

## 치과주조용 비귀금속 합금의 금속 용출 수준

사 공 준, 박 수 철\*

영남대학교 의과대학 예방의학교실, 김천대학교 치기공학과\*

### Concentration of elemental ions released from non-precious dental casting alloys

Joon Sakong, Soo-chul park\*

Department of Preventive Medicine, College of Medicine, Yeungnam University  
Department of Dental Technology, Gimcheon University\*

#### [Abstract]

**Purpose:** This study was to assess the extents of the release of metals from the non-precious alloys used for dental casting by measuring the differences in the extents of the release of metals by types of alloys, pH level and elapsed time.

**Methods:** Uniform-sized specimens(10cm<sup>3</sup> each) were prepared according to the Medical Device Standard of the Korea Food and Drug Administration(2010) and International Standard Organization(ISO22674, 2006), using four types of alloys(one type of Ni-Cr and one type of Co-Cr used for fixed prosthesis, and one type of Ni-Cr and one type of Co-Cr used for removable prosthesis). A total of 12 metal-release tests were performed at one-day, three-day, and two-week intervals, for up to 20 weeks. The metal ions were quantified using an Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometer.

**Results:** The results showed that the extent of corrosion was higher in the ascending order of Jdium-100®, Bellabond-Plus®, Starloy-C®, and Biosil-F®. The lower the pH and the longer the elapsed time were, the greater the increase in metal corrosion. At pH 2.4, the release of Ni from Jdium-100®, a Ni-Cr alloy, was up to 15 times greater than the release of Co from the Co-Cr alloy from two weeks over time, indicating that the Ni-Cr alloy is more susceptible to corrosion than the Co-Cr alloy.

**Conclusion:** It is recommended that Co-Cr alloy, which is highly resistant to corrosion, be used for making dental prosthesis with a non-precious alloy for dental casting, and that non-precious alloy prosthesis be designed in such a way as to minimize the area of its oral exposure. For patients with non-precious alloy prostheses, a test of the presence or absence of periodontal tissue inflammation or allergic reaction around the prosthesis should be performed via regular examination, and education on the good management of the prosthesis is needed.

◉Key words : non-precious dental casting alloy, metal release , Ni-Cr, Co-Cr

교신저자	성명	박 수 철	전화	011-9062-3948	E-mail	remedios-1@hanmail.net	
	주소	대구시 북구 구암동 동서영남아파트 102-1112					
접수일	2012. 10. 9		수정일	2013. 2. 25		확정일	2013. 3. 15

## I. 서 론

소환(burn out)을 이용한 금합금 주조법이 20세기 초 Taggart에 의해 소개되면서 다양한 치과용 금속재료들이 개발되었다(Taggart, 1907). 현재 미국, 유럽, 일본 등에서는 고정성 보철(fixed prosthesis)의 재료로 치과주조용 금합금과 all-ceramic을 주로 사용하며, 중동지역과 중남미 등의 개발도상국가에서는 치과주조용 비귀금속 합금이 많이 이용되고 있다(Elshahawy et al., 2009<sup>a</sup>).

우리나라의 경우 경제수준의 발전으로 과거에 비해 고정성 보철물 중 귀금속합금을 이용한 보철물이 많이 증가하였으나 경제적 사정으로 비귀금속 합금을 이용한 보철물 역시 꾸준한 수요를 보이고 있다. 또한 가철성 보철물(removable prosthesis)인 의치제작의 경우 대다수가 비귀금속 합금을 이용한 보철물이 제작되고 있는 실정이다.

고정성 보철물은 환자의 구강 내에 오랜 기간 장착되어 인위적으로 제거할 수 없는 영구보철물을 의미하며(Napankangas와 Raustia, 2008), 가철성 보철물은 환자의 구강 내에 장착 및 탈착이 가능한 영구보철물이다. 이러한 보철물 제작에 사용되는 치과주조용 비귀금속 합금으로는 니켈-크롬합금과 코발트-크롬합금이 주로 사용되고 있으며(Craig et al., 1983), 드물게 티타늄합금이 사용되기도 한다. 보철물 제작에 사용되는 치과주조용 비귀금속 합금은 귀금속 합금에 비해 저렴하고 가벼우며 기계적 성질이 우수한 장점을 가지고 있다.

현재까지 치과주조용 비귀금속 합금의 부식으로 인한 일부 금속 이온들의 용출은 세포독성과 알레르기 등에 영향을 미쳐 합금의 생체적합성 문제를 야기하며(Wataha et al., 1998), 비귀금속 합금의 구성 성분 중 니켈, 크롬, 베릴륨 등의 일부 성분의 경우 발암성, 세포독성, 알레르기 등을 유발하는 것으로 알려져 있다(National Institute of Dental Research, 1984).

Evans와 Thomas(1986)는 동물 실험을 통하여 치과주조용 비귀금속 합금 성분 중 니켈과 크롬이 세포독성이 있다는 연구결과를 발표하였고, Bumgardner와 Lucas(1994)는 니켈-크롬합금에서 용출된 니켈 이온이 인간 섬유아세포의 증식을 저해한다고 보고하였다. 또한, Faccioni 등(2003)과 Wataha 등(2002)은 니켈 성분을

포함한 합금이 구강 내에서 장기간 노출되었을 때 인간의 단핵세포와 구강점막세포에 유해한 영향을 준다고 보고하였다. Craig와 Hanks(1990)는 니켈은 세포의 형태를 변화시키고 세포수를 줄이며 크롬보다 세포독성이 크다고 보고하였으며, Wataha 등(1992)은 합금에 포함된 금속의 종류가 많을수록 독성이 더 크다고 보고하였다. 이 밖에도 세포독성에 대한 다양한 연구들이 보고되고 있다(Choi et al., 1999; Hamano, 1992).

Morris 등(1992)과 Franz(1981)는 니켈과 크롬, 코발트는 알레르기를 일으키는 가장 흔한 물질이며, 그 중 니켈은 치과용 합금에서 가장 흔히 알레르기를 유발하는 물질이라고 하였고, Richter와 Geier(1996)는 알레르기를 유발하는 금속 중 니켈, 팔라듐, 코발트 같은 금속이 상위권에 속한다고 보고하였다. Lygre 등(2003)과 Moneret-Vautrin 등(2004)의 연구보고에서 구강 내 합금에서 부식된 높은 2가 니켈은 잇몸 염증의 발생과 알레르기를 일으킨다고 하였으며, Kerosuo와 Kanerva(1997), Veien 등(1994), Trombelli 등(1992), Temesvari와 Racz(1988)의 연구보고에서는 치과용 니켈합금 교정 장치물로 인한 알레르기반응이 잇몸 염증과 부종 등의 원인이 될 수 있다고 보고하였다.

Jiang 등(2009)은 니켈-크롬합금으로 제작한 고정성 보철물을 4주간 부식 실험한 결과 소량의 니켈이 용출되었다고 보고하였고, Stipetić 등(2002)은 3종의 치과주조용 합금을 30일 동안 용출실험에서 니켈-크롬합금의 니켈 용출이 다른 합금에 비해 높았으며, Elshahawy 등(2009<sup>b</sup>)은 고정성 보철로 사용되는 4종류의 치과재료 실험에서 다른 재료들에 비해 니켈-크롬 합금의 니켈 용출이 높았으며, Bumgardner와 Lucas(1995)는 4종의 치과주조용 니켈-크롬합금의 3일간의 부식실험에서 3일째에 니켈의 높은 용출을 보고하였다.

치과 보철물들은 구강 내에서 타액이나 음식물섭취, 플라그 등의 다양한 pH에서 용출되고, 음식물은 강한 산성을 띄는 pH 1.8-2.4의 음식과 중간 pH에 가까운 pH 4.6의 음식물 등, 대부분 pH 7.0 이하의 다양한 pH를 보인다(McGlynn, 2010). 구강 내 장착된 치과주조용 비귀금속 합금은 낮은 pH로 인해 니켈, 코발트, 크롬 등의 금속 원소들의 용출이 증가하는 것으로 알려져 있으며

(Wataha et al., 1991), Schmalz 등(1999)은 치과주조용 비귀금속 합금으로 보철물을 제작하여 장착한 환자들 보철물의 인근 치주조직에 금속 성분이 축적된다고 보고하였고, Gjerdet 등(1991)은 니켈함유 고정성 교정 장치를 장착한 환자들 침에서 교정 장치가 없는 환자들 보다 니켈의 높은 농도와 양을 보고하였다.

치과 보철은 구강 내에서 짧게는 10년에서 20년 이상 사용되지만 치과주조용 비귀금속 합금의 장기간에 걸친 연구나 다양한 pH에 대한 연구는 거의 이루어지지 않고 있다. 현재까지 보고된 치과주조용 비귀금속 합금의 부식 관련 연구(Elshahawy et al., 2009<sup>b</sup>; Jiang et al., 2009; Rinčić et al., 2003; Stipetić et al., 2002; Choi et al., 1999; Wataha et al., 1998; Bumgardner & Lucas, 1995; Geis-Gerstorfer et al., 1991)에서 이용된 시편의 크기는 과거 국제표준기구(ISO10993-5) 세포 독성 시험에서 요구하는 0.5-6.0 cm<sup>2</sup>/ml에 부합하는 기준을 이용하거나 합금 시편의 표면 연마기준, 부식용액의 기준이 연구들마다 상이하였고, 국내 식품의약품안전청 의료가기기준규격을 기준으로 한 치과주조용 비귀금속 합금에 대한 연구는 없었다.

