

HAZAL ÖZCAN

İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ SAĞ. BİL. ENST.

DOKTORA TEZİ

İSTANBUL-2021

**T.C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
SAĞLIK BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

(DOKTORA TEZİ)

**KALSİYUM SİLİKAT ESASLI MATERYALLERİN
BİYOAKTİVİTELERİNİN KARŞILAŞTIRILMASI**

HAZAL ÖZCAN

**DANIŞMAN
PROF. DR. FİGEN SEYMEN**

**PEDODONTİ ANABİLİM DALI
PEDODONTİ PROGRAMI**

İSTANBUL-2021

İTHAF

*Sevgili babam Hürriyet Özcan'a, annem Kıymet Özcan'a, ablam Hande Kayacı'ya ve
kardeşim Hakan Özcan'a ithaf ediyorum.*

TEŞEKKÜR

Doktora eğitimim süresince, engin bilgi ve tecrübelerini bana aktaran, beni her zaman destekleyen, doktora tez çalışmamın her aşamasında bana yol gösteren, hayattaki duruşunu her zaman örnek aldığım, öğrencisi olmaktan mutluluk duyduğum çok değerli danışman hocam Sayın Prof. Dr. Figen Seymen'e;

İstanbul Üniversitesi Diş Hekimliği Fakültesi Pedodonti Anabilim Dalı'nda, Pedodonti doktora eğitimim boyunca bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım değerli hocalarım Prof. Dr. Oya Aktören, Prof. Dr. Koray Gençay, Prof. Dr. Elif Bahar Tuna İnce, Prof. Dr. Arzu Pınar Erdem, Doç. Dr. Yeliz Güven, Doç. Dr. Yelda Kasımoğlu'na;

Doktora eğitimim ve tez çalışmam sırasında bana destek olan, bilgi ve tecrübeleriyle beni yönlendiren değerli hocam Doç. Dr. Mine Koruyucu'ya;

Eğitim hayatımdaki uzun yıllar boyunca yanımda olan ve hayat boyu birlikte olacağımız dostlarım Hatice Şölen Mailoğlu ve Hazal Başarık'a;

Doktora eğitimim süresince her zaman birlikte olduğum, desteklerini benden esirgemeyen, her zaman varlıklarını yanımda hissetmek istediğim Sinem Birant, Elif Şeyda Ürkmez, Merve Çayırıcı, Özgecan Bakış Uğurcuklu ve fakültede geçirdiğim yıllar boyunca birlikte çalıştığımız İstanbul Üniversitesi Diş Hekimliği Fakültesi Pedodonti Anabilim Dalı'ndaki sevgili asistan arkadaşlarıma;

Doktora eğitimim boyunca bana yardımcı olan, İstanbul Üniversitesi Diş Hekimliği Fakültesi Pedodonti Anabilim Dalı'nın tüm çalışanlarına;

Beni her zaman destekleyen, sevgi ve anlayış gösteren sevgili ailem, babam Hürriyet Özcan'a, annem Kıymet Özcan'a, ablam Hande Kayacı'ya ve kardeşim Hakan Özcan'a;

Her zaman sabır, anlayış ve sevgi ile yanımda olan Ümit Yeşil'e;

sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Hazal ÖZCAN

İstanbul, 2021

Bu çalışma, İstanbul Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından desteklenmiştir. Proje No: 30402



İÇİNDEKİLER

İTHAF.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER	v
TABLolar LİSTESİ.....	vii
ŞEKİLLER LİSTESİ	viii
SEMBOLLER / KISALTMALAR LİSTESİ	xi
ÖZET	xiii
ABSTRACT.....	xiv
1. GİRİŞ VE AMAÇ.....	1
2. GENEL BİLGİLER	3
2.1. Kalsiyum Silikat Esaslı Materyaller	3
2.1.1. MTA.....	5
2.1.1.1. MTA'nın İçeriği	6
2.1.1.2. MTA'nın Hidratasyonu	9
2.1.1.3. MTA'nın Özellikleri	10
2.1.1.3.1. Fizikokimyasal Özellikleri	10
2.1.1.3.2. Biyolojik Özellikleri.....	16
2.1.1.3.2.1. Antibakteriyel Özellik	16
2.1.1.3.2.2. Biyouyumluluk	17
2.1.1.3.2.3. Biyoaktivite	18
2.1.1.4. MTA'nın Klinik Kullanım Alanları	20
2.1.1.4.1. Pulpa kuafajı.....	20
2.1.1.4.2. Parsiyel pulpotomi	22
2.1.1.4.3. Pulpotomi	22
2.1.1.4.4. Apeksifikasyon.....	23
2.1.1.4.5. Obturasyon (kanal dolumu).....	24
2.1.1.4.6. Rejeneratif endodontik tedavi	25
2.1.1.4.7. Retrograd dolum- Kök ucu kapama	26
2.1.1.4.8. Perforasyon tamiri	27
2.1.1.4.9. Rezorpsiyon Tamiri.....	28

2.1.1.4.10. Kırık Tamiri.....	29
2.2. Biyoaktivite Ölçümünde Kullanılan Yöntemler	31
2.2.1. SEM-EDS (Taramalı elektron mikroskobu-Enerji dağılımlı spektrometre).....	31
2.2.2. FTIR (Fourier dönüşümlü kızılötesi spektrometresi).....	32
2.2.3. EPMA (Elektron Prob Mikroanalizatörü).....	32
2.2.4. XRD (X-ışını Difraksiyonu)	33
2.2.5. Raman Spektroskopisi.....	33
2.3. Ağır Metaller ve Analiz Yöntemleri	34
2.3.1. Ağır Metaller.....	35
2.3.2. Analiz yöntemleri.....	37
2.4. pH ve pH metre	39
3. GEREÇ VE YÖNTEM.....	42
3.1. Gereçler.....	42
3.2. Yöntemler	46
4. BULGULAR.....	54
4.1. SEM-EDS Bulguları	54
4.2. FTIR Bulguları.....	72
4.3. Ağır Metal Analizi Bulguları	85
4.4. pH Analizi Bulguları.....	87
5. TARTIŞMA	90
KAYNAKLAR	113
İNTİHAL RAPORU İLK SAYFASI.....	129

TABLOLAR LİSTESİ

Tablo 2-1: Kalsiyum Silikat Esaslı Materyallerin Sınıflaması	4
Tablo 2-2: Piyasada bulunan bazı MTAların içerikleri	8
Tablo 3-1: Kullanılan materyaller ve içerikleri	42
Tablo 3-2: Deney grupları.....	46
Tablo 4-1: Materyal ve zamana göre Ca değerlerinin karşılaştırılması.....	66
Tablo 4-2: Materyal ve zamana göre Ca değerlerine ait tanımlayıcı istatistikler	67
Tablo 4-3: Materyal ve zamana göre P değerlerinin karşılaştırılması	68
Tablo 4-4: Materyal ve zamana göre P değerlerine ait tanımlayıcı istatistikler	69
Tablo 4-5: Materyal ve zamana göre Ca/P oranının karşılaştırılması	70
Tablo 4-6: Materyal ve zamana göre Ca/P değerlerine ait tanımlayıcı istatistikler.....	71
Tablo 4-7: Materyallerin CO ₃ /PO ₄ değerleri karşılaştırılması.....	84
Tablo 4-8: NeoMTA Plus, ProRoot MTA ve Retro MTA materyallerinin ağır metal içeriklerinin karşılaştırılması	85
Tablo 4-9: Materyal ve zamana göre pH değerlerinin karşılaştırılması	87
Tablo 4-10: NeoMTA Plus, ProRoot MTA ve RetroMTA materyallerinin pH değerlerinin karşılaştırılması.....	89

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 3-1: ProRoot Beyaz MTA® (Densply, ABD)	43
Şekil 3-2: NeoMTA Plus® (Avalon Biomed, ABD).....	44
Şekil 3-3: RetroMTA® (BioMTA, Kore Cumhuriyeti)	45
Şekil 3-4: Materyallerin 10 mm x 2 mm ölçülerindeki örnekleri	45
Şekil 3-5: PBS içerisine yerleştirilen materyaller	47
Şekil 3-6: SEM-EDS deneyi için materyallerin yerleştirilmesi.....	47
Şekil 3-7: SEM-EDS cihazı (FEI, Versa 3D Dual Beam)	48
Şekil 3-8: ATR/FTIR cihazı (JASCO, FT/IR 4700).....	49
Şekil 3-9: As 4 nokta kalibrasyon eğrisi	49
Şekil 3-10: Cr 4 nokta kalibrasyon eğrisi	50
Şekil 3-11: Ni 4 nokta kalibrasyon eğrisi	50
Şekil 3-12: Pb 4 nokta kalibrasyon eğrisi	50
Şekil 3-13: İndüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektroskopisi (ICP-MS) (Perkin Elmer, Nexion 1000 ICP-MS).....	51
Şekil 3-14 pH analizi için deiyonize distile su içerisinde bekletilen materyaller	52
Şekil 3-15: pHmetre (Milwaukee, ABD).....	52
Şekil 4-1: ProRoot MTA 1.gün SEM görüntüleri ve EDS bulguları.....	54
Şekil 4-2: ProRoot MTA 2.gün SEM görüntüleri ve EDS bulguları.....	55
Şekil 4-3: ProRoot MTA 7.gün SEM görüntüleri ve EDS bulguları.....	56
Şekil 4-4 :ProRoot MTA 28.gün SEM görüntüleri ve EDS bulguları.....	57
Şekil 4-5: RetroMTA 1.gün SEM görüntüleri ve EDS bulguları	58
Şekil 4-6: RetroMTA 2.gün SEM görüntüleri ve EDS bulguları	59
Şekil 4-7: RetroMTA 7.gün SEM görüntüleri ve EDS bulguları	60
Şekil 4-8: RetroMTA 28.gün SEM görüntüleri ve EDS bulguları	61
Şekil 4-9: NeoMTA Plus 1.gün SEM görüntüleri ve EDS bulguları.....	62
Şekil 4-10: NeoMTA Plus 2.gün SEM görüntüleri ve EDS bulguları.....	63
Şekil 4-11: NeoMTA Plus 7.gün SEM görüntüleri ve EDS bulguları.....	64
Şekil 4-12: NeoMTA Plus 28.gün SEM görüntüleri ve EDS bulguları.....	65
Şekil 4-13: NeoMTA Plus, ProRoot MTA ve RetroMTA materyallerinin Kalsiyum (Ca) oranlarının karşılaştırılması	68

Şekil 4-14: NeoMTA Plus, ProRoot MTA ve RetroMTA materyallerinin Fosfor (P) oranlarının karşılaştırılması	70
Şekil 4-15: NeoMTA Plus, ProRoot MTA ve RetroMTA materyallerinin Ca/P oranlarının karşılaştırılması	72
Şekil 4-16: ProRoot MTA sertleşme sonrası FTIR grafikleri.....	73
Şekil 4-17: NeoMTA Plus sertleşme sonrası FTIR grafikleri	74
Şekil 4-18: Retro MTA sertleşme sonrası FTIR grafikleri	74
Şekil 4-19: ProRoot MTA PBS'te 24 saat inkübasyon sonrası FTIR grafikleri.....	75
Şekil 4-20: NeoMTA Plus PBS'te 24 saat inkübasyon sonrası FTIR grafikleri	76
Şekil 4-21: Retro MTA PBS'te 24 saat inkübasyon sonrası FTIR grafikleri	77
Şekil 4-22: ProRoot MTA PBS'te 7 gün inkübasyon sonrası FTIR grafikleri.....	77
Şekil 4-23: NeoMTA Plus PBS'te 7 gün inkübasyon sonrası FTIR grafikleri.....	78
Şekil 4-24: Retro MTA PBS'te 7 gün inkübasyon sonrası FTIR grafikleri	79
Şekil 4-25: ProRoot MTA PBS'te 28 gün inkübasyon sonrası FTIR grafikleri.....	79
Şekil 4-26: NeoMTA Plus PBS'te 28 gün inkübasyon sonrası FTIR grafikleri.....	80
Şekil 4-27: Retro MTA PBS'te 28 gün inkübasyon sonrası FTIR grafikleri	81
Şekil 4-28:NeoMTA Plus, ProRoot MTA ve Retro MTA materyallerinin ilk sertleşme sonrası FTIR grafikleri karşılaştırılması	81
Şekil 4-29: NeoMTA Plus, ProRoot MTA ve Retro MTA materyallerinin PBS'te 24 saat inkübasyon sonrası FTIR grafikleri karşılaştırılması	82
Şekil 4-30: NeoMTA Plus, ProRoot MTA ve Retro MTA materyallerinin PBS'te 7 gün inkübasyon sonrası FTIR grafikleri karşılaştırılması.....	82
Şekil 4-31: NeoMTA Plus, ProRoot MTA ve Retro MTA materyallerinin PBS'te 28 gün inkübasyon sonrası FTIR grafikleri karşılaştırılması.....	83
Şekil 4-32: NeoMTA Plus materyalinin zamana göre FTIR grafikleri karşılaştırılması	83
Şekil 4-33: ProRoot MTA materyalinin zamana göre FTIR grafikleri karşılaştırılması	84
Şekil 4-34: RetroMTA materyalinin zamana göre FTIR grafikleri karşılaştırılması	84
Şekil 4-35: NeoMTA Plus, ProRoot MTA ve Retro MTA materyallerinin Kurşun (Pb) ve Arsenik (As) içeriklerinin karşılaştırılması.....	86
Şekil 4-36: NeoMTA Plus, ProRoot MTA ve Retro MTA materyallerinin Nikel (Ni) ve Krom (Cr) içeriklerinin karşılaştırılması	87
Şekil 4-37: NeoMTA Plus, ProRoot MTA ve Retro MTA materyallerinin pH değerlerinin karşılaştırılması.....	88

SEMBOLLER / KISALTMALAR LİSTESİ

SEM: Scanning Electron Microscope (Taramalı elektron mikroskobu)

FTIR: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi

XRD: X Işını Difraksiyonu

EDS: Enerji Dağılımlı X-ışını Spektrometresi

WDS: Dalga Boyu Dağılım Spektrometresi

AAS: Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi

IR: Kızılötesi

EPMA: Elektron Prob Mikro Analizatörü

SBF: Simüle Vücut Sıvısı

PBS: Fosfatla Tamponlanmış Sıvı

HBSS: Hank'ın Dengeli Tuz Çözeltisi

μm : Mikrometre, Mikron

ml: Mililitre

mm: Milimetre

g: Gram

lt: Litre

kv: Kilo-volt

$^{\circ}\text{C}$: Derece, Celcius

%: Yüzde

dk: Dakika

sn: Saniye

N: Newton

MPa: Megapaskal

Ca: Kalsiyum

O: Oksijen

P: Fosfor

C: Karbon

Si: Silisyum

Cl: Klor

Na: Sodyum

Ca/P: Kalsiyum fosfor oranı

MTA: Mineral Trioksit Aggregate

CEM: Calcium Enriched Mixture

NaOCl: Sodyum Hipoklorit

EDTA: Etilen Diamin Tetra Asetik Asit

Ca(OH)₂: Kalsiyum Hidroksit

HA: Hidroksiapatit

ÖZET

Özcan, H. (2021). Kalsiyum Silikat Esaslı Materyallerin Biyoaktivitelerinin Karşılaştırılması. İstanbul Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Pedodonti ABD. Doktora Tezi. İstanbul.

Bu çalışmada kalsiyum silikat esaslı materyallerden ProRoot MTA, NeoMTA Plus ve RetroMTA'nın biyoaktivitelerinin, ağır metal içeriklerinin ve pH değerlerinin karşılaştırmalı olarak incelenmesi amaçlanmıştır. Biyoaktivite testleri için 10x2 mm ölçülerinde diskler oluşturulmuştur. Materyaller ilk sertleşme sonrası ve PBS içerisinde 1, 7 ve 24 gün bekletildikten sonra SEM-EDS ve FTIR ile incelenmiştir. SEM-EDS ile elde edilen atomik verilerden Ca/P oranı, FTIR ile elde edilen verilerden CO₃/PO₄ oranı hesaplanmıştır. pH incelemelerinde materyaller deiyonize distile su içerisine yerleştirilmiş ve 3 saat, 1, 7 ve 28 gün sonunda pH ölçümleri yapılmıştır. Ağır metal analizinde, materyallerin içeriğindeki As, Pb, Cr ve Ni elementleri ICP-MS cihazı ile tespit edilmiştir. Elde edilen veriler IBM SPSS V23 ile analiz edilmiştir. SEM-EDS analizlerinde PBS'de 1 gün ve 28 gün bekletilen materyallerin Ca/P oranı arasında istatistiksel olarak anlamlı fark bulunmuştur ($p<0.001$), 7 gün inkübasyondan sonra tüm materyaller benzer Ca/P oranı göstermiştir ($p=0.387$). Ca/P oranları zamana bağlı olarak incelendiğinde, tüm materyallerde istatistiksel olarak anlamlı farklılık gözlenmiştir ($p<0.001$). ProRoot MTA'nın CO₃/PO₄ oranının zamana bağlı olarak azaldığı görülmüştür ve materyallerin 28. gün ölçümlerinde istatistiksel olarak anlamlı fark bulunmuştur ($p=0.014$). pH değerleri tüm materyallerde zamanla azalmış ve tüm ölçüm zamanlarında en yüksek pH değerini ProRoot MTA göstermiştir. Ağır metal analizlerinde As ve Ni en yüksek NeoMTA Plus'ta görülürken, en düşük RetroMTA'da bulunmuştur. Cr değerleri arasında istatistiksel olarak fark görülmemiştir ($p=0.106$). Pb, en yüksek RetroMTA'da bulunurken en düşük ProRoot MTA'da görülmüştür. ProRoot MTA, NeoMTA Plus ve RetroMTA materyallerinin alkali pH değerlerinde, biyoaktif ve içerdikleri ağır metallerin toksik düzeyin altında olduğu görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Ağır metal, Biyoaktivite, NeoMTA, pH, ProRoot MTA, RetroMTA

Bu çalışma, İstanbul Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından desteklenmiştir. Proje No: 30402

ABSTRACT

Özcan, H. (2021). Comparison of Bioactivities of Calcium Silicate Based Materials. İstanbul University, Institute of Health Science, Department of Pedodontics. Doctoral Thesis. İstanbul.

This study aimed to evaluate the bioactivity, heavy metal contents and pH values of ProRoot MTA, NeoMTA Plus and RetroMTA, which are calcium silicate-based materials. 10x2 mm discs were prepared for bioactivity tests. The materials were examined by SEM-EDX and FTIR after initial setting time and 1, 7 and 28 days after soaking in PBS. The Ca/P ratio was calculated from the atomic data obtained by SEM-EDX, and CO₃/PO₄ ratio from FTIR data. In pH examinations, the materials were incubated in deionized distilled water and pH measurements were made at 3 hours, 1, 7 and 28 days. In heavy metal analysis, As, Pb, Cr and Ni elements in the materials were determined by ICP-MS device. Obtained data were analyzed with IBM SPSS V23. In SEM-EDX analysis, a statistically significant difference was found between the Ca/P ratio of the materials soaking in PBS for 1 and 28 days ($p<0.001$), all materials showed similar Ca/P ratios after 7 days of incubation ($p=0.387$). When the Ca/P ratios were analyzed over time, a statistically significant difference was observed in all materials ($p<0.001$). CO₃/PO₄ ratio of ProRoot MTA decreased with time, and a statistically significant difference was found in the 28th day measurements of the materials ($p=0.014$). pH values decreased over time in all materials and ProRoot MTA showed the highest pH value at all measurement times. In heavy metal analysis, As and Ni were highest in NeoMTA Plus, and lowest in RetroMTA. There was no statistical difference between the Cr values ($p=0.106$). Pb was highest in RetroMTA and lowest in ProRoot MTA. ProRoot MTA, NeoMTA Plus and RetroMTA materials were determined bioactive, have alkaline pH values, and the heavy metals they contain are below the toxic level.

Key Words: Heavy metal, bioactivity, NeoMTA, pH, ProRoot MTA, RetroMTA

This study was supported by the Istanbul University Department of Scientific Research Projects. Project No. 30402

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Kalsiyum silikat esaslı materyaller kuafaj, pulpotomi, apeksifikasyon, rejeneratif endodontik tedavi, retrograd dolum, perforasyon ve rezorpsiyon tamiri gibi çeşitli endodontik prosedürlerde kullanılmaktadır. Kalsiyum silikat esaslı materyallerin birçok klinik uygulamada kullanılabilmesi, biyolojik uyumluluk, sızdırmazlık, biyoaktivite, rejenerasyon ve antibakteriyel özellikleri gibi önemli doğal avantajlarından kaynaklanmaktadır (Leiendecker ve ark. 2012).

Kalsiyum silikat esaslı materyaller biyoaktif malzemelerdir. Biyoaktif malzeme, hidroksiapatit oluşumunu indüklemek gibi canlı doku, organizmalar veya hücrelerden bir tepki oluşturan veya bunlardan bir tepki ortaya çıkaran bir malzeme olarak tanımlanmaktadır. İdeal biyoaktif malzemenin antibakteriyel özellik, onarıcı dentin oluşumunu uyarma ve pulpa canlılığını koruma gibi özelliklere sahip olması gereklidir. Biyoaktif materyaller, rejenerasyon potansiyeli nedeniyle diş hekimliği için oldukça kullanışlı bir malzeme olarak kabul edilebilir (Dawood ve ark. 2017; Sonarkar ve Purba 2015).

Kalsiyum silikat esaslı materyallerin, doku sıvılarıyla etkileşimi sonucu farklı kalsiyum fosfat tuzları oluşturmaları ve yüzeyinde apatit çökmesi ile apatit katmanı oluşumu bu materyallerin uygun bir biyoaktif yüzey oluşturma kapasitesini göstermektedir. Hücre büyümesi ve hücre differansiasyonu, materyalin yüzey nanotopografisi, yüzey morfolojisi ve materyal yüzeyinde apatit varlığı ile ilişkilendirilmiştir. Kalsiyum silikat esaslı materyallerin dış yüzeyinin içeriği ve morfolojisi oldukça reaktiftir ve vücut sıvılarıyla yüksek oranda iyon alışverişi yapar. Bu materyaller yüzeylerinde apatit veya öncülerini indükleyecek özellikleri taşımaktadır, bu özellik hücre differansiyonunu desteklemede, doku onarımını sitümüle etmede, osteogeneziste ve sementogeneziste pozitif yönde bir rol oynamaktadır. Bu materyallerin yüksek silisyum içeriği ayrıca hücre bağlanması, proliferasyon ve differansiyonu artırır (Dawood ve ark. 2017; Prati ve Gandolfi 2015).

Diş hekimliğinde tedavi başarısını arttırmak ve kullanım kolaylığı sağlamak amacıyla yeni materyaller üretilmektedir. Kalsiyum silikat esaslı materyaller de geliştirilerek farklı özelliklere sahip olarak yeniden üretilmektedir. Tanıtılan ilk malteryal, olumlu biyolojik özellikleri sayesinde önem kazanan mineral trioksit

agregattır; ancak dişte renkleşme oluşturmaması, uzun sertleşme süresi, manipülasyonunun zorluğu gibi dezavantajları nedeniyle, çeşitli modifikasyonlar yapılarak, MTA Angelus, NeoMTA Plus, RetroMTA, Ortho MTA, Biodentine, BioAggregate, Endosequence gibi daha yeni biyoaktif malzemeler üretilmiştir. Geliştirilen özellikleri sayesinde kalsiyum silikat esaslı materyallerin kullanım alanları artmış ve kullanıldıkları tedavilerin başarı oranları yükselmiştir (Zafar ve ark. 2019).

Bu çalışmanın amacı, belirlenen üç mineral trioksit agregat içerikli, kalsiyum silikat esaslı materyalin biyoaktivitelerinin iki farklı yöntemle ölçülmesi ve karşılaştırılması, bunun yanı sıra materyallerin pH özelliklerinin ve ağır metal içeriklerinin incelenerek değerlendirilmesidir.



2. GENEL BİLGİLER

2.1. Kalsiyum Silikat Esaslı Materyaller

Kalsiyum silikat esaslı materyaller, olumlu biyolojik özellikleri nedeniyle diş hekimliğine tanıtıldığında özellikle endodontide geniş uygulama alanları bulmuştur ve potansiyel klinik uygulamaları yıllar içinde artmıştır (Dutta ve Saunders 2014, Yazdi ve ark. 2019). Mineral trioksit agregat (MTA) dahil olmak üzere kalsiyum silikat esaslı simanlar, kendiliğinden sertleşen hidrolik materyallerdir. Kalsiyum silikat esaslı materyallerin tozu esas olarak dikalsiyum ve trikalsiyum silikattan oluşur. Tozu suyla karıştırdıktan sonra, kalsiyum hidroksit ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) ve kalsiyum silikat hidrat üretilir ve karışım, yapışkan bir koloidal jel (kalsiyum silikat hidrat jeli) oluşturur ve sonunda katılaşarak sert bir yapıya dönüşür (Dawood ve ark. 2017).

Kalsiyum silikat esaslı materyaller, pulpa kuafajı, pulpotomi, apeksifikasyon, pulpa rejenerasyonu, perforasyon onarımı, kırık tamiri ve kök ucu doldurma gibi sert doku onarımını içeren endodontik prosedürlerde yaygın olarak kullanılmaktadır. Kalsiyum silikat esaslı materyallerin sızdırmazlık özelliği, biyouyumluluğu ve çevre dokularla fizikokimyasal etkileşimi, birçok farklı tedavilerde kullanılmasını sağlamaktadır (Dawood ve ark 2017; Dutta ve Saunders 2014; Zafar ve ark. 2020).

Dutta ve Saunders, kalsiyum silikat içerikli materyallerin kimyasal içeriklerini göz önünde bulundurarak bir sınıflandırma önermişlerdir (Tablo 2-1). Hibrit malzemelerle yapılan araştırmalarla bu materyallerin kimyasal içerikleri değiştirilerek farklı fiziksel ve kimyasal özellikte materyaller geliştirilmektedir. İlk üretilen MTA'nın mevcut dezavantajlarının azaltılmasının yanı sıra benzer olumlu özelliklere sahip kalsiyum silikat bazlı simanların (mineral trioksit agregat benzeri malzemeler) geliştirilmesi için yapılan araştırmalar arttıkça geniş bir ürün yelpazesinin elde edileceği bildirilmiştir (Dutta ve Saunders 2014).

Tablo 2-1: Kalsiyum Silikat Esaslı Materyallerin Sınıflaması

Jenerasyon	Kalsiyum Silikat Esaslı Materyaller
I. Jenerasyon	○ Gri MTA ○ Beyaz MTA
II. Jenerasyon	○ MTA Modifikasyonları - Sertleşme süresini azaltmak için: kalsiyum klorür, sodyum hipoklorit, KY Jelly, kalsiyum nitrit, kalsiyum nitrat dikalsiyum format, sodyum fosfat dibazik eklenmesi - Kullanım kolaylığı için: metil selüloz eklenmesi - Hızlı sertleşme ve kullanım kolaylığı için (Çift işlevli): kalsiyum laktat glukonat eklenmesi - Bizmut oksit konsantrasyonunda değişiklik - Bizmut oksidin zirkonyum oksit, iyodoform, gümüş kalay alaşımı, altın, titanyum gibi alternatif radyo opaklaştırıcı ile değiştirilmesi ○ MTA Angelus, MTA Branco and MTA Bio
III. Jenerasyon	○ Portland Simanı modifikasyonları: deneysel simanlar ○ Sealer olarak kullanımı için modifikasyonlar: Endo CPM, ProRoot Endo (suda çözünen polimer ile), MTAs, iRootSP, Endosequence BC, SmartPaste Bio, MTA Obtura, Tech Biosealer Endo, flüorür katkılı deneysel siman ○ Diğer Kalsiyum Silikat Esaslı Materyaller - Kısmi stabilize siman olarak sentezlenenler - Sol-jel yöntemi ile sentezlenenler - Alüminyum içermeyen siman - Yeni Endodontik Siman / Kalsiyumla Zenginleştirilmiş Karışım (New Endodontic Cement/Calcium Enriched Mixture - Bioaggregat - Biodentin - Tech Biosealer (hızlandırıcı ve filosilikat plastikleştirici eklenmiş) - Aureoseal - Ortho MTA - MTA Plus - Deneysel simanlar: + Granit içeren veya içermeyen kalsiyum sülfö alüminat siman + Granit içeren veya içermeyen kalsiyum florö alüminat siman + Mg, Zn, Fe Katkı Maddeleri + Kalsiyum alüminat-kalsiyum silikat kompozit siman

	- Generex A, Generex B - Ceramicrete-D - Capasio
IV. Jenerasyon	○ Hibrid Simanlar: - Kalsiyum fosfat / Kalsiyum silikat / Bismutit siman - NRC (HEMA'yı içeren) - 4-META / MMA-TBB (tri-n-butil boran ile başlatılan metil metakrilat içinde 4-metakriloksietil trimellitat anhidrit) içeren MTA - Işıkla sertleşen simanlar (TheraCal LC)

2.1.1. MTA

MTA, Dr. Mahmoud Torabinejad tarafından diş kökü onarım materyali olarak kullanılmak üzere 1993 yılında Loma Linda Üniversitesi'ndeki çalışmaları sonucu geliştirilmiştir. 1998 yılında ABD Gıda ve İlaç Dairesi (FDA) tarafından endodontik kullanım için onaylanmıştır (Khan ve ark. 2016; Makandar ve Karobari 2018).

Mineral Trioksit Agregat (MTA) endodontik kullanım için piyasaya sürülen kalsiyum silikat esaslı materyal ailesinin ilk üyesidir. Kireç (CaO), silika (SiO₂), alümina (Al₂O₃) ve demiroksit (Fe₂O₃) kullanılarak üretilen portland simanından ve radyopaklaştırıcı özellik katılması amacıyla ¼ oranında bizmutoksit (BiO₂) eklenmesiyle oluşturulmuştur (Dutta ve Saunders 2014, Yazdi ve ark 2019).

MTA trikalsiyum silikat, dikalsiyum silikat, trikalsiyum alüminat ve bizmut oksitten oluşmaktadır ve nem veya kan varlığında katılan ince hidrofilik partiküllerden formüle edilmiştir (Khan ve ark. 2016). ProRoot MTA yüksek bizmut oranına rağmen, Portland simanına oranla daha az toksik ağır metal (bakır, manganez ve stronsiyum), demir ve alüminyum içermektedir. Ayrıca Portland simanı büyük ve farklı boyutlarda partiküllerden oluşurken, ProRoot MTA'nın sertleşme reaksiyonunu da etkileyebilecek daha küçük tek tip boyutlu partiküllere sahip olduğu bulunmuştur. MTA ve Portland simanı arasındaki bu önemli farklar Portland simanı yerine MTA'nın klinik kullanımının tavsiye edilmesini sağlamıştır (Dutta ve Saunders 2014; Moon ve ark. 2018).

Mineral trioksit agregat (MTA) dental doku rejenerasyon potansiyeli, biyoaktivite, sızdırmazlık yeteneği ve biyouyumluluk gibi üstün fiziksel, kimyasal ve biyolojik özellikleri sayesinde pulpa kuafajı, pulpotomi, apeksifikasyon, kök perforasyonlarının tamiri, rezorpsiyon ve kırık tamiri, retrograd dolum ve kanal dolumu gibi bir çok tedavide kullanılmaktadır (Moon ve ark. 2018; Parirokh ve Torabinejad 2010b).

Son yıllardaki yeniliklerle ana malzemenin bileşimi değiştirilerek, fiziksel ve kimyasal özellikleri geliştirilmiş, MTA'nın eksikliklerinin üstesinden gelinmeye çalışılmıştır. Yapılan araştırmalar, kalsiyum silikat kimyasına dayanan, farklı endodontik tedavilerde kullanım için yeni bir biyoaktif ve biyouyumlu dental malzeme ailesinin geliştirilmesine yol açmıştır (Dutta ve Saunders 2014).

2.1.1.1. MTA'nın İçeriği

Portland simanı, çimento klinkerlerinin öğütülmesiyle üretilen ince tozdan oluşan bir materyaldir. İçeriğinde % 65 kireç, % 20 silika, % 10 alümina ve demir oksit ve % 5 diğer bileşikler bulunmaktadır ve hidrolik siman olarak sınıflandırılır. Kireç, kalsiyum ve magnezyum oksitlerden oluşur. Portland simanı kil ve kireç içeren minerallerin doğru oranlarda öğütülmesi ve ardından karışımın 1.400 °C'ye ısıtılmasıyla üretilmektedir. Bu işleme kalsinasyon adı verilir ve hammaddelerde fiziksel ve kimyasal değişiklikler oluşturur (Steffen ve Waes 2009).

1998 yılında ilk piyasaya sürülen mineral trioksit agregat olan Gri ProRoot MTA, içeriğinde alüminoferrit bileşiği şeklinde demir bulunan gri renkli bir toz formundaydı. Ancak bu gri renk estetiği etkilediğinden demir oranı azaltmak ve diş rengine yakın bir renk elde etmek amacıyla MTA içeriği değiştirilmiştir. Bu yeni formülasyon 2002 yılında Beyaz ProRoot MTA olarak piyasaya sürülmüştür (Moon ve ark. 2018).

ProRoot MTA'nın üstün özelliklerine ve iyi bir çalışma süresi olmasına rağmen sertleşme süresinin uzun olması, manipülasyonunun zorluğu, renkleşme gibi kullanımını zorlaştıran özellikleri de bulunmaktadır. Dezavantaj olarak görülen bu fiziksel ve kimyasal özellikleri elimine etmek amacıyla MTA'nın bileşimi

değiştirilmiştir (Dutta ve Saunders 2014). Bu amaçla piyasaya sürülen bazı MTA materyalleri ve içerikleri Tablo 2-2’de gösterilmiştir.

MTA’nın uzun sertleşme süresinden dolayı klinik uygulamalarda tedavinin tamamlanması için iki seansa ihtiyaç duyulmaktaydı. Bu sürenin kısaltılması için birçok farklı strateji uygulanmıştır. Toksik olmadığı belirlenen kalsiyum klorürün (CaCl_2) % 10 oranında eklenmesi ilk uygulanan yöntemlerden biridir. Kalsiyum klorür ilave edilmesinin, kalsiyum-silikat-hidrat yapılarını oluşturmak için reaksiyona girecek mevcut kalsiyum konsantrasyonunu arttırdığı ve karıştırma işleminde daha az miktarda suya ihtiyaç olduğu görülmüştür (Bortoluzzi ve ark. 2006). 2001 yılında piyasaya sürülen MTA Angelus içeriğinde %80 Portland simanı ve %20 bizmut oksit bulunmaktadır. Hidratasyonun gecikmesine sebep olan kalsiyum sülfat (CaSO_4) bileşiminden çıkarılarak sertleşme süresi kısaltılmıştır (Camilleri 2008; Dutta ve Saunders 2014; Ha ve ark. 2017a).

Çeşitli karıştırma sıvılarının kullanımı sertleşme süresinin kısaltılması için uygulanan bir başka stratejidir. Bu amaçla kalsiyum fosfat, KY Jelly, NaOCl jel, sodyum fosfat dibazik (Na_2HPO_4), sitrik asit, kalsiyum laktat glukonat gibi farklı maddeler distile su yerine kullanılmıştır (Dutta ve Saunders 2014). Ejaz ve ark., yaptıkları çalışmada % 20 sodyum fosfat dibazik solüsyon kullanılarak beyaz MTA’nın sertleşme süresini 4 saatten 94 dakikaya düşüğünü göstermişlerdir (Ejaz ve ark. 2019).

Sertleşme süresinin hızlandırılmasını sağlamak için uygulanan bu yöntemlerin diğer fiziksel ve biyolojik özelliklere de etkisi olduğu görülmüştür. İlker ve ark., sodyum fosfat dibazik solüsyon, kalsiyum klorür ve KY jelly ekledikleri beyaz MTA’ları karşılaştırdıkları çalışmada, eklenen hızlandırıcıların bağlanma dayanımı üzerinde olumsuz etkileri olduğunu bildirmişlerdir (İlker ve ark. 2019). Sitrik asit, kalsiyum laktat glukonat ve Na_2HPO_4 ile karıştırılan MTA’nın biyoyumluluğunu değerlendiren çalışmada tüm deney gruplarının enflamatuvar yanıtlarının ortalama değerleri, distile su ile karıştırılan MTA’dan daha yüksek bulunmuştur (Tabari ve ark. 2020).

Radyopaklaştırmalar hidratasyon reaksiyonunun reaktifleri olmasalar bu mekanizmayı değiştirebilir veya engelleyebilirler ve sertleşen materyalin fiziksel özelliklerinde bazı değişikliklere yol açabilirler. MTA’da kullanılan orijinal radyopaklaştırmacı, bizmut oksittir; ancak bizmut oksit konsantrasyonlarının artmasının,

poroziteyi arttırdığı ve çözünürlük özelliğini olumsuz etkilediği belirlenmiştir. Bunun yanı sıra en önemli dezavantajlarından biri de zamanla materyalin renginin koyulaşmasına ve dişte renkleşme oluşmasına neden olmasıdır. Olumsuz özellikleri azaltmak veya ortadan kaldıracılamak amacı ile bizmut oksite alternatif olarak, baryum sülfat, iyodoform, zirkonyumoksit, kalsiyum tungstat, tantal oksit, titanyum oksit, çinko oksit, altın tozu ve gümüş/kalay alaşımı gibi radyopaklaştırıcılar kullanılmıştır (Dutta ve Saunders 2014; Ha ve ark 2017b; Bortoluzzi ve ark 2009; Camilleri ve Gandolfi 2010).

Kök kanal tedavisinde kullanılacak materyaller için ISO, radyo-opasitenin 3 mm kalınlığındaki alüminyumdan (Al) daha büyük olması gerektiğini belirtmektedir. Bizmut oksitli Portland simanının radyo-opaklığı en iyisi olarak bulunsa da (5,88 mm Al) zirkonyum oksit (3.87 mm Al) ve iyodoform (3.5 mm Al) da ISO standardını sağlamaktadır (Dutta ve Saunders 2014). Souza ve arkadaşlarının ProRoot MTA ve Retro MTA'yı karşılaştırdıkları çalışmalarında ProRoot MTA'nın daha radyopak olmasına karşın her iki materyalin de yeterli radyoopasiteyi sağladığını belirtmişlerdir (Souza ve ark. 2015). Yapılan araştırmalarda, radyopaklaştırıcı olarak zirkonyum oksit ve kalsiyum tungstatın kullanılmasının sertleşme süresini uzattığı bildirilmiştir (Duarte ve ark. 2012; Cutajar ve ark. 2011).

Tedavi uygulamalarında kullanım alanı ve fiziksel biyolojik özelliklerin yükseltilmesi amacıyla yeni üretilen materyallerin içeriklerinde yukarıda da belirtildiği gibi birçok değişiklik yapılmıştır. Yapılan çalışmalarla mineral trioksit agregatların içerikleri SEM-EDS, ICP-OES, (XRF) ve X-ışını difraksiyon (XRD) analizleri kullanılarak araştırılmıştır (Yazdi ve ark 2019; Parirokh ve Torabinejad 2010a).

Tablo 2-2: Piyasada bulunan bazı MTAların içerikleri

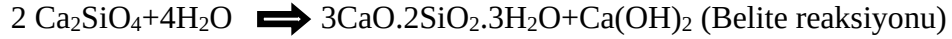
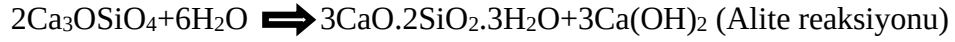
Materyal	Üretici	İçerik
Portland Simanı	-	Trikalsiyum silikat, dikalsiyum silikat, trikalsiyum alüminat, tetrakalsiyum alüminoferrit, kalsiyum sülfat hidrat, alkali oksit Likit: distile su
Gri ProRoot MTA	Dentsply Tulsa Dental Specialties, Johnson City, TN, ABD	Trikalsiyum silikat, dikalsiyum silikat, trikalsiyum alüminat, tetrakalsiyum alüminoferrit, kalsiyum sülfat dihidrat ve bizmut oksit

		Likit: distile su
Beyaz ProRoot MTA	Dentsply Tulsa Dental Specialties, Johnson City, TN, ABD	Trikalsiyum silikat, dikalsiyum silikat, trikalsiyum alüminat, kalsiyum sülfat dihidrat ve bizmut oksit Likit: distile su
MTA Angelus	Angelus, Londrina, PR, Brezilya	Trikalsiyum silikat, dikalsiyum silikat, bizmut oksit, trikalsiyum alüminat, kalsiyum oksit, alüminyum oksit, silikon dioksit Likit: distile su
Neo MTA Plus	Avalon Biomed Inc., ABD Bradenton, FL	Trikalsiyum silikat, dikalsiyum silikat, tantalit, kalsiyum sülfat, silikat Likit: su bazlı jel
Retro MTA	BioMTA, Seul, Kore Cumhuriyeti	Kalsiyum karbonat, silikon oksit, alüminyum oksit ve hidrolik kalsiyum zirkonya kompleksi Likit: deiyonize su
Ortho MTA	BioMTA, Seul, Kore Cumhuriyeti	Trikalsiyum silikat, dikalsiyum silikat, trikalsiyum alüminat, tetrakalsiyum alüminoferrit, serbest kalsiyum oksit ve bizmut oksit Likit: deiyonize su
Endocem MTA	Maruchi, Wonju, Kore	Kalsiyum oksit, alüminyum oksit, silikat oksit, magnezyum oksit, demir(III) oksit, Titanyum oksit, bizmut oksit Likit: distile su
MicroMega MTA	MicroMega, Besancon, Fransa	Trikalsiyum silikat, dikalsiyum silikat, trikalsiyum alüminat, bizmut oksit, kalsiyum sülfat dihidrat, magnezyum oksit Likit: distile su

2.1.1.2. MTA'nın Hidratasyonu

Portland simanı, su ile karıştırıldığında hidratasyon olarak bilinen kimyasal reaksiyon meydana gelir. MTA'nın hidratasyon reaksiyonunun Portland simanının reaksiyonuna benzer olduğu bildirilmiştir. Portland simanının ve kalsiyum silikat içeren materyallerin reaksiyonu birkaç fazdan oluşur. Bunlar; alite (trikalsiyum silikat), belite (dikalsiyum silikat), celite-alimünat (trikalsiyum alimünat) ve felite-ferrit (tetrakalsiyum alimünaferrit) diye adlandırılan ve farklı derecelerde sertleşme gösteren ve hidrate olan fazlardır. % 5'e kadar alçıtaşı ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) da alüminat fazının ayarını düzenlemek

amacıyla karışıma eklenebilir. Su ile karıştırıldıklarında alite ve belite reaksiyona girerek zayıf kristalli kalsiyum silikat hidrat jeli ($\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) ve portlandite ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) oluşturur. ProRoot MTA, radyopaklaştırıcı olarak bizmut oksit içerdiğinden ProRoot MTA'nın sertleşme reaksiyonunda bizmut kalsiyum silikat hidrata katılır ve kalsiyum silikat hidrata benzeyen kalsiyum-silikat bizmuthidrat oluşturur.



Alite hızla hidrate olan, karıştırma reaksiyonu ve dayanıklılığı sağlayan fazdır. Belite daha yavaş bir hidrasyon reaksiyonuna sahiptir ve ilk haftadan sonra dayanıklılık özelliklerinin gelişmesine yardımcı olur. MTA tozlarının hidrasyonu sonucu trikalsiyum silikat, trikalsiyum fosfat, trikalsiyum oksit ve diğer bileşikler üretilir. MTA'nın sertleşme reaksiyonu sonucu oluşan ürünlerden kalsiyum hidroksit MTA'nın sert doku oluşturma özelliğini sağlamaktadır. Kalsiyum hidroksit ayrıca amorf kalsiyum fosfat oluşturmak için fosfat iyonu ile reaksiyona girer ve sonunda hidroksiapatit bileşiği oluşur (Chang Seok-Woo 2012; Darwell ve Wu 2011; Dutta ve Saunders 2014; Li ve Coleman 2015; Steffen ve Waes 2009).

2.1.1.3. MTA'nın Özellikleri

2.1.1.3.1. Fizikokimyasal Özellikleri

Sertleşme süresi

Sertleşme süresi, bir malzemenin akışkan halden sertleşmiş bir duruma geçmesi için geçen süre olarak tanımlanmaktadır. Sertleşme süresi klinik olarak en önemli faktörlerden biridir. Uzun sertleşme süresi, materyalin bu süre boyunca şeklini koruyamaması ve gerilimleri tolere edememesi nedeniyle klinik sorunlara neden olabilir. Kısa sertleşme süresi ise zorlu kullanım özelliklerine neden olabilir (Shen ve ark. 2015).

ProRoot MTA'nın ortalama sertleşme süresi yaklaşık 2 saat 45 dakika olarak bildirilmiştir (Bansal ve ark. 2020; Torabinejad ve ark. 1995a). MTA'nın bu dezavantajını ortadan kaldırabilmek için yeni MTA türevleri üretilmiştir.

Che ve ark., MTA'ların sertleşme sürelerini karşılaştırdıkları çalışmada, materyallerin sertleşme sürelerini Ortho MTA 334.4 dakika, ProRoot MTA 279 dakika, Retro MTA 18.1 dakika ve EndoCem MTA 3.6 dakika olarak bildirmişlerdir (Che ve ark. 2016). MTA Angelus, NeoMTA Plus ve Biodentin'in karşılaştırıldığı bir çalışmada ise ilk sertleşme süreleri, NeoMTA Plus 44.47 dk, Biodentin 13.05 dk ve MTA Angelus 34.03 dk; son sertleşme süreleri, NeoMTA Plus 67.98 dk, Biodentin 30.91 dk, MTA Angelus 41.57 dk olarak bildirilmiştir. NeoMTA'nın en uzun sertleşme süresine sahip olduğu gösterilmiştir (Quintana ve ark. 2019). Bir başka çalışmada ise ilk sertleşme süresi MTA Angelus 9.33 dk, MTA Bio 11 dk ve son sertleşme süresi ise MTA Angelus 23.33 dk ve MTA Bio 23.33 dk olarak bildirilmiştir (Vivan ve ark. 2010).

Bağlanma dayanımı

Perforasyon onarım malzemelerinin bağlanma dayanımı, dişin fonksiyonu sırasında materyalin diştten ayrılmasını önlemek açısından önemli bir faktördür. Dikalsiyum silikat hidrasyon hızı trikalsiyum silikat hızından daha yavaş olduğu için MTA'nın ıslak ortamda depolanması zaman geçtikçe ona daha fazla dayanıklılık kazandırmaktadır. MTA'nın bir operasyon alanına yerleştirildikten sonra yeterli nem aldığında eğilme dayanımı, basınç dayanımı ve bağlanma dayanımı gibi optimal fiziksel özellikleri kazandığı belirtilmiştir (Parirokh ve Torabinejad 2010a).

MTA'nın bağlanma dayanımı ve sızdırmazlık yeteneğine katkıda bulunan faktörlerin, MTA-dentin bağı, sertleşme sırasındaki genişleme ve dentin yüzeyi ile sürtünmenin bir kombinasyonu olduğu belirtilmiştir. Sertleşme zamanını hızlandırmak için kalsiyum klorür eklenen MTA'nın daha yüksek bağlanma dayanımına sahip olduğu bildirilmiştir. MTA'ya kalsiyum klorür eklenmesi ile, doku sıvısındaki fosfat ile etkileşime giren kalsiyum iyonlarının salınımını arttırdığı ve hidrasyona giren kalsiyum fosfat tuzları ile hidroksiapatit benzeri çökeltiler oluşturduğu belirtilmiştir. Apatit benzeri kristallerin, MTA-dentin arayüzünde ve dentin kollajen fibrillerinde çökelerek, MTA ile dentin arasında kimyasal ve mekanik bağlar oluşturduğu ve bağlanma dayanımı ve sızdırmazlık özelliğini geliştirdiğini bildirmişlerdir (Dawood ve ark 2017).

Orhan ve ark., yaptıkları çalışmada Ortho MTA ve Retro MTA'nın bağlanma dayanımını push-out testi ile değerlendirmişlerdir. Kural, orta ve apikal üçte birlik kısımlarından toplanan verilerin itme güçleri, Ortho MTA'nın (13,96 MPa) Retro

MTA'dan (3,15 MPa) önemli ölçüde daha yüksek bağlanma dayanım değerlerine sahip olduğunu belirtmişlerdir (Orhan ve ark. 2019).

Biodentine, BioAggregate ve ProRoot MTA'nın karşılaştırıldığı bir çalışmada ise; kural dentinde Biodentin (42.02 MPa) ve ProRoot MTA'nın (21.86 MPa), BioAggregate'tan (6.63 MPa) önemli ölçüde daha yüksek bağlanma dayanımı gösterdiği; apikal kök dentinde de benzer şekilde Biodentin (39.35 MPa) ve ProRoot MTA'nın (34.13 MPa), BioAggregate'tan (10.09 MPa) daha yüksek bağlanma dayanımı gösterdiği bildirilmiştir (Majeed ve AlShwaimi 2017).

Basınç dayanımı

Basınç dayanımı, bir materyalin, sıkıştırma kuvvetinin bir sonucu olarak eksenel olarak yönlendirilen basınç gerilmesine dayanma kapasitesidir. Bir kök ucu dolgu materyali seçerken boyutsal kararlılık ve yeterli sızdırmazlık materyal için önemli özellikler olsa da, basınç dayanımı da materyalin klinik performansını etkileyebilecek önemli bir özelliktir. Materyalin yüksek basınç dayanımının, deformasyona ve büzülmeyle neden olan yüklere dayanmasını sağlayabileceği bildirilmiştir (Shen ve ark. 2015).

MTA'nın basınç dayanımı, 24 saat sonunda ölçüldüğünde amalgam, IRM ve Super EBA'dan önemli ölçüde daha az bulunmuştur. Ancak 3 hafta sonra Süper EBA, IRM ve MTA arasında basınç dayanımı açısından önemli bir fark görülmediği bildirilmiştir. MTA içeriğindeki dikalsiyum silikat hidrasyon hızı trikalsiyum silikattan daha yavaş olduğundan, MTA'nın basınç dayanımı karıştırıldıktan birkaç gün sonra maksimuma ulaşmaktadır. MTA'nın türü, karıştırılan sıvının cinsi, materyal üzerindeki yoğunlaşma basıncı, karıştırma sıvısının pH değeri ve MTA'nın saklama durumu gibi çeşitli faktörler MTA'nın basınç dayanımını etkileyebilmektedir (Parirokh ve Torabinejad 2010a). Kuru ortamda depolanmış ve kuru olarak test edilmiş ProRoot MTA'nın basınç dayanımı 27 MPa iken, suda depolanan MTA çimentolarının bildirilen basınç dayanımının 86.2 MPa'ya ulaştığı bildirilmiştir (Ha ve ark 2017b).

ProRoot MTA, Biodentin ve Biosealer'ın karşılaştırıldığı bir çalışmada en yüksek ortalama basınç dayanımı değerini Biodentin (72.97 MPa) gösterirken, en düşük ortalama basınç değerini Biosealer'ın (29.59 MPa) gösterdiği belirtilmiştir (Al-Sherbiny

ve ark. 2020). Retro MTA (61.10 MPa) ve ProRoot MTA'nın (61.98 MPa) basınç dayanımları, Endocem MTA (16.25 MPa) ve Ortho MTA(45.66 MPa)'ya göre önemli ölçüde daha yüksek bulunmuştur. Endocem MTA'nın, diğer materyallere oranla en düşük basınç dayanımı gösterdiği bildirilmiştir (Che ve ark. 2016).

pH

MTA'nın pH değerinin karıştırıldıktan sonra 10,2 olduğu, 3. saatte 12.5'e yükseldiği bildirilmiştir. MTA, uzun çalışma süresince de yüksek pH değerini korumaktadır, bu yüksek pH değerinin, MTA'dan sürekli kalsiyum salınımına ve kalsiyum hidroksit oluşumuna bağlı olduğu savunulmuştur (Parirokh ve Torabinejad 2010a).

ProRoot MTA ve RetroMTA'nın pH seviyeleri karşılaştırıldığında, ProRoot MTA'nın pH değeri 8 ile 9,93 arasında değişirken, RetroMTA için değerler 7,9 ile 9,93 arasında değişmiştir. Aralarında anlamlı bir fark bulunmamakla birlikte her iki materyalin pH'nın zamanla düşme eğiliminde olduğuna belirtilmiştir (Souza ve ark. 2015).

MTA, Biodentin ve Biosealer'ın karşılaştırıldığı bir çalışmada Biodentin ve Biosealer arasında anlamlı bir fark yokken, MTA'nın en düşük pH değerini gösterdiğini bildirmişlerdir. Çalışma sonucunda test edilen materyal ve zaman değişkenlerinin, pH değeri üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğunu belirtmişlerdir (Al-Sherbiny ve ark. 2010).

Çözünürlük

MTA çözünürlüğü, distile sudan çıkarılan numune malzemesi kütlesinin numunelerin orijinal kütlesine oranının yüzde ile ifade edilmesidir. ISO'ya göre çözünürlük değeri % 3'ten az olmalıdır (Shen ve ark. 2015).

Çoğu araştırmada, MTA'nın düşük çözünürlük gösterdiği veya hiç çözünürlük göstermediği bildirilmiştir (Parirokh ve Torabinejad 2010a). Yapılan bir çalışmada fizyolojik solüsyon, Hank'in dengeli tuz solüsyonu ve tamponlanmış fosfat çözeltisinde test edildiğinde, BioAggregate, Biodentine ve ProRoot MTA'nın, genel bir kütle

kaybının tersine çevreden iyon emerek negatif değerler gösterdiğini bildirmişlerdir (Grech ve ark. 2013).

Danesh ve ark., in vitro ortamda Portland simanı ile ProRoot MTA'yı karşılaştırdıkları çalışmanın koşulları altında ProRoot MTA'yı neredeyse çözünmez olarak tanımlamışlardır. Portland simanının ise ProRoot MTA'dan önemli ölçüde daha çözünür olduğunu bildirmişlerdir (Danesh ve ark. 2006).

Bir diğer çalışmada ise OrthoMTA'nın (%2.393), ProRoot MTA (%1.735), Endocem MTA (%1.561) ve Retro MTA'ya (%1.447) göre daha yüksek çözünürlük gösterdiği bildirilmiştir (Che ve ark. 2016). Fridland ve ark., 78 günlük uzun bir süreçte MTA'nın çözünürlüğünü takip etmişlerdir, elde ettikleri sonuçlarla daha önce yapılan çalışmalara göre MTA'nın uzun sürelerde daha çözünebilir özellik gösterdiğini savunmuşlardır (Fridland ve Rosado 2005).

Radyopasite

ISO standartlarına göre kök kanal tedavisinde kullanılan materyallerin radyopasitesinin 3 mmAl olması gerekmektedir. ProRoot MTA içerisinde radyopaklığı sağlamak için bizmut oksit bulunmaktadır (Dutta ve Saunders 2014). Bizmut oksit içeren diğer MTA'lar arasında MTA Angelus, Tech Biosealer, MicroMega MTA sayılabilir. Bizmut oksit dışında, zirkonyum oksit, baryum sülfat ve kalsiyum tungstat radyopaklaştırıcı olarak kullanılmaktadır (Prati ve Gandolfi 2015). Torabinejad ve ark., MTA'nın ortalama radyopasitesinin 7.17 mmAl olduğunu bildirmişlerdir (Torabinejad ve ark 1995a).

Zirkonyum oksit, Biodentine'de, kalsiyum zirkonya kompleksi de Retro MTA'da radyopaklaştırıcı olarak kullanılmaktadır. Biodentine'in 4.8 mmAl, RetroMTA'nın ise 4.07 mmAl radyopasiteye sahip olduğu bildirilmiştir ve her iki materyalin radyopasite değeri ProRoot MTA'dan düşük bulunmuştur (Souza ve ark. 2015).

Mikrosertlik

Mikrosertlik, malzemelerin mekanik karakterizasyonu için temel bir parametre olarak yaygın olarak kullanılmaktadır. Bir malzemenin mikrosertliği, tek bir özelliğin ölçüsü değildir. Akma dayanımı, gerilme dayanımı, esneklik modülü ve kristal yapı kararlılığı gibi malzemenin diğer temel özelliklerini önemli ölçüde etkiler. Bu nedenle, genel mukavemet veya deformasyona karşı direncin bir göstergesi olarak kullanılabilir (Shen ve ark. 2015). MTA'nın mikro sertliğinin, ortamın pH değeri, malzemenin kalınlığı, yoğunlaşma basıncı, karışımdaki hapsolmuş hava miktarı, nem ve sıcaklık gibi çeşitli faktörlerden etkilenebileceği, asidik ortamın, MTA'nın mikro sertliği üzerinde olumsuz bir etkiye sahip olduğu belirtilmiştir (Parirokh ve Torabinejad 2010a). Rhim ve ark., 5 farklı materyalin mikrosertliklerini kuru olarak ve suda bekletildikten sonra incelemişlerdir. Kuru olarak saklanan MTA numunelerinin mikrosertlik değerlerinin (207.68 ± 47.22), suya batırılmış numunelerin değerlerinden (37.51 ± 3.06) beş kat daha yüksek olduğunu bildirmişlerdir (Rhim ve ark. 2012).

ProRoot MTA'nın Portland simanı ile karşılaştırıldığı bir çalışmada ProRoot MTA'nın mikrosertliğinin Portland simanına göre yaklaşık 2.5 kat daha yüksek olduğunu bildirmişlerdir (Danesh ve ark. 2006).

Renk ve Estetik

MTA, hazırlık sırasında, uygulamadan kısa bir süre sonra veya sodyum hipoklorit gibi sıkça kullanılan diğer maddelerle temas ettiğinde renk değiştirmektedir. Materyaldeki renk değişikliğine ek olarak diş dokusunun renginde de değişiklikler meydana gelebilir, bu problem, ön dişlerde MTA kullanımını sınırlamaktadır ve kullanıldığında hastanın estetik beklentisini karşılamamaktadır (Mozynska ve ark. 2017).

ProRoot MTA, EndoCem-Zr ve EndoSequence Kök Onarım Malzemesi (ERRM) ile tedavi edilen dişlerdeki renklenmenin spektrofotometrik analiz kullanarak karşılaştırıldığı bir çalışmada ERRM ve Endocem-Zr'nin üç aylık bir süre içinde daha az renkleşme gösterdiği, ProRoot MTA'nın ise renkleşmede zamanla artış gösterdiği bildirilmiştir (Francis ve ark. 2019).

Kang ve ark., 4 farklı MTA materyalini karşılaştırdıkları çalışmada, zirkonyum oksit içeren EndoCem-Zr ve RetroMTA'nın, bizmut oksit içeren ProRoot MTA ve

MTA Angelus'a oranla daha az renk değişimi gösterdiğini gözlemlemişlerdir (Kang ve ark. 2015a).

Kim ve ark., yayınladığı olgu serisinde, modifiye üçlü antibiyotik patı (siprofloksasin, metronidazol, klindamisin) ve Retro MTA kullanılarak rejeneratif endodontik tedavi uygulamışlardır. Her iki vakada da 8 ve 11 aylık takip sonrası kuronal renk değişikliği olmaksızın başarılı olduklarını bildirmişlerdir (Kim Y. ve ark. 2014). Antov ve ark., olgu serisinde beyaz MTA ve Portland simanı kullanarak rejeneratif endodontik tedavi uygulamışlar ve tedavi edilen dişlerde zamanla renkleşme olduğunu bildirmişlerdir. Renkleşme sorununu çözmek amacıyla internal ve eksternal beyazlatma uyguladıklarını belirtmişlerdir (Antov ve ark. 2019).

2.1.1.3.2. Biyolojik Özellikleri

2.1.1.3.2.1. Antibakteriyel Özellik

MTA'nın antibakteriyel özellikleri üzerine yapılan çalışmalarda çelişkili sonuçlar elde edilmiştir. Farklı türdeki MTA'ların *E. faecalis*, *E. coli*, *M. luteus*, *S. aureus*, *Staphylococcus epidermidis*, *P. aeruginosa* ve *C. albicans* üzerindeki antimikrobiyal etkileri üzerine çalışmalar yapılmış ve MTA'nın bazı mikroorganizmalara karşı sınırlı antimikrobiyal etkiye sahip olduğu bildirilmiştir. (Parirokh ve Torabinejad 2010a; Torabinejad ve ark. 1995b).

Samiei ve ark., yaptığı çalışmada MTA'nın *Enterococcus faecalis*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Staphylococcus aureus* ve *Candida albicans* üzerinde etkili olduğunu bildirmişlerdir. Beyaz MTA ve % 0.12 klorheksidin karışımının daha yüksek etkinlik sergilediği, ancak beyaz MTA'ya klorheksidin eklenmesinin biyouyumluluğunu ve basınç dayanımını azaltabileceğine dikkat çekmişlerdir (Samiei ve ark. 2013).

MTA'nın anaerobik bakteri türü olan *E. faecalis* üzerinde antibakteriyel etkisi olduğu yapılan çalışmalarda görölmüştür (Prathita ve ark. 2019). Beyaz ve gri MTA'nın *E. faecalis* ve *S. sanguis* üzerindeki etkilerinin araştırıldığı çalışmada ise gri MTA'nın her iki bakteri üzerinde beyaz MTA'ya göre daha etkili olduğu bildirilmiştir. Düşük

konsantrasyonlarda beyaz MTA'nın *E. faecalis* üzerinde etkili olmadığı görülmüştür (Al-Hezaimi ve ark. 2006).

Khedmat ve ark., OrthoMTA, RetroMTA ve ProRoot MTA'nın *Fusobacterium nucleatum*, *Porphyromonas gingivalis* ve *Prevotella intermedia*'ya karşı antibakteriyel aktivitelerini değerlendirdiği çalışmada tüm materyallerin antibakteriyel etkileri olduğunu göstermişlerdir. OrthoMTA'nın, *Prevotella intermedia*'ya karşı en yüksek antibakteriyel aktiviteye sahip olduğu, RetroMTA'nın, *Porphyromonas gingivalis*'e karşı antibakteriyel etki göstermediği belirtilmiştir (Khedmat ve ark. 2018).

Yapılan çalışmalar MTA'nın antifungal etkileri olduğunu da göstermiştir. Al-Nazhan ve Al-Judai yaptıkları in vitro çalışmada MTA'nın *Candida albicans* üzerinde etkili olduğunu bildirmişlerdir (Al-Nazhan ve Al-Judai 2003). MTA'nın farklı konsantrasyonlarının *Candida albicans*'a karşı antifungal etkisinin in vitro olarak değerlendirildiği bir başka çalışmada yüksek konsantrasyonlarda MTA'nın antifungal etki gösterdiği ancak konsantrasyon düştükçe bu özellikte de azalma olduğu bildirilmiştir (Al-Hezaimi ve ark. 2005).

MTA'nın antibakteriyel ve antifungal aktivitesinin, yüksek pH değerleri ile ilişkili olduğu düşünülmektedir (Samiei ve ark. 2013; Parirokh ve Torabinejad 2010a).

2.1.1.3.2.2. Biyouyumluluk

Biyouyumluluk, bir materyalin veya bir maddenin, amaçlandığı şekilde uygulandığında uygun bir konakçı tepkisi ile performans gösterme yeteneğini tanımlar. Dental materyallerin biyouyumluluğunu değerlendirmek için uygulanan in vitro ve in vivo testler bulunmaktadır. Biyouyumluluk ölçümü için yapılan bakteri ve hücre kültürü analiz çalışmaları, MTA'nın mutajenik veya sitotoksik olmadığını göstermiştir. Sitotoksosite, bir materyalin hücresel canlılığı etkileme kapasitesi olarak tanımlanır. Bu nedenle sitotoksosite testleri, hücrelerin parçalanmasını, hücre büyümesinin inhibisyonunu ve materyallerin hücreler üzerinde neden olduğu diğer etkileri belirleyen birincil biyouyumluluk testleridir (Khan ve ark. 2016; Shen ve ark. 2015; Torabinejad ve Parirokh 2010). MTA'nın sitotoksitesisi, saklama süresi ve saklama ortamı gibi çeşitli değişkenlerden etkilenir. Başlıca özellik, sertleşme reaksiyonu sırasında kalsiyum

hidroksit salınmasıdır. Başlangıçta, sertleşme reaksiyonunun hızı yüksektir ve salınan kalsiyum hidroksitten sitotoksik etkiler görülür. Materyal son haline geldiğinde, alkalinitenin çoğu kaybolur ve sitotoksik etki azalır (Ha ve ark 2017b).

Lee ve ark., yaptıkları in vitro çalışmada, ProRoot MTA, RetroMTA ve Endocem Zr'nin süt dişleri dental pulpa hücrelerinin hücre canlılığı ve farklılaşma potansiyellerini karşılaştırmışlardır. Endocem Zr daha iyi hücre canlılığı sergilemiş ve diğer materyallerden daha az alkalik bulunmuştur. Materyallerin süt dişi pulpa hücrelerinin canlılığı ve farklılaşmasını artırmadığını bildirmişlerdir (Lee ve ark. 2015).

MicroMega MTA, RetroMTA, ProRoot MTA ve deneysel kalsiyum silikat bazlı siman materyalinin diş pulpa hücreleri üzerindeki odontoblastik farklılaşma, in vitro anjiyogenez ve inflamatuvar yanıt üzerindeki etkilerinin analiz edildiği bir çalışmada MicroMega MTA, ProRoot MTA ve deneysel kalsiyum silikat bazlı simanın, RetroMTA'dan daha üstün odontojenik farklılaşma ve in vitro anjiyojenik potansiyel gösterdiğini bildirilmiştir. ProRoot MTA, MicroMega MTA ve deneysel kalsiyum silikat bazlı siman, Retro MTA ile karşılaştırıldığında odontoblastik belirteçlerin alkalik fosfataz aktivitesini, mineralizasyon nodülü oluşumunu ve yukarı regüle edilmiş mRNA ekspresyonunu artırdığı belirtilmiştir. İncelenen tüm materyallerin indüklenabilir nitrik oksit sentaz ve siklooksijenaz-2 proteini, nitrik oksit, prostaglandin E2, tümör nekroz faktörü alfa, interlökin IL-1b, IL-6 ve IL-8 mRNA gibi proinflamatuvar araçlar için benzer seviyeler gösterdiğini bildirilmiştir (Chang ve ark. 2015).

Kouchak Dezfouli ve ark., in vitro çalışmalarında ProRoot MTA, Retro MTA ve MTA Plus'ın, insan periodontal fibroblast hücreleri üzerindeki etkisini MTT test yöntemi kullanarak değerlendirmiş ve karşılaştırmışlar, biyouyumluluğun göstergesi olarak sitotoksitesiteyi ölçmüşlerdir. ProRoot MTA ile karşılaştırıldığında Retro MTA ve MTA Plus'ın benzer biyouyumluluk gösterdiğini belirtmişlerdir (Kouchak Dezfouli ve ark. 2017).

2.1.1.3.2.3. Biyoaktivite

Biyoaktivite, bir biyomateryalin belirli bir biyolojik tepkiye neden olma yeteneğidir. Biyoaktif bir malzemenin özelliklerinden biri, fosfat içeren sıvılar ile temas

ettiğinde yüzeyinde hidroksiapatit veya apatit benzeri bir katman oluşturma kabiliyetidir (Shen ve ark. 2015). Biyoaktif malzeme, hidroksiapatit oluşumunu indüklemek gibi canlı doku, organizmalar veya hücrelerden bir tepki oluşturan veya bunlardan bir tepki ortaya çıkaran bir malzeme olarak tanımlanır. Biyoaktif malzemenin ideal özellikleri; bakterisidal ve bakteriyostatik, steril, onarıcı dentin oluşumunu uyarması, steril olması ve pulpa canlılığını korumasıdır. MTA da, olası osteoindüktif özelliklere sahip biyoaktif bir materyal olarak kabul edilir (Sonarkar ve Purba 2015; Madfa ve ark. 2014).

MTA'ya maruz bırakılan dişeti ve periodontal ligament fibroblastlarının hücre kültürlerinde yapılan çalışmada, MTA'nın, her iki fibroblast popülasyonunun farklılaşmasını modifiye edebildiği ve bunun sonucunda kemik oluşumunun bir göstergesi olarak kabul edilen alkalın fosfataz aktivitesinin önemli ölçüde arttığı bildirilmiştir (Bonson ve ark. 2004).

ProRoot MTA'nın tamponlanmış fosfat çözeltisi içerisinde bekletildikten sonra biyoaktivitesinin FTIR ve ESEM-EDX ölçüldüğü çalışmada ProRoot MTA'nın saatler içinde yüzeysel bir apatit tabakası oluşturma yeteneği olduğu gösterilmiştir. ProRoot MTA'nın mükemmel biyoaktivitesinin, kök ucu veya kök perforasyonu onarımı için kullanılan geleneksel simanlara göre önemli bir klinik avantaj sağlayabileceğini savunmuşlardır (Gandolfi ve ark. 2010a).

Abu Zeid ve ark., MTA Angelus ve NeoMTA Plus'ı biyoaktivite yönünden karşılaştırdıkları çalışmada materyalleri 15 gün boyunca PBS'de beklettikten sonra oluşan çökeltinin, NeoMTA Plus örneklerinde daha yüksek kristallığe sahip olduğunu bildirmişlerdir. NeoMTA Plus'ın daha hızlı sertleştiğini, daha fazla kristalizasyon gösterdiğini ve daha yüksek biyoaktiviteye sahip olduğunu göstermişlerdir (Abu Zeid ve ark. 2017).

ProRoot, MTA Plus ve Dycal materyallerinin ESEM-EDX kullanılarak Ca/P oranlarının belirlendiği ve biyoaktivitelerinin karşılaştırıldığı bir çalışmada ise MTA Plus en yüksek biyoaktiviteyi gösterirken, en düşük biyoaktiviteyi gösteren Dycal materyali olmuştur (Gandolfi ve ark. 2014).

2.1.1.4. MTA'nın Klinik Kullanım Alanları

Mineral trioksit agregat (MTA) pulpa kuafajı, pulpotomi, nekrotik pulpalı ve açık apeksli dişlerde apikal bariyer oluşumu, kök perforasyonlarının onarımı, rezorpsiyon ve kırık tamiri, kök ucu dolumu ve kanal dolumu için geliştirilmiş ve önerilmiştir. Uygun fiziksel, kimyasal ve biyolojik özellikleri sayesinde farklı tedavi prosedürlerinde kullanılabilmektedir (Parirokh ve Torabinejad 2010b; Torabinejad ve Chivian 1999).

MTA'nın Kullanım Alanları:

- Pulpa Kuafajı

İndirekt pulpa kuafajı

Direkt pulpa kuafajı

- Parsiyel pulpotomi
- Pulpotomi
- Apeksifikasyon
- Obturasyon
- Rejeneratif endodontik tedavi
- Retrograd dolum
- Perforasyon tamiri
- Rezorpsiyon tamiri

İç rezorpsiyon

Dış rezorpsiyon

- Kırık tamiri

Horizontal kırık tamiri

Vertikal kırık tamiri

2.1.1.4.1. Pulpa kuafajı

- *İndirekt Pulpa Kuafajı*

İndirekt pulpa kuafajı; genellikle pulpaya çok yakın olan derin kavite preparasyonlarında, pulpal ekspoza önlemek için enfekte dentinin dikkatlice kaldırılıp, diğer etkilenmiş dentinin biyouyumlu bir materyalle kapatıldığı bir tedavi prosedürüdür (Parirokh ve Torabinejad 2010b; Kunert ve Lukomska-Szymanska 2020).

İndirekt pulpa kuafajı hem süt dişleri hem de sürekli dişler için önerilmektedir (Parirokh ve ark. 2018). Yapılan çalışmalarda süt dişlerinde indirekt pulpa kuafajı için MTA veya TheraCal kullanıldığında klinik ve radyografik açıdan başarılı sonuçlar olduğu bildirilmiştir (Menon ve ark. 2016). Klinik olarak ağrı veya enfeksiyon olmaması, radyografide iç veya dış rezorpsiyon görülmemesi ve kalsifiye köprü oluşumu başarının göstergesi olmasına rağmen, bu çalışmaların eksikliği, uzun dönemli takiplerinin olmamasıdır (Parirokh ve ark. 2018). Ayrıca, süt dişlerinde pulpa kuafajında MTA kullanımını değerlendiren çalışma sayısı oldukça azdır (Khan ve ark. 2016).

Sürekli dişlerde yapılan çalışmalarda da indirekt pulpa kuafajında MTA, Biodentin, Portland simanı ve TheraCal LC kullanımının başarılı sonuçları olduğu bildirilmiştir. MTA gibi rezorbe olmayan materyallerin derin çürük bulunan dişlerin indirekt kuafaj tedavisinde kullanılmasının klinik açıdan avantajlı ve başarılı olduğunu göstermişlerdir (Benoist ve ark. 2012; Petrou ve ark. 2014).

Benoist ve ark., yaptığı klinik ve radyografik araştırmada, kuafaj materyali olarak ProRoot MTA'nın Dycal'e oranla tedaviden 3 ay sonraki incelemelerde önemli ölçüde daha yüksek başarı gösterdiğini bildirmişlerdir. Ancak 6 ayda kalsifiye köprü kalınlıkları açısından materyaller arasında istatistiksel açıdan önemli bir fark bulamamışlardır. (Benoist ve ark. 2012).

- *Direkt Pulpa Kuafajı*

Direkt pulpa kuafajı, asemptomatik vital pulpanın, çürük, travma nedeniyle veya preparasyon sırasında görünür şekilde açığa çıktığı durumlarda, pulpanın canlılığının korunması amacıyla dentin köprüsü oluşumunu indükleyecek bir materyal ile kapatılmasıdır (Gökçek ve Bodrumlu 2015; Kunert ve Lukomska-Szymanska 2020).

Prosedür doğru uygulandığında ve olumlu yanıt için koşullar optimal olduğunda; MTA'nın, süt ve sürekli dişlerde direkt pulpa kuafaj materyali olarak kullanılmasının başarılı olacağı yapılan çalışmalarda gösterilmiştir (Kadali ve ark. 2020).

Histolojik çalışmalarda, direkt pulpa kuafajı tedavisinde kalsiyum hidroksit ile MTA uygulamaları karşılaştırıldığında; MTA uygulanan dişlerde daha az iltihaplanma ve daha fazla dentin köprüsü oluşumu görülmüştür (Tawil ve ark. 2015).

Tuna ve Ölmez yaptıkları prospektif klinik çalışmada süt azı dişlerine kalsiyum hidroksit veya MTA ile direkt pulpa kuafajı uygulamışlardır. 24 aylık takip sonuçlarında radyografik ve klinik olarak başarılı olduklarını bildirmişlerdir (Tuna ve Ölmez 2008).

2.1.1.4.2. Parsiyel pulpotomi

Parsiyel pulpotomi, açığa çıkan pulpa dokusunun hasar gördüğü veya etkilendiği düşünülen durumlarda enfekte pulpanın 1-3 mm çıkarılarak, kalan kuronal ve radiküler pulpanın canlılığının korunduğu bir prosedürdür. Parsiyel pulpotomi, direkt pulpa kuafajına kıyasla daha yüksek iyileşme oranına sahiptir; ayrıca tam pulpotomi ile karşılaştırıldığında daha konservatif yaklaşım olarak kabul edilmektedir (Elmsmari ve ark. 2019; Kang ve ark. 2017).

Yapılan çalışmalarda çürük veya travma nedeni ile açılan pulpaya MTA gibi bakterisit, biyouyumlu, sızdırmazlık sağlayan ve kalsifik doku oluşumunu indükleyen bir materyal ile parsiyel pulpotomi uygulandığında klinik ve radyografik açıdan başarılı olduğu bildirilmiştir. (Bakhtiar ve ark. 2018, Elmsmari ve ark. 2019, Kang ve ark. 2017). RetroMTA, iRoot BP, OrthoMTA ve ProRoot MTA'yı karşılaştıran randomize klinik çalışmalarda, pulpa üzerinde benzer yanıtlar elde edilmiştir (Azimi ve ark. 2014; Kang ve ark. 2017). ProRoot MTA ve Dycal'in karşılaştırıldığı bir çalışmada ise; çürük sebebiyle parsiyel pulpotomi uygulanan genç sürekli dişlerin klinik ve radyografik değerlendirmesi sonucu materyaller arasında anlamlı bir fark olmadığı bildirilmiştir (Chailertvanitkul ve ark. 2014).

2.1.1.4.3. Pulpotomi

Pulpotomi, enfekte veya iltihaplı kuronal pulpanın tamamen çıkarılması ve kalan pulpanın uygun bir materyal ile kaplanmasını içeren bir tedavi prosedürüdür. Pulpotomide sağlıklı pulpa dokusunun devitalizasyonu, korunması ve rejenerasyonu

için formokrezol, ferrik sülfat, kalsiyum hidroksit ve mineral trioksit agregat (MTA) malzemeleri kullanılabilir (Kang ve ark. 2015b).

Pulpotomi uygulamalarında MTA kullanılmasının, diğer pulpotomi materyallerinin birçoğuna oranla daha başarılı sonuçlar elde edildiği yapılan çalışmalarda görülmüştür (Asgary ve ark. 2014; Parirokh ve ark 2018).

Pulpotomi ajanlarının karşılaştırıldığı çalışmalarda klinik başarı oranları arasında fark görülmezken radyografik ve histolojik başarılar arasında istatistiksel farklılıklar gözlenmiştir. Ağrı, şişlik, mobilite varlığı gibi klinik semptomlar çok az görülürken; pulpa kanalının obliterasyonu, iç rezorpsiyon, dış rezorpsiyon, periradiküler lezyon gibi patolojik semptomlara daha sık rastlanmıştır (Sunitha ve ark. 2017; Ghoniem ve ark. 2019). Histolojik çalışma bulgularında ise, MTA'nın altında oluşan kalsifiye dentin köprüsünün kalitesinin formokrezolün altındakinden daha kalın olduğu ve MTA altındaki pulpa dokusunun normal pulpa dokusuna benzer olduğu görülmüştür (Parirokh ve Torabinejad 2010b).

ProRootMTA, MTA Angelus ve gri MTAnın dişlerde renk değişimine neden olması bir dezavantaj olmasına rağmen daha sonra geliştirilen NeoMTA, RetroMTA gibi materyaller ile bu sorun ortadan kaldırılmıştır. Tedavi sonrası süt dişlerinde, paslanmaz çelik veya zirkonyum kuron kullanımı da bir alternatif olabilmektedir (Kadali ve ark. 2020; Song ve ark. 2016).

2.1.1.4.4. Apeksifikasyon

Apeksifikasyon kök gelişimi tamamlanmamış nekroz dişlerin, kök uçlarında kalsifiye bir bariyer oluşturulması amacıyla uygun bir materyalle tıkanması şeklinde tanımlanan bir tedavi prosedürüdür (Rokaya ve Hafiz 2019). Apeksifikasyon tedavisinin amacı, kanal dolum materyalinin kanal dışına taşmasını önlemek için apikal bir bariyer elde etmektir (Kadali ve ark. 2020).

Olgunlaşmamış bir kökte nekrotik bir pulpanın tedavisi, kalsiyum hidroksit ile yapıldığında genellikle birkaç yıllık tedavi süresi ve birden fazla seans gerektirebilir; bu durum maliyeti ve dişte kök kırığı oluşma riskini de arttırmaktadır (Kang ve ark. 2017; Tawil ve ark. 2015).

MTA, üretilmeye başlandığından beri kök ucu tıkama materyali olarak kullanılmıştır. Tek seansta biyolojik olarak uyumlu bir apikal tıkaç oluşturması sayesinde kalsiyum hidroksite karşı bir alternatif haline gelmiştir (Tawil ve ark. 2015; Torabinejad ve ark. 2018). ProRoot MTA'nın apikal tıkaç olarak kullanımı yaygın olarak savunulsa da, dişte renk değişikliğine sebep olması, manipülasyon zorluğu ve uzun sertleşme süresi gibi dezavantajları da bulunmaktadır. EndoSequence Kök Onarım Malzemesi, NeoMTA ve BioDentine gibi daha yeni kalsiyum silikat esaslı ürünlerin gelişmiş fiziksel ve kimyasal özellikler sergilemeleri sayesinde ProRoot MTA'ya alternatif olarak kullanılabilecekleri bildirilmiştir (Tran ve ark. 2016).

2.1.1.4.5. Obturasyon (kanal dolumu)

Obturasyon, kök kanalının şekillendirilmesi sonrası sızdırmaz bir şekilde tamamının tıkanmasını tanımlayan tedavi prosedürüdür. MTA rezorbe olmayan bir materyal olduğundan, kalıcı diş eksikliği bulunan durumlarda süt dişinin obturasyonunda kullanılabilir (Kadali ve ark. 2020, Witherspoon ve ark. 2008). O'Sullivan ve Hartwell yayınladıkları vaka raporunda MTA'nın sızdırmazlık ve biyouyumluluk özelliği sayesinde sürekli dişin eksikliğinde süt dişi kanal dolumunu bu materyalle yapmışlardır. Ancak düşmesi beklenen süt dişlerinin obturasyonunda kullanılmamasını tavsiye etmişlerdir (O'Sullivan ve Hartwell 2001).

Bogen ve Kuttler rezorpsiyon, travma, kök kırığı gibi sebeplerle obturasyon yaptıkları sürekli dişlerde MTA kullanmışlardır. MTA'nın dişlerin kırılma direncini arttırdığını ve enfekte olmuş dişlerde bakteriler üzerinde etkili olduğunu göstermiş; bu materyalin endodontik sonuçları önemli ölçüde iyileştireceğini ve doğal dişlerin çekilmek yerine ağız içinde daha uzun süre kalabilmesini sağlayacağını savunmuşlardır (Bogen ve Kuttler 2009). Kök gelişimi tamamlanmamış dişlerde tüm kanala MTA veya Biodentin uygulanmasının, apikal tıkaç olarak uygulanmasına oranla, dentin duvarlarının kırılma direncini azalttığı görülmüştür; ancak bu konuda yeterli çalışma bulunmamaktadır (Darak ve ark. 2020).

Aggarwal ve Singla travma sebebiyle avülse olmuş bir dişe, şiddetli kök rezorpsiyonunu engellemek amacıyla mineral trioksit agregat obturasyonu uygulamışlardır. Dört yıl takip sonucunda MTA'nın bu vakalarda iyileşme sonuçlarını

geliştirebilecek uygun bir materyal seçeneği olabileceği sonucuna varmışlardır (Aggarwal ve Singla 2010).

2.1.1.4.6. Rejeneratif endodontik tedavi

Rejeneratif endodontik tedavi, açık apeksli kök gelişimi tamamlanmamış nekroz pulpalı dişlerin tedavisinde uygulanan dentin-pulpa kompleksinin rejenerasyonu için, kök kanal sisteminin üçlü bir antibiyotik patla dezenfekte edilmesini ve ardından doku onarımı ve rejenerasyonunu içeren çağdaş bir prosedürdür. Gelişimi tamamlanmamış köklerde dentin duvarları çok ince olduğundan kök kırılma potansiyeli yüksektir (Tawil ve ark. 2015; Çehrel ve ark. 2011; Petrino ve ark. 2010).

Kök gelişimi tamamlanmamış dişlerin tedavisinde kalsiyum hidroksit ile yapılan geleneksel apeksifikasyon tedavisi ve MTA ile kök ucunda yapay bir bariyer oluşturma yöntemleri de kullanılmaktadır. Ancak her iki apeksifikasyon tedavisinin dezavantajı, kök duvarının kalınlaşmasına neden olması ve kök gelişiminin tamamlanmasını sağlayamamasıdır. Apeksifikasyon tedavisi görmüş dişlerin ince ve zayıf bir köke sahip olması kırılmaya yatkınlığı artırmaktadır. Buna karşılık, rejeneratif endodontik tedavi gören dişlerde apeksogenezis ile, normal kök dentin kalınlığı ve kök uzunluğu ile neredeyse tamamen olgunlaşmış bir kök oluşumu görülür (Chueh ve ark. 2009; Petrino ve ark. 2010). Rejeneratif endodontik prosedürler hem pulpayı hem de dental sert dokuları yenileme potansiyeline sahiptir, bu işlem için farklı materyaller kullanılmıştır ve trombositten zengin plazma (PRP) da, bu prosedür için uygun bir yapı iskelesi oluşturabilir (Sachdeva ve ark. 2015).

Jun ve arkadaşları 33 dişe rejeneratif endodontik tedavi uygulayarak 24 ay boyunca takip ettikleri çalışmada tüm dişlerin klinik ve radyografik olarak semptomsuz olduğunu ve beş dişte de canlılık olduğunu bildirmişlerdir. MTA tıkaçlarının daha kuronale yerleşimli olduğu dişlerde ise kuronal renk değişikliği gözlenmiştir (Jun ve ark. 2020).

Rejeneratif endodontik tedavi sonrası dişte renk değişimi olması, bu tedavi prosedürünün en büyük dezavantajlarından biridir. Renk değişiminin sebebinin kullanılan üçlü antibiyotik patı içerisindeki minosiklin ve kullanılan MTA türü olduğu belirtilmiştir. Bazı çalışmalar minosiklinin sefaklor gibi diğer antibiyotiklerle

değiştirilmesini, metronidazol ve siprofloksasin içeren ikili antibiyotik patı kullanarak minosiklinin çıkarılmasını veya antibiyotiklerin kalsiyum hidroksit ile değiştirilmesini ve renk değişimine sebep olmayan NeoMTA, RetroMTA gibi MTA türlerinin kullanımını önermişlerdir (Antov ve ark. 2019; Kim Y. ve ark. 2014).

Chueh ve arkadaşları, kök gelişimini tamamlamamış nekroz dişlere, yapay bir sert bariyer olarak MTA ile rejeneratif endodontik tedavi uyguladıkları çalışmalarında tedavi edilen tüm dişlerde apikal lezyonların gerilediğini, kök gelişimlerinin devam ettiğini ve klinik olarak semptomsuz sonuçlar saptadıklarını bildirmişlerdir. Bu sonuçlar, MTA uygulanan rejeneratif endodontik tedavi yöntemlerinin nekrotik olgunlaşmamış kalıcı dişlerin tedavisinde etkili olduğunu göstermiştir (Chueh ve ark. 2009).

2.1.1.4.7. Retrograd dolum- Kök ucu kapama

Periapikal endodontik cerrahi, diştten bakteri ve toksinlerin çevre dokulara geçişini engellemek, enfekte dokuların ortadan kaldırılması ve kanal sızdırmazlığının sağlanması amacıyla periapikal dokuların ve diş apeksinin cerrahisi olarak tanımlanmaktadır. Periapikal endodontik cerrahide başarının sağlanabilmesi için, kök kanalının doğru bir şekilde doldurulmasıyla sızıntıyı önlemek önemli bir unsurdur (Khan ve ark. 2016; Sanchez ve ark. 2008).

Endodontik tedavinin yeterli olmadığı durumlarda endodontik cerrahi ve retrograd dolum uygulaması gereklidir. Periapikal endodontik cerrahi yumuşak doku flebinin kaldırılması, osteotomi ve kök ucunun rezeksiyonu sonrası apikal foramenlerin nontoksik, rezorbe olmayan, boyutsal stabilitesi olan, radyoopak, sızdırmazlık özellikleriyle tam apikal tıkama sağlayan uygun bir malzeme ile kapatılmasını içeren bir prosedürdür (Kadali ve ark. 2020). Kök ucu dolgu maddeleri olarak birçok farklı materyal kullanılmış, ancak bunların bir kısmı sızıntıyı önlemede başarısız olmuşlardır. MTA kullanılan vaklarda ise daha az iltihaplanma, daha fazla sement oluşumu ve periradiküler dokularda iyileşme görülmüştür (Kadali ve ark. 2020; Torabinejad ve ark. 2018).

MTA'nın, kök ucu dolgu materyali olarak kullanılan Biodentin, SuperEBA, IRM, amalgam, cam iyonomer siman gibi malzemelere oranla daha iyi sızdırmazlık

özelliğinin olduğunu gösteren çalışmalar bulunmaktadır (Nabeel ve ark. 2019; Sanchez ve ark. 2008; Chong ve ark. 2003). Buna karşılık klinik başarıları karşılaştırıldığında IRM, iRoot BP plus, EndoSequence ve ProRoot MTA arasında istatistiksel bir fark görülmemiştir (Lindeboom ve ark. 2015; Shinbori ve ark. 2015; Zhou ve ark. 2017).

Sanchez ve arkadaşları amalgam, IRM, SuperEBA ve MTA'yı karşılaştırdıkları meta analizde; MTA'nın yüksek klinik başarı oranları ile en iyi biyouyumluluk ve sızdırmazlık özelliğini gösterdiği ve buna ek olarak doku rejenerasyonunu uyaran tek kök ucu dolgu materyali olduğunu belirtmişlerdir (Sanchez ve ark. 2008).

Kim ve Kratchman'ın modern endodontik cerrahide kullanılan uygulama ve materyaller üzerine yaptıkları bir incelemede, MTA'nın en biyouyumlu kök ucu dolgu materyali olduğu ve endodontik cerrahide kullanıldığında dişlerin sağlıklı bir şekilde ağız içerisinde kalabileceği belirtilmiştir (Kim ve Kratchman 2006).

2.1.1.4.8. Perforasyon tamiri

Perforasyonlar genellikle, kanal şekillendirme prosedürleri, kavite preparasyonları sırasında iyatrojenik sebepli, çürük veya iç rezorpsiyon kaynaklı pulpa kanalı ile periradiküler doku arasında oluşurlar (Tawil ve ark. 2015). Perforasyon tamir materyalinin biyouyumlu olması, neme çözülmeden dayanması ve mükemmel sızdırmazlık özelliğine sahip olması gerekmektedir (Kadali ve ark. 2020). MTA'nın mükemmel sızdırmazlık yeteneği ve biyouyumluluğu nedeniyle, öngörülebilir sonuçlarla kök deliklerini onarmak için kullanılmıştır.

Perforasyon oluşumu ile tamiri arasındaki zaman, dişin anatomik yeri, perforasyonun boyutu, perforasyonun yeri, perforasyon bölgesinde enfeksiyon varlığı gibi çeşitli faktörler tedavinin sonucunu önemli ölçüde etkilemektedir. Geleneksel malzemelerle ilişkili bu prognostik faktörler, MTA kullanıldığında geçerli değildir (Torabinejad ve ark 2018). Perforasyon tamir materyali olarak kullanılan amalgam, gütaperka, cam iyonomer siman, IRM ve MTA gibi dental malzemeler ile yapılan araştırmalarda değişen derecelerde başarılar elde edildiği görülmüştür (Khan ve ark. 2016; Mente ve ark. 2010).

Mente ve ark.'nın, yaptığı klinik çalışmada kök perforasyonu tamiri yapılan dişlerin başarı oranları 4 yıldan uzun takip dönemlerinden sonra bile yüksek kalmıştır,

bu durum kök perforasyonlarının MTA kullanılarak tamirinin, kökün tüm bölgelerinde uygun bir tedavi seçeneği olduğunu göstermektedir (Mente ve ark. 2014). Siew ve arkadaşlarının yaptığı araştırmada kök perforasyonlarının MTA kullanılarak tamirinde başarı oranının % 80,9'a yükseldiği bildirilmiştir (Siew ve ark. 2015).

Oliveira ve arkadaşları bir olgu sunumunda, süt azı dişinin furkasyon perforasyonunu MTA kullanarak tedavi etmişler ve tedaviden 20 ay sonraki kontrolde klinik ve radyografik olarak başarılı olduklarını göstermişlerdir (Oliveira ve ark. 2008). Araştırmalara dayanarak, MTA kullanıldığında perforasyon tamir prognozunun başarısının arttığı görülmektedir (Khan ve ark. 2016).

2.1.1.4.9. Rezorpsiyon Tamiri

Rezorpsiyon, fizyolojik veya patolojik bir süreçle ilişkili, dentin, sement veya kemik kaybıyla sonuçlanan bir durumdur. Süt dişlerinin düşmesi ve sürekli dişlerin sürmesi için süt dişlerinin köklerinde meydana gelen fizyolojik kök rezorpsiyonudur. Mekanik, kimyasal veya termal yaralanma sebepli olarak da patolojik kök rezorpsiyonları meydana gelebilir. Rezorpsiyonlar genel olarak iç ve dış kök rezorpsiyonu olarak sınıflandırılabilir (Fernandes ve ark 2013b; Nilsson ve ark. 2013) .

İç Rezorpsiyon

İç rezorpsiyon görülen dişlerin kök kanal tedavisi sırasında optik yardımcılar, ultrasonik aletler ve termoplastik dolgu teknikleri gibi modern endodontik teknikler kullanılabilir. Kalsiyum silikat esaslı materyaller de, rezorbe olan dişlerin tedavisinde yeni fırsatlar sunmaktadır; rezorpsiyon bulunan dişlerin kanal duvarlarında bir perforasyon olduğunda bu materyallerin kullanımı endikedir. Rezorpsiyonun yeri ve kökün uzunluğu dikkate alınarak kanal tamamen MTA ile doldurulabilir veya kanalın sağlıklı kısmı güta perka ile doldurulabilir. Bu koşullarda, kök duvarlarında perforasyon olsa bile iç rezorpsiyonların tedavi prognozu iyi olacaktır (Nilsson ve ark. 2013; Ulusoy ve Paltun 2017; Sübay ve ark. 2018).

Süt ve sürekli dişlerdeki iç rezorpsiyonların tedavisinde cerrahi veya cerrahi olmayan uygulamalarda MTA kullanımının klinik ve radyografik olarak başarılı

sonuçlar verdiği yapılan vaka çalışmalarıyla gösterilmiştir (Fernandes ve ark. 2013a; Patel ve ark. 2010; Abdullah ve ark. 2017).

Sarı ve Sönmez enfeksiyon sebepli iç rezorpsiyon görülen süt azı dişinin tedavisinde, kanal obturasyonunu çinko oksit öjenol ile yaparken rezorpsiyon bölgesine MTA uygulamışlardır. 18 aylık takip sonucunda dişin klinik ve radyolojik olarak asemptomatik olduğunu bildirmişlerdir (Sarı ve Sönmez 2006) .

Dış rezorpsiyon

Dış kök rezorpsiyonu, travmatik yaralanmalar, ortodontik tedavi, iç beyazlatma, periodontal tedavi, restoratif tedavi veya idiyopatik nedenlerle periodonsiyumda başlayan ve dişin dış veya yan yüzeylerinde sement, dentin ve kemik dokusunun kaybına yol açan patolojik bir durumdur (Fernandes ve ark. 2013a; Patel ve ark. 2018).

Rezorpsiyon bölgesi servikal periodontal ligaman ile gingival sulkustan gelen mikrobiyota arasındaki teması önleyecek şekilde bir materyal ile örtülerek rezorpsiyonun ilerlemesi engellenebilir. MTA'nın sızdırmazlık, antibakteriyel aktivite ve biyouyumluluk gibi özellikleri ile rezorpsiyon bölgesinde kullanımı açısından kimyasal ve fiziksel avantajları vardır ve sert doku iyileşmesi için ideal bir ortam oluşturur (Oliveira ve ark. 2018).

Dış rezorpsiyon tedavisi için MTA uygulanan vakalarda, materyalin etkili olduğu desteklenmektedir. Dış rezorpsiyon tedavisinde cerrahi, cerrahi olmayan veya bu yaklaşımların birleşimi kullanılmaktadır. Cerrahi tedavi ile birlikte MTA uygulandığında subgingival lezyonların başarılı bir şekilde iyileştiği görülmüştür (Agarwal ve ark. 2019; Biradar ve ark. 2017; Fahmy ve ark. 2019; Parirokh ve Torabinejad 2010b) .

2.1.1.4.10. Kırık Tamiri

Horizontal (Yatay) kök kırığı

Kök kırıkları dentin, sement ve pulpayı içeren travmatik yaralanmalardır. Horizontal kök kırıkları genellikle üst çene ön bölgede meydana gelir ve kesici dişler en çok etkilenen dişlerdir. Kök oluşumunun evresi, hastanın yaşı, dişte mobilite varlığı,

kök kırığının yeri gibi faktörler iyileşmeyi etkilemektedir (Yıldırım ve Gençoğlu 2009, Roig ve ark. 2011). Orta 1/3'te bulunan horizontal kırıkların tedavi edildiği vaka raporlarında iyileşmenin yüksek olduğu görülmüştür (Kuşgöz ve ark. 2009; Erdem ve ark. 2009; Kadali ve ark. 2020; Baccouche ve ark. 2017).

Horizontal kök kırıklarının MTA Angelus, ProRoot MTA gibi MTA türleriyle tedavi edildiği uzun süreli takip edilen vaka raporlarında, materyalin başarılı sonuçlar verdiği bildirilmiştir (Yıldırım ve Gençoğlu 2009; Erdem ve ark. 2009; Torabinejad ve ark. 2018).

Kim ve ark., horizontal intraalveolar kök kırığı bulunan 19 diş ile yaptıkları çalışmada, MTA ile endodontik tedavi uyguladıkları dişlerin başarılı iyileşme sonuçları gösterdiğini bildirmişlerdir. Tedavi edilen dişlerin birçoğu kalsifiye doku, bağ dokusunun interpozisyonu ya da bağ dokusu ve kemiğin interpozisyonu ile iyileşmiştir (Kim D. ve ark. 2016).

Erdem ve arkadaşlarının vaka serisindeki dişlerin 36 ay sonundaki kontrolünde; klinik ve radyografik incelemede asemptomatik oldukları ve mükemmel iyileşme gösterdikleri bildirilmiştir (Erdem ve ark. 2009).

MTA'nın, sahip olduğu biyolojik ve fiziksel özellikleri sayesinde horizontal kök kırıklarının tedavisi için uygun bir dolgu malzemesi olarak düşünülebileceği sonucuna varılmaktadır (Kim ve ark 2016; Erdem ve ark 2009; Torabinejad ve ark 2018).

Vertikal (Dikey) kök kırığı

Vertikal kök kırığı, apikal kısımdan başlayarak kök kanalından periodonsiyuma ve kuronale uzanan dikey yönelimli kırık olarak tanımlanır ve dişin prognozu kötü olduğundan, en yaygın tedavi yöntemi çekimdir (Baranwal ve ark. 2020).

Çeşitli vaka raporları ve vaka serileri, tamamlanmamış dikey kök kırıklarının Aureoseal MTA, Biodentin ve ProRoot MTA gibi çeşitli biyoaktif endodontik simanlar ile başarılı bir şekilde tedavi edildiğini göstermiştir (Torabinejad ve ark. 2018).

Taschieri ve ark., vertikal kök kırığı bulunan 10 dişle yaptıkları çalışmada, 12 ay sonunda yapılan kontrollerde tüm dişlerin tedavileri klinik ve radyografik olarak başarılı bulunmuştur. Ancak 33 ay sonra 7 diş kontrol edebilmişler ve bu dişlerden 2 yan

kesicinin tedavisinin başarısız olduğunu ve çekim yapıldığını bildirmişlerdir. Bu çalışmada MTA, doku rejenerasyonunu indükleyen biyouyumlu bir materyal olduğundan kök kırığı tamirinde kullanılmıştır. Tamamlanmamış vertikal kök kırığı olan dişlerin korunması için uyguladıkları cerrahi yaklaşımın, klinik açıdan tatmin edici sonuçlar gösterdiğini bildirmişlerdir (Taschieri ve ark. 2010).

Pandey ve ark., vaka raporunda kök ucu tamamlanmamış, geniş periapikal lezyonu ve vertikal kök kırığı bulunan dişe MTA uygulaması yaptıklarını bildirmişlerdir. Bir yıllık takip sonucunda tedavi edilen orta kesici dişin klinik ve radyografik açıdan sağlıklı olduğu görülmüştür (Pandey ve ark. 2018).

Vertikal kök kırıklarının tedavisi için MTA kullanımına ilişkin kısa süreli takip dönemleri olan sadece birkaç araştırma bulunmaktadır (Pandey ve ark. 2018; Torabinejad ve ark. 2018).

2.2. Biyoaktivite Ölçümünde Kullanılan Yöntemler

Biyoaktivite ölçümlerinde başlıca SEM-EDS, FTIR, EPMA, XRD ve Raman spektroskopisi analiz yöntemleri kullanılmaktadır.

2.2.1. SEM-EDS (Taramalı elektron mikroskobu-Enerji dağılımlı spektrometre)

SEM, materyallerin yüzeylerini gözlemlemek için kullanılan çok yönlü, gelişmiş bir araçtır. İncelencek örneğin yüzeyine, yüksek enerjili elektron demetleri gönderilir. Bu elektron demetlerinin numune üzerindeki etkileri ve yansıyan elektronlar/x-ışınları algılayıcı bölümde toplanır ve analiz edilir. Sinyal güçlendiricilerden geçirildikten sonra katot ışınları tüpünün ekranına yansıtılarak görüntü oluşturulur. SEM, malzemeleri yüksek çözünürlükte inceleyip analiz edebilen çok amaçlı bir araçtır. 300.000 büyütme kadar inceleme sağlayabilir. SEM materyalin topografyası, morfolojisi, bileşimi, tanelerinin yönelimi, kristalografik özellikleri gibi kalitatif bilgileri sağlayabilir. SEM ölçümleri yalnızca yüzey ile ilgili bilgi verebilir materyalin iç katmanları hakkında herhangi bir bilgi edinilemez (Sharma ve ark. 2018; Bergmans ve ark. 2005).

SEM, Enerji Dağılımlı X-ışını Spektrometresi (EDS) ile birlikte kullanıldığında kantitatif element analizi yapılmaktadır. Elementler elektronlarla çarpıştırıldığında her biri farklı bir X-ışını dizisi üretir. EDS, oluşan X-ışınlarını enerjilerine göre analiz ederek elementleri tespit eder. EDS sayesinde incelenecek örneklerin element haritalaması yapılabilmektedir (Goldstein ve ark. 2017).

2.2.2. FTIR (Fourier dönüşümlü kızılötesi spektrometresi)

Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi (FTIR), kızılötesi radyasyon ışınlarını kullanarak malzemelerdeki (gaz, sıvı ve katı) fonksiyonel grupları tanımlamak için kullanılan bir tekniktir. Kızılötesi spektroskopisi, moleküldeki her bir bağın absorbe ettiği IR radyasyonunu ölçer ve sonuç olarak, dalga sayısına (cm^{-1}) karşı geçirgenlik (%) olarak tanımlanan bir spektrum verir. Kovalent bağ içeren materyaller, IR bölgesindeki elektromanyetik radyasyonu absorbe etmektedir. IR bölgesi, UV ile görünür ışıktan daha düşük enerji ve daha yüksek dalga boyundadır ve mikrodalga radyasyonlarından daha yüksek enerjiye veya daha kısa dalga boyuna sahiptir. Bir moleküldeki fonksiyonel grupların belirlenebilmesi için IR aktif olması gerekmektedir. Kızılötesi radyasyon bir örneğe gönderildiğinde ışığı emer ve çeşitli titreşim modları oluşturur. Bu soğurma, moleküldeki bağlar ile ilgilidir. Frekans aralıkları, tipik olarak $4000\text{--}600\text{ cm}^{-1}$ aralığında dalga numaraları olarak ölçülür. Dalga sayısı doğrudan enerji ve frekansla ilişkili olduğundan FTIR spektrumu, dalga sayısı olarak ölçülür, böylece spektrumu yorumlamak için kolay bir yol sağlanmış olur ve bir moleküldeki fonksiyonel grup belirlenebilir (Sharma ve ark. 2018).

FTIR spektroskopisi, CaP ürünlerinin kimyasal analizi için kullanıldığında gerekli dalga sayısı aralığında piklerin yeri, yoğunluğu, genişliği ve şekli hakkında yararlı bilgiler sağlaması, hassas, hızlı ve kolay bir yöntem olması gibi çok sayıda avantaja sahiptir (Borzina-Cimdina ve Borodajenko 2012).

2.2.3. EPMA (Elektron Prob Mikroanalizatörü)

Elektron prob mikroanalizatörü (EPMA), katı bir yüzey üzerinde yüksek çözünürlük ve hassasiyet ile element konsantrasyonlarının kantitatif alan analizine izin veren çok yönlü bir tekniktir, ana elementlerden eser bileşenlere kadar tüm içeriğin konsantrasyonunu ve dağılımını belirleyebilir. EPMA tekniği, numuneye elektron ışını göndermeyi ve ardından yayılan x-ışınlarını dalga boyu dağıtıcı spektrometre (WDS) ve

bir enerji dağılımlı spektrometre (EDS) olmak üzere iki farklı spektrometre ile analiz etmeyi içerir (Mori ve Yamada 2007; Sri ve ark. 2020).

EPMA, herhangi bir katı malzemede hidrojen ve helyum hariç, periyodik tablonun tüm unsurlarını belirleyip analiz edebilir. X-ışınlarının emisyonu büyük ölçüde elektron ışınına maruz kalan malzeme alanıyla sınırlı olduğundan, EPMA çapı 1 μm 'nin altındaki oldukça lokalize noktalar hakkında niceliksel veriler üretebilir. İncelenen numuneyi tahrip etmediğinden nicel ölçümler gerektiği kadar sık tekrarlanabilir. Bu teknik rutin olarak milyonda 100 parça (ppm) iz düzeylerindeki elemanları ölçmek için kullanılır. Optimize edilmiş ayarlarla modern EPMA cihazları, öğeleri yaklaşık 10 ppm'ye kadar konsantrasyonlarda bile ölçebilir. EPMA, spot analizlere ek olarak, küçük veya büyük alanlardaki temel dağılımları da haritalayabilmektedir (Llovet ve ark. 2021; Sri ve ark. 2020)

2.2.4. XRD (X-ışını Difraksiyonu)

X-ışını difraksiyonu, kristallerin, kristal fazların yapısının hassas bir ölçümüne izin veren karakteristik bir şekilde X ışınlarını kırma kabiliyetine dayanmaktadır. Kaydedilen kırınım modelleri, bir numunenin çeşitli mikro ve makro yapısal özelliklerinin içeriklerini gösterir. Numunelerin kimyasal bileşim, makro gerilim, kalitatif faz analizleri, kristal yapıları incelenebilir. Malzeme bilimi ve mühendisliği alanında, en gelişmiş teknikler haline gelebilmesi için, özellikle kalitatif ve kantitatif faz analizleri, kristalografik dokuların araştırılması olmak üzere çeşitli uygulamalar geliştirilmiştir (Epp 2016; Lavina ve ark. 2014).

2.2.5. Raman Spektroskopisi

Raman spektroskopisi tekniği, moleküller veya katılardaki kimyasal bağları ve yarı iletken malzemelerdeki katkıyı tanımlamak için kullanılmaktadır. Raman spektrumlarının, IR spektrumlarından tamamen farklı bir mekanizması vardır. Numune üzerine ν_0 frekanslı yoğun bir ışık (lazer) ışınlandığında, dağılan ışık gelen ışığa dik yönde gözlenir. Saçılan ışık iki bölüme ayrılabilir; gelen ışıkla aynı frekansa (ν_0) sahip olan Rayleigh saçılması ve $\nu_0 \pm \nu_R$ frekansına sahip Raman saçılması, burada ν_R , moleküler titreşime karşılık gelen frekansı temsil etmektedir. Raman spektroskopisinde, moleküler titreşim frekansı (ν_R) olay frekansına (ν_0) göre bir kayma olarak ölçülür. Bu teknikle farklı karbon materyal formları da tanımlanabilir. Ayrıca nano ölçekli sistemlerin boyutunu ve iletkenliğini yüksek hassasiyetle belirler. Raman

spektroskopisinin numunelerde tahribat oluşturmaması, neme hassasiyet göstermemesi, kalitatif ve kantitatif analiz yapabilmesi, biyolojik doku analizlerinde başarılı bir yöntem olması avantaj sağlamaktadır (Sharma ve ark. 2018; Rehman ve ark. 2000).

2.3. Ağır Metaller ve Analiz Yöntemleri

Ağır metaller, doğal olarak yer kabuğunda oluşan genellikle ortamda düşük seviyelerde bulunan maddelerdir. Bu maddeler insan sağlığını etkileyebilecek elementler ve metal bileşiklerdir. Çinko, manganez, kobalt, bakır ve demir gibi metaller insan vücudu için gerekli olmasına rağmen, konsantrasyonları çok yükseldiğinde toksik olabilirler. Bu etkiye neden olan ana ağır metaller arasında kadmiyum, arsenik, alüminyum, cıva ve demir sayılabilir. Genelde insanlar ağır metalleri yutma veya soluma yoluyla, besinler, içme suları ve ilaçlar aracılığıyla maruz kalırlar; ancak dış hekimliğinde kullanılan bazı materyallerin içeriğinde de ağır metaller bulunmaktadır (Fu ve Xi 2020; Khan ve Khan 2020).

Dental materyallerde güvenli sınırlar sağlamak amacıyla tüm toksik metaller için ISO tarafından bir sınır belirlenir. Trikalsiyum/dikalsiyum içeren su bazlı dental simanlar için ISO 9917-1'deki asitte çözünen arsenik ve kurşun testi kullanılmaktadır. Arsenik için izin verilen maksimum içerik 2 mg/kg iken, kurşun için 100 mg/kg'dır (Ha ve ark 2017b).

Schembri ve arkadaşları, yaptıkları çalışmada ProRoot MTA ve MTA Angelus'un belirlenen güvenli sınırdan daha yüksek arsenik seviyelerine sahip olduğunu belirtmişlerdir (Schembri ve ark. 2010). Yapılan diğer çalışmalarda ise belirtilen materyallerin güvenli arsenik sınırları içerisinde olduğu gösterilmiştir (Duarte ve ark. 2005, Chang ve ark. 2011). Dental restoratif malzemelerdeki veya simanlardaki bu tür elementlerin sızarak komşu dokulara zarar verip vermeyeceği araştırılmaktadır (Khan ve Khan 2020; Camilleri ve ark. 2012).

Kalsiyum silikat esaslı materyaller de, klinik uygulamalarında pulpa veya periradiküler dokularla doğrudan temas halinde oldukları için toksik olmamaları ve biyoyumlu olmaları gerekmektedir (Karypidou ve ark. 2018). Ancak, portland simanın bileşiminde arsenik oksit ve çeşitli ağır metaller içermektedir ve bu ağır metallerin iltihaplanma veya alerjik reaksiyonlara neden olabileceği belirtilmiştir. Üretilen çeşitli MTA içeriklerinde de arsenik, kadmiyum, krom, kobalt, kurşun ve nikel gibi ağır

metallerin bulunduğu ancak bunların güvenli sınırlar içerisinde olduğu görülmüştür (Chang ve ark. 2010, Kum ve ark. 2014).

2.3.1. Ağır Metaller

Kalsiyum silikat esaslı materyaller içerisinde değişken miktarlarda ağır metaller olduğu bilinmektedir. Portland simanı, MTA, biodentin gibi materyallerin içeriğinde en sık görülen ağır metaller arsenik (As), kurşun (Pb), nikel (Ni), krom (Cr), bakır (Cu), kadmiyum (Cd), alüminyum (Al), Bizmut (Bi) elementleridir.

Arsenik (As), ağır metal olarak nitelendirilen bir eser elementtir. İnsanların arseniğe (As) maruz kalması, endüstriyel veya tarımsal kimyasal atıklarla kontamine olmuş içme suyu ve yiyecekler, inhalasyon ve cilt teması yoluyla olabilmektedir. Arsenik metabolitleri hem organik hem de inorganik formlarda bulunur ve inorganik arsenik akut ve kronik toksisiteye sahiptir. Çözünabilir arsenik tuzları, tüm mukozalar ve parenteral uygulama bölgeleri tarafından emilir ve emilen arseniğin tümü, başlangıçta kanın eritrosit fraksiyonunda bulunur. Element, kan dolaşımını hızla terk eder ve ana depolama yerleri karaciğer, böbrekler ve akciğerler olmak üzere dokularda birikir. Arseniğin vücuttan atılımı temelde idrar ile gerçekleşirken daha düşük miktarlarda ter ve safra ile de atılabilir. Metabolizmaya arsenik az miktarlarda alınırsa vücutta önemli bir miktarda birikmez ve toksik etki göstermez. Arseniğin yüksek dozlarda cilt, karaciğer, böbrek ve akciğerleri etkilediği belirtilmiştir. Toksik boyutlarda alındığında; hiperpigmentasyon, hiperkeratoz, deskuamasyon, saç dökülmesi, hemapoetik baskılanma, portal siroz, periferik nörit, kilo kaybı, mesane kanseri ve metabolik birçok hastalığa sebep olduğu bulunmuştur (Karypidou ve ark. 2018; Duarte ve ark. 2005; Fu ve Xi 2020).

Kurşun (Pb), hem inorganik hem de organik elementler şeklinde gıda, su ve toprakta eser miktarda bulunan toksik bir ağır metaldir. Doğada ve birçok yapı içerisinde bulunmakla birlikte mutajenik ve genotoksik etkileri olduğu düşünülen yaygın bir çevresel ve endüstriyel kirletici maddedir. İnorganik kurşun bileşikleri ve kurşun tozu gibi temel kurşun, sindirim sistemi ve solunum sistemi yoluyla emilebilir. Kurşunun bulunma oranı, ortamdaki toksisitesini belirlemektedir. Kovalent bağlara dayalı organik kurşun bileşikleri, inorganik kurşun tuzlarından farklı toksikolojik

etkilere sahiptir. Organik kurşun bileşikleri deriden emilebilir ve daha sonra beyne girerek merkezi sinir sisteminde bir toksine neden olabilir. Daha sonra kurşun, hücre dışı sıvı halini aldıktan sonra plazmaya emilir ve yumuşak ve sert dokularda kurşun birikir ve esas olarak üriner sistem ve sindirim sistemi yoluyla atılmaktadır (Karypidou ve ark. 2018; Fu ve Xi 2020).

Nikel (Ni), yeryüzünde en çok bulunan 24. elementtir ve yer kabuğunun % 3'ü nikelden oluşur. Dünyada içme suyunda yaygın olarak bulunmaktadır. Nikelin vücutta demir emiliminde rol alarak aneminin önlenmesine katkı sağladığı bilinmektedir. Nikel ayrıca nükleik asitlerin yapısında bulunmakta ve glikozun yıkımına yardım etmektedir. Nikele oral yoldan maruz kalmanın iki ana yolu, su ve nikel içeren bileşiklerle kontamine olmuş yiyeceklerdir. İnsan vücudunda nikel, bir nikel-merkaptan kompleksi oluşturmak için merkaptana bağlanır. Daha sonra kompleks, moleküler oksijen ile reaksiyona girerek serbest radikaller üretir ve bu da sonunda nikel toksisitesine yol açar. Kronik olarak nikel maruz kalınması akciğer, kalp damar, böbrek rahatsızlıklarına ve kansere neden olur. Nikel toksisitesinde kontakt dermatit, baş ağrısı, gastrointestinal bulgular, solunumsal bulgular, akciğer fibrozu, kardiyovasküler hastalıklar, akciğer kanseri, burun kanseri, epigenetik etkiler görülür. (Denkhaus ve Salnikow 2002; Fu ve Xi 2020; Genchi ve ark. 2020).

Krom (Cr), Dünya'da en çok bulunan yedinci elementtir. Krom, glikoz ve kolesterol metabolizmasında önemli bir rol oynar ve insan ve hayvanlar için temel bir unsurdur, ancak daha yüksek seviyelerde her ikisi için de toksiktir. Krom içeren yiyecek ve suyun yutulmasıyla oral yolla, mesleki olarak da inhalasyon ve dermal yolla maruziyet meydana gelir. Üç değerlikli krom (Cr^{+3}), maruziyet yoluna bakılmaksızın zayıf bir şekilde absorbe edilirken, altı değerlikli krom (Cr^{+6}) daha kolay absorbe edilir ve daha toksik olduğu bilinmektedir. İnsanlar ve hayvanlar kromu akciğer, karaciğer, böbrek, dalak, adrenal, plazma, kemik iliği ve kırmızı kan hücrelerinde lokalize eder. Krom toksisitesi alerjik dermatit, gastro intestinal sistem şikayetleri, hepatit ve akciğer kanserine sebep olabilmektedir. Solunum yoluyla kroma maruz kalan kişilerde burun tahrişi, burun ülseri, nazal septum perforasyonu ve aşırı duyarlılık reaksiyonları geliştiği görülmüştür. Cr^{+6} toksisitesi birçok nöral defekt, malformasyon ve fetal ölüme neden olmuştur (Ray ve Ray 2009; Shekhawat ve ark. 2015)

2.3.2. Analiz yöntemleri

Materyallerin içeriğindeki ağır metaller farklı test teknikleri ve cihazlarla ölçülebilmektedir. Araştırmalarda materyallerin fiziksel hali (katı, sıvı, gaz) cihaz seçimi ve ölçüm yöntemini etkilemektedir (Primus ve ark 2019). Yapılan araştırmalarda da MTA ve benzeri materyallerin içeriğindeki ağır metalleri ölçmek için birbirinden farklı yöntemler uygulanmıştır (Matsunaga ve ark. 2010; Camilleri ve ark. 2012; Karypidou ve ark. 2018).

Atomik Absorpsiyon Spektrometresi (AAS)

Atomik Absorpsiyon Spektrometresi (AAS), element atomlarının birincil kaynak radyasyonunu absorbe etmesine dayanır. Aynı elementin atomları ve iyonları, farklı dalga boylarındaki radyasyonu emer ve farklı spektrumlar üretir. İncelenen numune radyasyonla uyarıldığında üretilen spektrumlar okunarak kimyasal elementlerin miktarları ölçülür. Atomlar ultraviyole veya görünür ışığı emer ve daha yüksek enerji seviyelerine geçiş yapar. Bir dedektör, numune tarafından iletilen ışığın dalga boylarını ölçer ve bunları numuneden orijinal olarak geçen dalga boylarıyla karşılaştırır. Bir sinyal işlemcisi daha sonra, okumada ayrı dalga boylarında enerji emiliminin zirveleri olarak görünen emilen dalga boyundaki değişiklikleri entegre eder (Yeung ve ark. 2017; de Loos-Vollebregt 2006).

AAS gıda, ilaç, nanomalzemeler, biyomalzemeler, çevresel, adli tıp ve endüstriyel atıklar gibi farklı numunelerin içeriklerinin belirlenmesi için kullanılmaktadır. AAS, bir solüsyondaki 62'den fazla farklı metalin konsantrasyonunu analiz etmek için kullanılabilir. İndüktif eşleşmiş plazma kütle spektrometresi (ICP-MS) ve indüktif eşleşmiş plazma Optik emisyon spektrometresi (ICP-OES)'nin gelişimine rağmen, atomik absorpsiyon spektrometresi ucuz, pratik ve kullanımı kolay olması sebebiyle hala kullanılmaktadır (Garcia ve Baez 2012).

İndüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometresi (ICP-MS)

ICP-MS jeokimya, çevre, yaşam ve adli bilimler gibi birçok farklı araştırma alanında ve gıda, malzeme, kimya, yarı iletken ve nükleer endüstrilerde, adli tıp ve arkeoloji gibi çeşitli alanlarda rutin olarak kullanılmaktadır. Bir plazmadaki yüksek iyon

yoğunluğu ve yüksek sıcaklık sayesinde, çeşitli özel cihazlar tarafından sunulan her tür numune ve matris için ideal bir atomizer ve element iyonlaştırıcılığı sağlar (Ammann 2007).

Analizi yapılan numunedeki elementler ICP'de iyonlaştırıldıktan sonra kütle spektrometresine gönderilirler ve burada kütle/yük oranlarına göre ayrılıp ölçümleri yapılır. Elementler plazma içerisinde daha çok (+1) yüke sahip pozitif iyonlara dönüşürler. İyonların plazmadan MS parçasına ekstraksiyonu, çok aşamalı farklı şekilde pompalanan bir arayüzde düzenlenir. Bu arayüzün ilk kısmı, 1 mm'nin altında bir yöne sahip soğutulmuş bir nikel veya platin örnekleme konisidir. Büyük bir döner pompa, örnekleycinin arkasındaki bu bölgede 3 mbar'ın altında bir basınç sağlamak için genişleme odasını tahliye eder. Basınç farkı, kütle spektrometresine süpersonik bir jet oluşturur. Gerekli yüksek vakumun korunması için, süpersonik jetin içine skimmer adı verilen ikinci bir koni yerleştirilir. ICP-MS'in bir sonraki kısmında, pozitif yüklü iyonların hızlandırılması için bir ekstraksiyon lensinin iyon optik yapısı, bir foton durdurucu veya alternatif olarak eksen dışı bir kütle analizörü ve iyon ışınının odaklanması için birkaç elektrik lensi bulunur (Seubert 2001).

ICP-MS'in yüksek hassasiyet (ppt – ppq), bağıl tuz toleransı, bileşik bağımsız element yanıtı ve en yüksek kantitasyon doğruluğu gibi olağanüstü özellikleri, elementlerin etkin bir şekilde tespit edilmesi, tanımlanması ve güvenilir bir şekilde ölçülmesinde kullanımının ön plana çıkmasını sağlar. İlgili referans bileşiklerinin artan mevcudiyeti ve yüksek ayırma seçiciliği, tirelenmiş ICP MS'nin moleküler tanımlama yeteneğini türe özgü ayırma tekniklerine kadar genişletir. ICP MS, aynı zamanda, kovalent olarak bağlanmış elemanların, koordineli metallerin, metaloidlerin ve organometalik metabolitlerin geniş bir alanını kapsayan, temel türleşmede tercih edilen yöntem haline gelmiştir. Son yirmi yılda da ICP-MS giderek artan bir şekilde birçok metal belirleme analizlerinde tercih edilmiştir (Sneddon ve Vincent 2008; Ammann 2007; Becker ve Dietze 2000).

İndüktif Eşleşmiş Plazma Atomik Emisyon Spektrometresi (ICP-AES) veya İndüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrometresi (ICP-OES)

1970'lerin ortalarında ticari olarak piyasaya sürülmesinden bu yana, indüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektrometrisi (ICP-OES) olarak da bilinen, indüktif

eşleşmiş plazma atomik emisyon spektrometrisi (ICP-AES) çok çeşitli numunelerde metal tayini için kullanılmıştır. Plazmadaki bir metalin atomları tarafından yayılan ışık bir elektrik sinyaline dönüştürülür ve en sık nicel olarak ölçüm yapılır. Bir kırınım ızgarası, bir fotoçoğaltıcı tüp tarafından ışık yoğunluğunun daha sonra ölçülmesi için ışığı bileşen radyasyonuna dönüştürür. ICP, rekombinasyon radyasyonu ve plazma içindeki diğer süreçler sonunda dalga boyuna bağlı bir optik arka plan üretir. Fotonlar, standart kurulum olarak radyal veya daha hassas bir alternatif olarak eksenel şeklinde gözlemlenebilir (Sneddon ve Vincent 2009; Seubert 2001).

X-Işını Floresansı (XRF)

X-Işını Floresansı (XRF), analitik testlerde kullanım alanı bulunan bir ölçüm cihazıdır. Çok çeşitli inorganik malzemelerin kantitatif analizinin yanı sıra temel bileşimin belirlenmesine izin veren spektrokimyasal bir tekniktir. Sonuçlar atom yüzdesi veya ağırlık yüzdesi olarak ifade edilebilir (Piorek 1994). XRF genel olarak iki tür algılama sistemi ile ölçülür: dalga boyu dağılımlı algılama (WDXRF) ve enerji dağıtıcı algılama (EDXRF). İlkinde, flüoresans X-ışınları ilgilenilen bir elementten gelen karakteristik X-ışınlarına karşılık gelen belirli ve genellikle çok dar bir dalga boyu aralığı seçmek için tek bir kristal veya çok katmanlı optikten kırılır. EDXRF, çok çeşitli öğelerin aynı anda algılanmasına izin verir. Ölçüm çözünürlüğü bu durumda detektörün X-ışını enerji çözünürlüğüne ve sayım hızı performansına bağlıdır. Belirli bir EDXRF yöntemi, monokromatik mikrofokus X-ışını floresansı (M μ EDXRF), çok çeşitli önemli tıbbi, çevresel ve endüstriyel uygulamalar için eser element konsantrasyonlarının ve dağılımlarının ölçülmesinde oldukça güçlü olduğu kanıtlanmıştır. Özel bir EDXRF yöntemi olan monokromatik mikrofokus X-ışını floresansı (M μ EDXRF) ise, çok çeşitli önemli tıbbi, çevresel ve endüstriyel uygulamalar için eser element konsantrasyonlarının ve dağılımlarının ölçülmesinde kullanılmaktadır (Alvarez ve ark. 2007; Acquafredda 2019; Chen ve ark. 2008).

2.4. pH ve pH metre

pH, hidrojen iyonu konsantrasyonu veya aktivitesinin ölçüldüğü bir parametredir. Matematiksel olarak pH, [solvatlı] hidronyum iyonunun aktivitesinin

negatif logaritmasıdır ($-\log_{10} [H^+]$) ve daha çok hidronyum iyon konsantrasyonunun ölçüsü olarak ifade edilir (Myers 2010). Belirli bir sıcaklıkta, çözeltinin asidik veya bazik karakterinin şiddeti, pH veya hidrojen aktivitesi olarak belirlenir. pH değerleri 0-14 arasında değişir ve pH 7'nin altındaki değerler asidik özellikler gösterirken, pH 7'nin üzerindeki değerler bazik veya alkali özellikler sergiler. pH 7, ölçüm ölçeğinin merkezidir ve nötrdür, ne asidik ne de bazik özellikler sergiler (Ben-Chioma ve ark. 2015).

pH ölçümleri kullanıldıkları tıp, diş hekimliği, biyoloji, kimya, tarım, ormancılık, gıda bilimi, çevre bilimi, beslenme, su arıtma ve diğer birçok alanda önemli bir rol oynamaktadır. pH metrelerin keşfinden sonra hidrojen iyonunun aktivitesini ölçebilen bir potansiyel üretilmiştir (Myers 2010).

Sertleşmiş MTA'ların pH değerlerinin ölçümlerinde farklı yöntemler kullanılabilir. MTA örneklerinin bekletildiği sıvının toplanarak ölçümün bu sıvı ile yapılması çalışmalarda en sık kullanılan yöntemlerden biridir. Ölçümlerde cam elektrod problu pH metrelerin kullanımı yaygındır. pH metrelerin kullanımı ölçümlerin tekrarlanabilirliğini kolaylaştırır ve daha uzun periyotlarda ölçümler yapılmasını sağlaması açısından avantajlıdır (Kumari ve ark. 2019; Quintana ve ark. 2019; Siboni ve ark. 2017; Yamamoto ve ark. 2017). Bunun yanı sıra atomik absorpsiyon spektrometresinin kullanıldığı çalışmalar da bulunmaktadır (Cavenago ve ark. 2014).

pH ölçümleri sadece materyalin pH'ını değil, aynı zamanda alkalileşme kabiliyetini de göstermektedir. Çözeltide bulunan kalsiyum, yüksek pH seviyesinde hidroksit durumunda bulunmaktadır ve kalsiyum hidroksit salınım kabiliyeti MTA'nın mineralizasyonu indüklemeye kapasitesi göz önünde bulundurulduğunda klinik açıdan önemlidir. Yapılan araştırmalarda, yüksek pH'ın antibakterial ve antifungal etki gösterdiği, osteoklastik aktiviteyi baskıladığı, sert doku iyileşmesi ve yara iyileşmesi sürecinde alkali ortam sağladığı gösterilmiştir (Ghazvini ve ark. 2009; Kumari ve ark. 2018; Tüloğlu ve ark. 2012).

Bu çalışmada, anlatılan yöntemlerden SEM-EDS kullanılarak Ca/P ve FTIR cihazı kullanılarak CO_3/PO_4 oranları bulunmuş, biyoaktivite ölçümleri yapılmıştır. ICP-MS cihazı kullanılarak ise materyallerin ağır metal içerikleri ölçülmüş ve pH metre yardımıyla da pH ölçümleri yapılmıştır. Yapılan ölçümlerle kalsiyum silikat içerikli üç

materyalin biyoaktivite, ağır metal içeriği ve pH değerlerinin karşılaştırılması amaçlanmıştır.



3. GEREÇ VE YÖNTEM

Bu çalışmada, deneylerde kullanılan materyallerin hazırlanması İstanbul Üniversitesi Pedodonti Ana Bilim Dalı'nda, biyoaktivitelerinin SEM-EDS cihazında incelenmesi İstanbul Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümü Nano ve Optoelektronik Araştırma Laboratuvarında gerçekleştirilmiş, biyoaktivite incelemesinin FTIR cihazındaki ölçümleri ve ağır metal analizi ölçüm aşamaları İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa Merkez Laboratuvarı'nda (MERLAB) tamamlanmıştır.

3.1. Gereçler

Kullanılan Materyaller

Bu çalışmada kalsiyum silikat esaslı materyalden ProRoot MTA (Dentsply Tulsa Dental Specialties, Johnson City, USA), NeoMTA (Avalon Biomed Inc., Bradenton, FL) ve RetroMTA (BioMTA, Seoul, Republic of Korea) kullanıldı.

Çalışmada kullanılan materyallerin, üretici firma bilgileri ve içerikleri Tablo 3-1'de gösterilmektedir.

Tablo 3-1: Kullanılan materyaller ve içerikleri

Materyal	Üretici firma	Toz	Likit
ProRoot MTA	Dentsply Tulsa Dental Specialties, Johnson City, ABD	trikalsiyum silikat, dikalsiyum silikat, bizmut oksit, trikalsiyum aluminat, kalsiyum sülfat dihidrat	Distile su
RetroMTA	BioMTA, Seul, Kore Cumhuriyeti	Kalsiyum karbonat, silikon oksit, alüminyum oksit ve hidrolik kalsiyum zirkonya kompleksi	Deiyonize su
NeoMTA Plus	Avalon Biomed Inc, Bradenton, FL, ABD	Tri-kalsiyum silikat, dikalsiyum silikat, tantalit, kalsiyum sülfat, silikat	Su bazlı jel

Kullanılan Cihazlar

- SEM-EDS (FEI, Versa 3D Dual Beam)
- Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (ATR/FTIR) (JASCO, FT/IR 4700)
- İndüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektroskopisi (ICP-MS) (Perkin Elmer, Nexion 1000 ICP-MS)
- pH metre (Milwaukee)

Deney gruplarının oluşturulması

Grup 1 (ProRoot MTA)

1. grup ProRoot MTA materyalinden oluşturuldu (Şekil 3-1). ProRoot MTA 1:1 toz/likit oranında olacak şekilde siman camı üzerinde metal siman spatülü ile uygun kıvama gelene dek karıştırıldı. Karıştırılan materyaller sertleşmesi için üzerinde 10 mm iç çapında ve 2 mm derinliğinde boşluklar bulunan steril teflon kalıplara yerleştirildi.



Şekil 3-1: ProRoot Beyaz MTA® (Densply, ABD)

Grup 2 (NeoMTA)

2. grup NeoMTA Plus materyalinden oluşturuldu (Şekil 3-2). NeoMTA üreticinin talimatlarına uygun olarak siman camı üzerine her 1 kaşık (0,1 g) toz için, 0,5 "- 0,75" uzunluğunda bir damla MTA Plus Jel eklenerek macun kıvamına gelene kadar karıştırıldı. Karıştırılan materyaller steril teflon kalıp üzerindeki 10 mm iç çapında ve 2 mm derinliğinde boşluklara yerleştirilerek sertleşmeye bırakıldı.



Şekil 3-2: NeoMTA Plus® (Avalon Biomed, ABD)

Grup3 (RetroMTA)

3. grup Retro MTA materyalinden oluşturuldu (Şekil 3-3). RetroMTA yuvarlak kap içerisinde 0.3 gramlık toz içeren paket ve likit içeren pipetten oluşur. Karıştırma için kapağın iç yüzeyine 3 damla likit döküldü ve tozun tamamı eklenerek 40 saniye boyunca karıştırıldı. Karıştırma sonrası materyalin parlak yüzeyinin kaybolması beklendi ve elde edilen karışım üzerinde 10 mm iç çapında ve 2 mm derinliğinde boşluklar bulunan steril teflon kalıba yerleştirilerek sertleşmeye bırakıldı.



Şekil 3-3: RetroMTA® (BioMTA, Kore Cumhuriyeti)

Her gruptan biyoaktivite testleri ve pH deneyi için 10'ar adet olmak üzere toplam 30 adet örnek elde edildi. Ağır metal analizleri ise sadece tozlar için uygulandığından her örnek 1'er gram olacak şekilde ölçülerek 5'er örnek hazırlandı (Şekil 3-4). Oluşturulan deney grupları Tablo 3-2'de gösterilmiştir.



Şekil 3-4: Materyallerin 10 mm x 2 mm ölçülerindeki örnekleri

Tablo 3-2: Deney grupları

	ProRoot MTA	NeoMTA Plus	RetroMTA
Biyoaktivite Analizi (SEM/EDS)	n:10	n:10	n:10
Biyoaktivite Analizi (FTIR)	n:10	n:10	n:10
Ağır Metal Analizi	n:5	n:5	n:5
pH analizi	n:10	n:10	n:10

3.2. Yöntemler

Biyoaktivite testleri

Her bir materyalden 10 adet örnek olacak şekilde toplam 30 örnek 10 mm iç çapında ve 2 mm derinliğinde steril teflon kalıplarda üreticinin talimatlarına uygun olarak hazırlandı.

Örnekler sertleştikten sonra kalıptan çıkartılarak ilk ölçüm yapıldı. Materyaller 1. gün, 7. gün ve 28. günde incelenmek üzere deney tüplerine yerleştirilerek 37°C’de 5mL tamponlanmış fosfat çözeltisinde (PBS) (pH 7.4) bekletildi. PBS haftalık olarak yenilendi (Şekil 3-5).



Şekil 3-5: PBS içerisine yerleştirilen materyaller

Materyaller daha düzenli görüntü elde edilmesi için SEM cihazına yerleştirilmeden önce hava ile kurutulduktan sonra her biri on adet örnekli olmak üzere üç grup olarak sırayla SEM/EDS cihazının parçasına yerleştirildi ve bu parçada cihaz içerisine tutucu vidalarıyla sabitlendi (Şekil 3-6).



Şekil 3-6: SEM-EDS deneyi için materyallerin yerleştirilmesi

Tüm örneklerin yüzeyi 20 kV'lık bir hızlanma voltajı kullanılarak, X-Ray analizörlü enerji dağılımlı otomatik taramalı elektron mikroskobu (SEM/EDS) (Thermo Fisher) kullanılarak incelendi. SEM cihazıyla 4000x ve 16000x büyütmede görüntüler elde edildi. Elemental X-ışını mikroanalizi (EDS) ile, elementlerin ağırlık ve atomik yüzdeleri belirlendi. Örneklerin incelenmesinden elde edilen atomik verilerle Ca/P oranı hesaplandı.



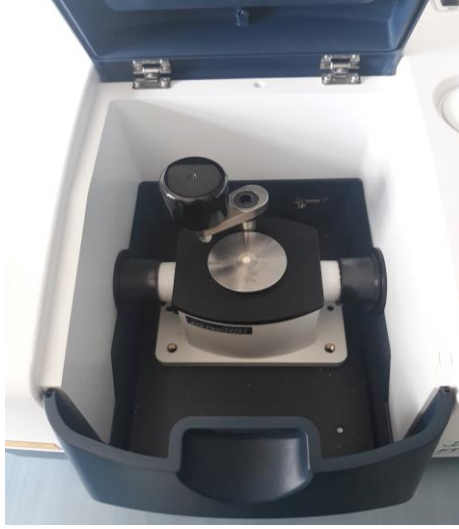
(a)



(b)

Şekil 3-7: SEM (a) ve EDS (b) cihazı (FEI, Versa 3D Dual Beam)

ATR/FTIR incelemesi için örnekler üretici firmaların önerileri doğrultusunda hazırlandı. Örneklerin SEM/EDS ölçümünde olduğu gibi sertleşme sonrası, ilk ölçümleri yapıldı. İlk ölçüm sonrası materyaller 37°C'de 5mL tamponlanmış fosfat çözeltisinde (PBS) (pH 7.4) bekletilmek üzere deney tüplerine yerleştirildi. 1. gün, 7. gün ve 28. Günde ATR/FTIR (JASCO, FT/IR 4700) cihazında incelendi (Şekil 3-8).

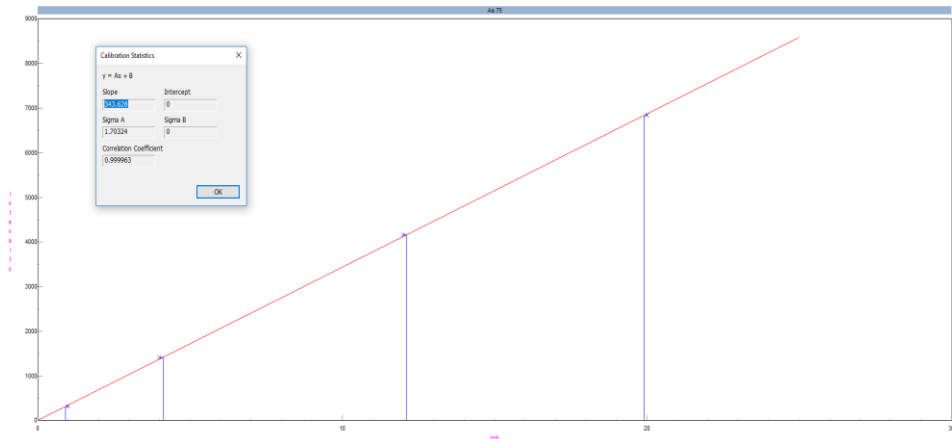


Şekil 3-8: ATR/FTIR cihazı (JASCO, FT/IR 4700)

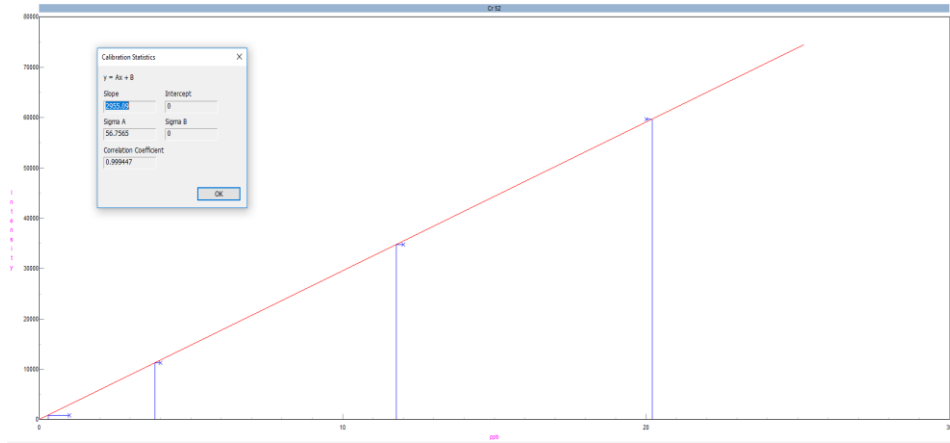
Örnekler sırayla tek tek cihazdaki bölmeye yerleştirildi ve sıkıştırıldı, daha sonra cihazın örnek yüzeylerini okuması sağlandı. FTIR spektrumundan inkübe edilen örneklerin yüzeyinden karbonat/fosfat (CO_3/PO_4) oranı hesaplandı.

Ağır Metal Analizi

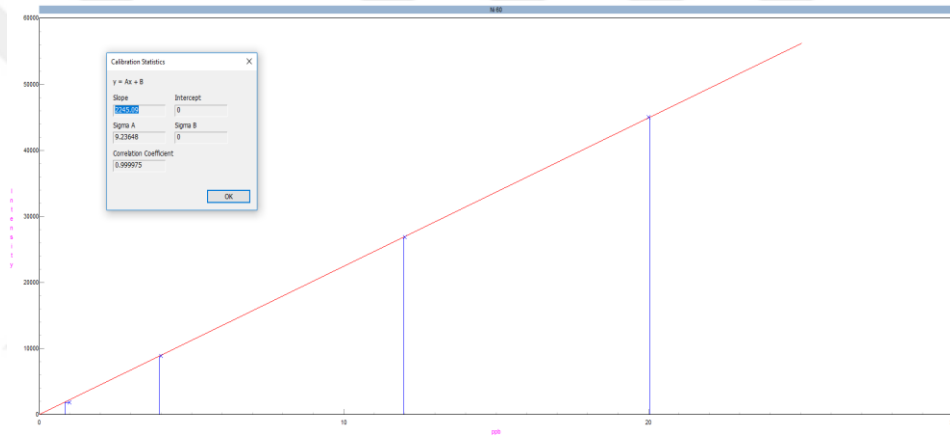
Her bir materyalden 1'er gramlık 5 adet örnek olacak şekilde toplam 15 örnek hazırlandı. Her bir örnek 1g olarak tartıldı ve teflon tüplere aktarıldı. 2 ml nitrik asit, 6 ml hidroklorik asit, 1 ml hidroflorik asit eklendi, ardından ultra saf su eklenerek 50 ml'ye ile tamamlandı.



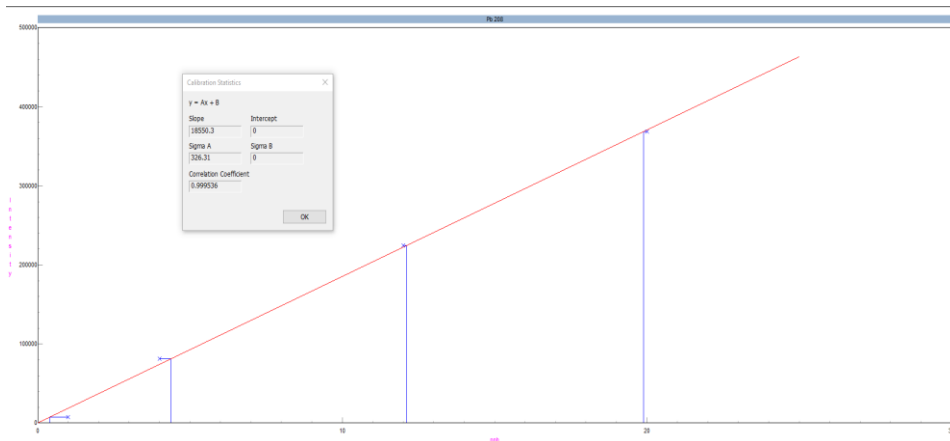
Şekil 3-9: As 4 nokta kalibrasyon eğrisi



Şekil 3-10: Cr 4 nokta kalibrasyon eğrisi



Şekil 3-11: Ni 4 nokta kalibrasyon eğrisi



Şekil 3-12: Pb 4 nokta kalibrasyon eğrisi

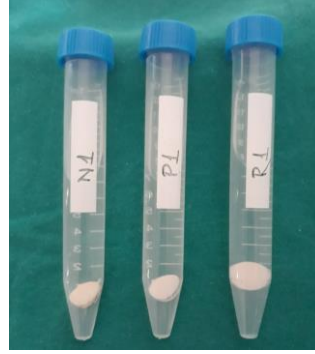
Örnekler 220°C’de 60 dakika boyunca mikrodalga sisteminde çözdürüldü. Cihaza ölçümü yapılacak her bir element için 4 noktalı kalibrasyon yapıldı (Şekil 3-9, Şekil 3-10, Şekil 3-11, Şekil 3-12). Örnekler kalibrasyonu yapılan İndüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektroskopisi (Inductively coupled plasma–mass spectrometry)(ICP-MS) (Perkin Elmer, Nexion 1000 ICP-MS) cihazının bölmesine yerleştirildi (Şekil 3-13). Örneklerin her birinde üçer kez ölçüm yapılarak içeriklerindeki Pb, As, Cr ve Ni ortalama değeri bulundu.



Şekil 3-13: İndüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektroskopisi (ICP-MS) (Perkin Elmer, Nexion 1000 ICP-MS)

pH Analizi

ProRoot MTA, NeoMTA Plus ve Retro MTA materyalleri üretici firmanın talimatlarına uygun olarak karıştırıldı. 10 mm iç çapında ve 2 mm derinliğinde steril teflon kalıplarda, aseptik şartlarda her birinden 10’ar adet olacak şekilde toplam 30 örnek oluşturuldu. Oluşturulan örnekler içerisinde 10 mL deiyonize distile su bulunan deney tüplerine yerleştirildi ve 37°C’de saklandı (Şekil 3-14). pH metre kalibrasyonu pH 4.0 ve pH 7.0 solüsyonlarıyla yapıldı. Sertleşme sonrası 3. saatte ilk ölçüm yapıldı ardından 24. saat, 7. gün ve 28. gün periyotlarla ölçümler yapıldı.



Şekil 3-14 pH analizi için deiyonize distile su içerisinde bekletilen materyaller



Şekil 3-15: pH metre (Milwaukee, ABD)

İçerisine materyal yerleştirilmiş deiyonize distile su her periyotta (3. saat, 24. saat ve 7. gün) değiştirildi ve toplanan distile su, daha önce standart çözeltilerle (Milwaukee 7.01 ve 4.01 tampon çözeltisi, ABD) kalibre edilmiş bir pH metre (Milwaukee kalem tipi pH metre, ABD) kullanarak oda sıcaklığında (24 °C) analiz edildi (Şekil 3-15).

İstatistiksel Analiz

SEM-EDS analizinde veriler IBM SPSS V23 ile analiz edildi. Normal dağılıma uygunluk Shapiro-Wilk testi ile incelendi. Materyal ve zaman etkilerinin ve etkileşimlerinin elementler üzerindeki etkilerinin incelenmesinde Genelleştirilmiş lineer modeller yöntemi kullanıldı ve çoklu karşılaştırmalar Bonferroni testi ile incelendi. Önem düzeyi $p < 0,05$ olarak alındı.

Ağır metal analizinde veriler IBM SPSS V23 ile analiz edildi. Normal dağılıma uygunluk Shapiro Wilk ile incelendi. Pb, As, Ni ve Cr ortalama değerlerinin gruplara göre karşılaştırılmasında tek yönlü varyans analizi kullanıldı. Farklılıkların hangi gruptan kaynaklandığını belirlemek için çoklu karşılaştırmalar Tukey HSD testi ile gerçekleştirildi. Analiz sonuçları ortalama ve s.sapma olarak sunuldu. Önem düzeyi $p<0,05$ olarak alındı.

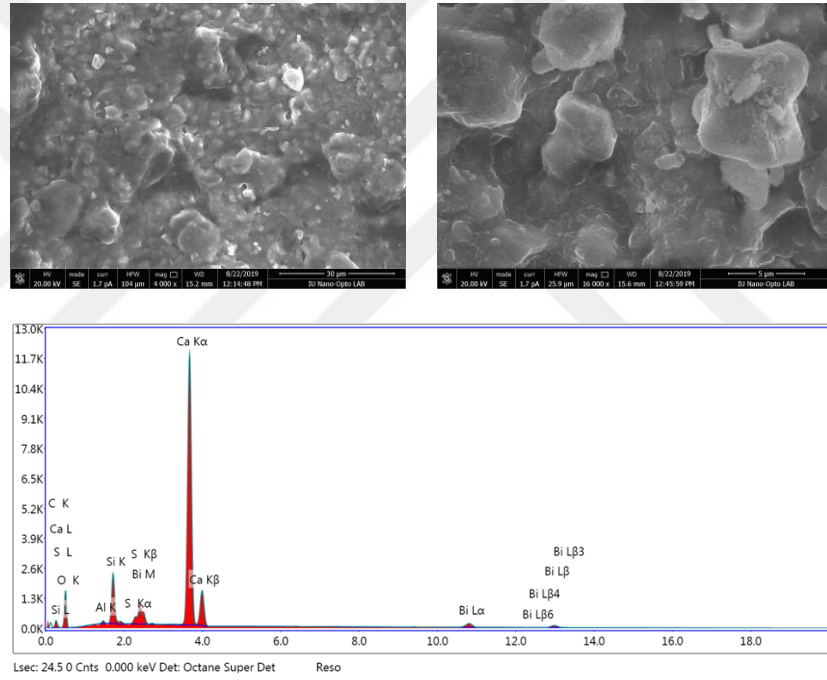
pH analizinde veriler IBM SPSS V23 ile analiz edildi. Normal dağılıma uygunluk Shapiro-Wilk testi ile incelendi. Materyal ve zaman etkilerinin ve etkileşimlerinin pH üzerindeki etkilerinin incelenmesinde genelleştirilmiş lineer modeller yöntemi kullanıldı ve çoklu karşılaştırmalar Bonferroni testi ile incelendi. Önem düzeyi $p<0,05$ olarak alındı.

4. BULGULAR

4.1. SEM-EDS Bulguları

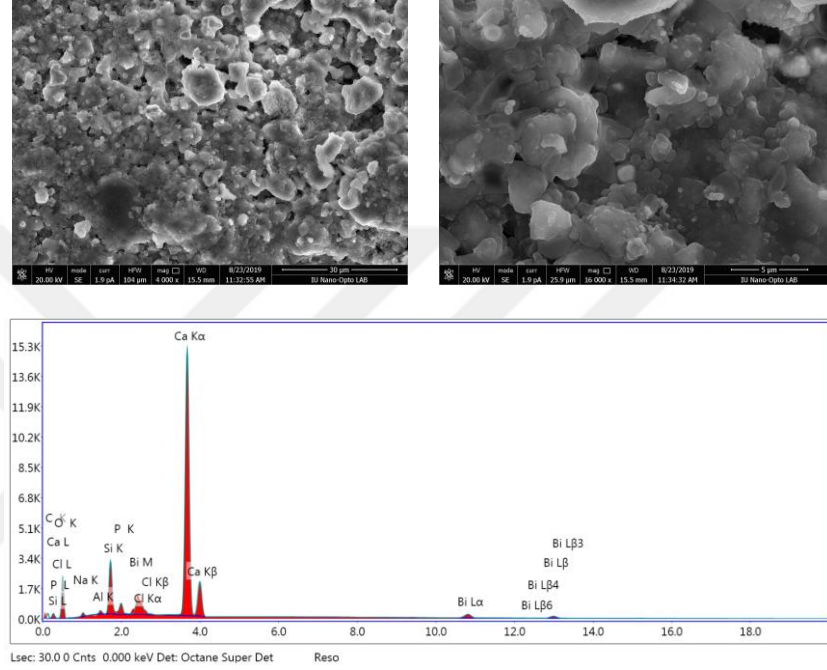
PROROOT MTA

ProRoot MTA materyalinin sertleşme sonrası ilk gün ölçümünde SEM görüntülerinde yüzeyde yuvarlak şekilli kalsiyum silikat parçacıkları görülmüştür. Yapılan EDS incelemesinde, kalsiyum (Ca) ve oksijen (O) elementlerinin oldukça yüksek oranda olduğu, bunun yanı sıra silisyum (Si), karbon (C), kükürt (S), alüminyum (Al) ve radyoopaklaştırıcı olarak kullanılan bizmut (Bi) elementlerinin de materyal yüzeyinde bulunduğu belirlenmiştir (Şekil 4-1).



Şekil 4-1: ProRoot MTA 1.gün SEM görüntüleri ve EDS bulguları

ProRoot MTA örneklerinin 1 gün boyunca PBS'te bekletildikten sonra yapılan SEM-EDS analizlerinde, yüzeyde düzensiz yapıda CaP birikintileri oluşturan küresel sferülitler görülmüştür. Ca, O, Si, Al, Bi benzer oranlarda tespit edilmiştir. İlk gün ölçümlerinde tespit edilen S elementi 2. gün ölçümünde görülmezken, ilk gün ölçümlerinde tespit edilmeyen fosfor (P) ve sodyum (Na) elementleri, PBS'te 24 saat bekletilen materyal üzerinde düşük oranda tespit edilmiştir (Şekil 4-2).

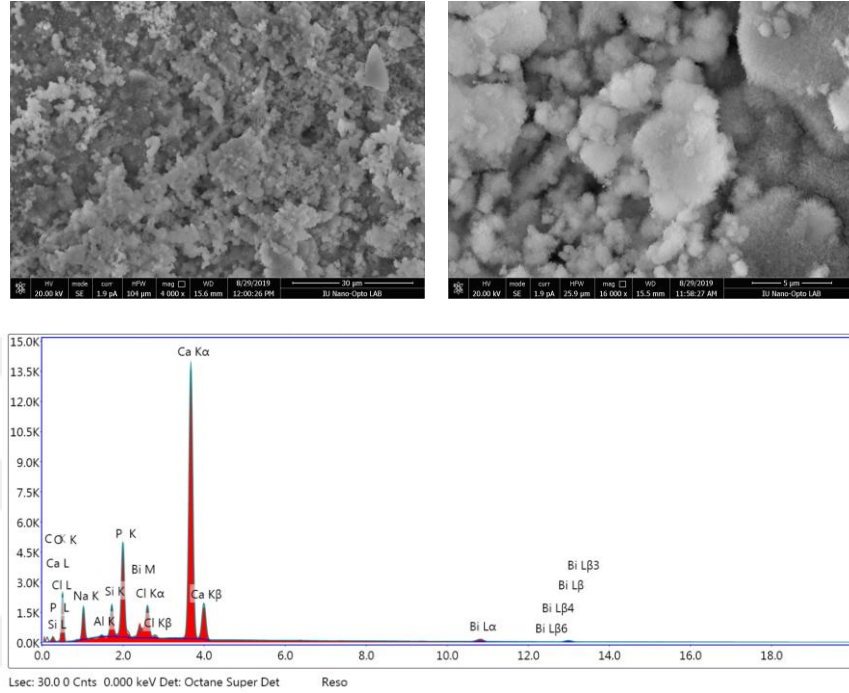


Element	% Ağırlık	% Atomik
C K	2.15	4.26
O K	43.35	64.54
Na K	1.85	1.91
Al K	0.62	0.54
Si K	5.73	4.86
P K	1.37	1.05
Cl K	0.42	0.28
Ca K	36.37	21.62
Bi L	8.15	0.93

Şekil 4-2: ProRoot MTA 2.gün SEM görüntüleri ve EDS bulguları

PBS'ta 7 gün bekletilen ProRoot MTA örneklerinde, yüzeyde, kümelenmiş etrafı mikro iğnelerle kaplı görünen küresel (sivri küresel) yapıda kristalli çökeltiler

görülmüştür. EDS bulgularında, tespit edilen elementler 2. gün ölçümlerinde görülen elementlerle aynıdır. Ca, O, Si ve diğer elementlerin atomik yüzdeleri 1. gün ve 2. gün ölçümlerine göre azalırken, P ve Na elementlerinin atomik yüzdelerinin 2. gün ölçümlerine oranla arttığı görülmüştür (Şekil 4-3).

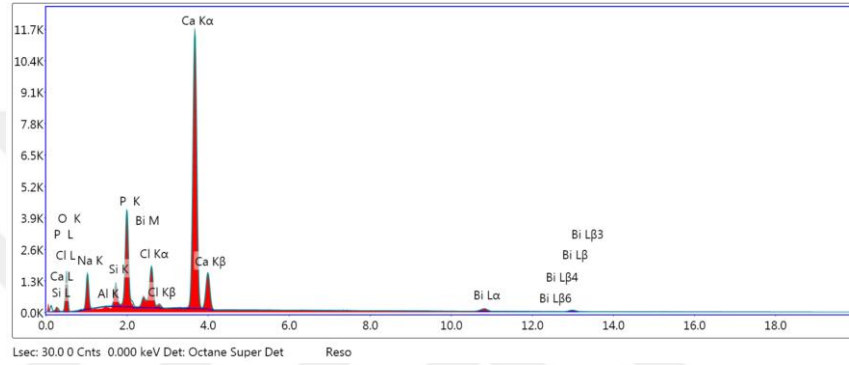
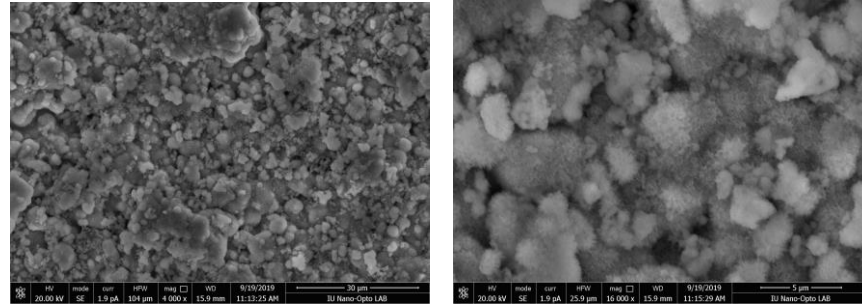


Element	% Ağırlık	% Atomik
C K	1.41	2.77
O K	38.77	57.16
NaK	10.08	10.34
AlK	0.35	0.31
SiK	2.9	2.43
P K	8.81	6.71
ClK	2.82	1.88
CaK	30.4	17.89
BiL	4.46	0.5

Şekil 4-3: ProRoot MTA 7.gün SEM görüntüleri ve EDS bulguları

28 gün boyunca PBS'te bekletilen ProRoot MTA örneklerinde, 7. gün görüntülerine benzer şekilde yüzeyde, düzensiz dağılmış küresel yapıda kalsiyum fosfor çökeltilerinin arttığı görülmüştür. EDS bulgularında, 2 ve 7. günden farklı olarak C

elementi görülmemiştir. Diğer tüm elementlerin atomik yüzdeleri 7. gün incelemesinde belirlenen değerlere benzer görülmüştür (Şekil 4-4).



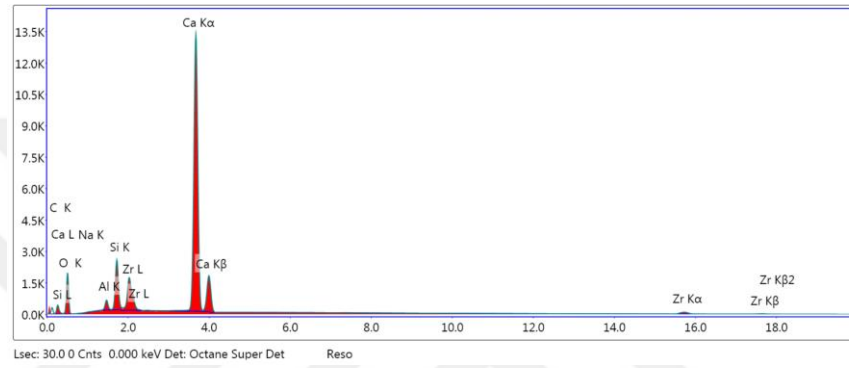
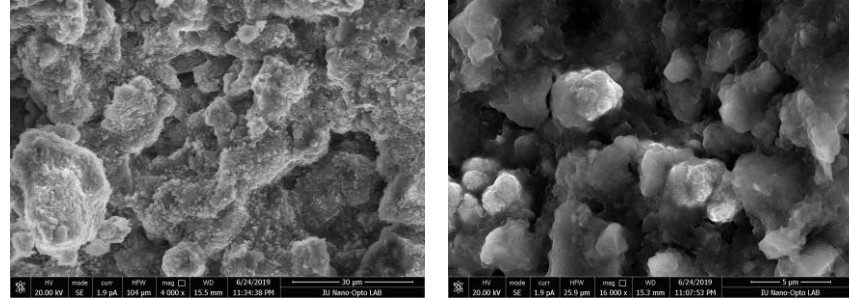
Element	% Ağırlık	% Atomik
O K	40.73	62.11
NaK	4.62	4.9
AlK	0.15	0.13
SiK	2.62	2.28
P K	9.34	7.35
ClK	1.4	0.97
CaK	35.48	21.59
BiL	5.66	0.66

Şekil 4-4 :ProRoot MTA 28.gün SEM görüntüleri ve EDS bulguları

RETRO MTA

Retro MTA materyalinin sertleşme sonrasındaki yapılan ilk ölçümlerinde, yüzey yapısının diğer materyallere oranla daha prizmatik bir yapıda olduğu gözlenmiştir. EDS ölçümlerinde ise, Ca, O, C, Na, Al ve Si elementleri ve ProRoot MTA'dan farklı olarak

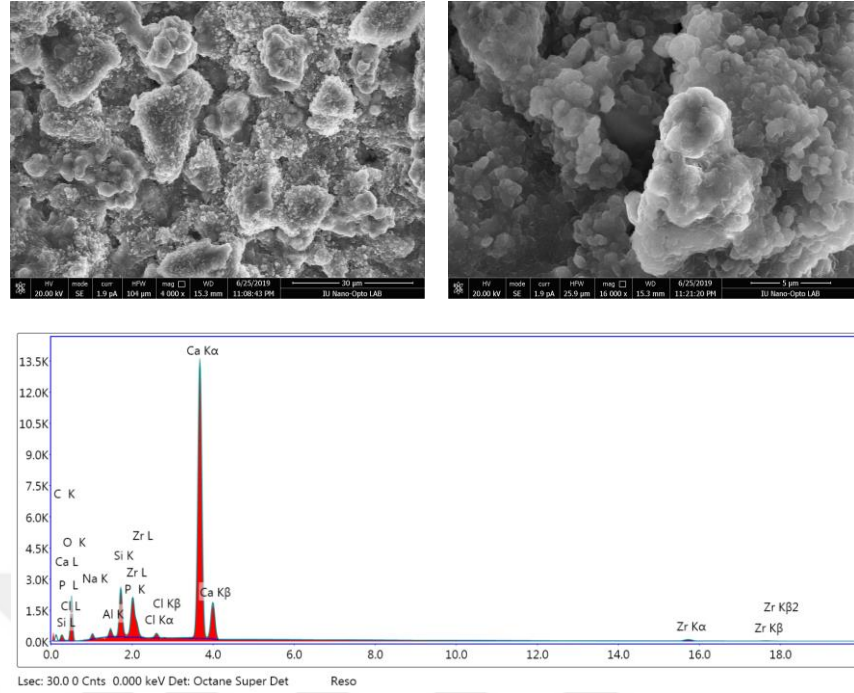
radyoopaklaştırıcı Bi yerine Zr elementi tespit edilmiştir. S elementi ise materyalde görülmemiştir (Şekil 4-5).



Element	% Ağırlık	% Atomik
C K	7.21	13.15
O K	44.22	60.51
NaK	0.36	0.34
AlK	1.4	1.13
SiK	5.09	3.97
ZrL	6.18	1.48
CaK	35.54	19.41

Şekil 4-5: RetroMTA 1.gün SEM görüntüleri ve EDS bulguları

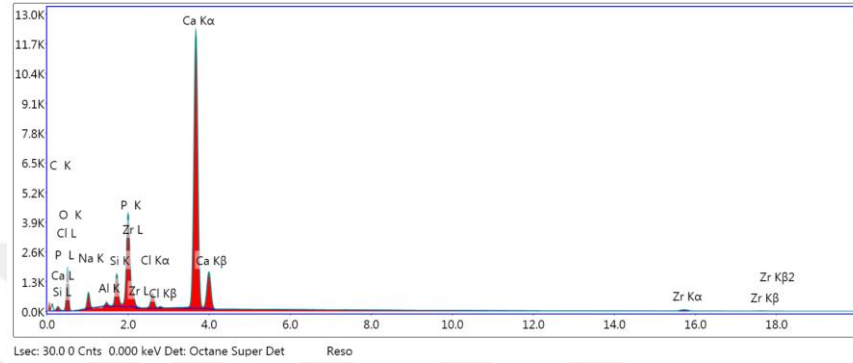
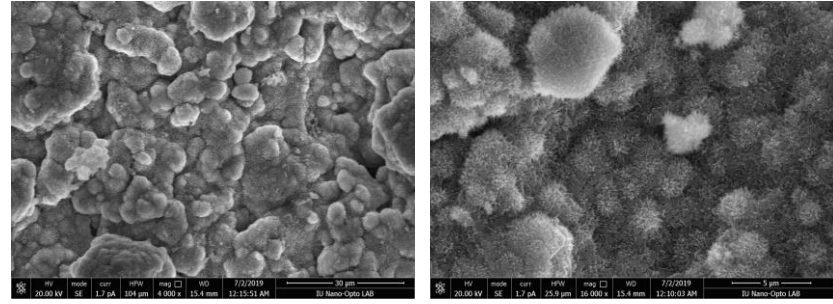
24 saat PBS'te bekletilen RetroMTA örneklerinde SEM görüntülerinde materyal yüzeyinin 1. güne benzer şekilde prizmatik yapıda olduğu gözlenmiştir. 1. gün ölçümlerinden farklı olarak P ve Cl elementleri görülmüştür. Ca, Al, Zr ve Si atomik yüzdesinde düşüş görülürken Na atomik yüzdesi artmıştır (Şekil 4-6).



Element	% Ağırlık	% Atomik
C K	3.92	7.29
O K	45.23	63.14
NaK	2.63	2.55
AlK	1.19	0.98
SiK	4.93	3.92
PK	1.66	1.19
ZrL	5.31	1.3
ClK	0.47	0.3
CaK	34.66	19.31

Şekil 4-6: RetroMTA 2.gün SEM görüntüleri ve EDS bulguları

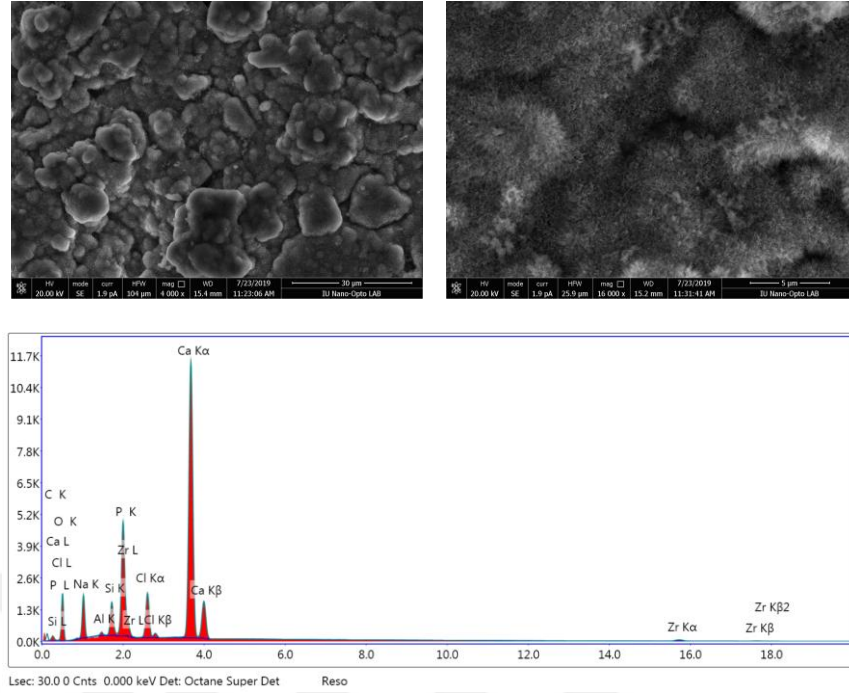
PBS içerisinde 7 gün boyunca bekletilen RetroMTA örneklerinde yüzey yapısının 2. gün örneklerinden farklı olarak üzeri diken kaplı küresel (sivri küresel) yapıda olduğu görülmüştür. EDS analizlerinde P değerinde yüksek artış görülmüştür. C, Al, Si ve Zr atomik yüzdesinde azalma, Cl ve Na atomik yüzdesinde ise artış görülmüştür (Şekil 4-7).



Element	% Ağırlık	% Atomik
C K	1.42	2.73
O K	40.77	58.88
NaK	8.89	8.93
AlK	0.52	0.44
SiK	2.94	2.41
P K	7.82	5.84
ZrL	3.4	0.86
ClK	2.12	1.38
CaK	32.13	18.52

Şekil 4-7: RetroMTA 7.gün SEM görüntüleri ve EDS bulguları

28 gün boyunca PBS'te bekletilen RetroMTA örneklerinde yüzey yapısının 7. güne benzer şekilde ve daha yoğun olarak çöktülerle kaplı olduğu görülmüştür. EDS incelemelerinde ise, O elementinin 7. gün ölçümlerine oranla azaldığı görülmüştür. Zr, Si Al ve C elementlerinde 1. günden itibaren zamanla azalma olduğu, Na, Cl ve P elementlerinde ise artış olduğu görülmüştür (Şekil 4-8).



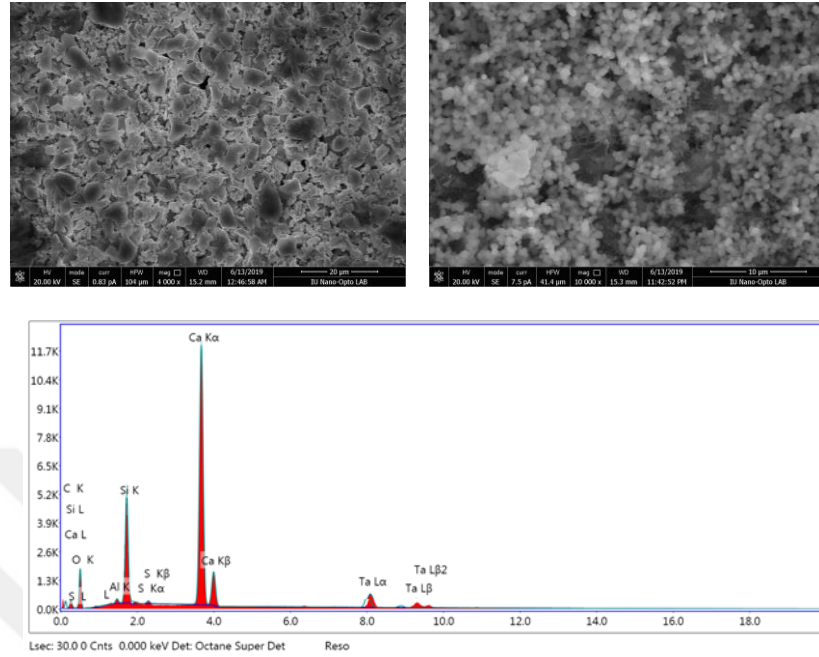
Element	% Ağırlık	% Atomik
C K	2.12	4.1
O K	36.67	53.36
NaK	12.44	12.6
AlK	0.51	0.44
SiK	2.9	2.4
P K	8.87	6.66
ZrL	3.28	0.84
ClK	3.83	2.52
CaK	29.39	17.07

Şekil 4-8: RetroMTA 28.gün SEM görüntüleri ve EDS bulguları

NEOMTA PLUS

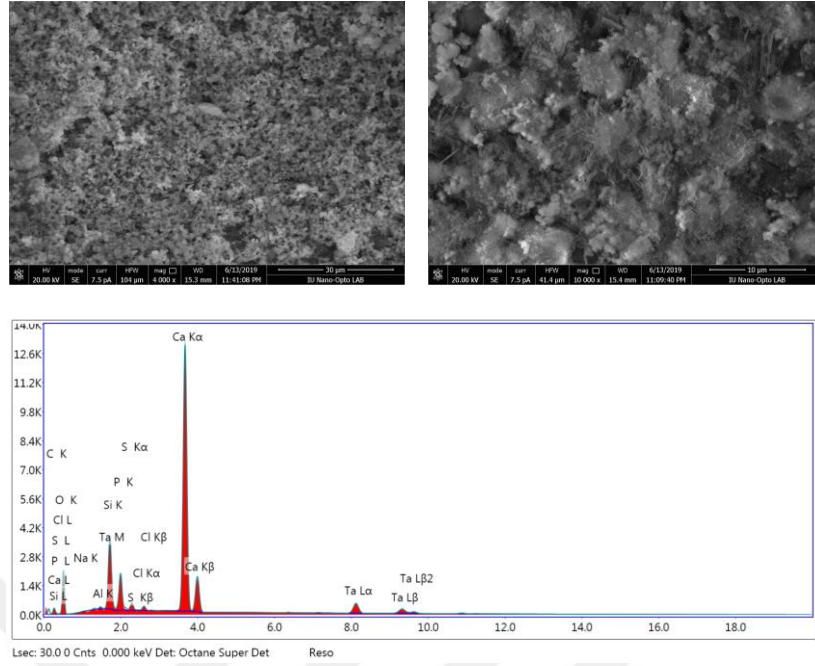
NeoMTA Plus materyalinin sertleşme sonrası yapılan ilk ölçümlerinde, yüzey yapısının küresel kristallerle kaplı olduğu gözlenmiştir. EDS ölçümlerinde ise, yüksek atomik yüzdelerde Ca, O, C ve Si elementleri görülmüştür. RetroMTA'da görülmeyen S elementi de tespit edilirken, Na elementi görülmemiştir. ProRoot ve RetroMTA'dan

farklı olarak radyoopaklaştırıcı olarak materyale katılan Ta elementi de yapılan incelemelerde tespit edilmiştir (Şekil 4-9).



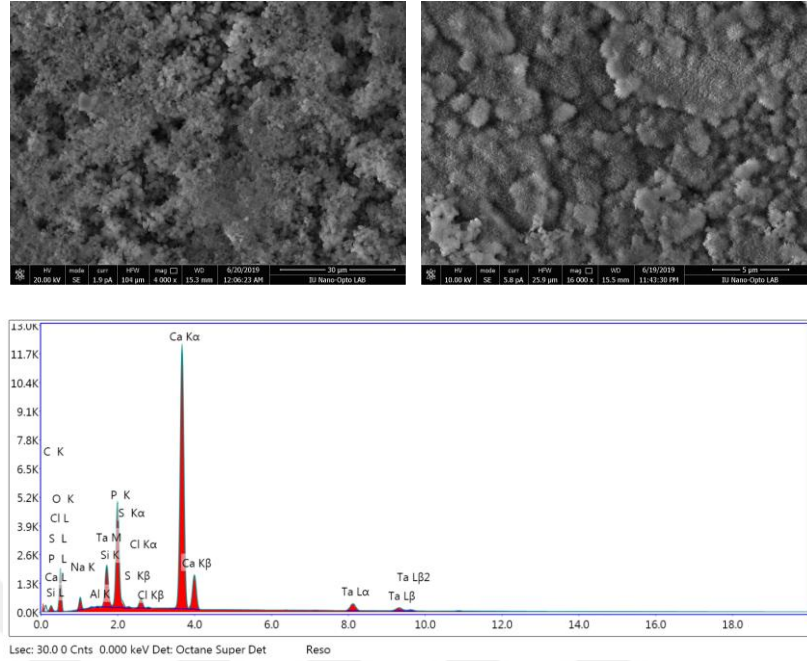
Şekil 4-9: NeoMTA Plus 1.gün SEM görüntüleri ve EDS bulguları

24 saat PBS'te bekletilen NeoMTA Plus örneklerinde yüzeyin küresel yapıda kristal kaplı olduğu gözlenmiştir. EDS ölçümlerinde 1. gün ölçümlerinden farklı olarak Na, P ve Cl elementleri görülmüştür. C, Al, Ta, ve Si atomik yüzdesinde düşüş bulunurken, Ca ve O elementinde artış görülmüştür (Şekil 4-10).



Şekil 4-10: NeoMTA Plus 2.gün SEM görüntüleri ve EDS bulguları

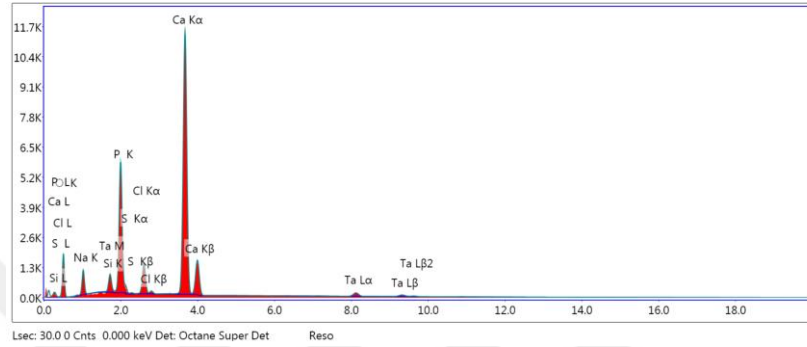
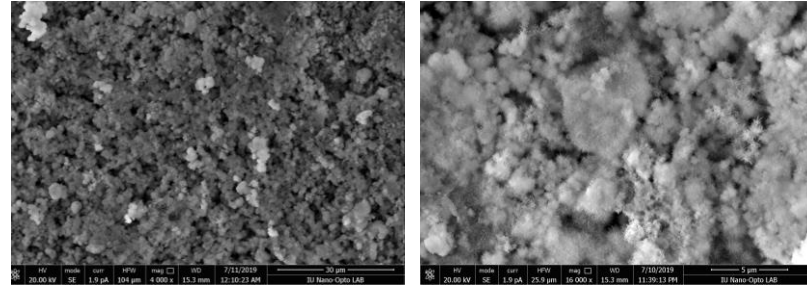
PBS içerisinde 7 gün boyunca bekletilen NeoMTA Plus örneklerinde yüzeydeki kristallerin kalsiyum fosfat çöktürmeleriyle kaplanarak ProRoot MTA'ya benzer şekilde üzeri diken kaplı görünen küresel (sivri küresel) yapıdaki görüntüler elde edilmiştir. EDS incelemelerinde P, Cl ve Na atomik yüzde değerlerinde artış, Ca, C, O, Si, S ve Ta değerlerinde ise azalma görülmüştür. Al değeri 2. gün ölçümleriyle aynı bulunmuştur (Şekil 4-11).



Element	% Ağırlık	% Atomik
C K	3.48	6.67
NaK	3.79	3.8
AlK	0.05	0.04
SiK	2.87	2.36
P K	11.1	8.25
S K	0.15	0.11
ClK	1.05	0.68
CaK	30.82	17.72
TaL	5.23	0.67
O K	41.46	59.71

Şekil 4-11: NeoMTA Plus 7.gün SEM görüntüleri ve EDS bulguları

28 gün boyunca PBS içerisinde bekletilen NeoMTA Plus örneklerinde yüzeyin 7. gün örneklerine benzer şekilde kalsiyum fosfat çökeltileriyle kaplı olduğu ve bu çökeltilerin homojen ve daha kalın olduğu görülmüştür. EDS ölçümlerinde Ca, Si, Ta elementlerinin atomik yüzde değerlerinde azalma görülürken, P, O, Cl, Na elementlerinde artış görülmüştür. Al ve C elementi 28. gün ölçümlerinde tespit edilmemiştir (Şekil 4-12).



Element	% Ağırlık	% Atomik
O K	38.83	58.07
NaK	8.72	9.07
SiK	0.64	0.54
P K	13.53	10.45
S K	0.1	0.08
ClK	3.15	2.13
CaK	32.33	19.3
TaL	2.71	0.36

Şekil 4-12: NeoMTA Plus 28.gün SEM görüntüleri ve EDS bulguları

Materyal türünün ve zamanın Ca değerleri üzerine istatistiksel olarak anlamlı bir etkisi bulunmuştur ($p < 0,001$). Materyal ve zaman etkileşiminin de Ca değerleri üzerine istatistiksel olarak anlamlı bir etkisi olduğu görülmüştür ($p < 0,001$). En yüksek ortalama değer 22,82 olarak 2. günde ProRoot MTA materyalinden elde edilmişken en düşük ortalama değerse 17,46 olarak 28. günde Retro MTA materyalinden elde edilmiştir (Tablo 4-1).

Tablo 4-1: Materyal ve zamana göre Ca değerlerinin karşılaştırılması

	Test istatistiği*	Sd	p
Materyal	69,366	2	<0,001
Zaman	23,496	3	<0,001
Materyal * Zaman	44,900	6	<0,001

*Wald Ki-kare testi, Sd: serbestlik derecesi

Materyallerin 1. gün değerlendirmelerinde tüm gruplar arasında istatistiksel olarak anlamlı fark bulunmuştur ($p=0.001$). En yüksek değer ProRoot MTA ($22,08 \pm 1,69$) grubundan, en düşük değer ise NeoMTA ($18,26 \pm 1,88$) grubundan elde edilmiştir. Gruplar arası çoklu karşılaştırmada NeoMTA ile ProRoot MTA grupları arasında ($p=0.001$) ve ProRoot MTA ile RetroMTA grupları arasında ($p=0.016$) istatistiksel olarak anlamlı fark bulunurken, NeoMTA ile RetroMTA grupları arasında istatistiksel olarak anlamlı fark bulunmamıştır ($p=0.410$).

2. gün değerlendirmelerinde tüm gruplar arasında istatistiksel olarak anlamlı fark bulunmuştur ($p<0,001$), bu fark RetroMTA grubundan kaynaklanmaktadır. En yüksek değer ProRoot MTA ($22,82 \pm 1,61$) grubundan elde edilirken, en düşük değer RetroMTA ($18,69 \pm 1,41$) grubundan elde edilmiştir. Gruplar arası çoklu karşılaştırmada NeoMTA ile ProRoot MTA grupları arasında istatistiksel olarak anlamlı fark bulunmamıştır ($p=0.913$). NeoMTA ile RetroMTA grupları arasında ve ProRoot MTA ile RetroMTA grupları arasında ise istatistiksel olarak anlamlı fark bulunmuştur ($p<0,001$).

7. gün değerlendirmelerinde tüm gruplar arasında istatistiksel olarak anlamlı fark bulunmuştur ($p=0.009$). En yüksek değer NeoMTA ($21,74 \pm 2,38$) grubunda, en düşük değer ise RetroMTA ($18,98 \pm 1,16$) grubunda görülmüştür. Gruplar arası çoklu karşılaştırmada NeoMTA ile ProRoot MTA grupları arasında istatistiksel olarak anlamlı fark bulunmamıştır ($p=0.173$). ProRoot MTA ile RetroMTA grupları arasında da benzer şekilde istatistiksel olarak anlamlı fark bulunmamıştır ($p=0.313$). NeoMTA ile RetroMTA grupları arasında ise istatistiksel olarak anlamlı fark bulunmuştur ($p=0,007$).

28. gün değerlendirilmelerinde tüm gruplar arasında istatistiksel olarak anlamlı fark bulunmuştur ($p<0,001$). En yüksek değer 2. güne benzer şekilde ProRoot MTA ($20,99 \pm 1,53$) grubundan elde edilirken, en düşük değer RetroMTA ($17,46 \pm 1,56$) grubundan elde edilmiştir. Gruplar arası çoklu karşılaştırmada NeoMTA ile ProRoot

MTA grupları arasında istatistiksel olarak anlamlı fark bulunmamıştır ($p=0.19$). NeoMTA ile RetroMTA grupları arasında ($p=0.001$) ve ProRoot MTA ile RetroMTA grupları arasında ise istatistiksel olarak anlamlı fark bulunmuştur ($p<0,001$) (Tablo 4-2, Şekil 4-13).

Tablo 4-2: Materyal ve zamana göre Ca değerlerine ait tanımlayıcı istatistikler

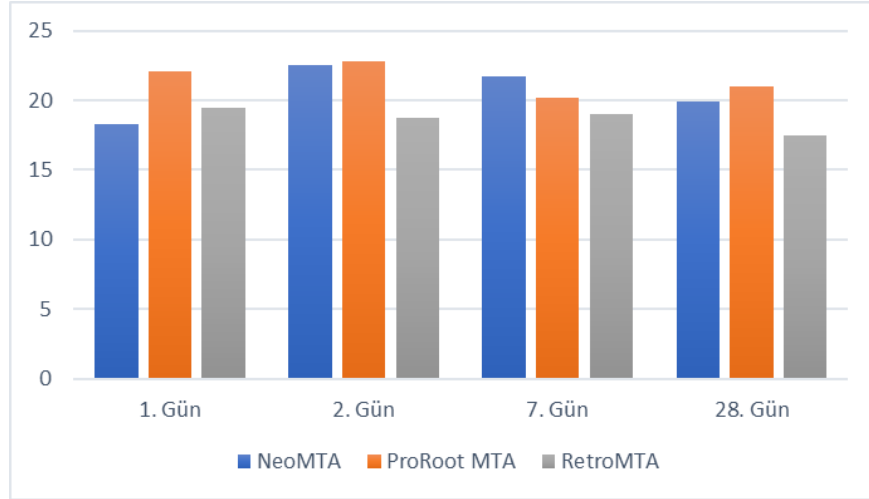
	NeoMTA	ProRoot MTA	RetroMTA	p*
1.gün	18,26 ± 1,88 ^{AG}	22,08 ± 1,69 ^{CD}	19,41 ± 2,36 ^{ABE}	0.001
2.gün	22,56 ± 1,11 ^{CF}	22,82 ± 1,61 ^C	18,69 ± 1,41 ^{AB}	<0,001
7.gün	21,74 ± 2,38 ^{CDE}	20,21 ± 1,81 ^{BDFG}	18,98 ± 1,16 ^{AB}	0.009
28.gün	19,90 ± 0,86 ^{BDG}	20,99 ± 1,53 ^{BC}	17,46 ± 1,56 ^A	<0,001
p*	<0,001	0.006	0.077	

A-G: Aynı harfe sahip etkileşimler arasında fark yoktur

NeoMTA'nın zamana göre değerlendirilmesinde istatistiksel olarak anlamlı fark bulunmuştur ($p<0,001$). Bu farklılığın sebebi 1. gün ile 2.gün, 1. gün ile 7. gün ve 2. gün ile 28. gün arasındaki farklılıktan kaynaklanmaktadır ($p<0.001$). 1. gün ile 28. gün ($p=0.142$) ve 7. gün ile 28. gün arasında ($p=0.085$) anlamlı fark bulunmamıştır.

ProRoot MTA'nın zamana göre değerlendirilmesinde 2. gün ile 7. gün arasında istatistiksel olarak anlamlı fark bulunurken ($p=0.006$), 1.gün ile 2. Gün ($p=0.753$), 1. gün ile 7. gün ($p=0.074$), 1. gün ile 28. gün ($p=0.473$), 2. gün ile 28. gün, 7. gün ile 28. gün ($p=0.716$) arasında anlamlı bir fark bulunmamıştır.

Retro MTA'nın zamana göre değerlendirilmesinde ise; günler arasında anlamlı bir fark bulunmamıştır ($p=0.077$). Kalsiyum değerlerinin çoklu karşılaştırılmasında 1.gün ile 2. gün ($p=0.771$), 1. gün ile 7. gün ($p=0.938$), 1. gün ile 28. gün ($p=0.068$), 2. gün ile 7. gün ($p=0.980$), 2. gün ile 28. gün ($p=0.378$) ve 7. gün ile 28. gün ($p=0.204$) arasında istatistiksel olarak anlamlı fark bulunmamıştır (Tablo 4-2, Şekil 4-13).



Şekil 4-13: NeoMTA Plus, ProRoot MTA ve RetroMTA materyallerinin Kalsiyum (Ca) oranlarının karşılaştırılması

Materyal türünün ve zamanın P değerleri üzerine istatistiksel olarak anlamlı bir etkisi olduğu bulunmuştur ($p < 0,001$). Materyal ve zaman etkileşiminin de P değerleri üzerine istatistiksel olarak anlamlı bir etkisi olduğu görülmüştür ($p = 0,003$). En yüksek ortalama değer 10,91 olarak 28. günde NeoMTA materyalinden elde edilmişken en düşük ortalama değerse 1,27 olarak 2. günde RetroMTA materyalinden elde edilmiştir (Tablo 4-3).

Tablo 4-3: Materyal ve zamana göre P değerlerinin karşılaştırılması

	Test istatistiği*	Sd	p
Materyal	144,779	2	<0,001
Zaman	710,371	2	<0,001
Materyal * Zaman	16,079	4	0,003

*Wald Ki-kare testi, Sd: serbestlik derecesi

Materyallerin PBS içerisinde bekletilmesi sonrası fosfor değerleri açısından incelemelerinde 2. Gün değerlendirilmesinde tüm gruplar arasında istatistiksel olarak anlamlı fark bulunmuştur ($p < 0,001$). Bu farklılık NeoMTA grubundan kaynaklanmaktadır. Gruplar arasındaki çoklu karşılaştırmalarda NeoMTA ile ProRoot MTA grupları arasında ($p = 0,008$) ve NeoMTA ile RetroMTA grupları arasında ($p = 0,008$) istatistiksel olarak anlamlı fark bulunmuştur. ProRoot MTA ile Retro MTA arasında istatistiksel olarak anlamlı fark bulunmamıştır ($p = 1,00$).

7. gün ölçümlerinin değerlendirilmesinde de benzer şekilde tüm gruplar arasında istatistiksel olarak anlamlı fark bulunmuştur ($p=0,001$) ve bu farklılık NeoMTA grubundan kaynaklanmaktadır. Gruplar arasındaki çoklu karşılaştırmalarda NeoMTA ile ProRoot MTA grupları arasında ($p=0.049$) ve NeoMTA ile RetroMTA grupları arasında ($p<0,001$) istatistiksel olarak anlamlı fark bulunmuştur. ProRoot MTA ile Retro MTA arasında istatistiksel olarak anlamlı fark bulunmamıştır ($p=0.157$).

28. gün ölçümlerinde tüm materyal grupları arasında istatistiksel olarak anlamlı fark bulunmuştur ($p<0,001$). Gruplar arasındaki çoklu karşılaştırmalarda NeoMTA ile ProRoot MTA grupları arasında ($p<0,001$) ve NeoMTA ile RetroMTA grupları arasında ($p<0,001$) ve ProRoot MTA ile Retro MTA arasında ($p=0.017$) istatistiksel olarak anlamlı fark bulunmuştur (Tablo 4-4, Şekil 4-14).

Tablo 4-4: Materyal ve zamana göre P değerlerine ait tanımlayıcı istatistikler

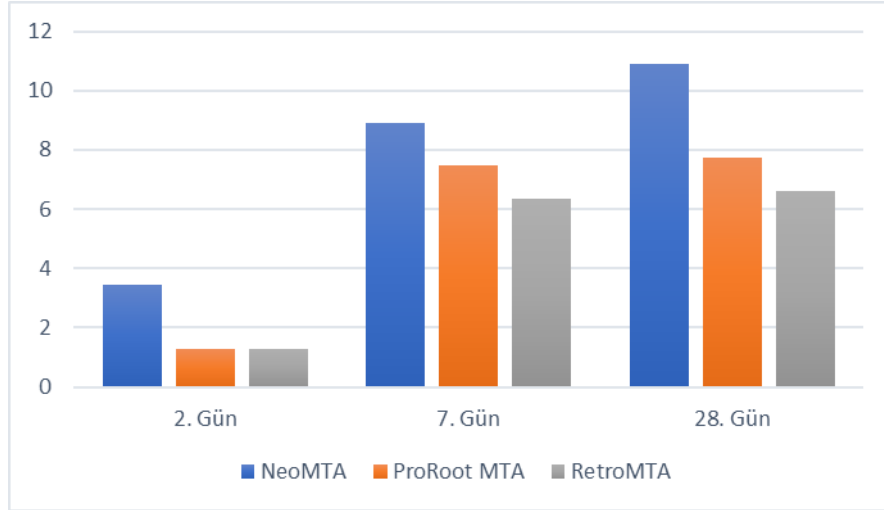
	NeoMTA	ProRoot MTA	RetroMTA	p*
2.gün	3,45 ± 1,70 ^E	1,28 ± 0,47 ^B	1,27 ± 0,40 ^B	<0,001
7.gün	8,90 ± 2,12 ^D	7,47 ± 0,59 ^A	6,37 ± 0,39 ^A	0,001
28.gün	10,91 ± 0,80 ^C	7,74 ± 1,00 ^{AD}	6,60 ± 0,19 ^A	<0,001
p*	<0,001	<0,001	<0,001	

^{A-E}: Aynı harfe sahip etkileşimler arasında fark yoktur

NeoMTA grubunun zamana göre değerlendirilmesinde istatistiksel olarak anlamlı fark bulunmuştur ($p<0,001$). Çoklu karşılaştırmalarda da 2. gün ile 7.gün ($p<0.001$) ve 2. gün ile 28. gün arasında ($p<0.001$) ve 7. gün ile 28. gün arasında ($p=0.028$) istatistiksel olarak farklılık bulunmuştur.

ProRoot MTA grubunun zamana göre değerlendirilmesinde istatistiksel olarak anlamlı fark bulunmuştur ($p<0,001$). Bu farklılık 2. gün ile 7.gün ve 2. gün ile 28. gün arasındaki farklılıktan kaynaklanmaktadır ($p<0.001$). 7. gün ile 28. gün arasında ise istatistiksel olarak anlamlı fark bulunmamıştır ($p=0.685$).

RetroMTA grubunun zamana göre değerlendirilmesinde istatistiksel olarak anlamlı fark bulunmuştur ($p<0,001$). Bu farklılık ProRoot MTA grubuna benzer şekilde 2. gün ile 7.gün ve 2. gün ile 28. gün arasındaki farklılıktan kaynaklanmaktadır ($p<0.001$). Yapılan gruplar arası çoklu karşılaştırmalarda 7. gün ile 28. gün arasında istatistiksel olarak anlamlı fark bulunmamıştır ($p=0.297$) (Tablo 4-4, Şekil 4-14).



Şekil 4-14: NeoMTA Plus, ProRoot MTA ve RetroMTA materyallerinin Fosfor (P) oranlarının karşılaştırılması

Materyal türünün ve zamanın Ca/P oranı üzerine istatistiksel olarak anlamlı bir etkisi olduğu bulunmuştur ($p < 0,001$). Materyal ve zaman etkileşiminin de Ca/P oranı değerleri üzerine istatistiksel olarak anlamlı bir etkisi olduğu görülmüştür ($p < 0,001$). En yüksek ortalama değer 19,25 olarak 2. Günde ProRoot MTA materyalinden elde edilmişken en düşük ortalama değerse 1,83 olarak 28. Günde NeoMTA materyalinden elde edilmiştir (Tablo 4-5).

Tablo 4-5: Materyal ve zamana göre Ca/P oranının karşılaştırılması

	Test istatistiği*	Sd	p
Materyal	55,866	2	<0,001
Zaman	567,549	2	<0,001
Materyal * Zaman	83,875	4	<0,001

*Wald Ki-kare testi, Sd: serbestlik derecesi

Materyallerin PBS içerisinde 1 gün bekletildikten sonraki ölçümlerinde en yüksek Ca/P oranı ProRoot MTA grubunda ($19,25 \pm 4,28$) görülürken, en düşük oran NeoMTA grubunda ($8,02 \pm 3,85$) bulunmuştur. Materyal gruplarının 2. Gün ölçümleri arasında istatistiksel olarak anlamlı fark bulunmuştur ($p < 0,001$). Çoklu karşılaştırmalarda ProRoot MTA ile Retro MTA grupları arasında fark bulunmazken ($p=0.171$), NeoMTA ile ProRoot MTA arasında ($p < 0,001$) ve Neo MTA ile Retro MTA grupları arasında ($p=0.001$) istatistiksel olarak fark bulunmuştur.

PBS'te 7 gün bekleyen numunelerin incelemesinde ise, en yüksek oran RetroMTA grubunda ($2,99 \pm 0,27$) görülürken, en düşük oran NeoMTA grubunda ($2,63 \pm 0,99$) elde edilmiştir. Materyaller arasında istatistiksel olarak anlamlı bir fark bulunamamıştır ($p=0.387$). Çoklu karşılaştırma testlerinde NeoMTA ile ProRoot MTA ($p=0.958$), NeoMTA ile Retro MTA ($p=0.393$) ve ProRoot MTA ile Retro MTA ($p=0.554$) istatistiksel olarak anlamlı fark bulunmamıştır.

28 gün sonrası yapılan incelemelerde de 2. gün ölçümlerine benzer şekilde en yüksek oran ProRoot MTA grubunda ($2,75 \pm 0,34$) ölçülürken, en düşük oran NeoMTA grubunda ($1,83 \pm 0,11$) ölçülmüştür, materyal grupları arasında istatistiksel olarak anlamlı bir fark bulunmaktadır ($p<0,001$). Bu farklılık NeoMTA grubunun Ca/P değerlerinden kaynaklanmaktadır. ProRoot MTA ile Retro MTA arasında ise istatistiksel olarak anlamlı bir fark bulunmamıştır ($p=0.843$) (Tablo 4-6, Şekil 4-15).

Tablo 4-6: Materyal ve zamana göre Ca/P değerlerine ait tanımlayıcı istatistikler

	NeoMTA	ProRoot MTA	RetroMTA	p*
2.gün	$8,02 \pm 3,85^D$	$19,25 \pm 4,28^C$	$15,84 \pm 3,80^C$	<0,001
7.gün	$2,63 \pm 0,99^{AB}$	$2,71 \pm 0,19^A$	$2,99 \pm 0,27^A$	0.387
28.gün	$1,83 \pm 0,11^B$	$2,75 \pm 0,34^A$	$2,65 \pm 0,25^A$	<0,001
p*	<0,001	<0,001	<0,001	

^{A-D}: Aynı harfe sahip etkileşimler arasında fark yoktur

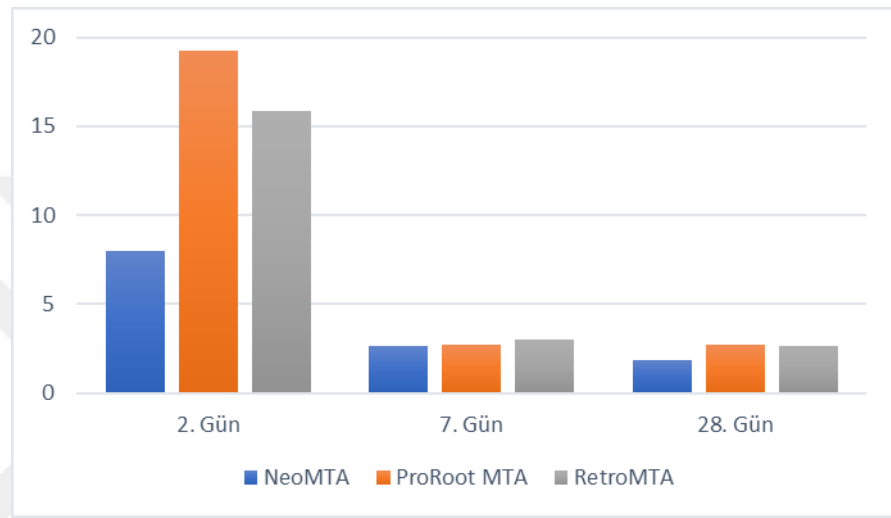
NeoMTA grubunun zamana göre Ca/P değerlendirilmesinde istatistiksel olarak anlamlı fark bulunmuştur ($p<0,001$). Bu farklılık 2. gün ile 7.gün ($p=0.005$) ve 2. gün ile 28. gün ($p=0.002$) arasındaki farklılıktan kaynaklanmaktadır. Yapılan çoklu karşılaştırmalarda 7. gün ile 28. gün arasında istatistiksel olarak anlamlı fark bulunmamıştır ($p=0.087$).

ProRoot MTA grubunun zamana göre Ca/P değerlendirilmesinde istatistiksel olarak anlamlı fark bulunmuştur ($p<0,001$). Bu farklılık 2. günde ölçülen Ca/P değerlerinden kaynaklanmaktadır. Yapılan çoklu karşılaştırmalarda 2. gün ile 7.gün ve 2. gün ile 28. gün arasında istatistiksel olarak anlamlı fark bulunurken ($p<0,001$), 7. gün ile 28. gün arasında istatistiksel olarak anlamlı fark bulunmamıştır ($p=0.987$).

RetroMTA grubunun zamana göre Ca/P değerlendirilmesinde istatistiksel olarak anlamlı fark bulunmuştur ($p<0,001$). Gruplar arası çoklu karşılaştırmada diğer iki materyal grubundan farklı olarak 2. gün ile 7.gün ($p<0,001$), 2. gün ile 28. gün

($p<0,001$) ve 7. gün ile 28. gün ($p=0,027$) arasında istatistiksel olarak anlamlı fark bulunmuştur.

NeoMTA Plus ve RetroMTA materyal gruplarında zamanla Ca/P oranlarının azaldığı görülürken, ProRoot MTA grubunda en yüksek değer 2. günde elde edilmiş, en düşük değer ise 7. gün ölçümlerinde tespit edilmiştir (Tablo 4-6, Şekil 4-15).

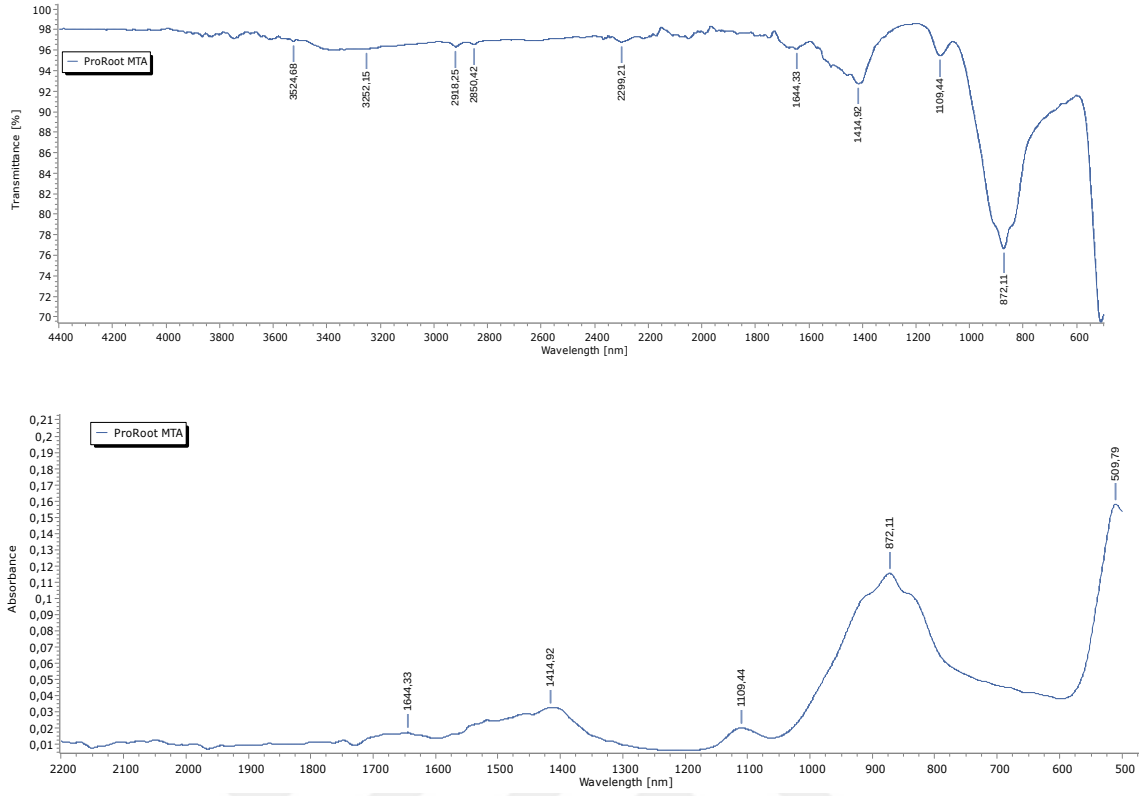


Şekil 4-15: NeoMTA Plus, ProRoot MTA ve RetroMTA materyallerinin Ca/P oranlarının karşılaştırılması

4.2. FTIR Bulguları

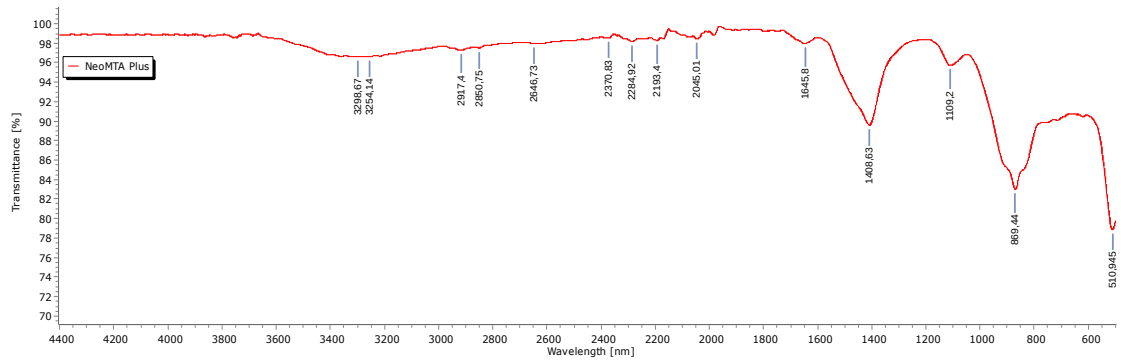
ProRoot MTA, NeoMTA Plus ve Retro MTA örneklerinin FTIR incelemelerinde, bant ve pik ölçümlerinin değerlendirmeleri daha önceki literatür bilgilerine dayanarak oluşturulmuştur (Taddei ve ark. 2009, Gandolfi ve ark. 2010).

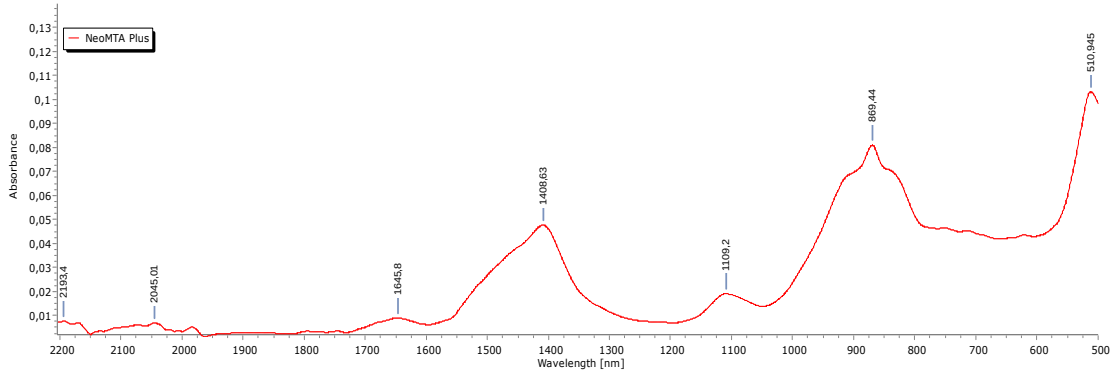
ProRoot MTA materyalinin sertleşme sonrası ilk incelemelerinde, 1415 cm^{-1} bandında CO_3^{2-} gerilme pik değeri, 1110 cm^{-1} bandında SO_4^{2-} gerilme pik değeri, 870 cm^{-1} bandında CO_3^{2-} bükme pik değeri ve 510 cm^{-1} bandında SiO_4^{4-} bükme pik değeri görülmüştür (Şekil 4-16).



Şekil 4-16: ProRoot MTA sertleşme sonrası FTIR grafikleri

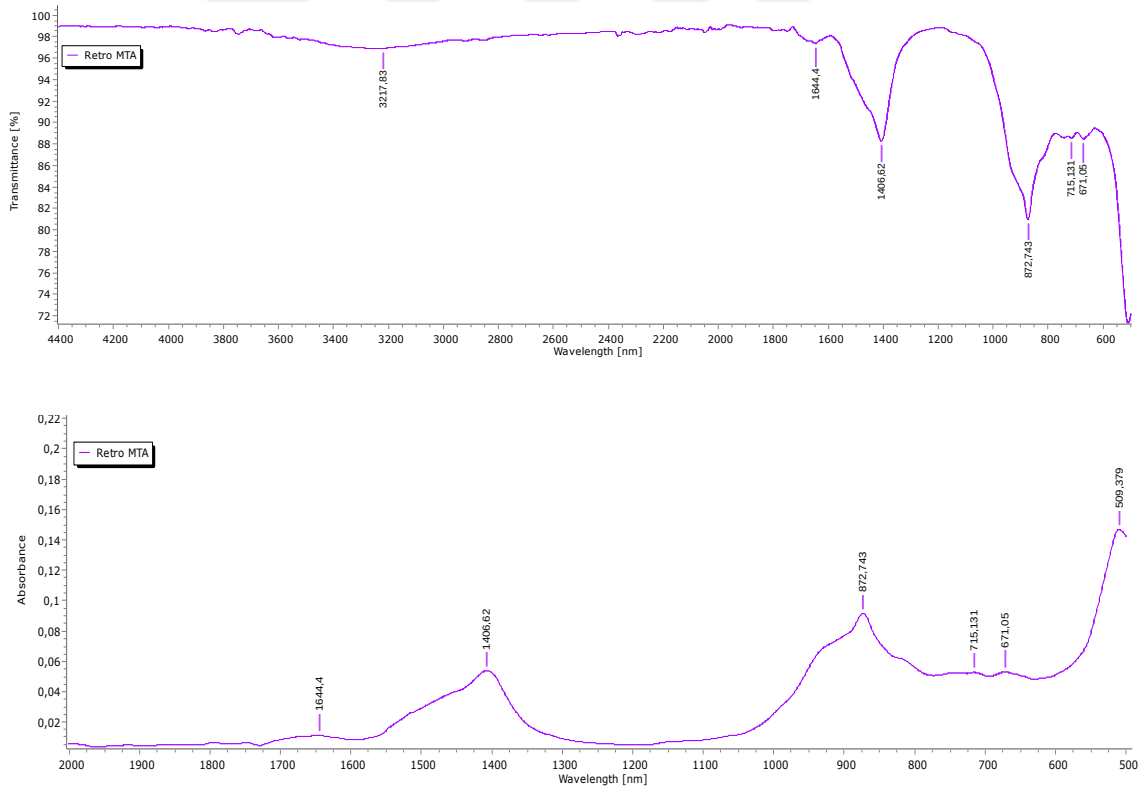
NeoMTA materyalinin sertleşme sonrası yapılan ilk ölçümlerinde 3300cm^{-1} 'de su moleküllerinin ilişkili $-\text{OH}$ bantları görülmüştür. 1408 cm^{-1} bandında CO_3^{2-} gerilme pik değeri, 1108 cm^{-1} bandında SO_4^{2-} gerilme pik değeri, 870 cm^{-1} bandında CO_3^{2-} bükme pik değeri, 712 cm^{-1} bandında CO_3^{2-} bükme pik değeri, 620 cm^{-1} bandında SO_4^{2-} bükme pik değeri ve 510 cm^{-1} bandında SiO_4^{4-} bükme pik değeri görülmüştür (Şekil 4-17).





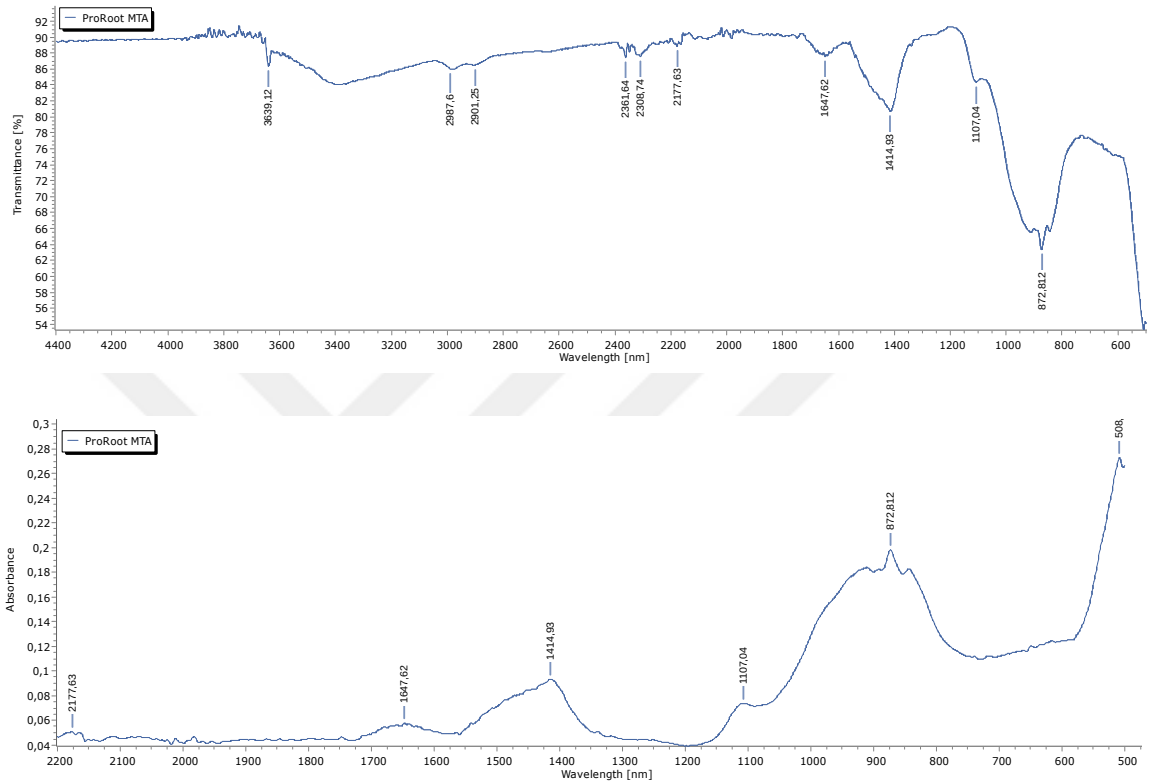
Şekil 4-17: NeoMTA Plus sertleşme sonrası FTIR grafikleri

RetroMTA materyalinin sertleşme sonrası yapılan ilk ölçümlerinde 3217 cm^{-1} 'de su moleküllerinin ilişkili OH bantları görülmüştür. 1406 cm^{-1} bandında CO_3^{2-} gerilme pik değeri, 872 cm^{-1} bandında CO_3^{2-} bükme pik değeri, 715 cm^{-1} bandında CO_3^{2-} bükme pik değeri, 671 cm^{-1} bandında SO_4^{2-} bükme pik değeri ve 510 cm^{-1} bandında SiO_4^{4-} bükme pik değeri görülmüştür (Şekil 4-18).



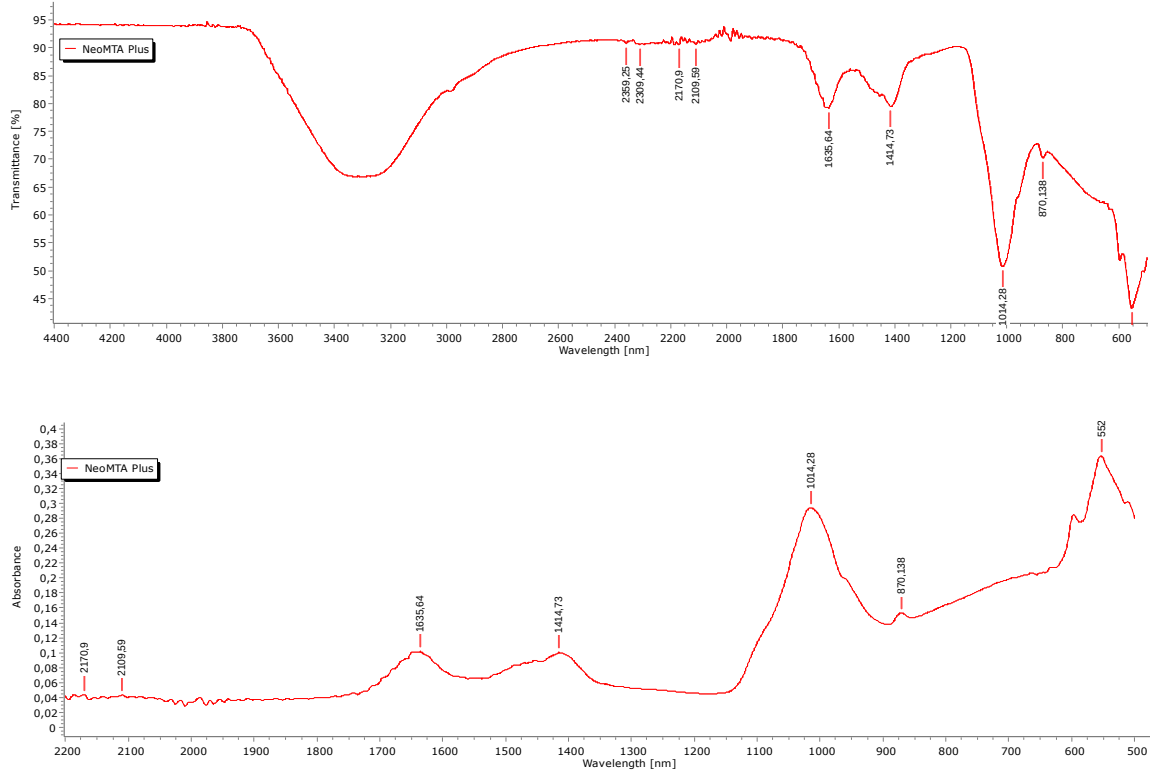
Şekil 4-18: Retro MTA sertleşme sonrası FTIR grafikleri

24 saat PBS'te bekletilen ProRoot MTA materyallerinin incelemelerinde, 3639 cm^{-1} bandında OH pik değeri, 1415 cm^{-1} bandında CO_3^{2-} gerilme pik değeri, 1110 cm^{-1} bandında SO_4^{2-} gerilme pik değeri, 913 cm^{-1} bandında SiO_4^{4-} gerilme pik değeri, 872 cm^{-1} bandında CO_3^{2-} bükme pik değeri ve 510 cm^{-1} bandında SiO_4^{4-} bükme pik değeri görülmüştür (Şekil 4-19).



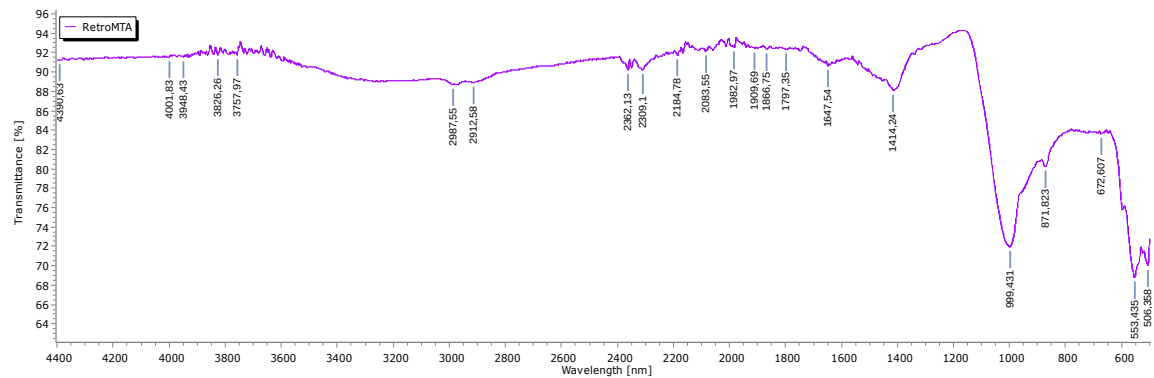
Şekil 4-19: ProRoot MTA PBS'te 24 saat inkübasyon sonrası FTIR grafikleri

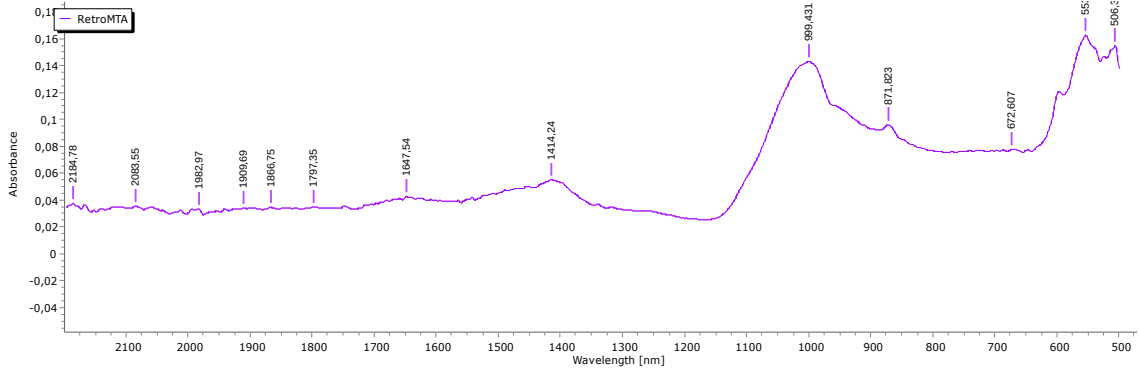
24 saat PBS'te bekletilen NeoMTA Plus materyallerinin incelemelerinde, 3304 cm^{-1} bandında OH pik değeri, 1415 cm^{-1} bandında CO_3^{2-} gerilme pik değeri, 1014 cm^{-1} bandında SO_4^{2-} gerilme pik değeri, 913 cm^{-1} bandında SiO_4^{4-} gerilme pik değeri, 870 cm^{-1} bandında CO_3^{2-} bükme pik değeri ve 522 cm^{-1} bandında SiO_4^{4-} bükme pik değeri görülmüştür (Şekil 4-20).



Şekil 4-20: NeoMTA Plus PBS'te 24 saat inkübasyon sonrası FTIR grafikleri

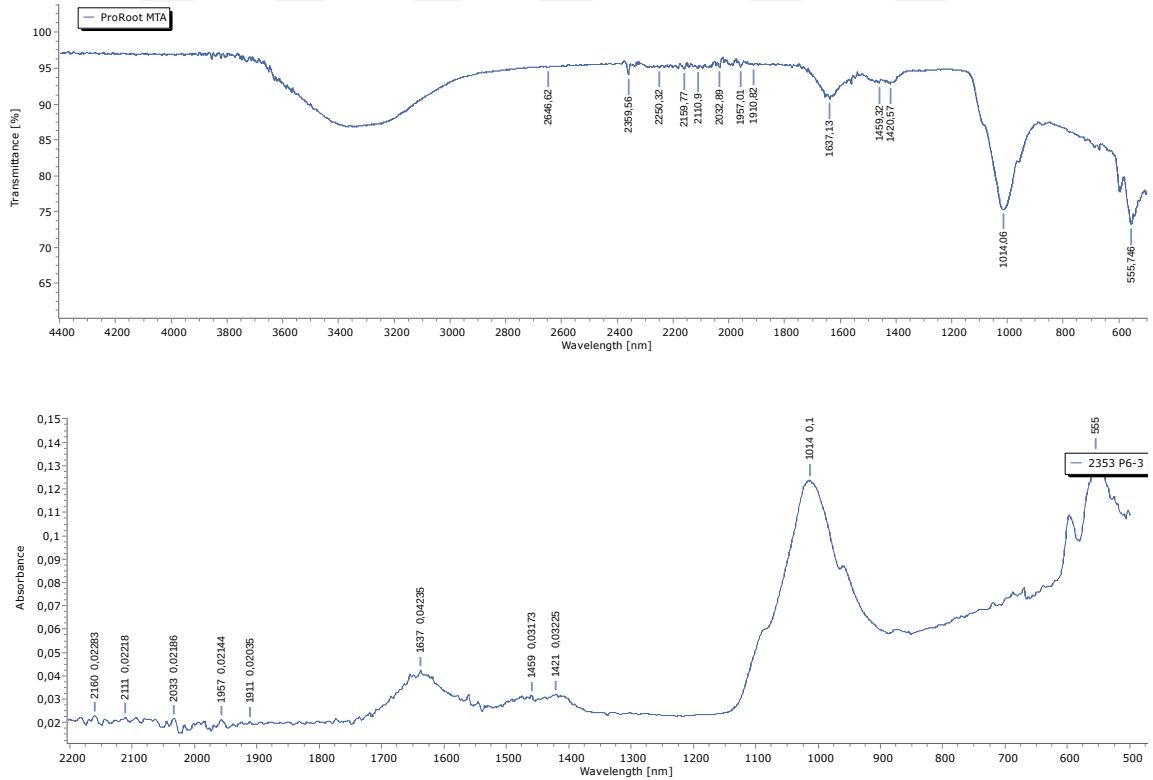
24 saat PBS'te bekletilen RetroMTA materyallerinin incelemelerinde, 3757 cm^{-1} bandında OH pik değeri, 1414 cm^{-1} bandında CO_3^{-2} gerilme pik değeri, 999 cm^{-1} bandında SiO_4^{-4} gerilme pik değeri, 871 cm^{-1} bandında CO_3^{-2} bükme pik değeri ve 506 cm^{-1} bandında SiO_4^{-4} bükme pik değeri görülmüştür (Şekil 4-21).





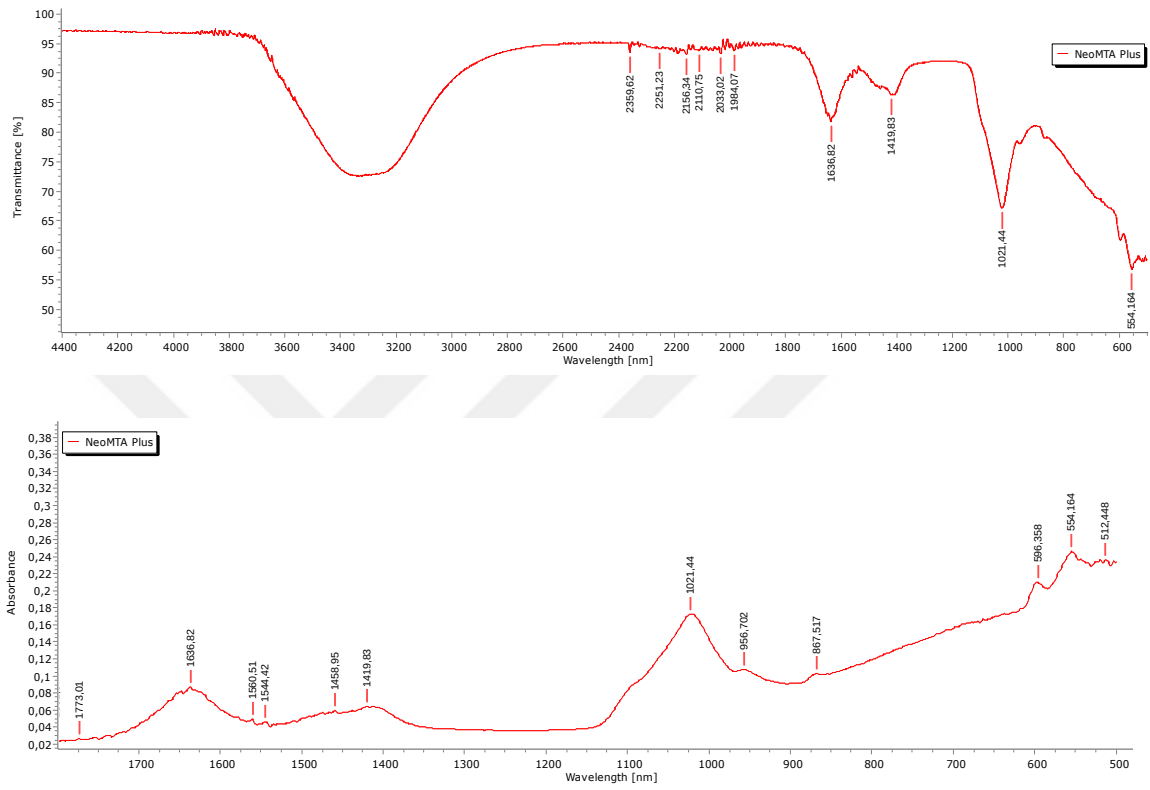
Şekil 4-21: Retro MTA PBS'te 24 saat inkübasyon sonrası FTIR grafikleri

7 gün PBS'te bekletilen ProRoot MTA materyallerinin incelemelerinde, 3370 cm^{-1} bandında OH pik değeri, 1015 cm^{-1} bandında PO_4^{3-} asimetrik gerilme pik değeri (aragonite), 960 cm^{-1} bandında PO_4^{3-} simetrik gerilme pik değeri, 870 cm^{-1} bandında CO_3^{2-} bükme pik değeri (kalsit), 596 cm^{-1} SO_4^{2-} bükme pik değeri, 560 cm^{-1} bandında PO_4^{3-} bükme pik değeri, 510 cm^{-1} bandında SiO_4^{4-} bükme pik değeri görülmüştür (Şekil 4-22).



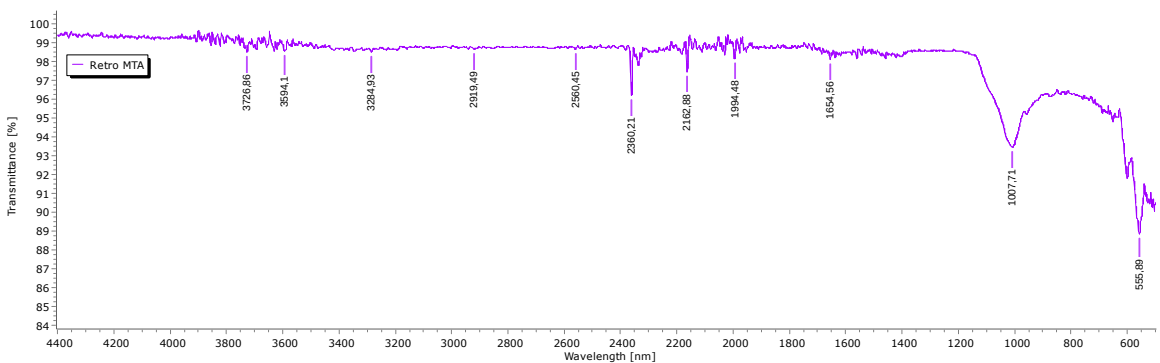
Şekil 4-22: ProRoot MTA PBS'te 7 gün inkübasyon sonrası FTIR grafikleri

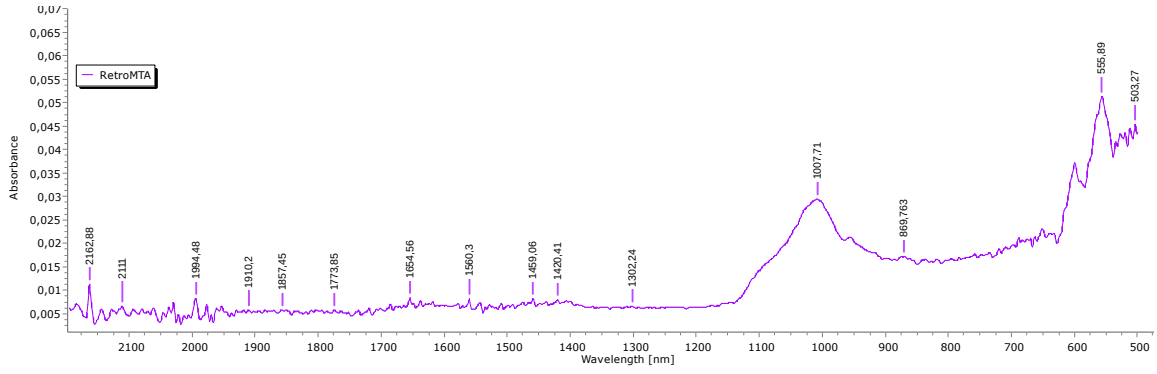
7 gün PBS'te bekletilen NeoMTA Plus materyallerinin incelemelerinde, 3330 cm^{-1} bandında OH pik değeri, 1419 cm^{-1} bandında CO_3^{2-} gerilme pik değeri, 1022 cm^{-1} bandında PO_4^{4-} asimetrik gerilme pik değeri, 960 bandında PO_4^{4-} simetrik gerilme pik değeri, SO_4^{2-} gerilme pik değeri, 870 cm^{-1} bandında CO_3^{2-} bükme pik değeri ve 554 cm^{-1} bandında PO_4^{4-} bükme pik değeri görülmüştür (Şekil 4-23).



Şekil 4-23: NeoMTA Plus PBS'te 7 gün inkübasyon sonrası FTIR grafikleri

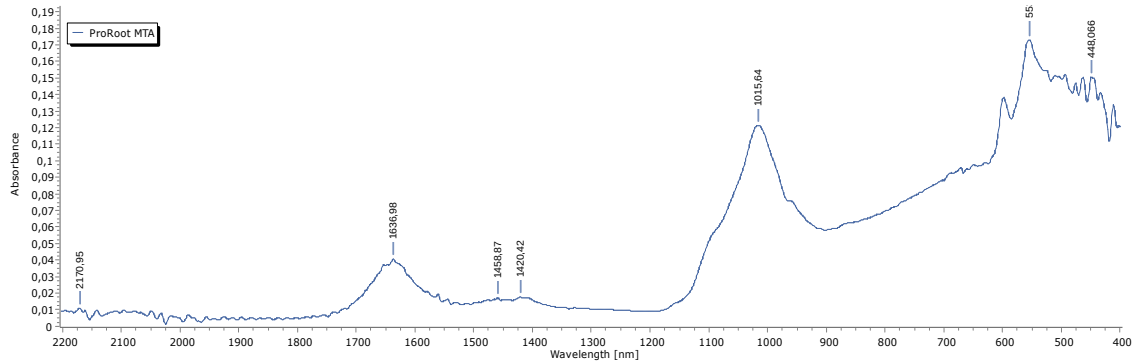
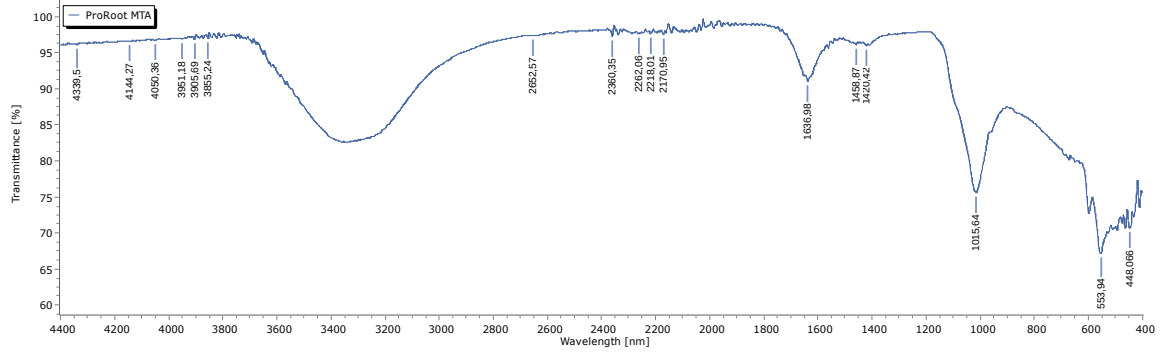
7 gün PBS'te bekletilen RetroMTA materyallerinin incelemelerinde, 3594 cm^{-1} bandında OH pik değeri, 1419 cm^{-1} bandında CO_3^{2-} gerilme pik değeri, 1007 cm^{-1} bandında PO_4^{4-} asimetrik gerilme pik değeri, 957 bandında PO_4^{4-} simetrik gerilme pik değeri, 870 cm^{-1} bandında CO_3^{2-} bükme pik değeri ve 555 cm^{-1} bandında PO_4^{4-} bükme pik değeri görülmüştür (Şekil 4-24).





Şekil 4-24: Retro MTA PBS'te 7 gün inkübasyon sonrası FTIR grafikleri

28 gün PBS'te bekletilen ProRoot MTA materyallerinin incelemelerinde, 3345 cm^{-1} bandında OH pik değeri, 1015 cm^{-1} bandında PO_4^{3-} asimetrik gerilme pik değeri (aragonite), 960 cm^{-1} bandında PO_4^{3-} simetrik gerilme pik değeri, 870 cm^{-1} bandında CO_3^{2-} bükme pik değeri (kalsit), 597 cm^{-1} SO_4^{2-} bükme pik değeri, 448 cm^{-1} bandında PO_4^{3-} bükme pik değeri, 510 cm^{-1} bandında SiO_4^{4-} bükme pik değeri görülmüştür (Şekil 4-25).



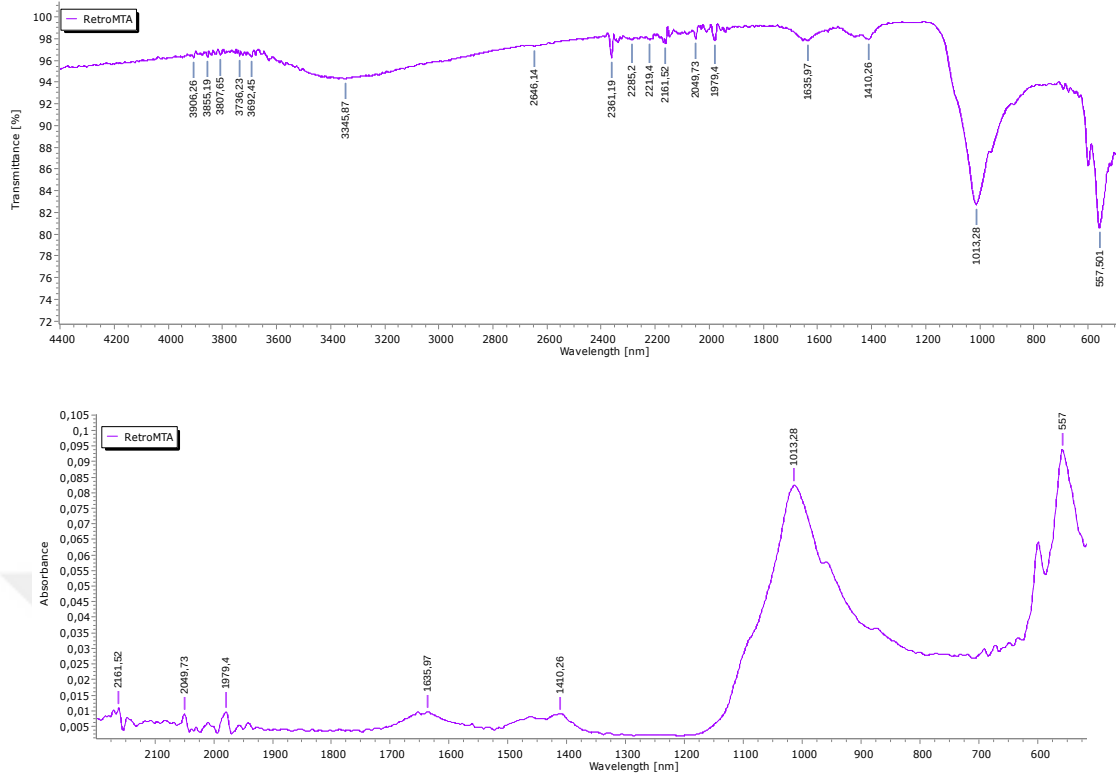
Şekil 4-25: ProRoot MTA PBS'te 28 gün inkübasyon sonrası FTIR grafikleri

28 gün PBS'te bekletilen NeoMTA Plus materyallerinin incelemelerinde, 3358 cm^{-1} bandında OH pik değeri, 1413 cm^{-1} bandında CO_3^{2-} gerilme pik değeri, 1011 cm^{-1} bandında PO_4^{4-} asimetrik gerilme pik değeri, 960 bandında PO_4^{4-} simetrik gerilme pik değeri, 870 cm^{-1} bandında CO_3^{2-} bükme pik değeri ve 554 cm^{-1} bandında PO_4^{4-} bükme pik değeri görülmüştür (Şekil 4-26).



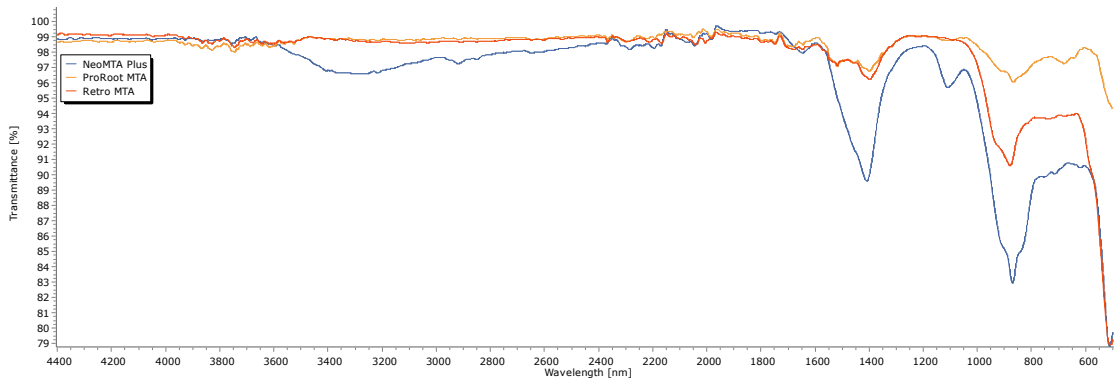
Şekil 4-26: NeoMTA Plus PBS'te 28 gün inkübasyon sonrası FTIR grafikleri

28 gün PBS'te bekletilen RetroMTA materyallerinin incelemelerinde, 3345 cm^{-1} bandında OH pik değeri, 1410 cm^{-1} bandında CO_3^{2-} gerilme pik değeri, 1013 cm^{-1} bandında PO_4^{4-} asimetrik gerilme pik değeri, 959 bandında PO_4^{4-} simetrik gerilme pik değeri, 874 cm^{-1} bandında CO_3^{2-} bükme pik değeri ve 557 cm^{-1} bandında PO_4^{4-} bükme pik değeri görülmüştür (Şekil 4-27).



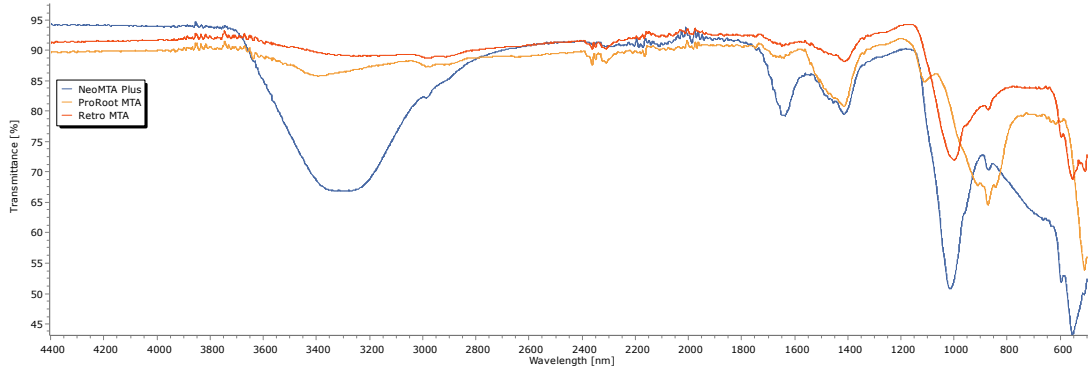
Şekil 4-27: Retro MTA PBS'te 28 gün inkübasyon sonrası FTIR grafikleri

Materyallerin ilk sertleşmeleri sonrasında yapılan incelemelerde, benzer pik değerleri gösterdiği belirlenmiştir. NeoMTA Plus materyalinin 1415 cm⁻¹ bandında CO₃⁻² gerilme pik değeri ve 870 cm⁻¹ bandında CO₃⁻² bükme pik değerinin daha keskin olduğu görülmüştür (Şekil 4-28).



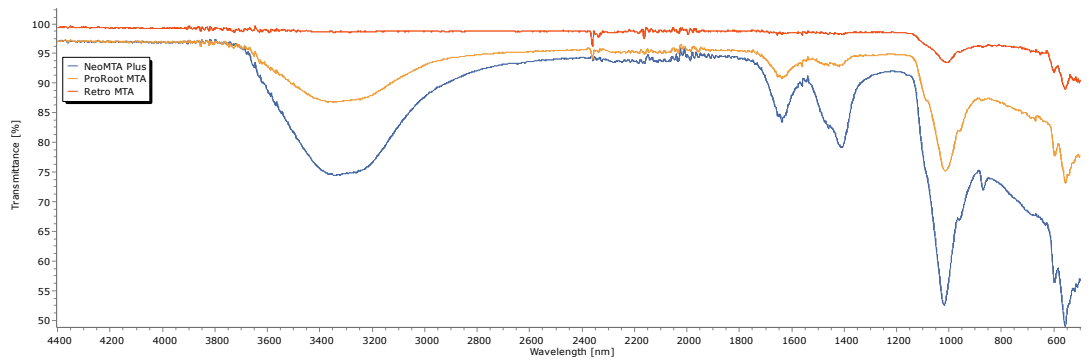
Şekil 4-28:NeoMTA Plus, ProRoot MTA ve Retro MTA materyallerinin ilk sertleşme sonrası FTIR grafikleri karşılaştırılması

NeoMTA Plus materyalinin 3304 cm^{-1} OH bandının diğer materyallere göre daha geniş olduğu görülmüştür. SO_4^{2-} gerilme pik değeri NeoMTA Plus ve Retro MTA materyallerinde 1014 cm^{-1} bandında görülürken, ProRoot MTA'da 872 cm^{-1} bandında görülmüştür (Şekil 4-29).



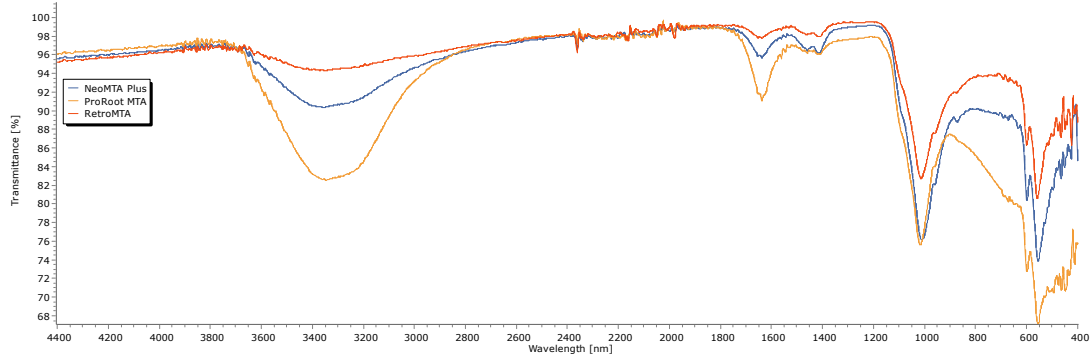
Şekil 4-29: NeoMTA Plus, ProRoot MTA ve Retro MTA materyallerinin PBS'te 24 saat inkübasyon sonrası FTIR grafikleri karşılaştırılması

NeoMTA Plus, ProRoot MTA ve Retro MTA materyallerinin PBS'te 7 gün inkübasyon sonrası pik değerleri karşılaştırıldığında sonuçların benzer olduğu, NeoMTA Plus materyalinde PO_4 piklerinin daha keskin olduğu görülmüştür (Şekil 4-30).



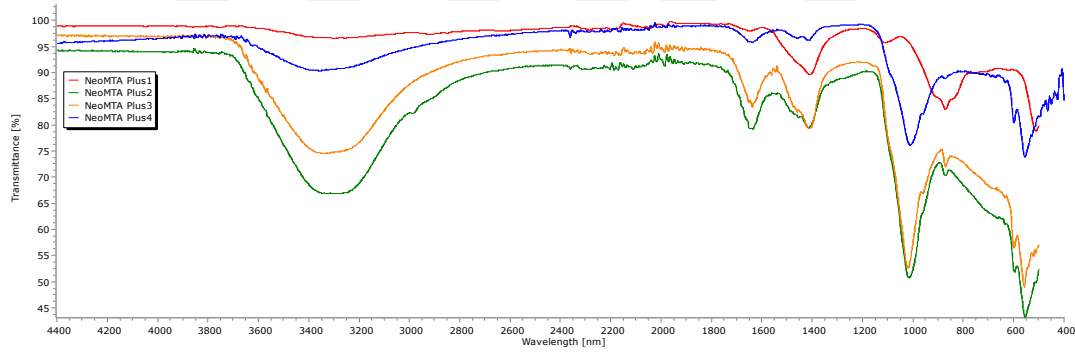
Şekil 4-30: NeoMTA Plus, ProRoot MTA ve Retro MTA materyallerinin PBS'te 7 gün inkübasyon sonrası FTIR grafikleri karşılaştırılması

NeoMTA Plus, ProRoot MTA ve Retro MTA materyallerinin PBS'te 28 gün bekletildikten sonra elde edilen grafikler karşılaştırıldığında aynı bant aralıklarını ve pik değerlerini gösterdikleri görülmüştür (Şekil 4-31).



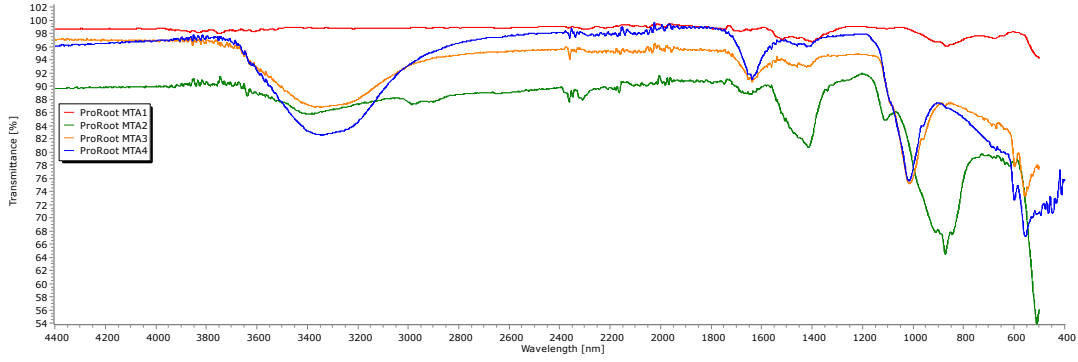
Şekil 4-31: NeoMTA Plus, ProRoot MTA ve Retro MTA materyallerinin PBS'te 28 gün inkübasyon sonrası FTIR grafikleri karşılaştırılması

NeoMTA Plus materyalinin FTIR grafiklerinde OH bandının zamanla arttığı, 7. ve 28. günde PO₄ bantlarının görüldüğü tespit edilmiştir. SiO₄ bantlarının kaybolduğu görülmüştür (Şekil 4-32).



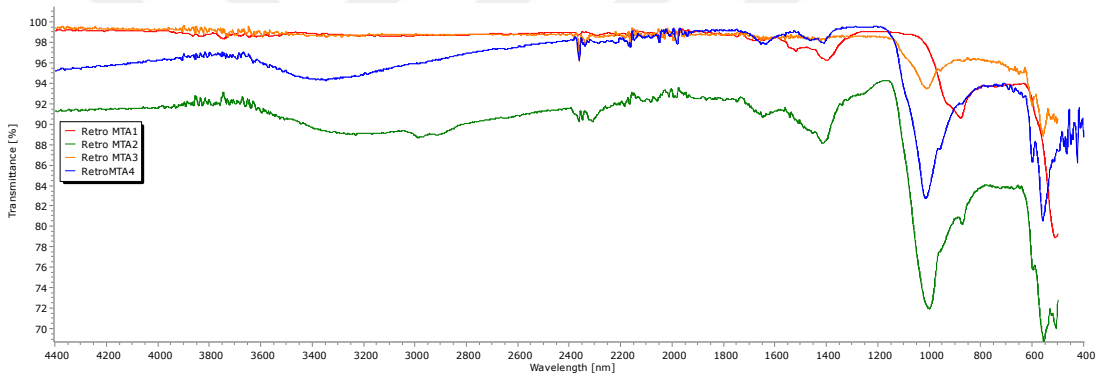
Şekil 4-32: NeoMTA Plus materyalinin zamana göre FTIR grafikleri karşılaştırılması

ProRoot MTA materyalinin OH bantlarının 7. ve 28. günde genişlediği, PO₄ bantlarının görüldüğü ve 2. günden itibaren CO₃ bantlarının azaldığı görülmüştür (Şekil 4-33).



Şekil 4-33: ProRoot MTA materyalinin zamana göre FTIR grafikleri karşılaştırılması

RetroMTA materyalinin OH bantlarının zamanla arttığı, CO₃ bantlarının azaldığı ve 7. günden itibaren PO₄ bantlarının görüldüğü tespit edilmiştir (Şekil 4-34).



Şekil 4-34: RetroMTA materyalinin zamana göre FTIR grafikleri karşılaştırılması

NeoMTA Plus, ProRoot MTA ve RetroMTA materyallerinin PBS içerisinde 24 saat boyunca bekletildikten sonra yapılan ölçümlerde PO₄ pikleri görülmediğinden CO₃/PO₄ oranları hesaplanmamıştır; ancak, 7. gün ve 28. gün değerleri elde edilmiştir. Materyallerin y ekseninde transmittans değeri bulunan FTIR grafikleri absorbans değerine dönüştürülmüştür. Elde edilen yeni grafikte 890-830 cm⁻¹ arasındaki bölgenin altında kalan alan logaritma ile hesaplanarak CO₃ değeri ve 1200-900 cm⁻¹ arasındaki bölgenin altında kalan alan logaritma ile hesaplanarak PO₄ değeri bulunmuştur.

NeoMTA Plus, ProRoot MTA ve RetroMTA materyallerinin CO₃/PO₄ oranları karşılaştırıldığında 7. Gün değerlendirildiğinde, materyaller arasında anlamlı fark bulunmamıştır (p=0.344). Gruplar arası çoklu karşılaştırmalarda, ProRoot MTA ile

RetroMTA arasında, ProRoot MTA ile NeoMTA Plus arasında ve RetroMTA ile NeoMTA Plus arasında anlamlı bir fark bulunmamıştır ($p=0.172$, $p=0.978$, $p=0.252$).

28. gün değerlendirilmelerinde ise, ProRoot MTA materyalinden kaynaklı istatistiksel olarak anlamlı fark görülmüştür ($p=0.014$). Gruplar arası çoklu karşılaştırmada ProRoot MTA ile RetroMTA arasında istatistiksel olarak anlamlı fark bulunurken ($p=0.08$), ProRoot MTA ile NeoMTA Plus arasında ve RetroMTA ile NeoMTA Plus arasında anlamlı bir fark bulunmamıştır ($p=0.938$, $p=0.159$).

NeoMTA Plus materyalinin 7. gün ve 8. gün CO_3/PO_4 oranları karşılaştırıldığında istatistiksel olarak anlamlı fark bulunmamıştır ($p=0.851$).

ProRoot MTA materyalinin 7. gün ve 28. gün CO_3/PO_4 oranları karşılaştırıldığında ise, istatistiksel olarak anlamlı fark bulunmuştur ($p=0.003$).

RetroMTA materyalinin 7. gün ve 28. gün CO_3/PO_4 oranları karşılaştırıldığında istatistiksel olarak anlamlı fark bulunmamıştır ($p=0.709$) (Tablo4-7).

Tablo 4-7: Materyallerin CO_3/PO_4 değerleri karşılaştırılması

	NeoMTA	ProRoot MTA	RetroMTA	p
7. gün	$0.19 \pm 0.02a$	$0.20 \pm 0.01a$	$0.19 \pm 0.02a$	0.344
28.gün	$0.19 \pm 0.01ab$	$0.16 \pm 0.03b$	$0.18 \pm 0.02a$	0.014
P	0.851	0.003	0.709	

*ANOVA testi, a-b: her bir parametre için aynı harfe sahip gruplar arasında fark yoktur

4.3. Ağır Metal Analizi Bulguları

Gruplar arası karşılaştırmada NeoMTA grubu, ProRoot MTA ve RetroMTA arasında kurşun (Pb) ortalama değeri açısından istatistiksel olarak anlamlı bir fark bulunmamıştır ($p=0.021$). Retro MTA'nın ortalama Pb değeri en yüksek olurken ProRoot MTA'nın ortalama Pb değeri en düşük olarak görülmüştür. İkili analizlerde ise, RetroMTA ve ProRoot MTA gruplarından elde edilen kurşun (Pb) ortalama değerleri arasında istatistiksel olarak fark bulunmuştur ($p<0.001$).

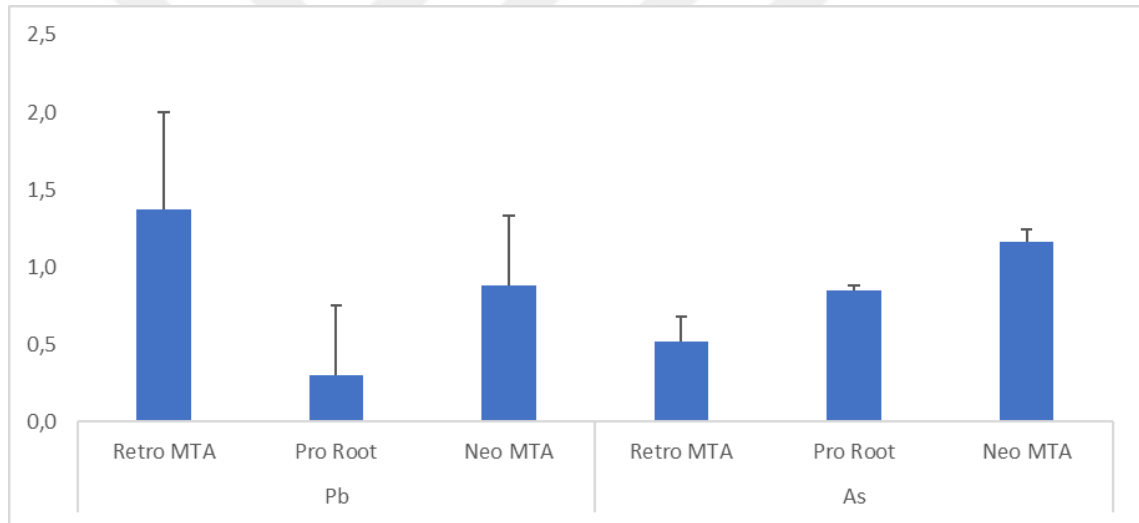
Arsenik (As) ortalama değerleri açısından tüm gruplar arasında istatistiksel anlamda fark bulunmuştur. En yüksek ortalama As değeri Neo MTA grubunda, en

düşük ortalama As değeri ise Retro MTA grubunda elde edilmiştir ($p<0,001$) (Tablo4-8, Şekil 4-35).

Tablo 4-8: NeoMTA Plus, ProRoot MTA ve Retro MTA materyallerinin ağır metal içeriklerinin karşılaştırılması

	Retro MTA (n=5)	ProRoot MTA (n=5)	Neo MTA (n=5)	p*
Pb	1,373 ± 0,628a	0,297 ± 0,456b	0,878 ± 0,454ab	0,021
As	0,515 ± 0,167a	0,844 ± 0,035b	1,164 ± 0,077c	<0,001
Ni	2,962 ± 1,306a	25,420 ± 4,156b	30,918 ± 1,773c	<0,001
Cr	7,292 ± 1,758	9,395 ± 1,815	9,370 ± 1,288	0,106

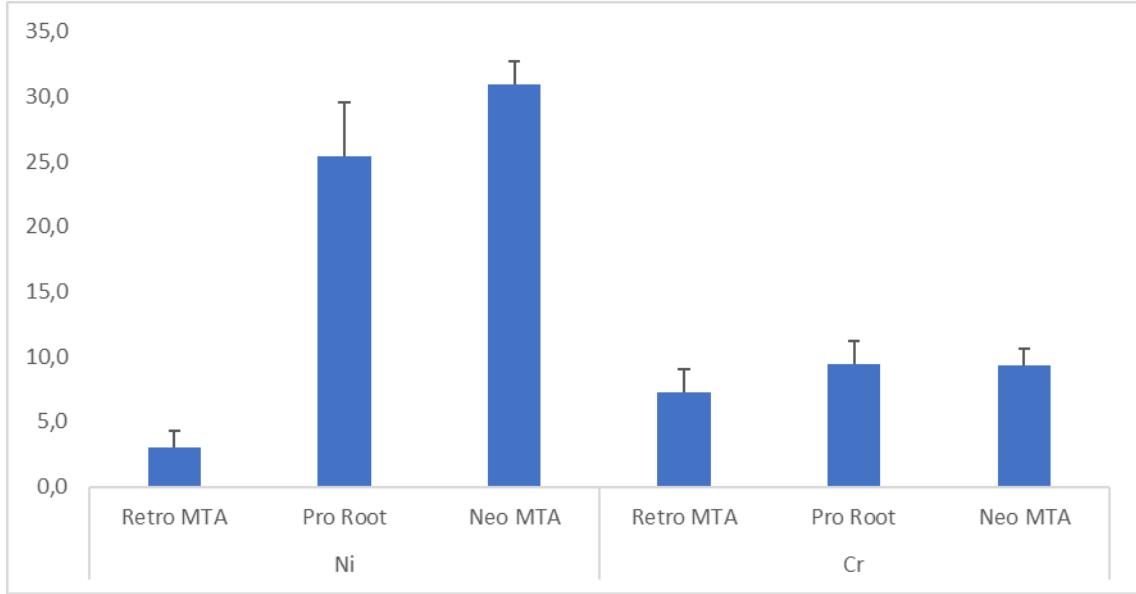
*ANOVA testi, a-c: her bir parametre için aynı harfe sahip gruplar arasında fark yoktur (Tukey HSD)



Şekil 4-35: NeoMTA Plus, ProRoot MTA ve Retro MTA materyallerinin Kurşun (Pb) ve Arsenik (As) içeriklerinin karşılaştırılması

Nikel (Ni) ortalama değerleri için de benzer durum görülmüştür. Tüm gruplar arasında istatistiksel olarak anlamlı fark bulunmuştur ve en yüksek ortalama Ni değeri Neo MTA grubunda iken en düşük ortalama Ni değeri Retro MTA grubunda elde edilmiştir ($p<0,001$).

Krom (Cr) elementi tüm gruplarda saptanmıştır ve en düşük ortalama Cr değeri Retro MTA grubunda görülmüştür ancak; Cr ortalama değerleri için gruplar arasında istatistiksel olarak anlamlı bir fark görülmemiştir ($p=0,106$) (Tablo 4-8, Şekil 4-36).



Şekil 4-36: NeoMTA Plus, ProRoot MTA ve Retro MTA materyallerinin Nikel (Ni) ve Krom (Cr) içeriklerinin karşılaştırılması

4.4. pH Analizi Bulguları

Materyal türünün pH değerleri üzerine istatistiksel olarak anlamlı bir etkisi bulunmuştur ($p < 0,001$). Materyallere göre pH değerlerinin ortalamaları farklılık göstermektedir. En yüksek ortalama pH değerleri ProRoot MTA grubundan elde edilirken en düşük ortalama pH değerleri NeoMTA Plus grubundan elde edilmiştir. Zaman ana etmeninin de pH değerleri üzerine istatistiksel olarak anlamlı bir etkisi bulunmuştur ($p < 0,001$). Zamana göre pH değerleri farklılık göstermektedir. Tüm materyal gruplarında zamanla pH değerinin ve alkalinitenin azaldığı görülmüştür. En yüksek pH değerleri 3. saatte elde edilirken, 28. gün değerleri en düşük olarak elde edilmiştir.

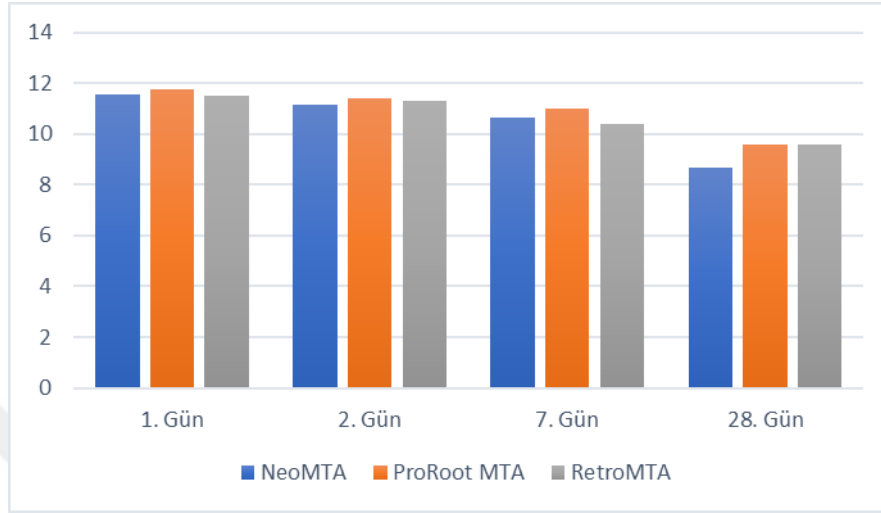
Materyal ve zaman etkileşiminin pH değerleri üzerine istatistiksel olarak anlamlı etkisi bulunmuştur ($p < 0,001$). En yüksek ortalama değer $11,75 \pm 0,12$ olarak 3. saatte ProRoot MTA materyalinden elde edilirken en düşük ortalama değerse $8,68 \pm 0,23$ olarak 28. günde NeoMTA Plus materyalinden elde edilmiştir (Tablo 4-9) (Şekil 4-37).

Tablo 4-9: Materyal ve zamana göre pH değerlerinin karşılaştırılması

	Test istatistiği	Sd	p
Materyal	97,515	2	<0,001

Zaman	2651,326	3	<0,001
Materyal * Zaman	123,946	6	<0,001

*Wald Ki-kare testi, Sd: serbestlik derecesi



Şekil 4-37: NeoMTA Plus, ProRoot MTA ve Retro MTA materyallerinin pH değerlerinin karşılaştırılması

Materyallerin 3. saat pH ölçümleri arasında istatistiksel olarak anlamlı bir fark bulunmamıştır ($p=0.336$). Gruplar arası çoklu karşılaştırmada ise; NeoMTA grubu ile ProRoot MTA grubu arasında ($p=0.009$), ProRoot MTA ile Retro MTA grubu arasında ($p=0.001$) istatistiksel olarak anlamlı fark bulunurken, NeoMTA grubu ile RetroMTA grubu arasında anlamlı fark bulunmamıştır ($p=0.572$).

Materyallerin 24. saat ölçümlerinde 3. saat ölçümlerine benzer şekilde anlamlı bir fark bulunmamıştır ($p=0.105$). Gruplar arası çoklu karşılaştırmada, NeoMTA grubu ile ProRoot MTA grubu arasında ($p=0.003$) istatistiksel olarak anlamlı fark bulunurken, ProRoot MTA ile Retro MTA grubu arasında ($p=0.203$) ve NeoMTA grubu ile RetroMTA grubu arasında anlamlı fark bulunmamıştır ($p=0.153$).

7. gün pH ölçümlerinde tüm gruplar arasında anlamlı fark bulunmuştur ($p<0,001$). Gruplar arası çoklu karşılaştırmada Neo MTA grubu ile ProRoot MTA grubu arasında ($p=0.038$), Neo MTA ile Retro MTA grubu arasında ($p=0.030$) ve ProRoot MTA grubu ile Retro MTA grubu arasında ($p<0,001$) anlamlı fark bulunmuştur.

28. gün pH ölçümlerinde tüm gruplar arasında anlamlı fark bulunmuştur ($p<0,001$). Gruplar arası çoklu karşılaştırmada Neo MTA grubu ile ProRoot MTA grubu arasında ($p<0,001$) ve Neo MTA ile Retro MTA grubu arasında ($p<0,001$) istatistiksel olarak anlamlı fark bulunmuştur. ProRoot MTA grubu ile Retro MTA grubu arasında ise istatistiksel olarak anlamlı fark bulunamamıştır ($p=0.974$) (Tablo 4-10).

NeoMTA materyal grubunun pH ölçümlerinin zamana göre karşılaştırılmasında istatistiksel olarak anlamlı fark bulunmuştur ($p<0,001$). Gruplar arası çoklu karşılaştırmada 3. saat, 24. saat, 7. gün ve 28. gün grupları arasında istatistiksel olarak anlamlı fark bulunmuştur ($p<0,001$).

ProRoot MTA grubunun pH ölçümlerinin zamana göre karşılaştırılmasında istatistiksel olarak anlamlı fark bulunmuştur ($p<0,001$). Gruplar arası çoklu karşılaştırmada 24. saat ile 7. gün arasında ($p=0.011$) ve 3. saat, 24. saat, 7. gün ve 28. gün, grupları arasında istatistiksel olarak anlamlı fark bulunmuştur ($p<0,001$).

RetroMTA grubunun pH ölçümlerinin zamana göre karşılaştırılmasında istatistiksel olarak anlamlı fark bulunmuştur ($p<0,001$). Gruplar arası çoklu karşılaştırmada, 3. saat, 24. saat arasında istatistiksel olarak anlamlı fark bulunmamıştır ($p=0.149$), diğer tüm zaman grupları arasında ise istatistiksel olarak anlamlı fark bulunmuştur ($p<0,001$) (Tablo 4-10).

Tablo 4-10: NeoMTA Plus, ProRoot MTA ve RetroMTA materyallerinin pH değerlerinin karşılaştırılması

	NeoMTA	ProRoot MTA	RetroMTA	p*
3. saat	11,56 ± 0,15 ^{CE}	11,75 ± 0,12 ^E	11,50 ± 0,12 ^{CE}	0.336
24. saat	11,16 ± 0,18 ^{DH}	11,39 ± 0,10 ^{CH}	11,28 ± 0,13 ^{CH}	0.105
7.gün	10,66 ± 0,19 ^G	10,99 ± 0,30 ^D	10,37 ± 0,34 ^B	<0,001
28.gün	8,68 ± 0,23 ^F	9,59 ± 0,14 ^A	9,57 ± 0,23 ^A	<0,001
p*	<0,001	<0,001	<0,001	

^{A-H}: Aynı harfe sahip etkileşimler arasında fark yoktur

5. TARTIŞMA

Biyoaktivite Deneylerinin Tartışılması

Kalsiyum silikat esaslı materyaller diş hekimliğinde başta endodontik tedaviler olmak üzere birçok alanda kullanılabilmektedir. Bu materyallerin kullanıldıkları pulpa kuafajı, pulpotomi, apeksifikasyon, perforasyon tamiri, rezorpsiyon tamiri, apikal cerrahi işlemlerinde başarılı sonuçlar elde edildiği bildirilmektedir (Han ve Okiji 2013; Parirokh ve ark. 2018; Parirokh ve ark. 2007; Sarkar ve ark. 2005).

Kalsiyum silikat esaslı materyallerin fosfat içeren SBF, HBSS ve PBS gibi solüsyonlarla veya vücut sıvılarıyla karşılaştığında temas yüzeyinde kalsiyumfosfat nükleasyonu ve hidroksiapatite benzer kristal tabaka oluşturduğu ve bu sıvıların materyalin biyoaktivitesini artırdığı yapılan çalışmalarda gösterilmiştir. Vücut sıvılarıyla, kan plazması ile temas sağlanması için ratların sırt dokusuna materyallerin yerleştirildiği çalışmalar da bulunmaktadır. (Abu Zeid ve ark. 2017; Al-Sherbiny ve ark. 2020; Bohner ve Lemaitre 2009; Dreger ve ark. 2012; Hinata ve ark. 2017; Kang ve ark. 2021). Çalışmamızda da incelenecek materyaller PBS içerisinde bekletilerek solüsyon ile reaksiyona girerek biyoaktivitelerinin indüklenmesi sağlanmıştır.

Biyoaktivite, materyalin belirli bir biyolojik tepkiye neden olma, apatit oluşturma yeteneğini belirtir. Biyoaktif materyallerin özelliklerinden biri, fosfat içeren sıvılar ile temas ettiğinde yüzeyinde bir hidroksiapatit veya apatit benzeri katman oluşturma kabiliyetidir. Biyoaktivite değerlendirmesi olarak ISO 23317 (*Ameliyat için İmplantlar-İmplant materyallerinin apatit oluşturma yeteneği için in vitro değerlendirme*) yöntemi, materyaller üzerinde çökelmiş katmanları değerlendirmek için kullanılmaktadır. Materyaller hazırlanan kalıplara yerleştirilerek SEM-EDS ile yüzeyde bulunan kalsiyum-fosfor (Ca/P) atomik oranlarını hesaplamak için atomik kalsiyum ve fosforun kalitatif ve yarı-kantitatif ölçümleri yapılmaktadır (Gandolfi ve ark. 2013; Shen ve ark. 2015).

Bu çalışmada biyoaktivitenin belirlenmesi amacıyla ISO 23317’de belirtilen şekilde, kullanılan kalsiyum silikat esaslı materyallerin PBS ile temas ettiği yüzeyde oluşan kristal tabakası, SEM-EDS ile Ca/P oranları ve FTIR ile CO₃/PO₄ oranları incelenmiştir.

SEM-EDS İncelemesi

Materyallerin biyoaktivitelerini ölçme yöntemi olarak kullanılan Ca/P oranının belirlenmesinde ve yüzey morfolojisinin görüntülenmesinde SEM-EDS, SEM-EPMA ve ESEM-EDS cihazlarının kullanıldığı farklı çalışmalar bulunmaktadır (Antunes ve ark. 2021; Gandolfi ve ark. 2010b; Gandolfi ve ark. 2013; Siboni ve ark. 2017; Yamamoto ve ark. 2017). Çalışmamızda da materyallerin element analizlerinin yapılması ve Ca/P oranlarının belirlenmesi için SEM-EDS cihazından yararlanılmıştır.

Al-Sherbiny ve ark. (2020), ProRoot MTA, Biodentine ve Tech Biosealer materyallerinin biyoaktivitelerini karşılaştırdıkları çalışmada toplam 105 materyal örneği oluşturmuşlardır. HBSS içerisinde 1 gün, 7 gün ve 28 gün beklettikleri materyalleri SEM-EDS ile incelemişlerdir, elde edilen verilerden Ca/P oranlarını bulmuşlardır. 1 gün boyunca HBSS içerisinde bekletilen ProRoot MTA örneklerinin yüzeyinde Bi ve P elementleri ile yüksek atomik yüzdelerde Ca, Si ve Mg olduğunu bildirmişlerdir. 7. günde, yüksek P, Ca ve Mg, ve azalan miktarlarda Si ve Bi elementleri görüldüğünü bildirmişlerdir. 28. günde, MTA yüzeyde düzensiz dağılmış küresel Ca/P kaplaması olduğunu, P elementinin artarken, Mg elementinin azaldığını ve Bi ve Al elementlerinin görülmediğini belirtmişlerdir. Materyal yüzeyinin ise, düzensiz küresel yapılarla kaplı olduğunu göstermişlerdir. Biodentin materyalinin yüzeyinde 1. ve 7. günlerde küresel Ca/P çökeltilerinden oluşan tabaka bulunduğunu, 28. günde bu tabakanın kalınlaştığını bildirmişlerdir. EDS incelemesinde, Ca, Si, Na, Zr ve Cl elementleri tespit etmişlerdir. 7. günde Biodentin yüzeyinde, Ca, Si, Na, Si ve Cl elementleri azalmış ve Na, Mg ve P elementleri artmış oranlarda bildirilmişlerdir. HBSS içerisinde bekletilme süresine bağlı olarak P elementinin arttığını ve Ca/P atom oranının azaldığını bildirmişlerdir. 28. günde Biodentin yüzeyinde, Ca, Zr ve Cl elementlerinin 7. gün ile aynı oranda görüldüğünü, Na, Mg ve P elementlerinin arttığını ve Si elementinin görülmediğini bildirmişlerdir. Tech Biosealer, yapılan incelemelerde tüm ölçümlerde Ca, Si, Bi, Cl, S ve Al elementlerinin bulunduğunu tespit etmişlerdir. 1. günde yüzey yapısının bir kısmının düzensiz olarak granüler yapıda Ca/P birikintileriyle kaplı olduğunu, 7. ve 28. günlerde ise bu yapının tüm yüzeyi kapladığını bildirmişlerdir. P pik ve Mg elementlerinin zamanla arttığını, Si, Al, S ve Bi elementlerinin ise azaldığını ve son ölçümlerde görülmediğini bildirmişlerdir. Ca/P atomik oranları

karşılaştırıldığında materyaller arasında anlamlı bir fark bulunmadığını, en yüksek değeri Tech Biosealer'da tespit edildiğini (2.48), daha sonra bunu Biodentin (2.19) ve ProRoot MTA'nın (1.77) izlediğini bildirmişlerdir (Al-Sherbiny ve ark. 2020).

Yamamoto ve ark. (2017), kalsiyum silikat içerikli ProRoot MTA, prototip trikalsiyum silikat simanı ve TheraCal LC materyallerinin biyoaktivitelerini karşılaştırdıkları çalışmada SEM-EPMA cihazını kullanmışlardır. 7gün boyunca 5mL PBS içerisinde beklettikleri materyalleri incelemişler ve üç malzemenin de yüzeyinde benzer şekilde sivri mikroenjeksiyonlarla kaplı küresel görünümlü kristal çökeltiler oluştuğunu bildirmişlerdir. Ca/P oranlarının ise en yüksek prototip trikalsiyum silikat simanında (1.70) gözleendiğini, ProRoot MTA (1.58) ve TheraCal LC (1.36) materyallerinin ise sırasıyla daha düşük oranlar gösterdiğini bildirmişlerdir (Yamamoto ve ark. 2017).

Siboni ve ark. (2017), NeoMTA Plus ve MTA Plus materyallerinin biyoaktivitelerini, kalsiyum fosfat (CaP) oluşturma özelliklerini karşılaştırdıkları çalışmada ESEM-EDS cihazını kullanmışlardır. MTA Plus materyalinin tozunun 2-10 nm büyüklüğünde granillerden oluştuğunu; EDS incelemelerinde karbon (C), oksijen (O), alüminyum (Al), silisyum (Si), kükürt (S), kalsiyum (Ca) ve bizmut (Bi) elementlerinin tespit edildiğini ve Ca/Si atom oranının 3.71 olduğunu bildirmişlerdir. Yeni karıştırılan macun kıvamındaki materyalin yüzeyinde ise, toz granüllerin hala fark edilebilir olduğunu ve karıştırma jelinin organik fazından kaynaklı nitrojen (N) elementinin gözleendiğini ve karbon (C) artışı olduğunu belirtmişlerdir. HBSS içerisinde bekletilen materyalin yüzeyinin ise, küçük sferülitlerle kaplandığını gözlemlediklerini; EDS incelemesinde, sodyum (Na), magnezyum (Mg), fosfor (P), klor (Cl) görüldüğünü, silisyum (Si) ve bizmut (Bi) elementlerinde ise belirgin bir azalma tespit ettiklerini bildirmişlerdir. 28 gün boyunca HBSS içerisinde bekletilen MTA Plus materyalinin Ca/P atom oranının 2.48 olarak ölçüldüğünü bildirmişlerdir. NeoMTA Plus tozunun 10 mikrondan küçük düzenli granüller içerdiğini, EDS analizlerinde ise C, O, Al, Si, S, Ca ve Ta elementlerinin tespit edildiğini ve Ca/Si atom oranının 2.95 olduğunu bildirmişlerdir. Yeni karıştırılmış macun kıvamındaki NeoMTA Plus'ın yüzeyinde toz granüllerin hala görüldüğünü ve karıştırma jelinin organik bileşeninden kaynaklı C elementi artışı olduğunu belirtmişlerdir. HBSS içerisinde 28 gün bekletilen NeoMTA Plus'ın yüzeyinde homojen ve kalın kümelenmiş sferülitlerle kaplandığını

gözlemlemiştir. EDS analizlerinde, N, Na elementlerinin yanı sıra yüksek oranda Mg, P ve Cl elementi bulunduğunu ve Si ve Ta elementlerinde belirgin bir azalma olduğunu tespit etmişlerdir. Ca/P atomik oranının ise 5.28 olarak ölçüldüğünü bildirmişlerdir (Siboni ve ark. 2017).

Gandolfi ve ark. (2014), ProRoot MTA, MTA Plus, MTA Plus Jel ve Dycal materyallerini karşılaştırdıkları çalışmalarında, materyallerin biyoaktivitelerini incelemek amacıyla ESEM-EDS cihazını kullanmışlardır. MTA Plus Jel materyalinin karıştırma sonrası yapılan incelemesinde yüzeyinde Ca, Si, Bi ve Al bulunduğunu bildirmişlerdir. HBSS içerisinde 7 gün bekletildikten sonra MTA Plus Jel üzerinde, Ca, Na, Mg, P ve Cl elementlerini içeren bileşiklerden oluşan bir çökelti oluştuğunu ve Ca/P oranının 4.45 olduğunu bildirmişlerdir. 28 gün sonraki ölçümlerde Ca ve P yüzdesi artarken, numune için kalsiyum ve fosforun atomik yüzdesi artarken, Na ve Cl dışındaki diğer tüm elementlerin azaldığını ve Ca/P oranı 2.47 olduğunu bildirmişlerdir. MTA Plus materyalinin karıştırma sonrası yapılan incelemesinde yüzeyinde Ca, Si, Na, S, Al ve Bi elementlerinin olduğunu tespit edilmişlerdir. HBSS içerisinde bekletilen materyal örneklerinde Bi elementinin azaldığını ve Ca/P oranlarının 7. Günde 5.32, 28. Günde ise 2.1 olarak ölçüldüğünü, yeni karıştırılmış ProRoot MTA materyalinin Ca, Si, Bi ve Al elementlerini içerdiğini ve granüler yapıda bir yüzeye sahip olduğunu bildirmişlerdir. HBSS içerisinde 7 gün bekletilen örneklerde Na, Cl ve P elementlerinin gözlemlendiğini ve Bi elementi azalırken, Mg elementinin arttığını, HBSS içinde 28 gün bekletilen örneklerde, yüzeyin homojen olmayan şekilde küresel kalsiyum fosfor çökeltileri ile kaplandığını ve Ca/P oranının 1.84 olduğunu bildirmişlerdir. Dycal materyalinin karıştırıldıktan sonraki ölçümlerinde kalsiyum (Ca), fosfor (P), tungsten (W), titanyum (Ti), çinko (Zn), kükürt (S) ve karbon (C) içeren bir yüzeyi olduğunu bildirmişlerdir. HBSS içerisinde 7 gün bekletilen örneklerde C ve W elementleri görülmezken, Ca ve P elementlerinin arttığını, Na, Mg ve Cl elementlerinin görülmeye başlandığını ve Ca/P oranının 3.75 olduğunu, 28. günde W, Ti, Zn, ve Ca elementlerinin atom yüzdelерinin azaldığını, Ca/P oranının 1.64 olarak ölçüldüğünü bildirmişlerdir (Gandolfi ve ark. 2014).

Gandolfi ve ark. (2010) yaptığı bir diğer çalışmada, ProRoot MTA'nın biyoaktivitesini incelemiştir. ProRoot MTA tozunun element analizinde toz ve likitin karıştırılması sonrası yapılan incelemede Ca, Si, S, Al, O ve Bi elementlerinin

bulunduğunu ancak P elementinin görülmediğini bildirmişlerdir. Toz ve likitin karıştırılması sonrası hazırlanan örneklerin yüzeyinin düzensiz granüllü ve pürüzlü bir yapıda olduğunu, EDS analizlerinde yüksek oranda O, Ca Si, S, Al ve Bi elementini tespit etmişlerdir. DPBS'de 1 gün bekletilen örneklerin yüzeyinin apatit nanosferülitlerinden oluşan çökeltilerle kaplı olarak amorf ve düzensiz bir yapıda olduğunu belirlemişlerdir. EDS analizinde, kalsiyum fosfat birikintilerinin varlığını düşündüren Ca, Si ve P elementlerinin gözlemlendiğini ve O, Cl ve Na elementlerinin de bulunduğunu bildirmişlerdir. Sferülit kümelerdeki noktasal mikroanalizlerde yüksek Ca ve P oranları görülürken, Si tespit etmemişlerdir. Yüzeydeki Ca/P oranı (1.89), noktasal mikroanalizden elde edilen Ca/P (1.32) daha yüksek olduğunu bildirmişlerdir. DPBS'de 7 gün bekletilen örneklerin yüzeyinde, apatit çökeltilerinin tüm yüzeye eşit olarak dağılarak bir tabaka oluşturduğunu bildirmişlerdir. Apatit sferülitleri üzerinde yapılan noktasal EDS analizinden elde edilen Ca/P oranının, DPBS'te bekleme süresi boyunca arttığını, 1 gün sonra Ca/P oranı 1.32 iken, 7 gün sonra yapılan ölçümlerde Ca/P oranını 1.98 olarak ölçtüklerini ve solüsyonda bekleme süresi arttıkça apatit kristallerindeki Ca/P oranının arttığını gözlemlemişlerdir. Bu durumun apatit yapısının içeriğindeki CO_3 iyonlarının PO_4 ve $-\text{OH}$ iyonları ile yer değiştirmesi sonucu oluştuğunu ve ProRoot MTA materyalinin yüksek biyoaktivite özelliği olduğunu bildirmişlerdir (Gandolfi ve ark. 2010a).

Gandolfi ve ark. (2013), ProRoot MTA ve Biodentin materyallerini karşılaştırdıkları çalışmada materyalleri karıştırma sonrası, HBSS inkübasyonundan sonra 7. gün ve 28. günde ESEM-EDS ile incelemişlerdir. Yeni karıştırılmış Biodentin örneklerinin yaklaşık 5 mikron genişliğinde granüller içeren düzenli bir yüzey gösterdiğini ve Cl, Ca, Si, Zr, C ve N içerirken Al bulundurmadığını bildirmişlerdir. HBSS'de içerisinde bekletilen örneklerde N ve Zr elementlerinin görülmediğini, Si elementinin azaldığını ve Na, Mg ve P elementlerinin tespit edilebilir hale geldiğini bildirmişlerdir. Materyal yüzeyinin küresel çökeltilerle kaplandığını göstermişlerdir. P elementinin zamanla artması sonucu, Ca/P atom oranının 7. günde 10.82'den, 28. günde 2.46'ya düştüğünü, yeni karıştırılmış ProRoot MTA örneklerinin ince taneli granüller içeren yüzey gösterdiğini, Ca, Si, Al, C ve Bi içerdiğini ancak S elemanı tespit edilmediğini bildirmişlerdir. HBSS içerisinde 7 gün bekletilen materyallerin EDS analizinde P, Na ve C elementleri tespit edilirken, Si ve Bi elementleri azalma olduğunu, Mg ve C elementlerinde artış olduğunu göstermişlerdir. Ca/P atomik oranının

5.32 olarak ölçmüşlerdir. 28. gün ölçümlerinde yüzeyin düzensiz CaP çökeltileri ile kaplı olduğunu ve Ca/P atomik oranının azaldığını (1.37) bildirmişlerdir (Gandolfi ve ark. 2013).

Kang ve ark. (2021) ProRoot MTA, Retro MTA, DiaRoot BioMTA ve Endocem MTA materyallerini karşılaştırdıkları çalışmada, materyallerin yüzey morfolojisini FE-SEM ile incelemişlerdir. HBSS’de 7 gün boyunca bekletilen tüm materyallerin yüzeylerinde prizmatik, altıgen, kübik, iğne benzeri, küresel benzeri, taç yaprağı benzeri kristal çökeltiler oluştuğunu ve kullanılan materyallerin apatit oluşturma özelliği bulunduğunu bildirmişlerdir (Kang ve ark. 2021).

Abu Zeid ve ark. (2017) NeoMTA Plus ve MTA Angelus materyallerinin biyoaktivitelerini karşılaştırdıkları çalışmada Ca/P oranlarını SEM-EDS kullanarak hesaplamışlardır. Materyalleri çekilmiş dişlerden elde edilen dentin disklerine yerleştirmişlerdir. Materyalleri sertleşme sonrası ve 15 gün PBS’te beklettikten sonra incelemişlerdir. Sertleşme sonrası yapılan incelemelerde MTA Angelus’un yüzeyinde küresel ve iğne benzeri parçacıklar olduğunu, NeoMTA Plus’ın yüzeyinde ise, farklı boyutlarda küresel yapılar olduğunu bildirmişlerdir. MTA Angelus’un yüzeyindeki küresel yapıların, NeoMTA Plus’ın yüzeyinde gözlenenlerden daha büyük olduğunu ve iki materyalde de reaksiyona girmemiş toz bulunmadığını göstermişlerdir. EDS analizlerinde materyallerin karbon (C), oksijen (O), kalsiyum (Ca) ve silisyum (Si) içerdiğini bunun yanı sıra alüminyum (Al), sodyum (Na), fosfor (P) ve sülfür (S) elementlerinin de düşük yüzdelerde bulunduğunu bildirmişlerdir. NeoMTA Plus’ta MTA Angelus’tan farklı olarak Tantalyum (Ta) tespit etmişlerdir. NeoMTA Plus ve MTA Angelus materyallerinin içeriklerinin benzer olsa da kalsiyum hariç diğer elementlerin yüzdeleri arasında fark olduğunu bildirmişlerdir. 15 gün PBS’te bekletilen materyallerin yüzeyinin kalsiyum fosfat çökeltileri ile kaplandığını göstermişlerdir. EDS analizlerinde ise, NeoMTA Plus’ta ayrıca Ta elementinde azalma olduğunu ve her iki materyalde de C ve Si elementlerinde yüksek oranlarda azalma olduğunu, P elementinde ise artış olduğunu görmüşlerdir. Buna bağlı olarak Ca/P oranını NeoMTA Plus’ta 2.8, MTA Angelus’ta 2.6 olarak hesaplamış ve NeoMTA Plus’ta MTA Angelus’a oranla daha yüksek olduğunu bildirmişlerdir (Abu Zeid ve ark 2017).

Han ve Okiji (2013), ProRoot MTA, EndoSequence BC sealer ve Biodentin materyallerinin biyoaktivitelerini karşılaştırdıkları çalışmada, 65 tek köklü diş

kullanmışlardır. Materyalleri kök kanalları içerisine yerleştirmiş ve gruplara ayırarak PBS içerisinde 14 gün ve 90 gün boyunca beklettikten sonra SEM-EPMA ile incelemişler ve Ca/P oranlarını belirlemişlerdir. Her üç materyalin yüzeyinde de asiküler veya çita benzeri morfolojiye sahip çökeltiler görüldüğünü bildirmişlerdir. Element analizinde, yüzeyde oluşan çökeltilerin esas olarak Ca, P, C, O ve Si elementlerinden oluştuğunu bildirmişlerdir. Materyallerin PBS içerisinde 14 gün bekledikten sonra yapılan incelemelerinde Ca/P oranları; ProRoot MTA; 1.8, EndoSequence BC sealer; 1.6 ve Biodentin; 2.0 olarak ölçülürken, PBS içerisinde 90 gün bekledikten sonra yapılan incelemelerinde Ca/P oranlarının; ProRoot MTA; 1.4, EndoSequence BC sealer; 1.3 ve Biodentin; 1.7 olduğunu bildirmişlerdir (Han ve Okiji 2013).

Ürkmez ve Erdem (2020), Biodentine, ProRoot MTA ve NeoMTA Plus materyallerinin biyoaktivitesini inceledikleri çalışmalarında, materyalleri çekilmiş tek köklü dişlere uygulamışlardır. 1, 30 ve 90 gün boyunca düzeltilmiş simüle edilmiş vücut solüsyonunda (c-SBF) inkübe edilen materyalleri SEM-EPMA cihazında materyal dentin ara yüzeyinden dentinin dış kısımlarına doğru farklı derinliklerde incelemişler ve Ca/P oranlarını belirlemişlerdir. Test edilen tüm materyallerin yüksek miktarda Ca iyonu saldıgını tespit etmişlerdir. Biodentin ve ProRoot MTA'nın Si salınımının kök dentine benzer olduğunu, Biodentine'in Si salınımının, 1. ve 30. günlerde NeoMTA Plus'tan önemli ölçüde daha yüksek olduğunu bildirmişlerdir. 90. günde ise anlamlı bir fark olmadığını, tüm materyallerde Si konsantrasyonlarının yüksek seviyelerde olduğunu tespit etmişlerdir. Ca/P oranları 1. gün, 30. gün ve 90. gün değerlerinde sırası ile, Biodentine; 3.07, 3.02, 3.83 ve ProRoot MTA; 3.04, 2.95, 3.86 olarak tüm ölçüm zamanlarında yüksek seviyeler gösterdiğini, NeoMTA Plus'ın Ca/P oranının 1. gün; 2.57 ve 30. günde; 2.12 olarak kontrol grubuna benzer olduğunu, 90. günde; 3.7 ise daha yüksek bir oran gösterdiğini bildirmişlerdir (Ürkmez ve Erdem 2020).

Hinata ve ark. (2017), yaptıkları çalışmada ProRoot MTA, TheraCal LC ve prototip trikalsiyum silikat simanı materyallerini deneyde kullanılacak ratların sırtlarına açılan kesilere PTFE (politetrafloroetilen) tüpler içerisinde implante etmişlerdir. Implant işleminden 7, 14 ve 28 gün sonra çıkarılan materyalleri yumuşak dokulardan arındırdıktan sonra SEM-EPMA ile incelemişlerdir. SEM görüntülerinde her üç

materyalin yüzeyinde de küresel yapıda çökeltilerin oluştuğunu ve bu küresel yapıların implant süresi uzadıkça çaplarının arttığını ve en geniş ProRoot MTA'da gözlemlendiğini bildirmişlerdir. Yüzeyde oluşan çökeltilerin elementel analizinde, esas olarak Ca, P, C, O, Si elementlerinden oluştuğunu ve eser miktarda diğer elementlerden bulunduğunu ortaya çıkarmışlardır. Çökeltilerin Ca/P mol yüzdelerinin 7. gündeki oranları ProRoot MTA; 2.20, TheraCal LC; 2.64 ve prototip trikalsiyum silikat simanı (1.90), 14. gündeki oranları ProRoot MTA (1.82), TheraCal LC (2.40) ve prototip trikalsiyum silikat simanı; 2.11 olarak ölçmüşlerdir. 28. Gündeki oranları ise ProRoot MTA; 1.80, TheraCal LC; 2.30 ve prototip trikalsiyum silikat simanı; 2.45 olarak ölçüldüğünü bildirmişlerdir. ThereCal LC materyalinin apatit oluşturma özelliğinin diğer materyallere oranla daha az olmasının sebebinin, reçine ile modifiye edilmiş bir materyal olması ve sertleşme reaksiyonu sırasında ThereCal LC içerisindeki reçinenin su absorbe ederek Ca iyon salınımını azaltması olduğunu savunmuşlardır (Hinata ve ark. 2017).

Kalsiyum silikat esaslı materyallerin SBF, HBSS ve PBS gibi solüsyonlarla veya vücut sıvılarıyla karşılaştığında temas yüzeyinde kalsiyumfosfat nükleasyonu ve hidroksiapatit tabakası oluşturduğu ve bu sıvıların materyalin biyoaktivitesini arttırdığı yapılan çalışmalarda gösterilmiştir. Bu çalışmalarda en sık incelenen materyal ilk üretilen MTA türevi olan çalışmamızda da kullandığımız ProRoot MTA'dır. Bu çalışmada kullanılan diğer materyaller olan NeoMTA Plus ile ilgili az sayıda çalışma bulunurken ve RetroMTA'nın biyoaktivitesinin incelendiği çalışma bulunmamaktadır.

FTIR İncelemesi

Gandolfi ve ark. (2010) ProRoot MTA materyalinin biyoaktivitesini inceledikleri çalışmada ATR-FTIR yöntemini de kullanmışlardır. MTA'nın suyla karıştırılmadan önceki toz halini ve DPBS içerisinde 10 dakika, 5 saat, 1 gün ve 7 gün beklettikleri örnekleri incelemişlerdir. DPBS'de 5 saat bekletilen örneklerde yüzeyde etrenjit, portlandit, CSH fazı ve bir apatit yatağı oluşumunun yanı sıra, kalsiyum karbonat, belit ve alit bantları gözlemlediklerini bildirmişlerdir. 1 gün sonraki incelemelerinde ise, yüzey üzerinde homojen bir şekilde dağılmış B-tipi HCA ve kalsiyum karbonat tabakası olduğunu bildirmişlerdir. 7 gün sonraki incelemelerde de, daha düzgün bir B-tipi HCA tabakası ve daha yüksek miktarlarda kalsiyum karbonat (kalsit ve aragonit) olduğunu gözlemlemişlerdir (Gandolfi ve ark. 2010a).

Abu Zeid ve ark. (2017), NeoMTA Plus ve MTA Angelus materyallerinin biyoaktivitelerini FTIR kullanarak karşılaştırmışlardır. MTA materyallerinin tozları ve likitlerinin FTIR incelemelerini yaptıktan sonra, toz ve likitleri üretici talimatlarına uygun olarak karıştırmış, materyallerin ilk ve son sertleşme zamanında ve PBS içerisinde 15 gün beklettikten sonra ölçümleri yapmışlardır. FTIR ile elde ettikleri bant değerlerini kullanarak yüzeydeki CO_3/PO_4 oranlarını belirlemişlerdir. Sertleşme sonrası FTIR ölçümü yapılan örneklerde 3642 cm^{-1} 'de serbest $-\text{OH}$ bantlarının varlığının görülmesinin kalsiyum hidroksit içeriğine bağlı olduğunu bildirmişlerdir. Bu bantların ilk sertleşme döneminde azalırken son sertleşme döneminde tamamen kaybolduğunu göstermişlerdir. Bununla birlikte, $3600\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ 'de su molekülleriyle ilişkili $-\text{OH}$ iyonlarının başlangıçta azaldığı, ancak tamamen sertleşmiş malzemelerde daha belirgin hale geldiği bildirilmiştir. NeoMTA Plus ve MTA Angelus'ta CO_3 bandının 1473 ve 1498 cm^{-1} 'de tespit edildiğini, aynı zamanda sırasıyla 883 ve 871 cm^{-1} 'deki piklerin de CO_3 bandı olduğunu belirtmişlerdir. 996 , 524 ve 449 cm^{-1} piklerinde alite ve belite fazlarının anhidrat kalsiyum silikat bandı görüldüğü, 674 cm^{-1} pik değerinde sülfat bantları ve 640 cm^{-1} pik değerinde fosfat bantları bulunduğunu bildirmişlerdir. 15 gün boyunca PBS'de inkübe edilen materyallerin FTIR değerlendirmesinde, $-\text{OH}$ grubunun ($3300\text{--}3400\text{ cm}^{-1}$) ve MTA Angelus (1477 cm^{-1}) ve NeoMTA Plus (1441 cm^{-1}) materyallerinin her ikisinde de β -tipi hidroksiapatit bulunduğunu bildirmişlerdir. NeoMTA Plus materyalinin 990 cm^{-1} pik değerinde asimetric gerilme fosfat bandı ve 601 ve 557 cm^{-1} 'de fosfat bükme bandı görüldüğünü; MTA Angelus materyalinin 964 cm^{-1} pik değerinde simetric gerilme fosfat bandı ve 445 cm^{-1} 'deki pik değerinde ise SiO_4 4-hidrat silikat bandı görüldüğünü bildirmişlerdir. PBS içerisinde 15 gün bekletilen materyallerin CO_3/PO_4 değerlerini, $\nu_1\nu_3\text{PO}_4$ $\nu_3\text{CO}_3$ bant değerleri altında bulunan alanların hesaplanarak orantılanması ile elde etmişlerdir. NeoMTA Plus CO_3/PO_4 oranı 0.12 ± 0.01 olarak, MTA Angelus CO_3/PO_4 oranını ise 0.52 ± 0.01 olarak bildirmişlerdir (Abu Zeid ve ark. 2017).

Çalışmamızda da Gandolfi, Taddei ve Abu Zeid'in çalışmaları örnek alınarak bant değerleri incelenmiştir. Abu Zeid ve ark. (2017) çalışmasında kullandıkları yöntem örnek alınarak da CO_3/PO_4 değerleri bulunmuştur (Abu Zeid ve ark. 2017; Gandolfi ve ark. 2010a; Taddei ve ark. 20).

Han ve ark (2010) yaptıkları çalışmada iki gruba ayırdıkları ProRoot MTA örneklerini PBS ve distile su içerisinde bekletmişlerdir. Materyali FTIR, SEM-EPMA ve XRD cihazlarında incelemişlerdir. Örneklerin FTIR incelemelerini inkübasyondan sonraki 14. günde yapmışlardır. FTIR spektrumunda, fosfat ve hidroksil gruplarının bantlarının görüldüğünü ve farklı solüsyonlarda bekletilen MTA örnekleri üzerinde morfolojik ve kimyasal olarak farklı çökeltiler oluştuğunu bildirmişlerdir. PO_4^{3-} bantlarının 1090, 1031, 960, 562, 471 cm^{-1} pik değerlerinde ve -OH bantlarının 3572 cm^{-1} pik değerlerinde görüldüğünü bildirmişlerdir. FTIR ve EPMA incelemelerini XRD sonucuyla birleştirdiklerinde materyal yüzeyindeki çökeltilerin amorf kalsiyum fosfat olduğu sonucuna varmışlardır (Han ve ark. 2010).

Jiménez-Sánchez ve ark. (2019) MTA HP Repair materyalinin biyoaktivitesini ProRoot MTA ve NeoMTA Plus ile karşılaştırmışlardır. FTIR incelemelerinde materyallerin tozlarında kalsiyum silikat bileşenleri olan Si – O asimetrik gerilme bandı (ν_3) (925 cm^{-1}) ve Si – O bükülme bandına (ν_4 ve ν_2)(522 ve 452 cm^{-1}) karşılık geldiğini bildirmişlerdir. ProMTA ve NeoMTA Plus materyallerinin 1155–1096 cm^{-1} aralığındaki pik değerleri SO_4^{2-} bileşiğinin S – O germe bandı (ν_3), 3611 ve 3557 cm^{-1} pik değerlerinin ise, sülfat bileşiklerinin O – H germe bantları olduğunu göstermişlerdir. MTA HP Repair materyalinin 815 cm^{-1} 'de Si – O simetrik bandı (ν_1) ve 860 cm^{-1} 'de keskin bir Al – O pik değeri gösterdiğini bildirmişlerdir. Materyallerin hidratasyonu sonrası spektrumlarında önemli değişiklikler olduğunu, Si – O bantlarının spektral yoğunluk kaymaları 900 cm^{-1} 'den 1000–1100 cm^{-1} 'e doğru gözlendiğini bildirmişlerdir. Bu durumu kalsiyum silikat çözünmesinin ve kalsiyum silikat hidrat oluşturmak amacıyla silikanın polimerize olmasıyla açıklamışlardır. Üç malzeme için, atmosferik CO_2 'nin kalsiyum hidroksit ile reaksiyonundan 714, 875 ve 855 cm^{-1} , 1490–1420 cm^{-1} ve 2950–2500 cm^{-1} piklerinde karbonat bantları oluştuğunu, 3400 cm^{-1} 'de görülen geniş -OH bandının absorbe edilmiş su moleküllerinin simetrik ve asimetrik gerilme titreşimlerinden kaynaklandığını bildirmişlerdir (Jiménez-Sánchez ve ark. 2019).

Yukarıda belirtilen çalışmalarda elde edilen ProRoot, NeoMTA Plus ve Retro MTA materyallerinin bant değerleri çalışmamızda elde edilen değerlere benzer olarak bulunmuştur. Çalışmamızda kullandığımız ProRoot MTA ve Retro MTA materyallerinin FTIR kullanılarak CO_3/PO_4 oranlarının elde edildiği çalışma bulunmamaktadır. NeoMTA Plus materyalinin kullanıldığı ve CO_3/PO_4 oranlarının elde

edildiği 1 çalışma bulunmaktadır. Bu çalışmada ProRoot MTA'nın FTIR spektrumları, diğer araştırmacılar tarafından yapılan çalışmalarda bildirilen spektrumlara benzer olarak elde edilmiştir (Li ve Coleman 2015).

ProRoot MTA ve Retro MTA materyallerinin FTIR kullanılarak CO_3/PO_4 oranlarının elde edildiği çalışma bulunmadığından elde edilen değerlerle karşılaştırma yapılamamıştır. Zeid ve ark. (2017) NeoMTA ile yaptığı çalışmada ise PBS içerisinde 15 gün beklettikleri materyalin CO_3/PO_4 oranını olarak 0.12 bildirmişlerdir; ancak çalışmamızda ölçümlerin PBS'te 1 gün, 7 gün ve 28 gün inkübasyondan sonra yapılmasından dolayı bir karşılaştırma yapılamamıştır. Yapılan incelemelerde, NeoMTA'nın CO_3/PO_4 oranı 7. gün ve 28. günde aralarında fark olmaksızın 0.19 olarak hesaplanmıştır.

Ağır Metal Analizi

Ağır metallerin yüksek dozlarda insan hayatı için olumsuz etkileri bulunduğu bilinmektedir. Ağır metallere en sık besinler, içme suları ve ilaçlar aracılığıyla maruz kalınmaktadır, ancak diş hekimliğinde kullanılan bazı materyallerin içeriğinde de ağır metaller bulunmaktadır (Fu ve Xi 2020, Khan ve Khan 2020). Arsenik de dental materyallerde bulunabilmektedir ve bileşikleri sülfidril gruplarına bağlanır, enzim inhibitörü gibi hareket ederek hücre metabolizmasına müdahale ederler. Kalsiyum silikat içerikli materyallerde arsenik elementinin yüksek olması durumunda bu malzemelerin hücre kültürlerinde ve hayvan deneylerinde yapılan biyouyumluluk ve karyojenite testlerinde olumsuz sonuçlar vermesine neden olur (Duarte ve ark. 2005).

MTA Angelus ve Portland çimentosundaki asitle ekstrakte edilebilir arsenik içeriğinin ISO standartları tarafından belirlenen sınırın altında olduğunu gösteren çalışmalar bulunmaktadır (Bramante ve ark. 2008). Portland simanından üretilen ProRoot MTA içerisinde ağır metallerin bulunduğu bilinmektedir, NeoMTA Plus ve RetroMTA materyallerini ağır metal içeriği hakkında çalışma bulunmamaktadır; ancak üretici firma RetroMTA'nın ağır metal içermediğini savunmaktadır. Çalışmamızda da bu materyallerin ağır metal içerikleri incelenmiş ve karşılaştırılmıştır.

Ağır metal analizlerinde AAS, XRD, FTIR, SEM-EDS, ICP-MS ve ICP-OES gibi bir çok farklı cihaz kullanılabilmektedir (Michalak ve ark. 2018). MTA ile yapılan

çalışmalarda ise en sık kullanılan yöntemler AAS, XRD, ICP-MS ve ICP-OES cihazlarıdır. ICP-MS ve ICP-OES, düşük tespit limitlerine sahip, kesin ve hassas sonuçlar veren analitik tekniklerdir. Son dönemde yapılan çalışmalarda üstün özellikleri ve avantajları göz önünde bulundurularak, ICP-MS ve ICP-OES cihazları ön plana çıkmıştır.

Kum ve ark. (2014), MM MTA, MTA Angelus ve Bioagregat içeriğindeki ağır metal konsantrasyonunu inceledikleri çalışmada ICP-OES cihazını kullanmışlardır (Kum ve ark. 2014).

Michalak ve ark. (2018), ICP-OES, SEM EDS ve FTIR olmak üzere üç farklı teknik kullanılarak metal iyonlarının makroalgler tarafından biyosorpsiyonunun analizini gerçekleştirmişlerdir. Bu çalışmada üç farklı tekniğin karşılaştırılması yapılmıştır. Elde edilen verilerde ICP-OES'in düşük orandaki metal iyonlarını ppb düzeyinde analiz ettiğini bildirmişlerdir. SEM-EDS ile yapılan analizlerde ise, metal iyonlarının yüzey konsantrasyonunun ve dağılımının ayrıntılı olarak incelemişlerdir. FTIR tekniğinde de, biyosorbentin yüzey karakterizasyonunu incelemek ve metal iyonlarının biyosorpsiyonundan sonra oluşan kimyasal modifikasyonu gözlemlemek için kullanmışlardır. ICP-OES cihazının FTIR ve SEM-EDS'den farklı olarak sadece yüzeyde değil, tüm biyokütlenin içindeki elementlerin belirlenmesini sağladığını bildirmişlerdir (Michalak ve ark. 2018).

Bu çalışmada ProRoot MTA, NeoMTA Plus ve RetroMTA materyallerinin içerdiği kurşun, arsenik, nikel ve krom ağır metallerinin incelenmesinde ppb düzeyinde, hassas ve kesin sonuçlar verebilen ICP-MS cihazı kullanılmıştır.

Klinik kullanım için üretilmiş kalsiyum silikat esaslı materyallerin mineral trioksit agregat içerikli materyallerin tümünün içerdikleri ağır metaller açısından ISO değerlerini taşıdığı belirtilmektedir. ProRoot MTA'nın ağır metal içeriğine dair çalışmalar olmakla birlikte, NeoMTA Plus ve RetroMTA'nın içerdiği ağır metallere dair çalışma bulunmamaktadır.

Chang ve ark (2010) gri Portland simanı, beyaz Portland simanı, gri ProRoot MTA ve beyaz ProRoot MTA içeriğindeki arsenik, bakır, bizmut, demir, çinko, kadmiyum, krom, kurşun, manganez ve nikel olmak üzere 10 ağır metalin seviyesini ICP-OES ile analiz etmişlerdir. Kurşun beyaz Portland simanı, gri ProRoot MTA ve beyaz ProRoot MTA içerisinde tespit edilmezken, gri portland simanında (91.00 mg/kg)

görüldüğünü bildirmişlerdir. Arsenik elementinin portland simanlarında (sırasıyla 25.01 mg/kg ve 12.05 mg/kg) ProRoot MTA'lara (sırasıyla 3.75 mg/kg ve 2.16 mg/kg) oranla daha yüksek görüldüğünü bildirmişlerdir. Gri portland simanı ve gri ProRoot MTA'da (sırasıyla 20.58 mg/kg ve 12.44 mg/kg), beyaz portland simanı ve beyaz ProRoot MTA'dan (sırasıyla 7.78 mg/kg ve 4.53 mg/kg) daha yüksek oranda krom bulunduğunu, nikel elementinde ise bu durumun tam tersi, beyaz portland simanı ve beyaz ProRoot MTA'da (sırasıyla 60.34 mg/kg ve 27.40 mg/kg) gri portland simanı ve gri ProRoot MTA'dan (sırasıyla 5.79 mg/kg ve 6.43 mg/kg) yüksek olduğunu bildirmişlerdir. Klinik uygulamalarda Portland simanının içerdiği yüksek ağır metallerin göz önünde bulundurulması gerektiğini belirtmişlerdir (Chang ve ark. 2010).

Beyaz ProRoot MTA içeriğindeki nikel konsantrasyonları için çalışmamızda benzer sonuçlar elde edilirken, krom ve kurşun konsantrasyonları çalışmamızda daha yüksek elde edilmiştir. Chang ve ark.'nın çalışmasında kurşun elementi görülmezken, çalışmamızda kurşun konsantrasyonu (0.29 ppm) düşük de olsa görülmüştür. Arsenik ise, çalışmamızda daha düşük konsantrasyonlarda tespit edilmiştir (0.84 ppm).

Chang ve ark. (2011), yaptıkları bir diğer çalışmada ProRoot MTA ve Ortho MTA'nın krom, arsenik ve kurşun konsantrasyonunu incelemişler ve ICP-OES cihazını kullanmışlardır. ProRoot MTA'da arsenik (As) konsantrasyonu 1.16 ppm olarak ölçülürken, Ortho MTA'da tespit edilmediğini bildirmişlerdir. ProRoot MTA'daki toplam Krom (Cr) konsantrasyonunun (5.88 ppm), Ortho MTA'dakinden (3.47 ppm) daha yüksek olduğu belirtilirken, kurşunun (Pb) iki MTA türünde de tespit edilmediğini bildirmişlerdir (Chang ve ark. 2011).

De-Deus ve ark. (2009), Beyaz Portland simanı (Juntalider), beyaz Portland simanı (Kajazinho), MTA Bio, beyaz ProRoot MTA, gri ProRoot MTA, gri MTA (Angelus) ve beyaz MTA (Angelus) materyallerinin içerdikleri total arsenik (As) konsantrasyonlarını incelemişlerdir. Beyaz Portland simanı (Juntalider), gri ProRoot MTA ve gri MTA (Angelus) içeriğinde arseniğe rastlamamışlardır. Beyaz Portland simanı (Kajazinho), MTA Bio, beyaz ProRoot MTA ve beyaz MTA (Angelus) içeriğindeki arsenik konsantrasyonlarının ise sırasıyla 4.7 ppm, 8.6 ppm, 3.3 ppm ve 6.5 ppm olduğunu bildirmişlerdir (De-Deus ve ark. 2009).

Karypidou ve ark. (2018), ICP-OES kullanarak MTA CAPS, beyaz MTA Angelus, Cerkamed MTA, Masterdent MTA, Biodentine ve beyaz ProRoot MTA içeriğindeki nikel (Ni), krom (Cr), demir (Fe), kurşun (Pb), kadmiyum (Cd), çinko (Zn), bakır (Cu), aliminyum (Al), arsenik (As), manganez (Mn) ve bizmut (Bi) konsantrasyonlarını incelemişlerdir. Materyallerinin tümünün ağır metal içeriklerinin eşit olacağı hipotezini öne sürmüşlerdir; ancak çalışma sonucunda konsantrasyonların farklı olduğunu belirtmişlerdir. ProRoot MTA'nın incelenmesinde çalışmamızdan farklı olarak Pb, Ni, Cr ve As konsantrasyonlarının tespit edilemediğini bildirmişlerdir (Karypidou ve ark. 2018).

Kum ve ark. (2013), Ortho MTA ve ProRoot MTA içeriğindeki kadmiyum (Cd), bakır (Cu), demir (Fe), manganez (Mn), nikel (Ni) ve çinko (Zn) seviyelerini incelemişlerdir. Ağır metallerin tespit edilmesinde ICP-OES cihazını kullanmışlardır. Yapılan incelemelerde Ortho MTA içeriğindeki Cd, Cu, Fe, Mn ve Ni konsantrasyonları ProRoot MTA'daki konsantrasyonlara göre daha düşük olduğunu bildirmişlerdir. