

미세 hydroxyapatite 분말을 이용한 개선된 치아표면의 미세구조

류수착* · 임병기* · 김홍성** · 박영민†

부산대학교 재료공학과, (주)디에스아이

*부산대학교 나노정보소재공학과, **부산대학교 생명융합공학과

Microstructure of Improved Tooth Surface Using Fine Hydroxyapatite Powder

Su-Chak Ryu*, Byoung-Ki Lim*, Hong-Sung Kim** and Young-Min Park†

School of Materials Science and Engineering, Pusan National University, Busan 609-735, Korea, Dong Seo Incorporated(DSI), 117, Kyo-dong, Yangsan-city, Gyeongsangnam-do, 626-210, Korea

*Department of Nano Information Materials Engineering, Pusan National University, Miryang, Gyeongsangnam-do, 607-706, Korea, **Department of Biomaterials Engineering, Pusan National University, Miryang, Gyeongsangnam-do, 607-706, Korea

(2007년 8월 28일 받음, 2007년 10월 4일 최종수정본 받음)

Abstract Human teeth were scratched by the abrasive paper, dropping in hydroxyapatite solution during 1, 2, 3, 4 months. We studied teeth surface change with SEM each months. After 1 months treatment the surface appeared the change. Because of the hydroxyapatite ion exchange mechanism. The scratched surface was recovered by the hydroxyapatite. The results of EDS showed that Ca^{2+} ion and PO_4^{3-} ion were removed from hydroxyapatite solution to scratched teeth surface.

Key words Hydroxyapatite, Human Teeth, Ca^{2+} ion, PO_4^{3-} ion.

1. 서 론

바이오 세라믹은 인체의 여러 분야에서 응용되고 있는 신소재이며, 인공 골 연구의 주요 대상이기도 하다. 그 중 hydroxyapatite(HAp)는 생체에 유해한 영향을 미치지 않고 생체와 밀접하게 접촉되어 사용할 수 있는 재료로서 $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ 의 화학식으로 표시되는 골의 주요 무기질이다.^{1,2)} 인공적으로 합성된 hydroxyapatite³⁾는 생체에 나쁜 영향을 초래하지 않는 우수한 생체적합성(biocompatibility)을 보이며, 생체친화성(bioaffinity)이 높아 주위 골의 골전도(osteoconduction)를 일으키고 직접 결합하는 것으로 밝혀져 있다.^{4,5,6,7)} 근래에는 Hydroxyapatite 또는 인산 칼슘이 함유된 bioglass등 골 조직과 강한 친화력을 갖고 초기에 골성장을 촉진시켜 줄 수 있는 생체 활성재료들이 개발되고 있으며, calcium aluminate, tricalcium phosphate(TCP) 등 골 조직내에서 분해, 흡수되는 생체분해성 재료가 이용되고 있다.⁸⁾ 이러한 생체적합성으로 인하여 인공 골조직과 인공 치아 등에 응용되어 연구가 진행되고 있으며,^{9,10,11,12)} 신생골이 자랄 때까

지 내구성을 유지해주면서 서서히 분해가 일어나 최종적으로 골과 치환되어지는 multi-phase 복합체의 개발이 연구 중에 있다.^{13,14,15)}

종래의 치아나 골 조직의 결손으로 인해 금, 니켈 합금, 아말감 등의 충전재가 대체물질로 사용되어 왔었다. 하지만 반영구적 사용이 불가능하고 수년에 한 번씩 충전물을 보강해 주어야 하며 무엇보다 부적절한 생체 적합성으로 인한 문제점이 가장 큰 요인이었다. 하지만 현재 이러한 문제점을 해결 할 수 있는 생체 재료로 Hydroxyapatite를 사용한 치아 개선제나 인공 뼈 등이 많은 연구가 되어 실용화 되고 있다. 특히, 치아는 미세결손 부위가 확대 심화되면 치아 상아질에 분포되어 있는 신경을 건드려 시린이가 발생 할 수도 있다. 이에 Hydroxyapatite를 사용한 치아개선제를 사용함으로써 미세 결손 부분을 개선할 수 있고 미백효과와 충치원인균을 제거함으로써 건강한 치아관리를 기대 해 볼 수 있다.

본 연구에서도 비슷한 전하와 크기의 분자가 있으면 정상적인 격자조성분과 교환하는 능력¹⁶⁾을 가지고 있는 hydroxyapatite를 활용하여 문제점을 보완할 수 있는 가능성을 찾고자 한다. 특히, 치아와 hydroxyapatite의 미세구조를 통하여 상호 결합성을 관찰하고 이를 바탕으로 직접적으로 치아 표면개선의 가능성을 파악하고자 한다.

†Corresponding author
E-Mail : mullite999@pusan.ac.kr (Y. M. Park)

2. 실험 방법

본 연구를 위한 실험 재료로 치아질환은 없으나 치주염으로 인하여 발취해야하는 청결하고 건강한 성인 남자 치아를 치과에서 제공받아 사용하였다. 치아표면 개선제로 선택한 물질은 635mesh($\leq 20 \mu\text{m}$) powder 이하의 hydroxyapatite(HAP Tech., Chemical Pure) powder를 사용하였다. 실험에 사용된 미세 hydroxyapatite 분말의 정성분석을 위하여 X-선 회절분석장치(Miniflex, Rigaku, Japan)를 사용하였고, Ca와 P 이온의 원소분석은 EDS(HORIBA 6853-H, HORIBA, Japan)를 통하여 분석하였다. 미세 hydroxyapatite 분말의 정량 분석은 ICP-OES(OPTIMA 3300 DV, PERKIN-ELMER, USA)로 측정하였다. 본 실험에 사용된 미세 hydroxyapatite 분말의 정성, 정량 분석은 한국요업기술원(KICET)에서 분석한 시험성적서의 결과를 바탕으로 나타내었다.

2.1. 치아 시편 제작

성인남자의 대구치 4개를 증류수와 brush, 초음파세척기 등을 이용하여 5~6회 깨끗하게 세척한 후 실험을 진행하였다. 치아자체의 형상과 크기를 사용하면 가장 효과적이겠지만 여러가지 장비의 측정 부분에 있어 많은 어려움이 있으므로 절단을 하여 사용하였다. 치아 4개의 법랑질(enamel) 부분을 다이아몬드 절단기를 이용해 매끄럽게 절단 하고, SiC 연마지를 사용하여 #600~2000까지 연마 후 alumina paste를 사용하여 $0.2 \mu\text{m}$ 까지 미세연마를 하였다. 그리고 다시 균일하게 치아 표면에 scratch를 내기위해 SiC 연마지 #2000을 사용하여 동일한 시편제작을 시도하였다. 균일한 힘과 시간을 주어 5개의 시편이 최대한 똑같은 scratch가 발생할 수 있도록 하였다. 그런 다음 scratch 하면서 표면에 박힌 연마물을 제거하

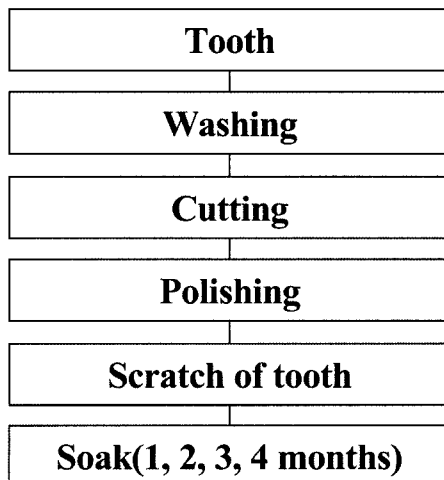
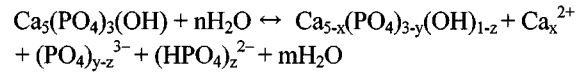


Fig. 1. The flow chart of experimental procedure.

기 위한 방법으로 5분간 2회에 거쳐 초음파로 세척을 하였다. 본 실험방법을 Fig. 1에 나타내었다.

2.2. 치아 표면에 미세 hydroxyapatite 슬러리의 침적

본 실험 방법으로 제작 된 치아시편을 미세 hydroxyapatite 분말과 증류수를 혼합(3 : 7 vol%)하여 만든 슬러리에 각각 1개월, 2개월, 3개월, 4개월 동안 치아를 보관하였다. hydroxyapatite의 증류수에 대한 미량의 분해 거동은 다음의 식으로 나타낼꺼라 사료된다.