이 연구는 현재 국내에 수입 및 제조 판매가 허가된 치과주조용 비귀금속 합금 중 고정성 보철에 이용되는 니켈-크롬합금 1종과 코발트-크롬합금 1종, 가철성 보철에 사용되는 니켈-크롬합금 1종과 코발트-크롬합금 1종을 이용하여, 식품의약품안전청 의료가기기준규격(Medical

Devices Standards and Specifications, 2010)과 국제 표준기구(ISO22674, 2006)의 치과용 비귀금속 합금 I (코발트계)과 치과용 비귀금속 합금 II (니켈계)의 부식 저항 시험방법의 기준에 의한 규격화된 제작방법으로 시편을 제작하였고, 다양한 pH의 부식용액에 따른 합금별 금속 용출 수준의 차이와 pH의 차이에 의한 금속 원소별 용출 수준 차이, 시간의 경과에 따른 용출 수준을 평가하여 합금 제조회사와 치과기공사, 치과의사, 환자들에게 정보 제공 및 구강보건의 기초자료로 사용하기 위하여 이 연구를 시행하였다.

## II. 연구 방법

### 1. 실험 재료 및 시편 제작

식품의약품안전청에 허가되어 국내에 수입 또는 제조되어 판매되는 치과주조용 비귀금속 합금 중 가철성 보철에 사용되는 니켈-크롬합금(Jdium-100<sup>®</sup>, TaeJung, 한국) 1종과 코발트-크롬합금(Biosil-F<sup>®</sup>, Dentsply, 독일) 1종, 고정성 보철로 치과도재의 금속구조물로 이용되는 니켈-크롬합금(Bellabond-Plus<sup>®</sup>, Bego, 독일) 1종과 코발트-크롬합금(Staroy-C<sup>®</sup>, Dentsply, 독일) 1종, 총 4종의 합금을 대상으로 하였으며, 각 합금의 화학적 조성은 다음과 같다(Table 1).

치과주조용 비귀금속 합금의 시편은 보철물 제작방법과

Table 1. Chemical composition of specimen alloys

Alloy	composition											
	Ni	Cr	Co	Mo	W	Nb	V	Si	Fe	Mn	Al	Ti
Jdium-100 <sup>®</sup>	59.0	20.0	3.0	8.0	-	Bal	-	2.0	-	2.0	1.0	Bal
Biosil-F <sup>®</sup>	-	28.5	64.8	5.3	-	-	-	0.5	-	0.5	-	-
Bellabond-Plus <sup>®</sup>	62.2	22.5	-	9.5	-	Bal	-	Bal	Bal	Bal	-	-
Staroy-C <sup>®</sup>	-	24.5	59.4	1.0	10.0	2.0	2.0	1.0	0.1	-	-	-

BAI: balance.

동일하게 제작하였으며, 제작의 기준은 연구의 신뢰성을 위해 식품의약품안전청 의료가기기준규격(Medical Devices Standards and Specifications, 2010)과 국제

표준기구(ISO22674, 2006)의 치과용 비귀금속 합금 I (코발트계)과 치과용 비귀금속 합금 II (니켈계)의 부식 저항 시험방법의 기준에 의거하여 제작하였다. 먼저 치과용

wax(Modeling wax, Kim's, 미국)를 이용하여 34mm×13mm×1.5mm의 크기의 직사각형의 판상이 되도록 제작하여 wax 시편에 주입선을 부착하고 관교의치용 매몰재(crown & bridge investment)(BC-VEST-CB-Plus®, Bukwang, 한국)와 국소의치용 매몰재(partial denture investment)(Optivest®, Dentsply, 독일)를 이용하여 매몰 후 제조회사의 소환 프로그램에 따라 소환하였고, 합금 시편의 오차를 줄이기 위해 각 합금별로 미사용 도가니(crucible)와 미사용 합금(new metal ingot)으로 주조하였다.

주조된 링은 실온에서 서냉(bench cooling)하여 완전히 식힌 후 매몰재를 제거하여 시편 주조체의 주입선을 제거하고, 샌드블라스터(sand blaster)를 이용하여 산화막을 완전히 제거하였다. 시편의 표면 상태는 이물질이 완전히 제거될 수 있도록 최소한 0.1mm 이상의 표준화된 금속표면연마 공정에 따라 시행하였고, 합금별로 각 시편의 총표면적을 0.1cm<sup>2</sup>의 정밀도로 측정하여 약 10cm<sup>2</sup>의 균일한 크기의 72개씩 시편을 제작하였다. 각 시편의 표면 연마의 마지막 단계는 FEPA P 1,200 규격에 맞는 입도(Grit) 120, 220, 320, 400, 600, 800, 1,000의 젓은 실리콘 카바이드 페이퍼(silicon carbide paper, DEERFOS, 한국)를 이용하여 단계별로 연마한 후 최종적으로 입도(Grit) 1,200의 젓은 실리콘 카바이드 페이퍼를 이용하여 연마하여 마무리하였다. 이때 서로 다른 합금의 시편에 대해 금속 성분의 오염 방지를 위해 동일한 연마지를 사용하지 않았다. 각 합금 시편의 이물질 제거를 위하여 99%의 분석용 에탄올(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH)에 시편을 침전시켜 2분 동안 초음파 세척 후 증류수로 세척하고 충분히 건조하였다.

## 2. 부식용액의 제작

부식용액의 제작은 국제표준기구(ISO3696, 1987)기준의 분석용 증류수(D. I. Water, grade2)를 이용하여 식품의약품안전청 의료기기기준규격(Medical Devices Standards and Specifications, 2010)과 국제표준기구(ISO10271, 2001)의 금속 부식저항 시험방법을 기준으로 하여 약 300ml 증류수에 분석용 90% 질산(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>) 10±0.1g과 분석용 염화나트륨(NaCl) 5.85±0.005g을 용해시킨 후 pH 7.0의 분석용 증류수로 희석하여 각 부식용

액의 수소 이온 농도를 pH 측정기를 이용하여, pH 2.4, pH 4.6의 부식용액과 pH 7.0의 분석용 증류수, 총 3종류의 부식용액을 제작하였다. 금속 용출실험 시 약 2-3 ml가 사용 되므로 지름 약 16mm, 깊이 95mm 크기의 폴리스틸렌 튜브(Round-Bottom test Tubes, Falcon, 미국)에 10ml씩 주입하여 제작된 시편을 각 합금별로 투여하여 튜브를 밀폐시켜, 각 합금별로 96개의 부식용액 총 288개를 제작하였다.

## 3. 부식저항 실험

부식용액이 주입된 튜브에 각 합금 시편을 투여하여, 부식용액의 증발을 방지하기 위해 튜브를 밀폐시킨 후 항온수조에서 37±1°C의 상태로 유지하여 매 실험 시 4종의 합금 시편을 3가지 pH별로 2개씩 총 24개의 시편을 제거하였다. 금속 용출실험은 1일, 3일, 2주, 4주, 6주, 8주, 10주, 12주, 14주, 16주, 18주, 20주, 총 12회의 금속 용출 실험을 실시하였고, 유도결합 플라즈마 질량분석기(Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometer, Perkin Elmer, 미국)를 이용하여 금속 이온을 정량 분석하였다.

금속 용출검정을 위해 금속별로 표준용액을 제작하였다. 먼저 분석용 증류수 9.9ml에 금속 원소별로 시편용 표준용액(standard solution, Kanto chemical, 일본)을 0.1ml 주입하여 표준시액을 제작한 후, 다시 10배, 100배 희석한 용액을 제작하여 유도결합 플라즈마 질량분석기를 이용하여 검량선을 그린 후, 분석실험의 정밀성을 위해 측정결과를 금속별로 농도를 소수점 4자리까지 검량하였다. 그리고 본 실험에 사용된 pH 2.4, pH 4.6, pH 7.0의 부식용액 공시료(blank)를 이용하여 금속 이온을 검량분석하여 3개의 공시료에서 금속 이온의 불검출을 확인하였다. 또한 시료의 금속 용출정도를 측정하여 (N=2) 평균을 구하고, 각 부식용액에서 검출되는 pH에 따른 합금별 금속 이온의 종류와 용출 수준, 시간의 경과에 따른 금속 용출 수준을 측정하였다.

## 4. 자료의 통계적 분석

이 연구에서 측정된 자료는 통계프로그램 PASW Statistics 18을 사용하여, 각 합금별 pH와 시간의 경과

에 따른 합금의 금속 원소별 용출 수준을 표를 이용하여 비교 하였다.

### III. 결 과

#### 1. Starloy-C® 합금의 pH에 따른 금속 용출 수준

pH 2.4에서 Starloy-C® 합금의 금속 이온 용출실험 결과 코발트는 1일 후 3.450ppm, 10주 후 10.680ppm, 20주 후 14.460ppm으로, 텅스텐은 1일 후 1.382ppm, 10주 후 2.557ppm, 20주 후 2.798ppm으로 시간이 경과할

수록 용출량이 증가되었다. 크롬은 1일 후 0.120ppm, 10주 후 0.602ppm, 20주 후 0.861ppm으로, 바나듐은 1일 후 0.378ppm, 10주 후 1.798ppm, 20주 후 2.360ppm으로 시간이 경과할수록 용출량이 증가되었다. 몰리브덴은 1일 후 0.192ppm에서 20주 후 0.414ppm으로, 니오브는 1일 후 0.133ppm에서, 20주 후 0.580ppm으로, 규소는 1일 후 0.036ppm에서 20주 후 0.212ppm으로 시간이 경과할수록 용출량이 증가되었다. 금속 원소의 총 용출 수준은 1일 후 5.691ppm에서 10주 후 16.516ppm, 20주 후 21.685ppm으로 시간이 경과할수록 용출량이 증가되었다(Table 2).

