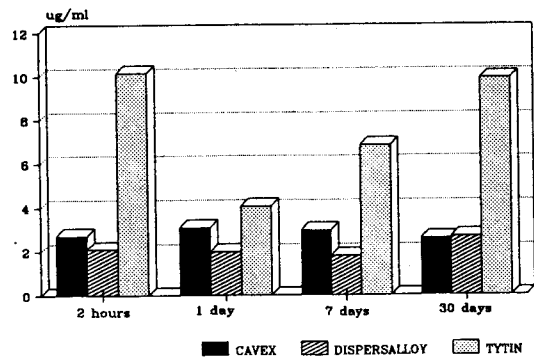


Fig. 2. Release of Sn in Artificial Saliva.

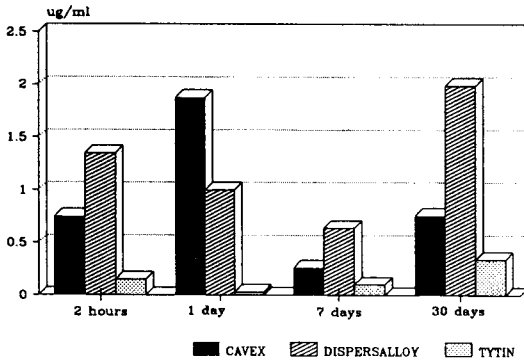


Fig. 3. Release of Zn in Artificial Saliva.

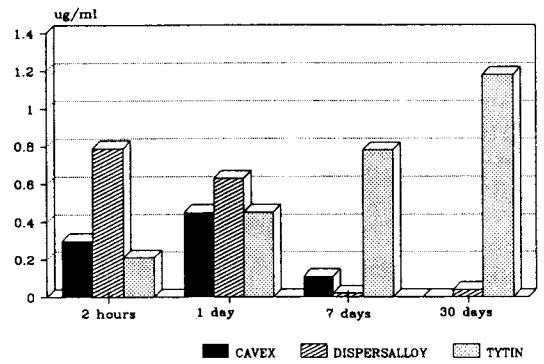


Fig. 4. Release of Cu in Artificial Saliva.

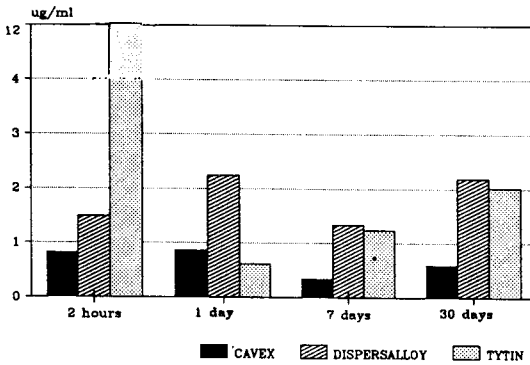


Fig. 5. Release of Ag in Artificial Saliva.

두의 표면에서 Cl는 검출되지 않았다. 연마면의 이차 전자상에서는 모든 표면에 연속적으로 나타나는 것이 아니고 일부 표면에서 파괴된 양상을 보였으며 특히 Tytin아말감에서 심하게 파괴된 양상이 관찰되었다.

IV. 총괄 및 고안

아말감 충전후 아말감 수부물이 변연부에서 파괴되는 기전은 확실히 규명되지 않고 있으나 부식과 creep가 관련이 있는 것으로 추정되고 있다. Osborne등¹⁴⁾, Mahler등¹⁵⁾ 그리고 Marshall등¹⁶⁾에 의하면 non- γ_2 아말감이 γ_2 아말감보다 더 적은 변연부 파괴를 보인다고 하며 γ_2 상은 기계적으로 취약하며 쉽게 부식된다고 보고되었다. Gjerdet와 Espevik³⁷⁾은 creep시의 부식전류를 측정한 결과 non- γ_2 아말감이 γ_2 아말감보다 전기 화학적으로 안정성이 있

다고 보고하였다. 그러나 이러한 결과는 인공 타액에 침적된 아말감으로부터 방출된 구성성분들의 양을 측정된 실험들에 의해 입증되지는 못했다.

Brune¹⁹⁾은 인공타액으로 방출된 아말감 구성성분을 측정된 연구에서 초기 몇 시간동안 Hg의 입자(particle)형태의 방출이 많았고 30일 전후에는 전기화학적 부식에 의한 이온의 방출이 많았다고 하며 저동형 아말감 보다 고동형 아말감에서 Hg, Cu, Zn의 방출량이 더 많았다고 보고하였다 Herö²¹⁾는 static이나 cyclic loading시 non- γ_2 아말감에서 Hg, Cu, Zn의 방출량이 많았으며 이는 60-75%가 입자형태의 방출이었고 non- γ_2 아말감에서 crack이 많이 관찰되었다고 하였다. 본 실험에서도 주사전자현미경의 2차 전자상에서 non- γ_2 아말감인 Dispersalloy와 Tytin에서 파괴가 많은 양상이 관찰되었다(Fig. 11, 13, 14). Derand²²⁾는 non- γ_2 아말감이 재래형 아말감 보다 더 부식되는 경향이 있어 변연부 파괴는 부식 정도의 차이 보다는 다른 성질과 관련이 있는 것으로 보고하였다.

Derand^{22,34)}와 Espevik³¹⁾은 아말감의 Cu함량과 방출량과는 비례하지 않으며 Cu 방출량의 85% 이상이 입자나 용해되지 않는 형태로 검출되었고 Cu의 이온상태의 방출은 3개월 이후에나 관찰 되었다고 보고했다. Moberg등²⁸⁾은 고동아말감에서 저동아말감보다 더 구성성분이 많이 방출되었으며 특히 고동분산 강화형 아말감에서 더 많았다고 했다.

Gjerdet등³²⁾은 Cu 방출량은 시간이 경과함에 따라 저동형 아말감과 고동분산강화형 아말감만 감소하고 고동단일조성구상 아말감에서는 증가되었으며 Cu 함량과 방출량과는 비례하지 않았다고 하였다. 본 실험에서도 Cavex와 Dispersalloy만 시간에 따라 방출량이 감소되고 Tytin에서는 계속 증가되는 양상이 관찰되었다.

Johnson등³⁸⁾은 Zn을 함유한 아말감은 낮은 creep과 높은 강도를 가진다고 보고했다. Watson등³⁹⁾은 저동형 아말감에서는 Zn아말감이 변연부 파괴가 더 적으나 고동형 아말감에서는 이와 무관하다고 보고하였다. Derand²²⁾는 저동형 아말감의 경우 Zn이 다른 성분보다 먼저 용액으로 방출된다고 했고 Brune¹⁹⁾도 Zn은 쉽게 아말감으로 부터 방출되며 고동형 아말감에서 더 많이 방출되었다고 하였다. 그러나 Johansson등³⁵⁾는 저동형에서 Zn가 더 많이 방출되었으며 Zn은 부식저항성을 감소시키는 것 같지는 않다고 하였다. Sarkar등⁴⁰⁾은 Zn아말감이 non-Zn아말감보다 부식저항성이 더 크며 그 이유는 Zn이 가장 electroactive metal이기 때문에 부식시 γ_2 상이나 Cu-Sn상의 부식을 지연시키기 때문인 것이라고 보고하였다. Jensen⁴¹⁾에 의하면 amalgamation시 Zn은 γ_1 공간격자의 일부에 관여하며 부식 시에는 먼저 Zn이 γ_1 결정의 표면으로 부터 빠져나와 용액으로 나가고 그 뒤 γ_2 상의 부식이 일어난다고 하였다. Gjerdet와 Berge³²⁾는 Cu방출량과 Zn방출량과는 서로 상반되며 이는 Zn에 의한 cathodic protection때문이라고 하였다. 본 실험에서 Tytin은 초기에 Ag, Hg, Sn방출이 현저히 많았으나 Zn은 매우 미량이었다. 이는 Tytin에 Zn의 함량이 극소량 함유된 것과 관련된 것으로 사료된다.