치아 보관 시 공기에 노출되는 것과 슬러리의 증발을 방지하기 위해 유리병에 침전시킨 후 진공 데시케이터에 보관하였다.

2.3. 치아 표면의 미세구조 관찰

hydroxyapatite 슬러리가 침적된 치아표면의 전과 후 표면 상태를 주사전자현미경(SEM, HITACHI S-4200, HITACHI, Japan)을 통해 미세구조 변화를 관찰하였고, EDS(HORIBA 6853-H, HORIBA, Japan)를 이용해 개선된 치아표면의 Ca, P의 변화량을 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. hydroxyapatite의 원료 분석

본 실험에서 사용한 치아 개선제용 미세 hydroxyapatite 분말을 XRD을 이용하여 분석한 결과(Fig. 2-A), Hydroxyapatite 분말의 주 피크인 2θ가 31.8에서 나타났으며, 피크의 폭이 날카롭고 좁게 형성되어 있으며 모든 피크가 hydroxyapatite 결정상임을 JCPDS card number 9-432를 통해 확인하였다. ICP-OES 측정 결과에서는(Table. 1)

Table. 1. The elemental impurities detected by ICP-OES analysis.

Analysis Elements	Analysis date
SiO ₂ (Wt%)	0.13
Al ₂ O ₃ (Wt%)	0.10
CaO (Wt%)	57.0
MgO (Wt%)	0.02
Fe ₂ O ₃ (Wt%)	0.01
Na ₂ O (Wt%)	0.14
TiO ₂ (Wt%)	0.10
SrO (Wt%)	0.02
P ₂ O ₅ (Wt%)	41.4
Ignition loss (Wt%)	1.08
CaO+P ₂ O ₅ (Wt%)	98.4

CaO와 P₂O₅의 중량비가 각각 57.0 wt%와 41.4 wt%로 나타났고 그 외 물질들의 전체량이 0.52 wt% 것으로 나타났다. 그리고 Ca와 P의 정량분석을 위한 EDS결과에서도 Ca/P의 몰비가 1.67로써(Fig. 2-B) 결정성 Hydroxyapatite인 것으로 판명된다.

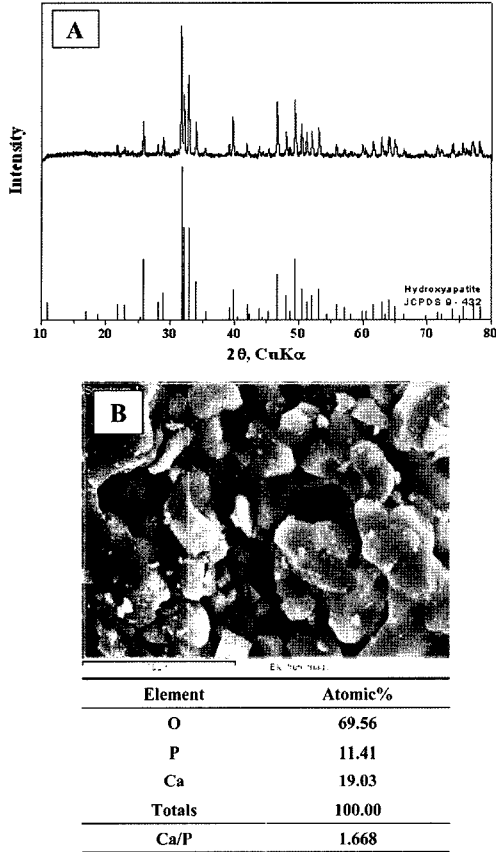


Fig. 2. XRD patterns(a) and EDS profile(b) of hydroxyapatite powder.

3.2. hydroxyapatite 슬러리에 보관한 치아 법랑질 표면의 미세 구조

본 실험방법으로 1개월, 2개월, 3개월, 4개월 각각 보관되어진 치아의 미세구조 관찰한 결과를 Fig. 3에 나타내었다. A는 hydroxyapatite 슬러리에 보관하지 않고 상기 실험방법을 통한 치아 표면을 ×3.0K로 관찰한 결과이다. #2000 SiC 연마지를 통한 인위적인 scratch를 가한 부분과 원래의 치아 표면이 깨끗하게 잘 세척이 된 것을 확인 할 수 있었다. B, C, D, E는 일정한 시간이 경과한 치아 표면을 ×3.0K로 측정한 결과로써 2개월이 지난 뒤부터 scratch를 가한 표면에 미세하게 변화가 생기는 것을 확인 할 수 있었다. 또한 치아표면에 응집되어진 덩어리의 EDS 측정결과 Ca, P, O 성분을 확인 할 수 있었다.(Fig. 4)

이상과 같은 미세구조의 관찰 결과에서 치아 표면 변화에 대한 결과로 미루어 볼 때 hydroxyapatite가 분산된 슬러리로부터 치아표면으로 Ca²⁺, HPO₄²⁻와 PO₄³⁻ 이온들이 이동한 것으로 사료되며 이들의 이동은 치아표면의 모세관 압력으로 인한 이동 및 이온의 치아표면으로

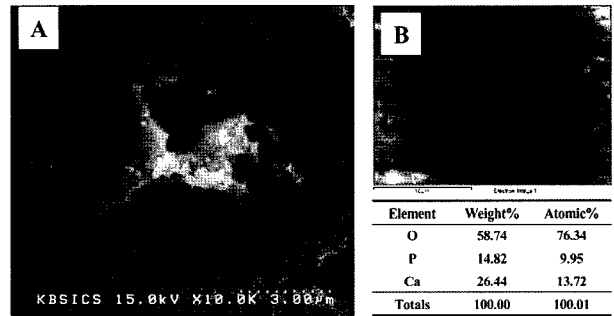


Fig. 4. SEM image of the after 2 months(A) , EDS profiles of the teeth-hydroxyapatite matrix(B).

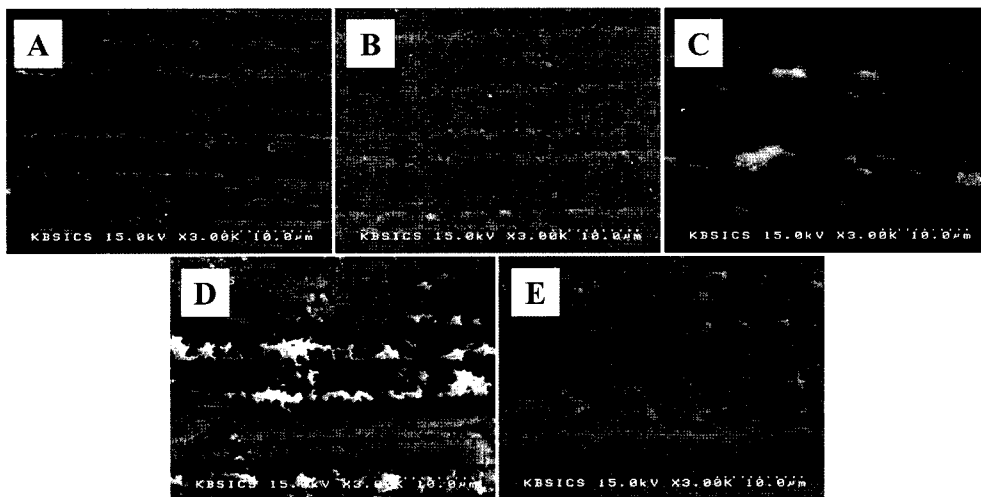


Fig. 3. SEM micrographs of the teeth-hydroxyapatite matrix(×3.0K). (A) normal, (B) after 1 month, (C) after 2 month, (D) after 3 month, (E) after 4 month.

Table 2. EDS profiles of the teeth-hydroxyapatite matrix after 1, 2, 3, 4 months.

Part	Normal teeth	After 1month teeth	After 2month teeth	After 3month teeth	After 4month teeth
Element			Weight (%)		
O	44.59	50.12	45.37	47.30	44.30
P	18.31	20.13	19.25	20.57	21.15
Ca	37.10	29.75	32.38	32.13	34.54
Total	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

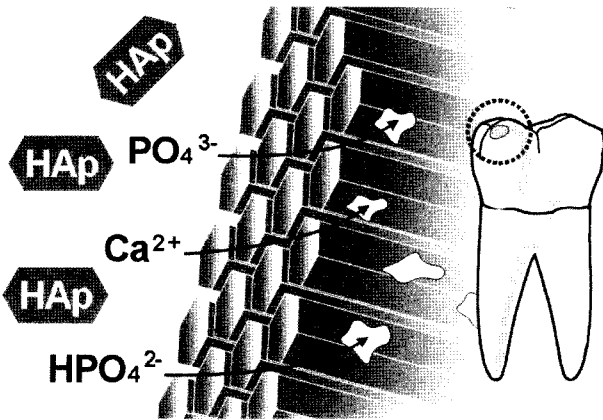


Fig. 5. The schematic of hydroxyapatite reprecipitation in the teeth.

의 재흡착으로 인한 것으로 사료된다. 위 결과에 대한 모식도를 Fig. 5에 나타내었다.

3.3. EDS 분석으로 Ca, P, O 이온 변화

일정 시간동안 보관된 치아표면에 EDS를 통해 성분 분석한 결과(Table 2) 상대적으로 P 이온 양이 늘어나며 시간이 경과함에 따라서 Ca 이온이 증가함을 알 수 있었다. 이상과 같은 결과에서 초기 치아에 흡착되는 이온은 PO_4^{3-} 가 많으나 시간이 지남에 따라서 Ca^{2+} 이온의 흡착량이 증가되어 치아와 유사한 조성비를 나타내는 것으로 사료된다.

4. 결 론

본 연구에서는 치아 표면에 hydroxyapatite를 도포한 후 시간의 경과에 따른 표면 미세구조를 통한 다음과 같은 결론을 얻었다.

미세구조의 관찰 결과 hydroxyapatite 슬러리에 담겨져 있던 scratch된 치아는 2개월이 지난 뒤부터 표면에 변화가 일어나기 시작했고 3개월 지난 뒤부터는 눈에 띄게 표면이 수복되었다. 이는 정상적인 격자조성분과 교환 능력을 가진 hydroxyapatite의 Ca, P 이온들이 97%

의 apatite 성분을 가지고 있는 에나멜질의 표면에 흡착 또는 흡수되고 이들이 치아와 결합함으로써 손상된 치아 표면을 회복하는 것으로 사료된다.

감사의 글

본 논문은 부산대학교 자유과제 학술연구비(2년)에 의하여 연구되었음.

참 고 문 헌

1. J. A. Buckwalter, M. J. Glimcher, R. R. Cooper and R. Recker, Instructional Course Lectures, **45**, 371-386 (1996).
2. A. S. Posner, Clin Orthop, **200**, 87-99 (1985).
3. T. Hattori and Y. Iwadate, J. Am. Ceram. Soc., **73**(6), 1803-05 (1990).
4. W. I. Abdel-Fattah, W. G. Osiris, S. S. Mohamed and M. R. Khalil, Biomaterials, **15**(8), 609-614 (1994).
5. R. W. Bucholz, A. Carlton and R. E. Holmes, Orthop Clin North Am., **18**, 323-334 (1987).
6. L. L. Hench, J. Am. Ceram. Soc., **74**(7), 1487-1510 (1991).
7. R. E. Holmes, R. W. Bucholz and V. Monney, J. Bone Joint Surg., **68A**, 904-911 (1986).
8. R. Fujita, A. Yokoyama, Y. Nodasaka, T. Kohgo and T. Kawasaki, Tissue and Cell, **35**, 427-440 (2003).
9. M. Jarco, Clin Orthop Relat. Res., **157**, 259-78 (1981).
10. M. Ogiso and J. Biomed. mater. Res. Appl. Biomater., **43**, 318-20 (1998).
11. M. Akao, Ceramics Japan, **20**(12), 1096 (1985).
12. A. N Crain, E. Ronen, R. Shpuntoff, G. Tobin and J. B Dibling, J. Biomed. Mater. Res., **22**, 1165 (1988).
13. S. S. Chung, K. S. Hong and H. J. Youn, J. Korean Orthop Surgery, **33**(1) 158-167 (1998).
14. P. N. De Aza, F. Guitian and S. De Aza, Biomaterials, **18**, 1285-1291 (1997).
15. O. Gauthier, J. Bouler, E. Aguado, P. Pilet and G. Daculsi, Sedel L and Rey C., Bioceramics, **10**, 71-74 (1997).
16. M. S. Lee, O. B. Kim, M. Y. Kim and M. S. Lee, The Korean Society for Geosystem Engineering, 210-216 (1994).