Table 2. Elemental release from Starloy-C® casting alloy in pH 2.4 solution(N=2)

(ppm)

Period	Starloy-C®								
	Cr	Co	Mo	W	Nb	V	Si	Fe	Total
1 day	0.120±0.007	3.450±1.060	0.192±0.014	1.382±0.393	0.133±0.075	0.378±0.033	0.036±0.008	ND	5.691±1.591
3 day	0.215±0.010	5.250±1.117	0.206±0.022	1.858±0.177	0.238±0.018	0.597±0.041	0.077±0.025	ND	8.441±1.411
2 week	0.312±0.014	7.250±0.032	0.312±0.007	2.083±0.035	0.258±0.004	1.011±0.040	0.123±0.014	ND	11.349±0.147
4 week	0.450±0.018	8.570±1.343	0.339±0.006	2.167±0.054	0.308±0.004	1.215±0.024	0.135±0.001	ND	13.184±1.451
6 week	0.512±0.024	9.780±0.035	0.346±0.004	2.261±0.035	0.322±0.006	1.597±0.060	0.139±0.003	ND	14.957±0.168
8 week	0.586±0.014	10.180±0.033	0.352±0.003	2.410±0.158	0.346±0.019	1.667±0.018	0.141±0.003	ND	15.682±0.248
10 week	0.602±0.007	10.680±0.045	0.362±0.010	2.557±0.024	0.372±0.011	1.798±0.010	0.145±0.003	ND	16.516±0.109
12 week	0.642±0.039	11.040±0.020	0.370±0.006	2.602±0.004	0.398±0.021	1.812±0.011	0.147±0.003	ND	17.011±0.104
14 week	0.684±0.016	11.860±0.215	0.378±0.001	2.612±0.003	0.419±0.004	1.915±0.035	0.158±0.010	ND	18.026±0.286
16 week	0.701±0.007	12.640±0.526	0.386±0.007	2.649±0.027	0.443±0.017	2.012±0.016	0.167±0.007	ND	18.998±0.607
18 week	0.721±0.010	13.270±0.270	0.391±0.007	2.689±0.027	0.499±0.019	2.167±0.050	0.187±0.011	ND	19.923±0.394
20 week	0.861±0.025	14.460±0.327	0.414±0.004	2.798±0.111	0.580±0.030	2.360±0.024	0.212±0.014	ND	21.685±0.535

pH 4.6에서 Starloy-C® 합금의 금속 이온 용출실험 결과 코발트는 1일 후 0.104ppm, 10주 후 0.814ppm, 20주 후 1.405ppm으로, 텅스텐은 2주 후부터 0.063ppm, 10주 후 0.127ppm, 20주 후 0.175ppm으로 시간이 경과할수록 용출량이 증가되었다. 크롬은 2주 후부터 0.002ppm에서 20주 후 0.005ppm으로, 바나듐은 3일 후부터 0.001ppm에서 20주 후 0.007ppm으로 시간이 경과할수록 용출량이 낮게 증가되었으며, 몰리브덴은 1일

후 0.002ppm에서 20주 후 0.102ppm으로, 규소는 4주 후부터 0.005ppm에서 20주 후 0.087ppm으로 시간이 경과할수록 용출량이 증가되었다. 금속 원소의 총 용출 수준은 1일 후 0.106ppm에서 10주 후 1.019ppm, 20주 후 1.781ppm으로 시간이 경과할수록 용출량이 증가되었고, 니오브와 철은 검출 수준 이하였다(Table 3).

pH 7.0에서 Starloy-C® 합금의 금속 이온 용출실험 결과 코발트는 1일 후 0.043ppm, 10주 후 0.432ppm, 20

Table 3. Elemental release from Starloy-C<sup>®</sup> casting alloy in pH 4.6 solution(N=2)

(ppm)

Period	Starloy-C <sup>®</sup>								
	Cr	Co	Mo	W	Nb	V	Si	Fe	Total
1 day	ND	0.104±0.035	0.002±0.001	ND	ND	ND	ND	ND	0.106±0.037
3 day	ND	0.133±0.013	0.004±0.003	ND	ND	0.001±0.001	ND	ND	0.138±0.017
2 week	0.002±0.001	0.587±0.033	0.012±0.003	0.063±0.013	ND	0.003±0.001	ND	ND	0.667±0.051
4 week	0.003±0.003	0.642±0.024	0.020±0.004	0.103±0.003	ND	0.004±0.001	0.005±0.003	ND	0.777±0.038
6 week	0.002±0.003	0.693±0.030	0.031±0.005	0.108±0.001	ND	0.004±0	0.009±0.004	ND	0.847±0.044
8 week	0.003±0.003	0.783±0.024	0.040±0.003	0.116±0.006	ND	0.003±0.001	0.012±0.004	ND	0.957±0.041
10 week	0.003±0.001	0.814±0.017	0.046±0.001	0.127±0.006	ND	0.004±0.001	0.025±0.008	ND	1.019±0.035
12 week	0.004±0.003	0.834±0.008	0.051±0.003	0.134±0.001	ND	0.005±0.001	0.038±0.011	ND	1.066±0.028
14 week	0.004±0.003	0.925±0.049	0.059±0.003	0.142±0.003	ND	0.004±0.001	0.051±0.003	ND	1.185±0.062
16 week	0.004±0.001	0.966±0.004	0.070±0.007	0.151±0.006	ND	0.005±0.003	0.067±0.007	ND	1.263±0.028
18 week	0.004±0.001	1.115±0.064	0.089±0.011	0.158±0.001	ND	0.005±0.001	0.075±0.003	ND	1.446±0.082
20 week	0.005±0.001	1.405±0.045	0.102±0.004	0.175±0.017	ND	0.007±0.001	0.087±0.007	ND	1.781±0.076

주 후 0.703ppm으로, 텅스텐은 2주 후부터 0.005ppm에서 20주 후 0.032ppm으로, 크롬은 4주 후부터 0.001ppm에서 20주 후 0.003ppm으로 시간이 경과할수록 용출량이 증가되었고, 바나듐은 8주 후부터 0.001ppm에서 20주 후 0.006ppm으로, 몰리브덴은 1일 후 0.001ppm에서 20주 후 0.049ppm으로, 규소는 12주

후부터 0.003ppm에서 20주 후 0.017ppm으로 시간이 경과할수록 용출량이 증가되었다. 금속 원소의 총 용출 수준은 1일 후 0.043ppm에서 10주 후 0.470ppm, 20주 후 0.810ppm으로 시간이 경과할수록 용출량이 증가되었고, 니오브와 철은 검출 수준 이하였다(Table 4).

Table 4. Elemental release from Starloy-C<sup>®</sup> casting alloy in pH 7.0 solution (N=2)

(ppm)

Period	Starloy-C <sup>®</sup>								
	Cr	Co	Mo	W	Nb	V	Si	Fe	Total
1 day	ND	0.043±0.006	0.001±0.001	ND	ND	ND	ND	ND	0.043±0.005
3 day	ND	0.094±0.004	0.002±0.001	ND	ND	ND	ND	ND	0.096±0.003
2 week	ND	0.102±0.004	0.003±0.001	0.005±0.001	ND	ND	ND	ND	0.110±0.007
4 week	0.001±0.001	0.234±0.018	0.003±0.003	0.009±0.004	ND	ND	ND	ND	0.247±0.024
6 week	ND	0.312±0.018	0.009±0.003	0.012±0.004	ND	ND	ND	ND	0.333±0.025
8 week	0.001±0.001	0.384±0.016	0.011±0.003	0.014±0.001	ND	0.001±0.001	ND	ND	0.411±0.023
10 week	0.001±0.001	0.432±0.021	0.018±0.003	0.017±0.001	ND	0.002±0	ND	ND	0.470±0.027
12 week	0.002±0.001	0.494±0.035	0.021±0.003	0.019±0	ND	0.002±0.001	0.003±0.001	ND	0.540±0.036
14 week	0.001±0.001	0.524±0.004	0.025±0.006	0.025±0.003	ND	0.002±0.003	0.007±0.003	ND	0.584±0.014
16 week	0.002±0.001	0.564±0.010	0.038±0.010	0.026±0.003	ND	0.003±0.001	0.012±0.004	ND	0.645±0.024
18 week	0.003±0.001	0.651±0.024	0.043±0.006	0.028±0.001	ND	0.003±0.001	0.015±0.001	ND	0.743±0.297
20 week	0.003±0.003	0.703±0.025	0.049±0.001	0.032±0.001	ND	0.006±0.003	0.017±0.003	ND	0.810±0.030

2. Bellabond-Plus® 합금의 pH에 따른 금속 용출 수준

pH 2.4에서 Bellabond-Plus® 합금의 금속 이온 용출 실험 결과 니켈은 1일 후 1.214ppm, 10주 후 9.570ppm, 20주 후 17.290ppm으로, 크롬은 1일 후 0.158ppm, 10주 후 1.945ppm, 20주 후 3.290ppm으로 시간이 경과할수록 용출량이 증가되었다. 몰리브덴은 1일 후 0.164ppm, 10주 후 0.837ppm, 20주 후 1.402ppm으로 시간이 경과할수록 용출량이 증가되었고, 니오브는 1일 후 0.002ppm, 10주 후 0.083ppm, 20주 후 0.166ppm

으로 시간이 경과할수록 용출량이 증가되었다. 망간은 1일 후 0.012ppm에서 20주 후 0.137ppm으로, 규소는 2주 후부터 0.001ppm에서, 20주 후 0.184ppm으로, 철은 1일 후 0.001ppm에서 20주 후 0.069ppm으로 시간이 경과할수록 용출량이 증가되었다. 금속 원소의 총 용출 수준은 1일 후 1.551ppm에서 10주 후 12.593ppm, 20주 후 22.538ppm으로 시간이 경과할수록 용출량이 증가되었다(Table 5).

Table 5. Elemental release from Bellabond-Plus® casting alloy in pH 2.4 solution(N=2)

Period	Bellabond-Plus®							
	Ni	Cr	Mo	Nb	Si	Fe	Mn	Total
1 day	1,214±0.001	0,158±0.033	0,164±0.025	0,002±0.001	ND	0,001±0.001	0,012±0.003	1,551±0.042
3 day	2,578±0.177	0,243±0.021	0,200±0.007	0,004±0.003	ND	0,020±0.001	0,030±0.004	3,075±0.199
2 week	3,052±0.441	0,350±0.024	0,301±0.027	0,045±0.004	0,001±0.001	0,044±0.004	0,045±0.006	3,838±0.477
4 week	4,125±0.646	0,400±0.038	0,350±0.037	0,050±0.003	0,002±0.001	0,046±0.001	0,069±0.010	5,042±0.709
6 week	5,512±1.001	0,604±0.247	0,524±0.023	0,066±0.004	0,004±0.003	0,047±0.003	0,076±0.007	6,833±1.263
8 week	7,910±1.577	1,490±0.154	0,675±0.092	0,070±0.013	0,005±0.003	0,050±0.013	0,095±0.004	10,295±1.855
10 week	9,570±0.454	1,945±0.148	0,837±0.130	0,083±0.008	0,009±0.004	0,051±0.008	0,099±0.004	12,593±0.725
12 week	11,460±1.563	2,117±0.126	1,003±0.007	0,090±0.007	0,015±0.003	0,057±0.003	0,101±0.001	14,843±1.696
14 week	13,540±0.293	2,567±0.011	1,065±0.025	0,099±0.005	0,069±0.017	0,061±0.004	0,104±0.004	17,505±0.317
16 week	14,170±0.356	2,717±0.081	1,103±0.025	0,129±0.018	0,105±0.008	0,063±0.001	0,118±0.008	18,405±0.462
18 week	15,780±0.020	2,918±0.161	1,216±0.010	0,136±0.021	0,158±0.018	0,063±0.003	0,132±0.006	20,403±0.191
20 week	17,290±0.264	3,290±0.143	1,402±0.075	0,166±0.018	0,184±0.007	0,069±0.003	0,137±0.007	22,538±0.484

pH 4.6에서 Bellabond-Plus® 합금의 금속 이온 용출 실험 결과 니켈은 1일 후 0.007ppm, 10주 후 0.325ppm, 20주 후 0.930ppm으로, 크롬은 2주 후부터 0.002ppm에서 20주 후 0.008ppm으로 시간이 경과할수록 용출량이 증가되었다. 몰리브덴은 3일 후부터 0.002ppm에서 20주 후 0.104ppm으로 시간이 경과할수록 용출량이 증가되었고, 망간은 2주 후부터 0.002ppm에서 20주 후 0.013ppm으로 시간이 경과할수록 용출량이 증가되었다. 규소는 8주 후부터 0.001ppm에서 20주 후 0.098ppm으로, 철은 10주 후부터 20주까지 0.001ppm이 용출되었고, 니오브는 18주 후부터

0.002ppm, 20주 후 0.003ppm이 용출되었다. 금속 원소의 총 용출 수준은 1일 후 0.007ppm에서 10주 후 0.348ppm, 20주 후 1.157ppm으로 시간이 경과할수록 용출량이 증가되었다(Table 6).

pH 7.0에서 Bellabond-Plus® 합금의 금속 이온 용출 실험 결과 니켈은 1일 후 0.003ppm, 10주 후 0.053ppm, 20주 후 0.326ppm으로 시간이 경과할수록 용출량이 증가되었고, 크롬은 8주 후부터 0.001ppm, 20주 후 0.003ppm이 용출되었다. 몰리브덴은 6주 후부터 0.001ppm에서 20주 후 0.029ppm으로 시간이 경과할수록 용출량이 증가되었고, 망간은 12주 후부터 20주 후까

Table 6. Elemental release from Bellabond-Plus® casting alloy in pH 4.6 solution(N=2)

(ppm)

Period	Bellabond-Plus®							Total
	Ni	Cr	Mo	Nb	Si	Fe	Mn	
1 day	0.007±0.004	ND	ND	ND	ND		ND	0.007±0.004
3 day	0.018±0.008	ND	0.002±0.001	ND	ND	ND	ND	0.020±0.010
2 week	0.020±0.003	0.002±0.003	0.003±0.003	ND	ND	ND	0.002±0.001	0.027±0.010
4 week	0.078±0.127	0.002±0.001	0.003±0.001	ND	ND	ND	0.002±0.002	0.085±0.018
6 week	0.107±0.008	0.002±0	0.006±0.001	ND	ND	ND	0.002±0.001	0.117±0.011
8 week	0.257±0.049	0.002±0.001	0.009±0.006	ND	0.001±0.001	ND	0.003±0.001	0.272±0.042
10 week	0.325±0.368	0.002±0	0.015±0.007	ND	0.003±0.003	0.001±0.001	0.002±0.001	0.348±0.027
12 week	0.485±0.269	0.003±0.001	0.029±0.013	ND	0.006±0.003	ND	0.003±0.001	0.526±0.011
14 week	0.554±0.184	0.003±0.001	0.058±0.013	ND	0.014±0.004	0.001±0.001	0.004±0.001	0.634±0.003
16 week	0.641±0.226	0.004±0.003	0.098±0.004	ND	0.037±0.008	0.001±0	0.005±0.003	0.786±0.035
18 week	0.725±0.099	0.005±0.001	0.102±0.003	0.002±0.001	0.059±0.014	0.001±0.001	0.008±0.004	0.902±0.027
20 week	0.930±0.226	0.008±0.001	0.104±0.001	0.003±0.001	0.098±0.027	0.001±0.001	0.013±0.003	1.157±0.580

지 0.001ppm이 용출되었다. 규소는 18주후부터 후 0.002ppm, 20주 후 0.004ppm이 용출되었고, 니오브와 철은 검출 수준 이하였다. 금속 원소의 총 용출 수준은 1

일 후 0.003ppm에서 10주 후 0.058ppm, 20주 후 0.363ppm으로 시간이 증가함에 용출량이 증가되었다 (Table 7).

Table 7. Elemental release from Bellabond-Plus® casting alloy in pH 7.0 solution(N=2)

(ppm)

Period	Bellabond-Plus®							Total
	Ni	Cr	Mo	Nb	Si	Fe	Mn	
1 day	0.003±0.003	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.003±0.003
3 day	0.012±0.006	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.012±0.006
2 week	0.015±0.004	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.015±0.004
4 week	0.025±0.004	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.025±0.004
6 week	0.038±0.001	ND	0.001±0.001	ND	ND	ND	ND	0.039±0.003
8 week	0.041±0.001	0.001±0.001	0.003±0.001	ND	ND	ND	ND	0.045±0.004
10 week	0.053±0.006	0.001±0.001	0.004±0.001	ND	ND	ND	ND	0.058±0.006
12 week	0.127±0.020	0.001±0	0.006±0.003	ND	ND	ND	0.001±0.001	0.135±0.024
14 week	0.167±0.013	0.002±0.001	0.006±0.001	ND	ND	ND	0.001±0.001	0.176±0.013
16 week	0.256±0.021	0.002±0	0.008±0.004	ND	ND	ND	0.002±0.001	0.268±0.027
18 week	0.278±0.007	0.002±0.001	0.017±0.003	ND	0.002±0.001	ND	0.001±0.001	0.300±0.014
20 week	0.326±0.021	0.003±0.003	0.029±0.010	ND	0.004±0.001	ND	0.001±0.001	0.363±0.028



3. Biosil-F<sup>®</sup> 합금의 pH에 따른 금속 용출 수준

pH 2.4에서 Biosil-F<sup>®</sup> 합금의 금속 이온 용출실험 결과 코발트는 1일 후 1.420ppm, 10주 후 4.671ppm, 20주 후 6.247ppm으로, 크롬은 1일 후 0.193ppm, 10주 후 0.534ppm, 20주 후 0.765ppm으로 시간이 경과할수록 용출량이 증가되었다. 몰리브덴은 1일 후 0.112ppm, 10주 후 0.269ppm, 20주 후 0.397ppm으로 시간이 경과할

수록 용출량이 증가되었고, 망간은 1일 후 0.009ppm, 10주 후 0.091ppm, 20주 후 0.125ppm으로 시간이 경과할수록 용출량이 증가되었다. 규소는 2주 후부터 0.002ppm에서 20주 후 0.055ppm으로 시간이 경과할수록 용출량이 증가되었다. 금속 원소의 총 용출 수준은 1일 후 1.734ppm에서 10주 후 5.583ppm, 20주 후 7.589ppm으로 시간이 경과할수록 용출량이 증가되었다(Table 8).

Table 8. Elemental release from Biosil-F<sup>®</sup> casting alloy in pH 2.4 solution(N=2)

(ppm)

Period	Biosil-F <sup>®</sup>					
	Cr	Co	Mo	Si	Mn	Total
1 day	0.193±0.024	1.420±0.420	0.112±0.020	ND	0.009±0.007	1.734±0.457
3 day	0.287±0.044	2.150±0.471	0.126±0.003	ND	0.042±0.016	2.605±0.533
2 week	0.392±0.038	3.630±0.588	0.183±0.011	0.002±0.001	0.057±0.011	4.264±0.651
4 week	0.425±0.006	4.512±0.016	0.199±0.008	0.001±0.001	0.060±0.008	5.197±0.037
6 week	0.487±0.011	4.534±0.004	0.219±0.010	0.008±0.004	0.074±0.007	5.322±0.037
8 week	0.502±0.004	4.575±0.017	0.241±0.013	0.011±0.003	0.086±0.006	5.415±0.042
10 week	0.534±0.024	4.671±0.025	0.269±0.003	0.018±0.006	0.091±0.006	5.583±0.064
12 week	0.578±0.014	4.747±0.017	0.282±0.010	0.025±0.006	0.097±0.007	5.729±0.054
14 week	0.612±0.028	4.765±0.006	0.312±0.030	0.032±0.006	0.102±0.004	5.823±0.074
16 week	0.647±0.011	4.837±0.028	0.346±0.013	0.037±0.003	0.110±0.004	5.997±0.059
18 week	0.702±0.021	5.432±0.313	0.375±0.020	0.048±0.010	0.117±0.006	6.674±0.369
20 week	0.765±0.034	6.247±0.124	0.397±0.003	0.055±0.003	0.125±0.008	7.589±0.173

pH 4.6에서 Biosil-F<sup>®</sup> 합금의 금속 이온 용출실험 결과 코발트는 1일 후 0.074ppm, 10주 후 0.756ppm, 20주 후 0.856ppm으로 시간이 경과할수록 용출량이 증가되었고, 크롬은 2주 후부터 0.001ppm에서 20주 후 0.006ppm으로 용출되었다. 몰리브덴은 1일 후 0.003ppm, 10주 후 0.061ppm, 20주 후 0.094ppm으로, 망간은 3일 후부터 0.001ppm에서 20주 후

0.015ppm으로, 규소는 8주 후부터 0.001ppm에서 20주 후 0.017ppm으로 시간이 경과할수록 용출량이 증가되었다. 금속 원소의 총 용출 수준은 1일 후 0.077ppm에서 10주 후 0.835ppm, 20주 후 0.988ppm으로 시간이 경과할수록 용출량이 증가되었다(Table 9).

pH 7.0에서 Biosil-F<sup>®</sup> 합금의 금속 이온 용출실험 결과 코발트는 1일 후 0.025ppm, 10주 후 0.210ppm, 20

Table 9. Elemental release from Biosil-F<sup>®</sup> casting alloy in pH 4.6 solution(N=2)

(ppm)

Period	Biosil-F <sup>®</sup>					
	Cr	Co	Mo	Si	Mn	Total
1 day	ND	0.074±0.007	0.003±0.001	ND	ND	0.077±0.006
3 day	ND	0.111±0.017	0.005±0.001	ND	0.001±0.001	0.117±0.014
2 week	0.001±0.001	0.451±0.075	0.028±0.004	ND	0.006±0.003	0.486±0.078
4 week	0.002±0.001	0.602±0.018	0.038±0.004	ND	0.008±0.001	0.650±0.025
6 week	0.002±0.001	0.697±0.027	0.042±0.003	ND	0.009±0.003	0.750±0.034
8 week	0.001±0.001	0.724±0.007	0.049±0.003	0.001±0.001	0.011±0.003	0.786±0.010
10 week	0.002±0.001	0.756±0.030	0.061±0.003	0.003±0.001	0.013±0.004	0.835±0.031
12 week	0.003±0.001	0.787±0.008	0.065±0.001	0.005±0.001	0.015±0.004	0.875±0.014
14 week	0.004±0.001	0.812±0.014	0.074±0.003	0.007±0.003	0.014±0.003	0.911±0.024
16 week	0.004±0	0.835±0.006	0.079±0.001	0.011±0.001	0.015±0.003	0.944±0.011
18 week	0.005±0.003	0.847±0.007	0.087±0.006	0.013±0.003	0.015±0.001	0.967±0.020
20 week	0.006±0.001	0.856±0.001	0.094±0.003	0.017±0.003	0.015±0.003	0.988±0.011

주 후 0.453ppm으로 시간이 경과할수록 용출량이 증가되었고, 크롬은 4주 후부터 0.001ppm에서 20주 후 0.002ppm이 용출되었다. 몰리브덴은 1일 후 0.002ppm, 10주 후 0.048ppm, 20주 후 0.081ppm으로 시간이 경과할수록 용출량이 증가되었고, 망간은 10주 후부터

0.002ppm, 20주 후 0.005ppm이 용출되었고, 규소는 12주 후부터 0.002ppm에서 20주 후 0.008ppm이 용출되었다. 금속 원소의 총 용출 수준은 1일 후 0.027ppm에서 10주 후 0.261ppm, 20주 후 0.549ppm으로 시간이 경과할수록 용출량이 증가되었다(Table 10).

Table 10. Elemental release from Biosil-F<sup>®</sup> casting alloy in pH 7.0 solution(N=2)

(ppm)

Period	Biosil-F <sup>®</sup>					
	Cr	Co	Mo	Si	Mn	Total
1 day	ND	0.025±0.006	0.002±0.001	ND	ND	0.027±0.007
3 day	ND	0.037±0.006	0.003±0.003	ND	ND	0.040±0.008
2 week	ND	0.052±0.008	0.018±0.007	ND	ND	0.070±0.016
4 week	0.001±0.001	0.098±0.016	0.024±0.006	ND	ND	0.123±0.020
6 week	0.001±0	0.124±0.017	0.032±0.001	ND	ND	0.157±0.018
8 week	0.001±0.001	0.150±0.011	0.036±0.006	ND	ND	0.187±0.016
10 week	0.001±0.001	0.210±0.018	0.048±0.008	ND	0.002±0.001	0.261±0.030
12 week	0.002±0.001	0.267±0.030	0.056±0.006	0.002±0.001	0.003±0.003	0.330±0.033
14 week	0.002±0.001	0.312±0.016	0.062±0.004	0.003±0.001	0.003±0.003	0.382±0.017
16 week	0.002±0.001	0.378±0.024	0.069±0.004	0.003±0.003	0.003±0.001	0.455±0.031
18 week	0.002±0	0.421±0.031	0.076±0.004	0.007±0.003	0.005±0.003	0.511±0.035
20 week	0.002±0.001	0.453±0.006	0.081±0.003	0.008±0.003	0.005±0.003	0.549±0.004

4. Jdium-100® 합금의 pH에 따른 금속 용출 수준

pH 2.4에서 Jdium-100® 합금의 금속 이온 용출실험 결과 니켈은 1일 후 1,604ppm, 10주 후 54,870ppm, 20주 후 90,150ppm으로, 크롬은 1일 후 0.210ppm, 10주 후 19.650ppm, 20주 후 43.160ppm으로 시간이 경과할수록 용출량이 증가되었다. 몰리브덴은 1일 후 0.182ppm, 10주 후 5.802ppm, 20주 후 8.802ppm으로, 코발트는 1일 후 0.114ppm, 10주 후 4.103ppm, 20주 후 6.236ppm으로 시간이 경과할수록 용출량이 증가되었다. 망간은 1일 후 0.114ppm, 10주 후 3.096ppm, 20주 후 5.077ppm으로, 규소는 3일 후부터 0.095ppm,

10주 후 0.995ppm으로, 20주 후 1,556ppm으로 시간이 경과할수록 용출량이 증가되었고, 알루미늄은 1일 후 0.113ppm, 10주 후 3,602ppm, 20주 후 4,116ppm으로 시간이 경과할수록 용출량이 증가되었다. 니오브는 3일 후부터 0.018ppm에서 20주 후 0.943ppm으로, 티타늄은 1일 후부터 0.004ppm, 10주 후 0.465ppm, 20주 후 0.607ppm으로 시간이 경과할수록 용출량이 증가되었다. 금속 원소의 총 용출 수준은 1일 후 2,341ppm에서 10주 후 92,998ppm, 20주 후 160,647ppm으로 시간이 경과할수록 용출량이 증가되었다(Table 11).

Table 11. Elemental release from Jdium-100® casting alloy in pH 2.4 solution(N=2)

(ppm)

Period	Jdium-100®									
	Ni	Cr	Co	Mo	Nb	Si	Mn	Al	Ti	Total
1 day	1,604±0.286	0.210±0.028	0.114±0.024	0.182±0.018	ND	ND	0.114±0.017	0.113±0.016	0.004±0.001	2,341±0.390
3 day	3,390±0.276	2,641±0.461	0.670±0.256	0.623±0.199	0.018±0.008	0.095±0.006	0.377±0.035	0.602±0.007	0.009±0.004	8,425±1,252
2 week	11,820±2,203	4,640±0.601	1,790±0.359	2,872±0.259	0.086±0.020	0.387±0.021	0.802±0.025	1.195±0.127	0.094±0.021	23,685±3,636
4 week	18,200±1,421	6,640±0.909	2,598±0.320	3,452±0.092	0.271±0.031	0.664±0.045	1,846±0.035	3,090±0.143	0.348±0.024	37,109±3,021
6 week	26,780±1,715	10,620±1,960	3,236±0.317	3,912±0.180	0.322±0.017	0.735±0.030	2,281±0.164	3,403±0.035	0.389±0.011	51,678±4,429
8 week	39,260±4,362	15,680±2,069	3,862±0.246	4,664±0.604	0.379±0.024	0.856±0.020	2,683±0.147	3,452±0.007	0.412±0.014	71,248±7,494
10 week	54,870±4,448	19,650±2,117	4,103±0.034	5,802±0.136	0.416±0.020	0.995±0.045	3,096±0.175	3,602±0.035	0.465±0.017	92,998±7,027
12 week	64,250±3,158	26,370±2,854	4,620±0.286	6,425±0.406	0.496±0.030	1.097±0.034	3,453±0.106	3,731±0.051	0.523±0.016	110,965±6,940
14 week	76,420±4,589	35,240±1,772	5,106±0.168	7,664±0.348	0.575±0.034	1,298±0.004	3,786±0.124	3,841±0.055	0.557±0.007	134,487±7,102
16 week	86,130±1,376	40,160±1,676	5,735±0.095	8,217±0.290	0.780±0.025	1,306±0.003	4,067±0.092	3,902±0.003	0.572±0.004	150,869±3,564
18 week	88,070±0.583	42,080±0.416	5,878±0.024	8,522±0.013	0.841±0.020	1,349±0.020	4,648±0.239	4,002±0.011	0.589±0.007	155,979±1,332
20 week	90,150±0.824	43,160±0.532	6,236±0.365	8,802±0.112	0.943±0.038	1,556±0.060	5,077±0.088	4,116±0.010	0.607±0.008	160,647±2,035

pH 4.6에서 Jdium-100® 합금의 금속 이온 용출실험 결과 니켈은 1일 후 0.023ppm, 10주 후 0.398ppm, 20주 후 0.632ppm으로, 크롬은 1일 후 0.001ppm, 10주 후 0.005ppm, 20주 후 0.008ppm으로 시간이 경과할수록 용출량이 증가되었다. 몰리브덴은 1일 후 0.018ppm, 10주 후 0.062ppm, 20주 후 0.086ppm으로, 코발트는 1일 후 0.004ppm, 10주 후 0.024ppm, 20주 후 0.029ppm으로, 망간은 1일 후 0.022ppm, 10주 후 0.063ppm, 20주 후 0.084ppm으로 시간이 경과할수록 용출량이 증가되었다. 규소는 8주 후부터 0.005ppm, 20주 후

0.072ppm으로 시간이 경과할수록 용출량이 증가되었고, 알루미늄은 2주 후부터 0.004ppm, 20주 후 0.008ppm이 용출되었고, 니오브와 티타늄은 검출 수준 이하였으며, 금속 원소의 총 용출 수준은 1일 후 0.068ppm에서 10주 후 0.566ppm, 20주 후 0.919ppm으로 시간이 경과할수록 용출량이 증가되었다(Table 12).

pH 7.0에서 Jdium-100® 합금의 금속 이온 용출실험 결과 니켈은 1일 후 0.002ppm, 10주 후 0.172ppm, 20주 후 0.346ppm으로 시간이 경과할수록 용출량이 증가되었고, 크롬은 6주 후부터 0.001ppm에서 20주 후

Table 12. Elemental release from Jdium-100<sup>®</sup> casting alloy in pH 4.6 solution(N=2)

(ppm)

Period	Jdium-100 <sup>®</sup>									
	Ni	Cr	Co	Mo	Nb	Si	Mn	Al	Ti	Total
1 day	0.023±0.001	0.001±0	0.004±0.001	0.018±0.003	ND	ND	0.022±0.004	ND	ND	0.068±0.010
3 day	0.069±0.004	0.002±0.001	0.005±0.001	0.019±0.003	ND	ND	0.030±0.003	ND	ND	0.125±0.013
2 week	0.301±0.008	0.002±0	0.021±0.001	0.039±0.006	ND	ND	0.042±0.001	0.004±0.003	ND	0.409±0.020
4 week	0.347±0.017	0.002±0.001	0.023±0.001	0.042±0.004	ND	ND	0.057±0.003	0.004±0.001	ND	0.475±0.028
6 week	0.376±0.006	0.002±0.001	0.022±0.003	0.049±0.004	ND	ND	0.059±0.001	0.005±0.001	ND	0.513±0.017
8 week	0.384±0.003	0.003±0.001	0.022±0.001	0.056±0.010	ND	0.005±0.003	0.058±0	0.004±0.001	ND	0.532±0.020
10 week	0.398±0.010	0.005±0.003	0.024±0.003	0.062±0.004	ND	0.009±0.004	0.063±0.003	0.005±0.003	ND	0.566±0.030
12 week	0.415±0.006	0.005±0.001	0.026±0.001	0.068±0.003	ND	0.012±0.003	0.067±0.001	0.006±0.003	ND	0.599±0.018
14 week	0.433±0.006	0.007±0.003	0.026±0	0.071±0.003	ND	0.024±0.006	0.071±0.003	0.006±0.001	ND	0.638±0.021
16 week	0.452±0.004	0.007±0.001	0.027±0.003	0.078±0.006	ND	0.034±0.004	0.078±0.004	0.006±0.001	ND	0.682±0.024
18 week	0.572±0.008	0.008±0	0.027±0.001	0.082±0.003	ND	0.058±0.010	0.082±0.003	0.006±0.003	ND	0.835±0.028
20 week	0.632±0.028	0.008±0.003	0.029±0.003	0.086±0.004	ND	0.072±0.004	0.084±0.001	0.008±0.004	ND	0.919±0.048

0.003ppm이 용출되었다. 몰리브덴은 1일 후 0.003ppm, 10주 후 0.032ppm, 20주 후 0.043ppm으로, 코발트는 6주 후부터 0.002ppm에서 20주 후 0.019ppm으로 시간이 경과할수록 용출량이 증가되었고, 망간은 1일 후 0.004ppm, 10주 후 0.035ppm, 20주 후 0.052ppm으로 시간이 경과할수록 용출량이 증가되었다.

규소는 16주 후부터 0.001ppm에서 20주 후 0.004ppm이 용출되었다. 알루미늄은 2주 후부터 0.002ppm, 20주 후 0.005ppm이 용출되었고, 니오브와 티타늄은 검출 수준 이하였으며, 금속 원소의 총 용출 수준은 1일 후 0.009ppm에서 10주 후 0.251ppm, 20주 후 0.472ppm으로 시간이 경과할수록 용출량이 증가되었다(Table 13).

Table 13. Elemental release from Jdium-100<sup>®</sup> casting alloy in pH 7.0 solution(N=2)

(ppm)

Period	Jdium-100 <sup>®</sup>									
	Ni	Cr	Co	Mo	Nb	Si	Mn	Al	Ti	Total
1 day	0.002±0.003	ND	ND	0.003±0.001	ND	ND	0.004±0.003	ND	ND	0.009±0.007
3 day	0.060±0.004	ND	ND	0.008±0.003	ND	ND	0.009±0.003	ND	ND	0.073±0.010
2 week	0.113±0.007	ND	ND	0.015±0.004	ND	ND	0.014±0.003	0.002±0.001	ND	0.144±0.016
4 week	0.121±0.001	ND	ND	0.021±0.003	ND	ND	0.022±0.004	0.002±0.001	ND	0.166±0.010
6 week	0.139±0.006	0.001±0.001	0.002±0.001	0.025±0.001	ND	ND	0.027±0.006	0.002±0.003	ND	0.196±0.018
8 week	0.156±0.006	0.001±0	0.005±0.001	0.028±0.003	ND	ND	0.029±0.006	0.002±0	ND	0.221±0.016
10 week	0.172±0.010	0.002±0.001	0.007±0	0.032±0.001	ND	ND	0.035±0.006	0.003±0.003	ND	0.251±0.018
12 week	0.216±0.024	0.001±0	0.009±0.001	0.034±0.004	ND	ND	0.038±0.003	0.003±0.001	ND	0.301±0.033
14 week	0.258±0.014	0.001±0.001	0.015±0.003	0.038±0.003	ND	ND	0.042±0.001	0.004±0.004	ND	0.358±0.025
16 week	0.286±0.011	0.002±0.001	0.017±0.001	0.037±0.003	ND	0.001±0.001	0.046±0.003	0.005±0.003	ND	0.393±0.022
18 week	0.318±0.008	0.003±0.003	0.017±0.001	0.039±0.001	ND	0.002±0.001	0.049±0.001	0.004±0.003	ND	0.432±0.021
20 week	0.346±0.016	0.003±0.001	0.019±0.010	0.043±0.001	ND	0.004±0.001	0.052±0.003	0.005±0.003	ND	0.472±0.031

#### IV. 고 찰

치과기술의 발달로 치과보철물에는 다양한 재료들이 개발되어 CAD/CAM을 이용한 zirconia 등의 all-ceramic과 귀금속합금을 이용한 보철 등이 이용되고 있다. 이러한 보철물들은 심미성이나 구강 내 환경에 생체친화성이 있다고 알려져 있어, 고정성 보철물에 주로 이용되고 있지만 고가이므로 경제적 제한점이 있어, 현재까지 연구보철물로 치과주조용 비귀금속 합금이 다양하게 사용되고 있는 실정이다.

이 연구는 식품의약품안전청 의료기기기준규격(Medical Devices Standards and Specifications, 2010)과 국제표준기구(ISO22674, 2006)의 치과주조용 비귀금속 합금 I (코발트계)과 치과주조용 비귀금속 합금 II (니켈계)의 부식저항 시험방법과 동일한 방법으로 시편을 제작하고, 합금별 금속 용출 수준의 차이, pH에 따른 금속 용출 수준 차이, 시간의 경과에 따른 금속 용출 수준을 측정하여 치과주조용 비귀금속 합금의 용출 수준을 평가하고 구강보건의 기초자료로 사용하기 위하여 시행하였다.

Choi 등(1999)은 세포배양액을 이용한 3일간의 금속 용출실험에서 New crown<sup>®</sup> 합금은 1일 후 3.83ppm에서 3일 후 4.79ppm, CB-80<sup>®</sup> 합금에서는 1일 후 1.11ppm에서 3일 후 1.65ppm의 니켈 용출량을 보였다. 본 연구에서는 pH 2.4의 Jdium-100<sup>®</sup> 합금과 Bellabond-Plus<sup>®</sup> 합금의 1일과 3일 후 니켈 용출량은 New crown<sup>®</sup> 합금보다 낮았고, CB-80<sup>®</sup> 합금 보다는 높았다. 하지만, 세포배양액은 pH 7.2 정도로 New crown<sup>®</sup> 합금과 CB-80<sup>®</sup> 합금은 pH 7.0의 Jdium-100<sup>®</sup> 합금과 Bellabond-Plus<sup>®</sup> 합금보다 니켈 용출량이 높았다.

Elshahawy 등(2009<sup>b</sup>)은 pH 2.2에서 1주일 후 니켈-크롬합금의 용출실험 결과 32,338  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 의 높은 니켈 용출량을 보고 하였고, Stipetić 등(2002)은 pH 6.0에서 2주 후 1104.67ppm, Geis-Gerstorfer 등(1991)은 pH 2.3에서 35일 후 3,300 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 의 높은 니켈 용출량을 보고 하였다. 본 연구에서 pH 2.4의 Jdium-100<sup>®</sup> 합금과 Bellabond-Plus<sup>®</sup> 합금의 니켈 용출량은 모든 측정 시점에서 pH 4.6과 pH 7.0보다 높았고, Jdium-100<sup>®</sup> 합금은 Bellabond-Plus<sup>®</sup> 합금보다 시간이 경과할수록 최대 5배

이상의 높은 니켈 용출량을 보였다. 하지만 두 합금의 20주 후 니켈 용출량은 Elshahawy 등(2009<sup>b</sup>)의 1주 후와 Stipetić 등(2002)의 2주 후, Geis-Gerstorfer 등(1991)의 35일 후 용출실험보다 니켈 용출량이 매우 적었다.

Rinčić 등(2003)의 30일간 금속 용출실험에서 WIRONIT<sup>®</sup> 합금은 pH 6.0에서 1일 후 0.181ppm, 3일 후 0.182ppm, 2주 후 0.542ppm의 코발트 용출량을 보고하였고, 크롬 용출실험에서는 1일 후 0.01ppm, 3일 후 0.01ppm, 2주 후 0.092ppm의 용출량을 보고하였으나, 이 연구에서는 더 높은 산성인 pH 4.6의 Starloy-C<sup>®</sup> 합금에서 1일 후와 3일 후의 코발트 용출량이 WIRONIT<sup>®</sup> 합금보다 적었으나, 14일 후는 Starloy-C<sup>®</sup> 합금의 용출량이 많았다. pH 4.6에서 Biosil-F<sup>®</sup> 합금의 코발트 용출량은 1일 후와 3일 후, 2주 후 모두 WIRONIT<sup>®</sup> 합금보다 적었고, Starloy-C<sup>®</sup> 합금과 Biosil-F<sup>®</sup> 합금의 크롬 용출량은 1일 후와 3일 후, 14일 후 모두 WIRONIT<sup>®</sup> 합금보다 적었다. 본 연구에서 pH 2.4의 Starloy-C<sup>®</sup> 합금과 Biosil-F<sup>®</sup> 합금의 코발트 용출량은 모든 측정 시점에서 pH 4.6과 pH 7.0보다 높았고, Starloy-C<sup>®</sup> 합금은 Biosil-F<sup>®</sup> 합금보다 시간이 경과할수록 높은 코발트 용출량을 보였다.

Choi 등(1999)은 크롬의 조성성분 비율이 높은 치과주조용 비귀금속 합금의 부식저항성이 높게 보고된 결과와 같이 본 연구에서도 크롬의 조성이 높은 코발트-크롬합금이 니켈-크롬합금보다 부식저항성이 높아 크롬의 조성이 부식에 많은 영향을 미치는 것으로 판단된다.

Stipetić 등(2002)과 Rinčić 등(2003)의 연구에서는 시편의 연마가 되지 않은 주조 전 합금을 이용하여 측정하는 연구로 합금의 표면연마가 균일하지 않은 상태의 실험이었으며, Choi 등(1999)과 Elshahawy 등(2009<sup>b</sup>), Geis-Gerstorfer 등(1991)의 연구는 시편의 표면 연마기준과 시편의 크기, 부식용액의 종류가 달라 식품의약품안전청 의료기기기준규격(Medical Devices Standards and Specifications, 2010)과 국제표준기구(ISO22674, 2006)를 기준으로 한 본 연구 결과와 많은 차이를 보이는 것으로 판단된다.

이 연구에서 20주까지 총 금속 이온의 용출 수준은 식

품의약품안전청 의료기기기준규격의 1주간  $200\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 보다 낮았으나, 시간이 경과할수록 금속의 부식이 증가하여, Stipetić 등(2002)과 Wataha와 Lockwood(1998), Bumgardner 와 Lucas(1995)의 연구와 유사한 결과를 보였다. 이는 치과용 합금의 부식이 음식물이나 환자의 구강상태, 플라그, 구강관리 습관에 따라 영향을 미칠 수 있음을 나타내며, 시간이 경과함에 따라 부식이 지속적으로 진행되고 농도가 선형적으로 증가하여 비귀금속 합금을 보철로 장착한 환자의 경우, 정기적인 검진을 통한 보철물 주위 조직의 염증이나, 알레르기 등의 발생유무를 검사해야할 것이다.

니켈-크롬 합금이 코발트-크롬 합금보다 금속의 부식성이 높다는 Khamis 와 Seddik(1995)의 보고와 같이 본 연구에서도 유사한 결과를 보였다. Jacobsen(1977)은 약 2.5ppm의 니켈농도만으로도 구강 내 상피세포에 독성을 일으킬 수 있다고 보고 하였으며, Reuling 등(1991)과 Limberger와 Lenz(1991)의 비귀금속 합금의 연구에서 코발트-크롬합금의 생체적합성이 니켈-크롬합금에 비해 우수하다는 보고를 볼 때 치과에서용 비귀금속 합금을 합금한 보철물 제작 시 부식 저항성이 높은 코발트-크롬합금을 이용한 치과보철물제작을 권장하고, 니켈-크롬합금과 코발트-크롬합금을 이용한 보철물 제작 시 보철의 구강 내 노출되는 면적을 가능한 줄일 수 있는 설계가 필요하다고 생각된다.

향후, 환자를 대상으로 한 올바른 보철물 관리교육이 필요하며, 국내 수입 및 제조 판매가 허가된 모든 비귀금속 합금들의 장기적인 부식실험을 통해서 합금 제조회사의 합금개발연구를 유도하고, 치과보철물 선택과 제작 시 참고할 수 있도록 치과기공사와 치과의사, 환자들에게 합금의 용출 수준에 관한 정보를 제공하여야 할 것이다.

## V. 결 론

치과주조용 비귀금속 합금의 합금별 금속 용출 수준의 차이와 pH에 따른 금속 용출 수준 차이, 시간의 경과에 따른 금속 용출 수준을 측정하여 치과주조용 비귀금속 합금의 용출 수준을 평가하기 위하여 연구를 수행하였다.

치과주조용 비귀금속 합금 중 고정성 보철에 이용되는 니켈-크롬합금 1종과 코발트-크롬합금 1종, 가철성 보철에 사용되는 니켈-크롬합금 1종과 코발트-크롬합금 1종으로 총 4종의 합금을 이용하여 식품의약품안전청 의료기기기준규격(Medical Devices Standards and Specifications, 2010)과 국제표준기구(ISO22674, 2006)의 기준에 의한 규격화된 제작방법으로 약  $10\text{cm}^2$ 의 균일한 크기의 시편을 제작하고, 금속 용출실험은 유도결합 플라즈마 질량분석기를 이용하여 1일, 3일, 2주 간격으로 20주까지, 총 12회의 금속 용출실험을 실시하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 이 연구의 니켈-크롬합금 경우 pH 2.4의 Jdium-100<sup>®</sup> 합금과 Bellabond-Plus<sup>®</sup> 합금의 니켈 용출량은 모든 측정 시점에서 pH 4.6과 pH 7.0보다 높았고, Jdium-100<sup>®</sup> 합금은 Bellabond-Plus<sup>®</sup> 합금보다 시간이 경과할수록 니켈 용출량이 최대 5배 이상 높았다.

2. 코발트-크롬합금의 금속 용출실험 결과 pH 2.4의 Starloy-C<sup>®</sup> 합금과 Biosil-F<sup>®</sup> 합금의 코발트 용출량은 모든 측정 시점에서 pH 4.6과 pH 7.0보다 높았고, Starloy-C<sup>®</sup> 합금은 Biosil-F<sup>®</sup> 합금보다 시간이 경과할수록 코발트 용출량이 높았다.

3. 합금의 종류별 부식 수준은 Jdium-100<sup>®</sup>, Bellabond-Plus<sup>®</sup>, Starloy-C<sup>®</sup>, Biosil-F<sup>®</sup> 순으로 부식성이 높았으며, pH가 낮을수록, 시간이 경과할수록, 금속의 부식이 증가하였고, pH 2.4에서 금속 용출 수준은 니켈-크롬합금인 Jdium-100<sup>®</sup> 합금의 니켈 용출량이 코발트-크롬합금의 코발트 용출량보다 2주 후부터 시간이 경과할수록 최대 15배 높아 니켈-크롬합금이 코발트-크롬합금보다 부식성이 높은 것으로 나타났다.

4. 20주까지 총 금속 이온의 용출 수준은 4가지 합금 모두에서 식품의약품안전청 의료기기기준규격인 1주간  $200\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 을 넘지는 않았으나, 치과주조용 비귀금속 합금의 용출 수준은 시간이 경과할수록 합금별로 많은 차이를 보이는 것을 볼 때, 국내에 수입 및 제조 판매가 허가된

치과주조용 비귀금속 합금들의 다양한 pH와 장기적인 부식관련 연구가 필요하다고 판단된다.

이러한 결과로 볼때 치과주조용 비귀금속 합금을 이용한 보철물 제작 시 부식 저항성이 높은 코발트-크롬합금을 이용한 치과 보철물을 권장하고, 비귀금속 합금보철의 구강 내 노출되는 면적을 가능한 줄일 수 있는 설계와 비귀금속 합금을 보철로 장착한 환자의 경우, 정기적인 검진을 통한 보철물 주위 조직의 염증이나, 알레르기 등의 발생유무 검사와 올바른 보철물 관리교육을 실시해야 할 것으로 생각된다.

## REFERENCES

- Bumgardner JD, Lucas LC. Cellular Response to Metallic Ions Released from Nickel-Chromium Dental Alloys. *J Dent Res* 74(8): 1521-1527, 1995.
- Bumgardner JD, Lucas LC. Corrosion and cell culture evaluation of nickel-chromium dental casting alloys. *J Appl Biomater* 5(3): 203-213, 1994.
- Choi YJ, Yook JI, Chung MK. Cytotoxicity of dental cast base metal alloys on human oral keratinocytes. *J Korean Acad Prosthodont* 37(6): 717-728, 1999.
- Craig RG, Hanks CT. Cytotoxicity of experimental casting alloys evaluated by cell culture tests. *J Dent Res* 69(8): 1539-1542, 1990.
- Craig RG, O'brien WJ, Powers JM. Dental materials, properties and manipulation. St. Louis, Toronto, London: The C. V. Mosby Company, 1983.
- Elshahawy WM, Watanabe I, Koike M. Elemental ion release from four different fixed prosthodontic materials. *Dent Mater* 25(8): 976-981, 2009<sup>a</sup>.
- Elshahawy WM, Watanabe I, Kramer P. In vitro cytotoxicity evaluation of elemental ions released from different prosthodontic materials. *Dent Mater* 25(12): 1551-1555, 2009<sup>b</sup>.
- Evans EJ, Thomas IT. The in vitro toxicity of cobalt-chrome-molybdenum alloy and its constituent metals. *Biomaterials* 7(1): 25-29, 1986.
- Faccioni F, Franceschetti P, Cerpelloni M, Fracasso ME. In vivo study on metal release from fixed orthodontic appliances and DNA damage in oral mucosal cells. *Am J Orthod Dentofacial Orthop* 124(6): 687-694, 2003.
- Franz G: The frequency of allergy against dental materials. Abstract 19, International Congress on Biomaterials in Stomatology. Pretoria 1981.
- Geis-Gerstorfer J, Sauer KH, Pässler K. Ion release from Ni-Cr-Mo and Co-Cr-Mo casting alloys. *Int J Prosthodont* 4(2): 152-158, 1991.
- Gjerdet NR, Erichsen ES, Remlo HE, Evjen G. Nickel and iron in saliva of patients with fixed orthodontic appliances. *Acta Odontol Scan* 49(2): 73-78, 1991.
- Hamano H. Fundamental studies on biological effects of dental metals-nikel dissolution, toxicity and distribution in cultured cells. *Kokubyo Gakkai Zasshi* 59(2): 456-478, 1992.
- International Standards Organization. Dentistry - Metallic materials for fixed and removable restorations and appliances. ISO 22674, 2006.
- International Standards Organization. Dental metallic materials-corrosion test methods, was applied to provide test methods. ISO 10271, 2001.
- International Standards Organization. Biological evaluation of medical devices - Part 5: Tests

- for In Vitro Cytotoxicity. ISO 10993-5, 1999.
- International Standards Organization. Water for analytical laboratory use - Specification and test methods. ISO 3696, 1987.
- Jacobsen N. Epithelial-like cells in culture derived from human gingiva: response to nickel. *European Journal of Oral Sciences* 85(7): 567-574, 1977.
- Jiang J, Rong X, Wang X. GFAAS Determination of Ni in Artificial Saliva Eroded from Ni-Cr Alloy Dental Crown. *Physical Testing and Chemical Analysis Part B Chemical Analysis* 45(1): 112-113, 2009.
- Kerosuo H, Kanerva L. Systemic contact dermatitis caused by nickel in a stainless steel orthodontic appliance. *Contact Dermatitis* 36(2): 112-113, 1997.
- Khamis E, Seddik M. Corrosion evaluation of recasting non-precious dental cast alloys. *Int Dent J* 45(3): 209-217, 1995.
- Lygre GB, Gjerdet NR, Gronningsaeter AG, Bjorkman L. Reporting on adverse reactions to dental materials-.intraoral observations at a clinical follow-up. *Community Dent Oral Epidemiol* 31(3): 200-206, 2003.
- Limberger F, Lenz E. Biological examination of cobalt and nickel-based alloys in comparison of implantalt and nicin aniltl expandments. *Quintessenz* 42(10): 1635-1647, 1991.
- McGlynn W. The Importance of Food pH in Commercial Canning Operations. *Food Technology Fact sheet FAPC-118*: 1-8, 2010.
- Medical Devices Standards and Specifications. Some revised Notice(No.2010-36). Korea Food & Drug Administration, 2010.
- Moneret-Vautrin DA, Burnel D, Sainte-Laudy J, Beaudouin E, Croizier A. Allergy to nickel in dental alloys. *Eur Ann Allergy Clin Immunol* 36(8): 311-312, 2004.
- Morris HF, Mane M, Stoffer W, Weir D. Casting alloys: the materials and the clinical effect. *National Institute of Dental Research* 6(9): 28-31, 1992.
- National Institute Of Dental Research. Workshop: biocompatibility of metals in dentistry. *J Am Assoc* 109(3): 469-471, 1984.
- Napangkangas R, Raustia A. Twenty-year follow-up of metal-ceramic single crown: a retrospective study. *Int J Prosthodont* 21(4): 307-311, 2008.
- Richter G, Geier J. Dentalwerkstoffe - Problemsubstanzen in der allergologischen Diagnostik? Teil II: Patchtestdiagnostik und Relevanzbewertung bei ausgewählten Dentalwerkstoffgruppen. *Der Hautarzt* 47(11): 844-849, 1996.
- Reuling N, Pohl-Reuling B, Keil M. Histomorphometrical studies on the histocompatibility of dental alloys. *Dtsch Zahnärztl Z* 46(3): 215-219, 1991.
- Rinčić N, Čelebić A, Baučić I, Stipetić J, Prohić E, Miko S. The Release of Ions from the Base Co-Cr-Mo Casting Alloy in vitro into the Phosphate Buffer at pH 6.0. *Acta Stomat Croat* 37(1): 13-16, 2003.
- Stipetić J, Čelebić A, Baučić I, Rinčić N, Catić A, Baučić M. The Release of Nickel Ions from Three Different Dental Casting Alloys. *Acta Stomat Croat* 36(4): 389-395, 2002.
- Schmalz G, Garhammer P, Hiller KA, Reitingner T. Metal content of biopsies from the neighborhood of casting alloys. *J Dent Res* 78: 236, 1999.
- Taggart WH. A new and accurate method of making gold inlays. *Dent Cosmos* 49: 1117, 1907.



- Trombelli L, Virgur A, Corazza M, Lucci R. Systemic contact dermatitis from an orthodontic appliance. *Contact Dermatitis* 27(4): 259, 1992.
- Temesvari E, Racz I. Nickel sensitivity from dental prosthesis. *Contact Dermatitis* 18(1): 50-51, 1988.
- Veien NK, Borchorst E, Hattel T, Laurberg G. Stomatitis or systemically induced contact dermatitis from metal wire in orthodontic materials. *Contact Dermatitis* 30(4): 210-213, 1994.
- Wataha JC, Lockwood PE, Schedle A, Noda M, Bouillaguet S. Ag, Cu, Hg and Ni ions alter the metabolism of human monocytes during extended low-dose exposures. *J Oral Rehabil* 29(2): 133-139, 2002.
- Wataha JC, Lockwood PE, Khajotia SS, Turner R. Effect of pH on element release from dental casting alloys. *J Prosthet Dent* 80(6): 691-698, 1998.
- Wataha JC, Lockwood PE. Release of elements from dental casting alloys into cell-culture medium over 10 months. *Dent Mater* 14(2): 158-163, 1998.
- Wataha JC, Craig Robert G, Hanks CT, Precision of and new methods for testing in vitro alloy cytotoxicity. *Dent Mater* 8(1): 65-70, 1992.
- Wataha JC, Craig RG, Hanks CT. The release of elements of dental casting alloys into cell-culture medium. *J Dent Res* 70(6): 1014-1018, 1991.