Hg방출에 관한 많은 연구가 있으나 측정방법, 실험용액, 침적시간 등의 실험조건에 따라 방출된 양이 다양하고 서로 상반된 연구 결과를 보고하였다^{19-24,28-35,42-44)}. Okabe⁴²⁾는 순수한 γ_1 , γ_2 , β_1 을 제조하여 수은 방출량을 측정 한 결과 γ_1 , β_1 , γ_2 의 순서로 Hg의 양이 방출되는 것을 관찰하였다. γ_1 은 아말감 체적의

40%를 차지하고 있으나 아말감으로 부터 방출된 수은의 양은 γ_1 으로부터 나온 양의 7% 정도에 불과하다. 이는 γ_1 으로부터 나온 수은이 반응하지 않은 아말감 합금과 다시 반응하거나 부식생성물이 형성되어 수은 방출을 지연시키고, 순수한 γ_1 이 아말감의 경화에 의해 형성된 γ_1 보다 안정성이 더 높기 때문이라고 보고하였다.

Habu등⁴³⁾은 아말감 성분의 방출량과 무게의 감소량을 비교 연구한 결과 저동형 아말감의 경우 수은의 방출은 γ_2 에서는 일어나지 않으며 방출된 Hg는 부식된 γ_1 으로부터 유래한 것이고 부식된 γ_1 의 Hg의 40%는 아말감 내에 남아있는것 같다고 했으며 부식된 γ_2 로 부터는 Sn만이 용해되고 Hg는 아말감 내에 남아 있다고 했다. 그리고 고동형 아말감에서는 아말감입자(Alloy particle)가 reaction zone에 의해 덮여 있고 γ_2 가 없기 때문에 γ_1 으로 부터 나온 Hg는 거의 다시 흡수되지 않으며 η' 가 주로 부식된다고 했다.

Brune⁴⁴⁾은 static condition에서는 시간이 지남에 따라 Hg의 방출률(release rate)이 감소하였으나 dynamic condition에서는 표면에 부착되었던 부식 생성물이 떨어져 나가므로 Hg의 방출이 증가하였다고 하였다. 본 실험에서는 시험관을 흔들거나 산소 공급을 하지 않았으며, Hg의 양은 시간이 경과함에 따라 감소되었고 이는 Brune의 실험결과와 일치한다.

음식과 음료수를 통한 Hg의 일일 평균 섭취량은 2.5-5.2 μ g이고 안전한 양은 100 μ g이라고 하였다⁴²⁾. 본 실험에서 측정된 Hg의 양은 Tytin을 2시간동안 침적시킨 Hg방출량을 제외하고는 일일평균 섭취량과 비슷하거나 작았다. 그러나 아말감을 상당량 치아에 수복하였을 경우 장기간 구강내에 존속케되고 타액속의 단백질의 존재, 산의 섭취, 저작시 아말감에 가해지는 계속적인 부하로 인한 Hg의 방출을 고려하면 아말감에서 Hg의 방출은 문제성이 있을 것으로 사료된다. Schneider⁴⁵⁾와 Reinhardt⁴⁶⁾등은 아말감 수복후 혈액, 소변, 타액, 모발 등에서 Hg의 양이 증가되었다고 보고했다. 또한 상아질 및 치수내로의 수은의

침투도 보고되었다⁴⁷⁾. 방출된 Hg의 양이 치명적인 수치는 아니라 할 지라도 장기간 동안 축적된 효과에 대해서는 잘 알려져 있지 않다. 더욱이 Hg은 미량이라도 실험동물에서 immunotoxic⁴⁸⁾하므로 아말감의 노출을 감소시키는 것이 중요한 것으로 사료된다.

Hanawa등⁴⁹⁾은 XPS(X-ray Photoelectron spectroscopy)를 이용하여 표면의 부식산물에서 많은 양의 Sn과 Zn을 관찰하였는데 이는 아말감 표면으로 이 성분들이 이동하여 산소와 결합하였기 때문이며 Zn아말감의 표면막은 단순한 Oxide화합물이 아니고 tin and zincoxy-hydroxide($\text{SnO}(\text{OH}) \cdot \text{ZnO}(\text{OH}) \cdot \text{H}_2\text{O}$)이며 non-Zn아말감은 주로 tin oxide(SnO)가 관찰된다고 하였고, Ag나 Cu는 Sn이나 Zn보다 산화하기 어렵고 증기압이 낮기 때문에 표면으로부터 쉽게 증발하므로 표면막에서의 Ag와 Cu의 상대적인 농도는 점점 감소하게 된다고 보고하였다. 또한 Zn아말감에서는 초기에 Cu가 검출되지 않았으나 non-Zn 아말감에서는 초기에 Cu가 소량 검출되는데 Zn아말감의 Zn화합물이 두꺼운 표면막을 형성하여 Cu의 검출을 방해하기 때문이라고 보고하였다. 본 실험에서도 Zn이 없는 Tytin에서는 점점 Cu의 양이 증가되나 Zn이 있는 Cavex와 Dispersalloy는 검출량이 감소되었다.

Brune⁴⁴⁾은 단시간 내에 아말감 표면에서 tin oxide가 주성분인 1nm의 표면막이 형성되는데 이 막은 아말감 성분과 비교해 볼때 Ag, Zn와 Cu의 함량은(%) 감소하고 Sn과 Hg의 양은 증가된 상태이나, 시간이 지남에 따라 Sn과 Hg은 감소하고 Zn은 증가하는 양상을 보여주며, 칫솔질에 의해 Sn과 Hg의 방출이 증가되는 양상을 나타낸다고 보고하였다. 본 실험에서는 표면을 EDX측정한 결과는 저동질삭형 아말감인 Cavex에서는 Sn은 더 증가하고 Ag, Cu는 감소했으며(Graph 1-3), Dispersalloy, Tytin에서는 Cavex에 비해 Sn의 양이 감소하였고(Graph 4-9) 특히 Tytin에서는 Cu가 증가하는 것을 관찰했다(Graph 7-9).

아말감으로부터 방출된 구성성분의 양을 측정하는 것은 재료의 생체친화성과도 관련이 있

으며⁵⁰⁾ 이의 측정법은 Atomic Absorption Spectrophotometry와 방사능을 이용하는 Neutron Activation Analysis와 Nuclear Corrosion Monitoring(NCM) 방법이 있다. 방사능을 이용하는 방법은 감도(Sensitivity)가 높아 더 미량까지 측정할 수 있는 장점이 있다. Brune¹⁹⁾, Brune과 Evje²⁰⁾, Herø등²¹⁾에 의해 사용된 NCM은 이외에도 background radioactivity의 방해를 받지 않는 장점이 있으나 아말감 자체가 변형된다는 단점이 있다. Neutron Activation Analysis는 Cu와 Na의 반감기가 비슷하여 Cu를 측정하기 어려운 단점이 있어 본 실험에서는 Ag, Hg, Zn, Sn을 이 방법으로 측정하였고, Atomic Absorption Spectrophotometry는 Cu에 대해 감도가 높으므로 Cu 측정은 이 방법을 사용했다.

아말감 부식 기전을 확인하기 위해 X-Ray Diffraction, SEM, Microprobe technique등을 이용한 부식산물에 대한 연구가 많이 행해졌다.

Otani등⁵¹⁾은 NaCl 용액에서, Marshall등⁵²⁾은 Ringer용액에서 인공부식시켜 X-선 회절기를 이용하여 SnO와 $\text{Sn}_4(\text{OH})_6\text{Cl}_3$ 에 해당하는 물질을 관찰하였고 Mateer등⁵³⁾은 X-선 회절기를 이용하여 고동아말감에서 $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ 를 관찰하였다. Jensen⁵⁴⁾은 분말아말감에 NaCl 용액을 첨가하여 부식시켜 X-선 회절기로 부식생성물을 관찰하여 SnO_2 , $\text{Zn} \cdot \text{Sn}(\text{OH})_6$ 와 $\text{CuSn}(\text{OH})_6$ 에 해당하는 물질을 확인하였다.

Moberg등²⁸⁾에 의하면 결정내, 결정상호간의 원자확산(inter-and trans-crystalline atomic diffusion), 아말감 내부로 용액이나 염소, 산소의 침투(diffusion), 용해도가 상이한 부식생성물의 형성으로 아말감 내부나 표면의 부식생성물의 형성이 영향을 받는다고 보고하였다.

Patsurakos등^{33,55)}, Moberg등²⁸⁾은 생리식염수에 침적된 아말감의 부식을 관찰한 결과 저동형 아말감에서는 부식이 γ_2 상과 γ_1 입계(粒界)를 따라서 관찰되었고 고동형 단일조성 아말감에서는 부식은 주로 γ_1 의 입계와 η' 상과 관련이 있고 고동 분산형 아말감에서는 Ag

-Cu 공정합금 주위의 reaction zone에서 나타나며, 모든 아말감 표면밑층(subsurface)에서 많은 Sn-Cl이 관찰되었으며 $\gamma_1 \rightarrow \beta_1$ 상으로의 치환이 관찰되었다. Lin등^{56,57}은 부식후의 고동아말감의 미세구조 연구에서 고동분산형 아말감의 경우 reaction zone의 η' 이 가장 많이 부식되었고 고동 단일조성 아말감의 경우 η' 상과 미반응아말감 합금입자에서 부식이 관찰되었으며 두 아말감에서 $\gamma_1 \rightarrow \beta_1$ 으로 치환(transformation)이 많이 일어남을 관찰했고 염소양이 증가하면 부식도 증가했으나 내면에서는 염소를 포함한 부식생성물이 관찰되지 않았다고 보고했다. Finkelstein⁵⁸에 의하면 염소가 γ_2 아말감의 부식에 영향을 미친다고 보고했으나 본 실험에서는 아말감 표면에서 Cl가 확인되지 않았으며 저동형, 고동형, 아말감 모두에서 Sn, Zn, Cu화합물이 형성되는 것을 관찰하였다.

본 실험에서는 인공타액으로 방출된 아말감 구성성분의 양을 측정했으나 이는 아말감 표면에 형성된 부식생성물은 제외된 것이며, 표면 부식생성물의 구성원소는 관찰하였으나 화합물은 관찰하지는 못했다. 따라서 아말감 변연부 파괴 기전과 부식과의 관계 및 부식자체에 대한 이해를 높이기 위해서는 지속적인 연구가 필요하겠다.

V. 결 론

인공타액에 침적한 아말감으로 부터 방출된 아말감 구성성분인 Cu, Zn, Ag, Hg, Sn의 양을 Atomic Absorption Spectrophotometry와 Neutron Activation Analysis를 이용하여 측정하고 표면을 SEM과 EDAX로 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 고동 아말감인 Dispersalloy에서 저동 아말감인 Cavex보다 Hg, Ag의 방출이 더 많았으며 Hg는 7일까지는 방출량이 감소되다가 30일에서는 증가되었다.

2. Cu는 저동아말감인 Cavex보다 고동 아말감인 Dispersalloy에서 더 많이 방출되었으

며 시간이 경과함에 따라 방출량이 감소되었다. Tytin에서는 초기에는 적은 양이 방출되었으나 시일이 경과함에 따라 그 양이 점점 증가되었다.

3. Zn는 전 기간에 걸쳐 계속 방출되는 양상을 보였다.

4. 표면 부식생성물은 Ca, P, Sn, Ag등으로 구성되었으며 Zn와 Cu도 소량 관찰되나 Cl는 확인되지 않았으며 무정형의 표면 생성물이 덮여있는 양상을 보였다.

5. 연마면에서는 연속된 파괴 양상은 관찰되지 않았으며 부분적으로 파괴된 양상을 보였는데 저동 아말감 보다 고동 아말감에서 파괴의 정도 및 깊이가 깊었으며 특히 Tytin은 심한 양상을 나타내었다.

REFERENCES

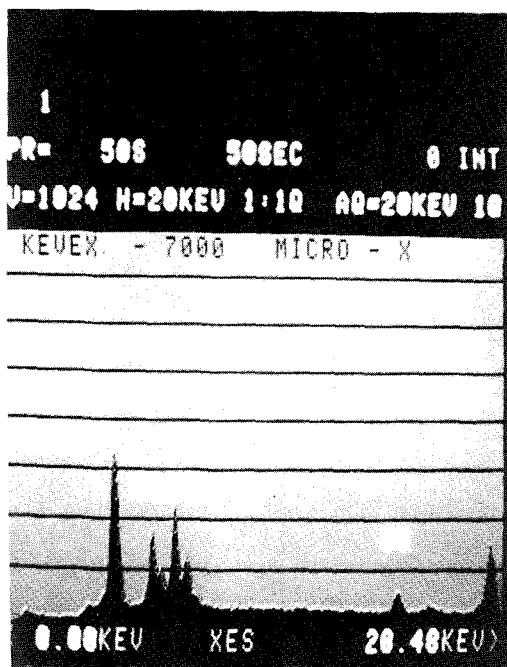
1. Moen, B.D. and Poetsch, W.E.: More preventive care, less tooth pepair. J. Am. Dent. Assoc. 56:497, 1958.
2. Vibeke Qvist, etc.: Restorative treatment pattern and longevity of amalgam restorations in Denmark. Acta Odontol Scand 44:343-349, 1986.
3. Mahler, D.B. etc.: Marginal fracture vs. Mechanical Properties of amalgam., J. Dent. Res 49:1452-1457, 1970.
4. Osborne, J.W. etc.: Clinical performance and physical properties of twelve amalgam alloys. J Dent Res 57:983-988, 1978.
5. Letzell, H. etc.: Tranish, corrosion, Marginal fracture, and Creep of amalgam restorations: A two year clinical study. Op. Dent. 3:82-92, 1978.
6. Mathewson, R.J.: Marginal failure of amalgam in deciduous teeth: A two year report, JADA 88:134-136, 1974.
7. Revised American Dental Association Specification No. 1 for Alloy for Dental amalgam.

- JADA, 95, September 1977.
8. Jordan, R.E. etc.: Marginal integrity of amalgam alloys in relation to creep: A preliminary Report. *J. Prosth. Dent.* 40: 299-303, 1978.
 9. Osborne, J.W.: Two independent evaluations of Ten Amalgam alloys. *J. prosthet. Dent.* 43:622-626, 1980.
 10. Vrijhoef M.A. and Letzel H.: Creep versus marginal fracture of amalgam restorations. *J. of Oral Rehab* 13:299-303, 1986.
 11. Jorgensen, K.D.: The Mechanism of Marginal Fracture of Amalgam Fillings. *Acta Odontol Scand* 23:347-389, 1965.
 12. Sarkar, N.K.: Creep and corrosion of Dental Amalgams, *IADR Progr & Ab* 60: No. 328, 1980.
 13. Sarkar, N.K. Osborne, J.W. and Leinfelder, K.F.: In Vitro corrosion and in vivo Marginal fracture of Dental amalgams: *J. Dent Res* 61(11): 1262-1268, 1982.
 14. Osborne, J.W. and Gale, E.N.: Clinical performance of certain commercial high-copper-content amalgams. *JADA* 100:867-869, 1980.
 15. Mahler, D.B. etc.: Marginal Fracture of Amalgam Restorations. *J Dent Res*: 823-827, 1973.
 16. Johansson, B.I. and Mjoer, I.A.: Marginal degradation and corrosion of a dispersed high copper amalgam. *Scand. J. Dent. Res* 96:75-82, 1988.
 17. Lin, J.H.C. etc.: Microstructures of Cu-rich amalgams after corrosion. *J. Dent Res* 62(2): 112-115, 1983.
 18. Marshall, G.W. etc.: Copper-rich and conventional amalgam restorations after clinical use. *JADA* 100:43-47, 1980.
 19. DAG Brune: Corrosion of amalgams. *Scand J. Dent Res.* 89:506-514, 1981.
 20. Brune, D., Evje, D.M.: Initial corrosion of amalgams in Vitro. *Scand. J Dent Res* 92:165-171, 1984.
 21. Herø, H. etc.: Surface degradation of amalgams in vitro during static and cyclic loading. *Scand J Dent Res* 91:488-495, 1983.
 22. Derand, T.: Test of long-term corrosion of dental amalgams. *Scand J Dent Res* 94: 253-258, 1986.
 23. Palaghias, G.: Corrosion of dental amalgams in solutions of organic acids. *Scand J Dent Res* 94:267-273, 1986.
 24. Moberg, L.E.: Long-term corrosion studies in vitro amalgams and casting alloys in contact. *Acta Odontol Scand* 43:163-177, 1985.
 25. Kim, Y.N. and Un, C.M.: Electrochemical study on the corrosion behavior of dental amalgam in artificial saliva. *J. Kor. Acad. Conserve. Dent.* 13(2), 1988.
 26. Marek, M. and Hochman, R.F.: IADR program and abstracts, abstract No. 63, 1972.
 27. Sarkar, N.K. and Greener, E.H.: In vitro chloride corrosion behaviour of Dispersalloy. *J. Oral Rehabil.* 2:139-144, 1975.
 28. Moberg, L.E. Odén A.: The microstructure of corroded amalgams. *Acta Odontol Scand* 43:179-190, 1985.
 29. Moberg, L.E. Odén A.: Long-term corrosion studies in vitro of amalgams in contact. *Acta Odontol Scand.* 43:205-213, 1985.
 30. Palaghias, G.: Corrosion of dental amalgams in solutions of sodium chloride, sodium sulfide and ammonia. *Scand J Dent Res* 94: 264-280, 1986.
 31. Espevik, S.: In vitro corrosion of dental amalgams with different Cu content: *Scand J Dent Res* 85:631-636, 1977.
 32. Gjerdet, N.R., Berge, M.: Liberation of

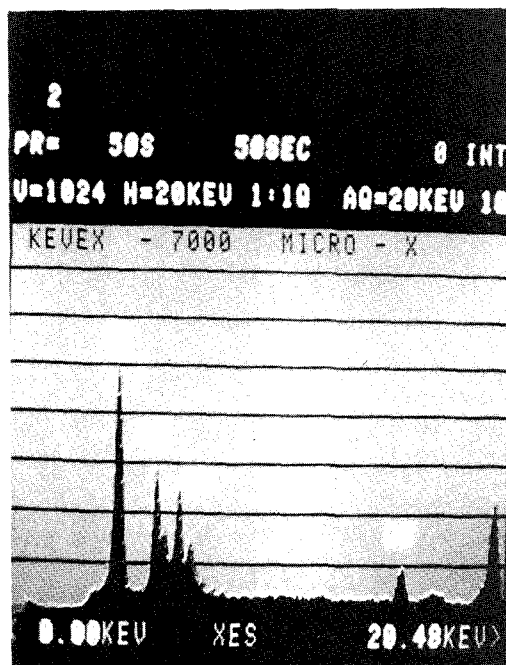
- copper, zinc, and cadmium from different amalgams. *Acta Odontol Scand* 41:217-220, 1983.
33. Patsurakos, A. Moberg, L.E.: Marginal microhardness of corroded amalgams: a comparative in vitro study. *Scand J Dent Res* 98:326-335, 1990.
 34. Derand, T., Johansson, B.: Corrosion of non- γ_2 -amalgams. *Scand J Dent Res* 91: 55-60, 1983.
 35. Johansson, B., Derand, T.: Corrosion of amalgams with special regard to zinc. *Scand J Dent Res* 91:320-324, 1983.
 36. Holland, R.I.: Galvanic currents between gold and amalgams. *Scand J Dent Res* 88: 269-272, 1980.
 37. Gjerdet, N.R. and Espevik, S.: Corrosion and creep of dental amalgam. *J. Dent. Res.* 57(1): 21-26, 1978.
 38. Johnson, L.B., Paffenbarger, G.C.: The role of zinc in dental amalgams. *J Dent Res* 59:1412-1419, 1980.
 39. Watson, P.A. etc.: A comparison of zinc-containing and zinc-free amalgam restorations. *J. Prosthe. Dent* 29(5): 537-541, 1973.
 40. Sarkar and C. Eyer: Corrosion of zinc in dental amalgams: *J Dent Res* 61: abs. No. 446, 1982.
 41. Jensen, S.J.: Corrosion of zinc-containing dental amalgam. *Scand J Dent Res* 91:325-328, 1983.
 42. T. Okabe, etc.: Dissolution of Mercury from amalgam into saline solution. *J. Dent Res* 66(1): 33-37, 1987.
 43. Habu, H. etc.: Amalgam corrosion Determined by Dissolution of Component Elements and Microstructural changes. *Dent Materials J.* 5(1): 26-36, 1986.
 44. D. Brune: Mechanisms and kinetics of metal release from dental alloys. *Int Endo J.* 21:135-142, 1983.
 45. Schneider, M.: An environmental study of mercury contamination in dental offices. *JADA* 89:1092-1098, 1974.
 46. Reinhardt, J.W. etc.: Exhaled mercury following removal and insertion of amalgam restorations. *J. of Prosthet Dent.* 49(5): 652-656, 1983.
 47. Rupp, N.W.: Significance to health of mercury used in dental practice: a review. *JADA* 82:1401-1407, 1971.
 48. Chew, C.L.: Comparison of release of mercury from three dental amalgams. *Dent Mat J.* 5:244-246, 1989.
 49. Hanawa, T.: Surface characterization of amalgams using x-ray photoelectron spectroscopy *J Dent Res* 66(9): 1470-1478, 1987.
 50. Kaga, M.: Cytotoxicity of amalgams. *J. Dent Res* 67(9): 1221-1224, 1988.
 51. Otani, H., Williams, A.J. and Heins, G.F.W.: The in vivo and in vitro corrosion products of dental amalgam. *J. Biomed. Mater. Res.* 7: 523-539, 1973.
 52. Marshall, S.J., Marshall, J.W.: $\text{Sn}_4(\text{OH})_6\text{Cl}_2$ and SnO corrosion products of amalgams. *J. Dent. Res.*, 59(5): 820-823, 1980.
 53. Mateer, R.S. and Reitz, C.D.: Corrosion of amalgam restorations. *J. Dent Res.* 49: 399-407, 1970.
 54. Jensen, S.J.: Corrosion products of dental amalgams. *Scand J. Dent Res.* 90:239-242, 1982.
 55. Patsurakos A, Moberg LE: Corrosion behavior and microhardness of three amalgams. *Scand J Dent Res.* 96:376-383, 1988.
 56. Chern Lin Jh, Marshall SJ, Marshall GW: Microstructures of high copper amalgams after corrosion in various solutions. *Dent Mat.* 3:176-181, 1987.

57. J.-H.C. Lin, G.W. Marshall, and S.J. Marshall GW: Microstructures of Cu-rich amalgams after corrosion J Dent Res 62(2): 112-115, 1983.
58. G.F. Finkelstein, E.H. Greener: Mechanism of chloride corrosion of dental amalgam. J. of Oral Rehabilitation. 6:189-197, 1979.

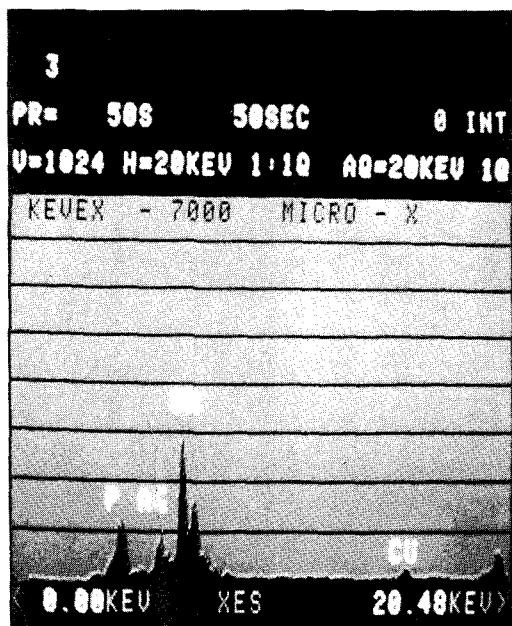
논문 사진부도 ①



Graph 1.



Graph 2.



Graph 3.

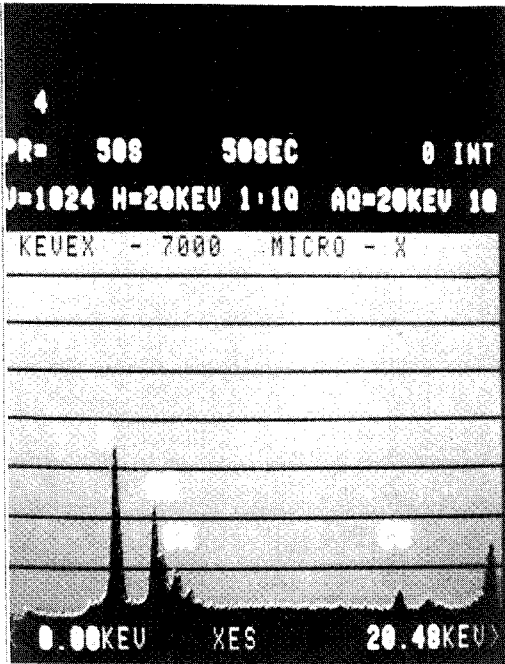
EDAX spectrum from the unpolished low-copper lathe-cut amalgam surface (x-ray intensity vs energy, Kev)

Graph 1. Immersed in artificial saliva for 1 day

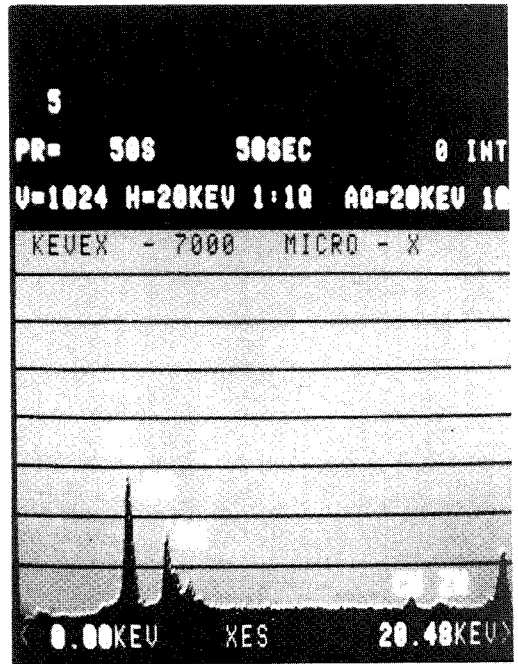
Graph 2. Immersed in artificial saliva for 7 days

Graph 3. Immersed in artificial saliva for 30 days

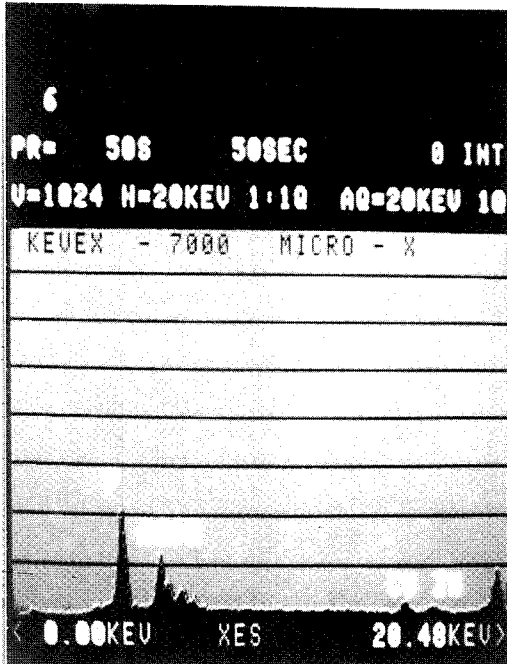
논문 사진부도 ②



Graph 4.



Graph 5.

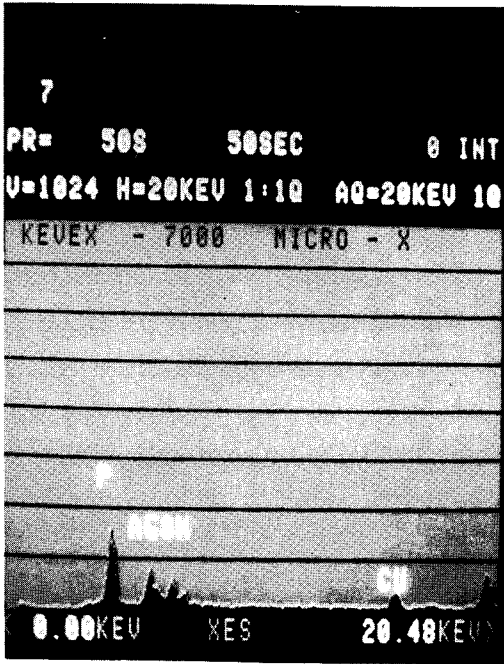


Graph 6.

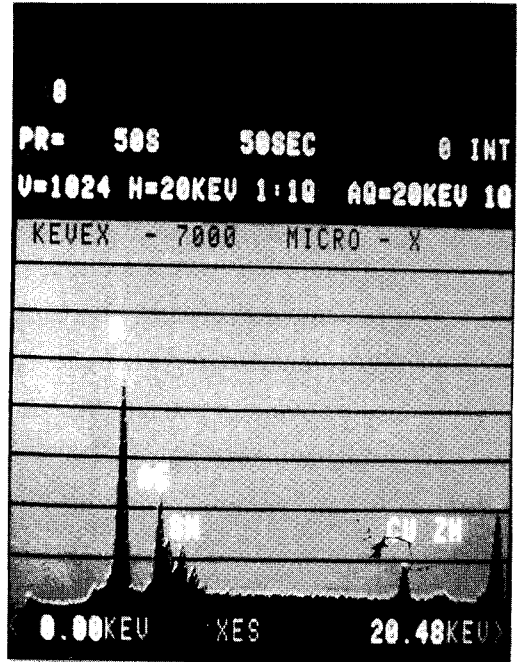
EDAX spectrum from the unpolished Dispersed high copper amalgam surface (x-ray intensity vs energy, Kev)

- Graph 4. Immersed in artificial saliva for 1 day
- Graph 5. Immersed in artificial saliva for 7 days
- Graph 6. Immersed in artificial saliva for 30 days

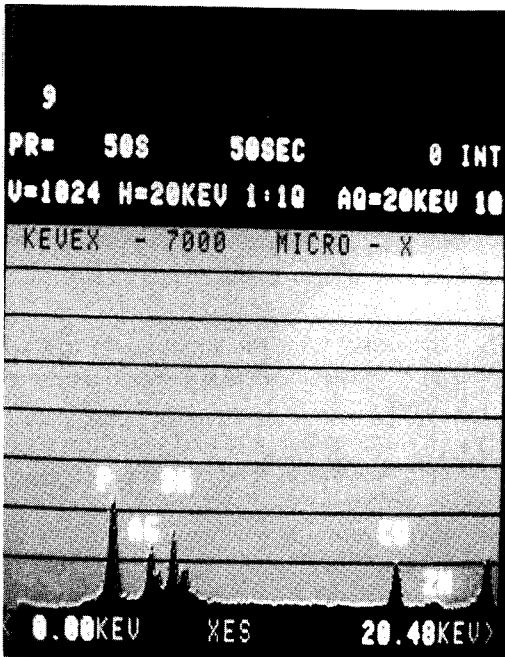
논문 사진부도 ③



Graph 7.



Graph 8.



Graph 9.

EDAX spectrum from the unpolished spherical high copper amalgam surface (x-ray intensity vs energy, Kev)

Graph 7. Immersed in artificial saliva for 1 day

Graph 8. Immersed in artificial saliva for 7 days

Graph 9. Immersed in artificial saliva for 30 days

논문 사진부도 ④

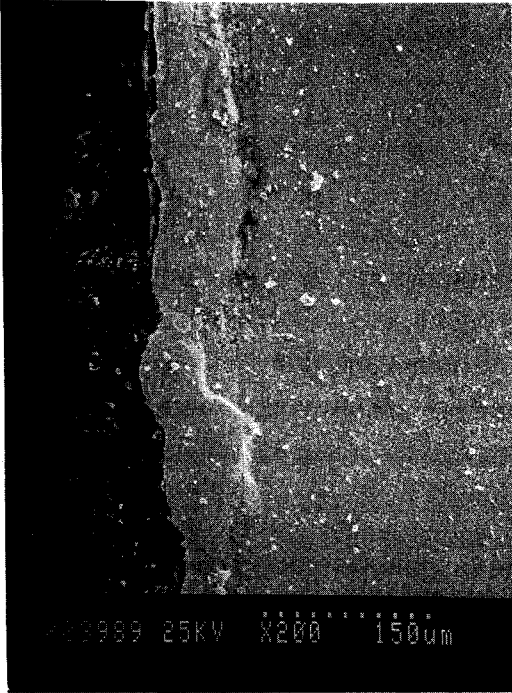


Fig. 6.

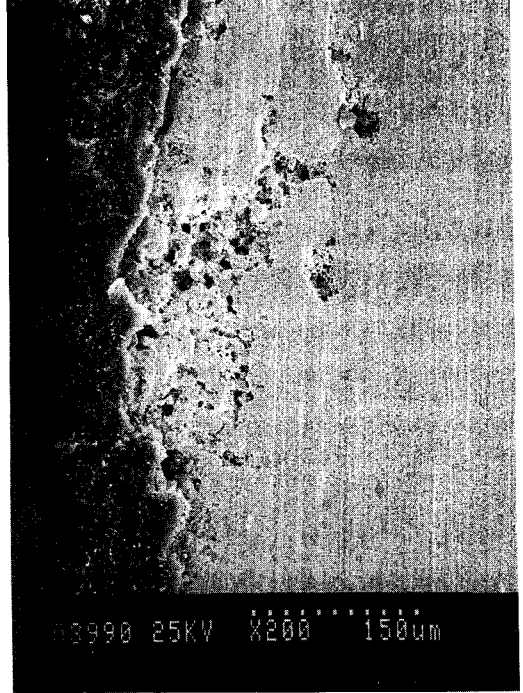


Fig. 7.

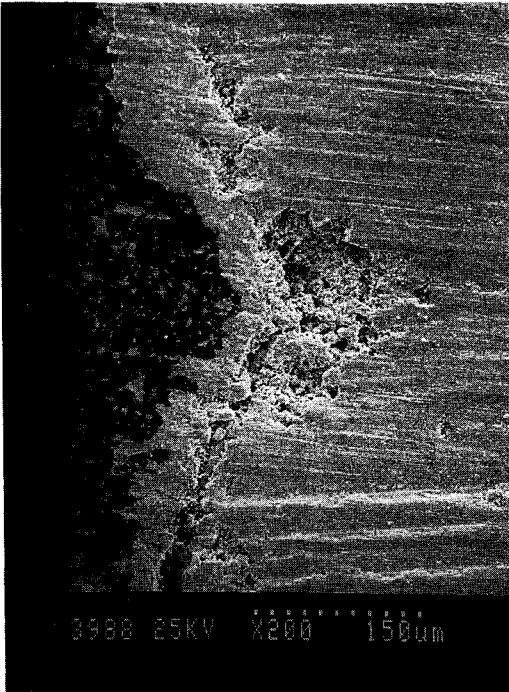


Fig. 8.

Fig. 6. SEI (secondary electron image) of the polished low copper lathe-cut amalgam surface immersed in artificial saliva for 1 day

Fig. 7. SEI (secondary electron image) of the polished low copper lathe-cut amalgam surface immersed in artificial saliva for 7 days

Fig. 8. SEI (secondary electron image) of the polished low copper lathe-cut amalgam surface immersed in artificial saliva for 30 days

논문 사진부도 ⑤

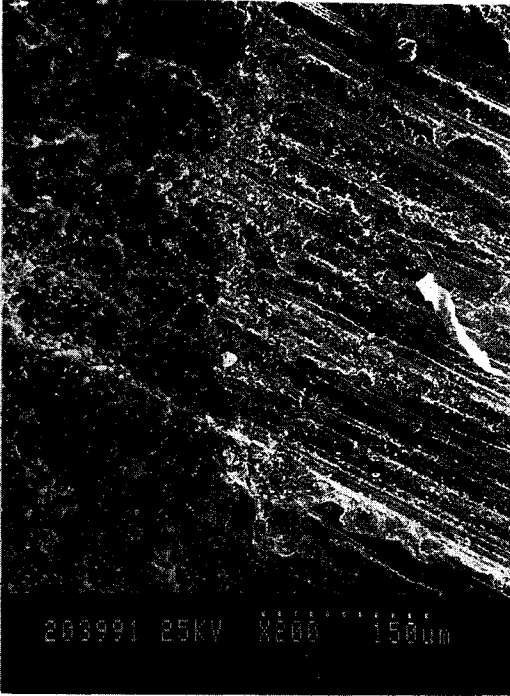


Fig. 9.

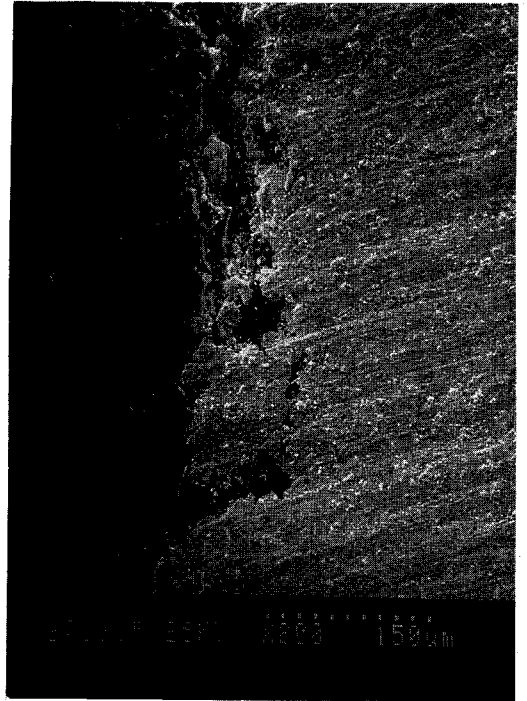


Fig. 10.

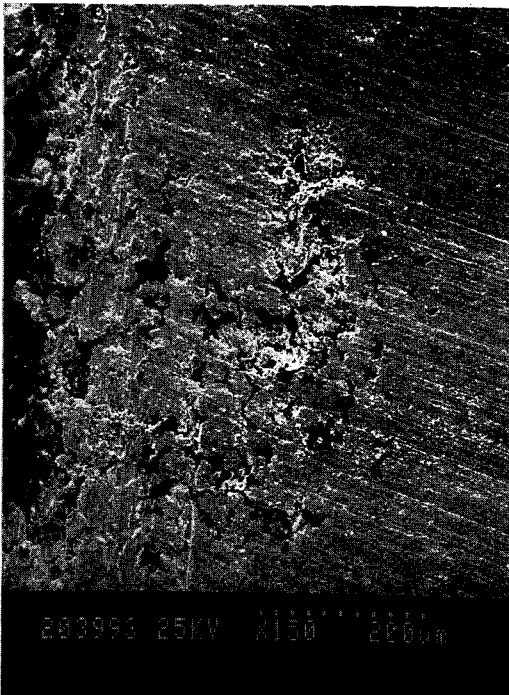


Fig. 11.

Fig. 9. SEI (secondary electron image) of the polished dispersed high copper amalgam surface immersed in artificial saliva for 1 day

Fig. 10. SEI (secondary electron image) of the polished dispersed high copper amalgam surface immersed in artificial saliva for 7 days

Fig. 11. SEI (secondary electron image) of the polished dispersed high copper amalgam surface immersed in artificial saliva for 30 days

논문 사진부도 ⑥

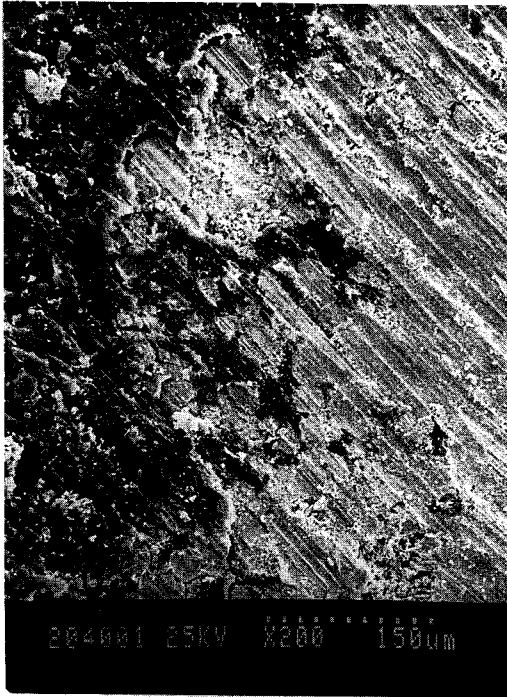


Fig. 12.

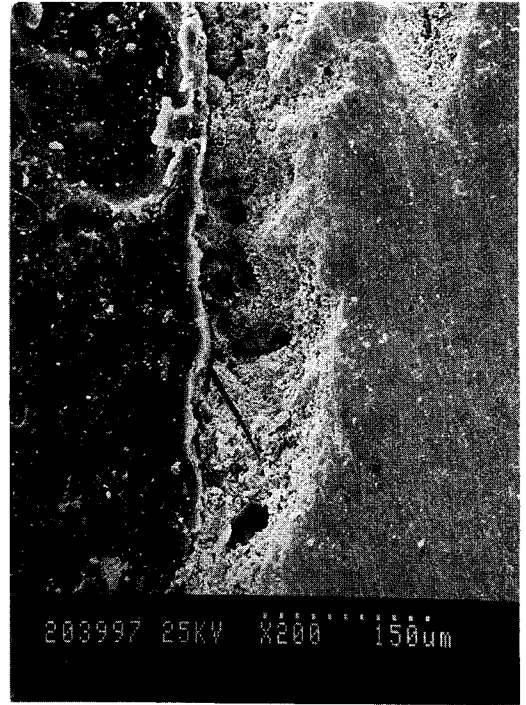


Fig. 13.

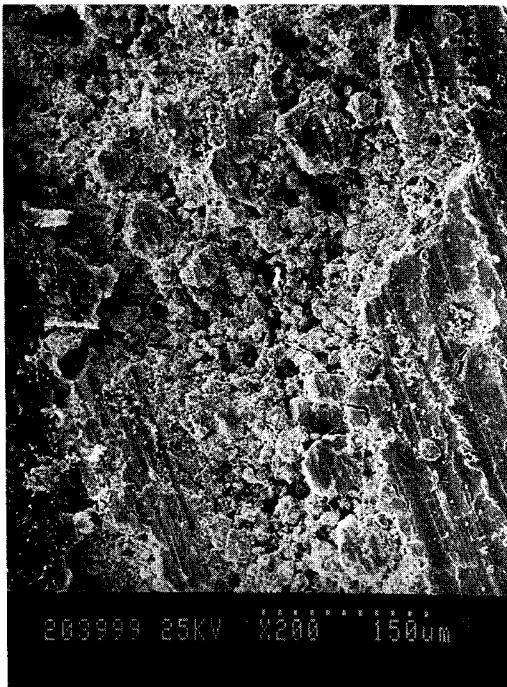


Fig. 14.

Fig. 12. SEI (secondary electron image) of the polished spherical high copper amalgam surface immersed in artificial saliva for 1 day

Fig. 13. SEI (secondary electron image) of the polished spherical high copper amalgam surface immersed in artificial saliva for 7 days

Fig. 14. SEI (secondary electron image) of the polished spherical high copper amalgam surface immersed in artificial saliva for 30 days

논문 사진부도 ⑦

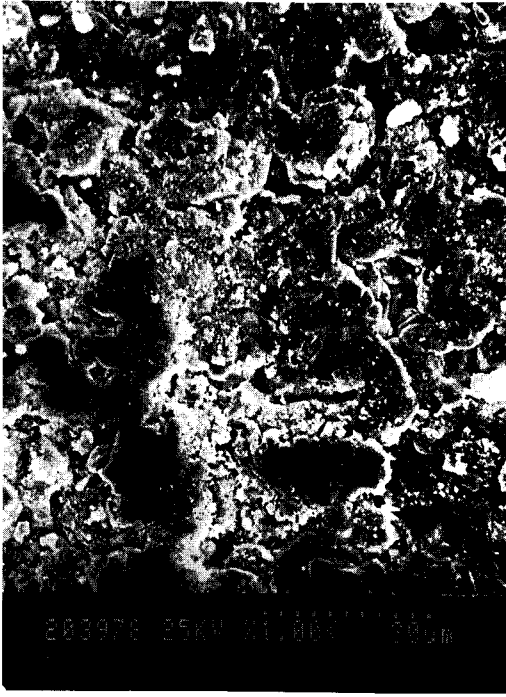


Fig. 15.

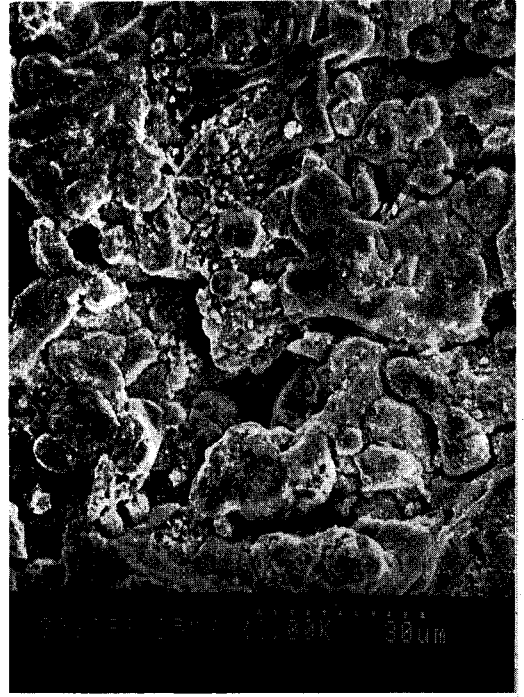


Fig. 16.

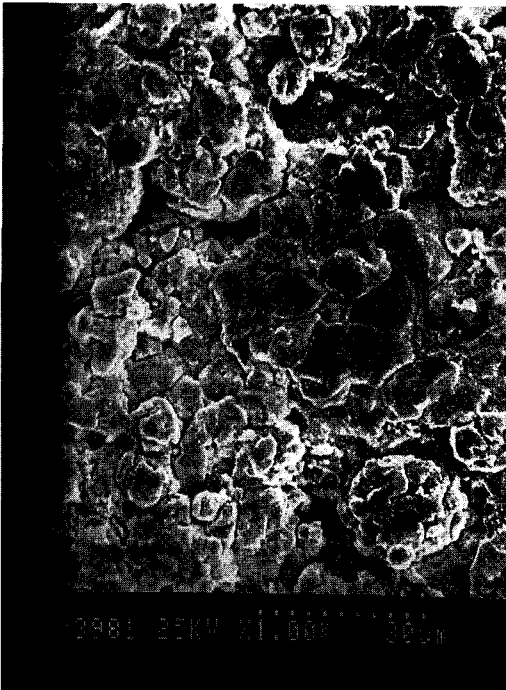


Fig. 17.

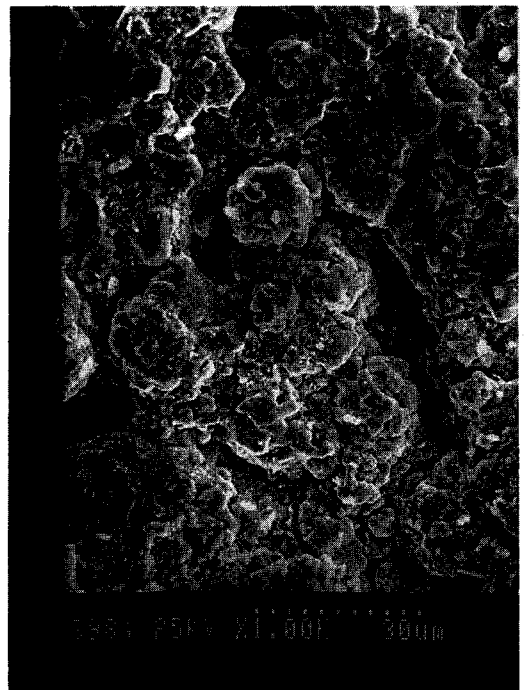


Fig. 18.

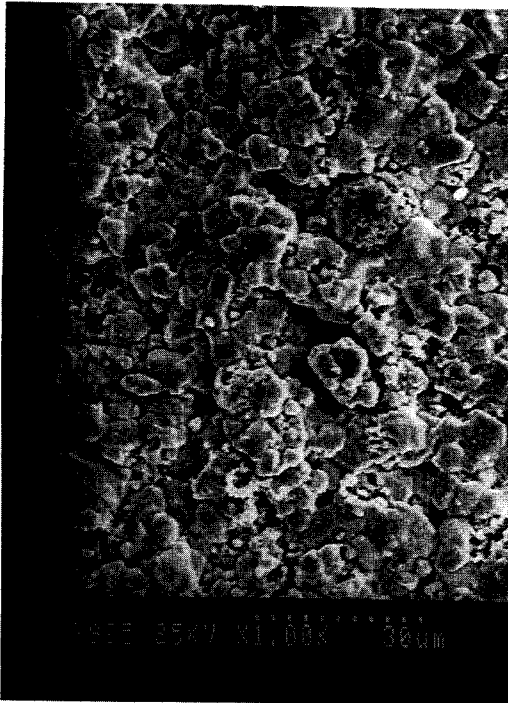


Fig. 19.

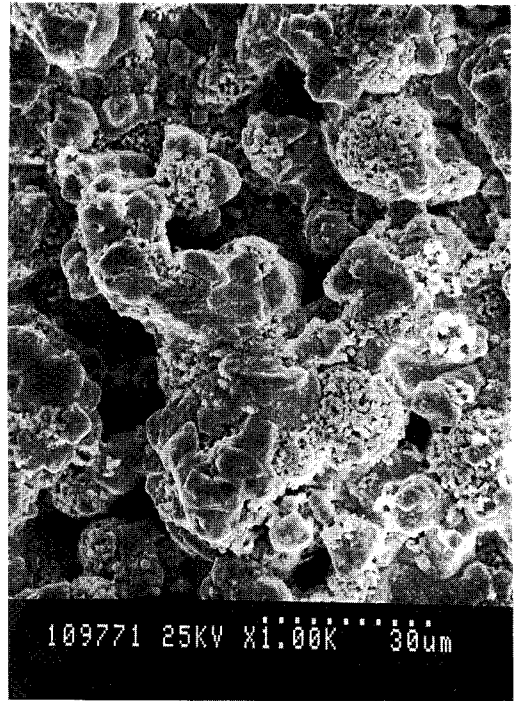


Fig. 20.

Fig. 15. SEI (secondary electron image) of the unpolished low copper lathe-cut amalgam surface immersed in artificial saliva for 1 day

Fig. 17. SEI (secondary electron image) of the unpolished dispersed high copper amalgam surface immersed in artificial saliva 1 day

Fig. 19. SEI (secondary electron image) of the unpolished spherical high copper amalgam surface immersed in artificial saliva 1 day

Fig. 16. SEI (secondary electron image) of the unpolished low copper lathe-cut amalgam surface immersed in artificial saliva for 30 days

Fig. 18. SEI (secondary electron image) of the unpolished dispersed high copper amalgam surface immersed in artificial saliva 30 days

Fig. 20. SEI (secondary electron image) of the unpolished spherical high copper amalgam surface immersed in artificial saliva 30 days

AN EXPERIMENTAL STUDY ON THE INITIAL AMALGAM CORROSION IN ARTIFICIAL SALIVA

Mi Ja Kim, D. D. S., M. S. D., Myung Jong Lee, D. D. S., Ph. D.

Department of Conservative Dentistry, College of Dentistry, Seoul National University

The amounts of copper, mercury, silver, tin, and zinc released from conventional, dispersed phase and spherical high copper content amalgam immersed in artificial saliva soln. for periods of 2 hours, 1 day, 7 days, 30 days has been measured using Neutron Activation analysis and Atomic Absorption Spectrophotometry.

The second electron image and EDX of the surface of samples immersed in artificial saliva were observed using SEM.

The following results were obtained.

1. The dispersed non- γ_2 amalgam released more Hg, Ag than the γ_2 - amalgams.
Later a decrease of the release rate could be observed.
2. The dispersed high copper amalgam released more copper than low-copper amalgam and the release rate was decreased with time.
But the amounts of copper released from Tytin increased with time.
3. Zinc was released all the experiment time.
4. EDAX showed that surface was composed of Ca,P, Sn, Ag, Zn, and Cu, but Cl was not detected.
5. The discontinued destructed surface was observed from the polished amalgam surface.
High copper amalgam was destructed more than low copper amalgam.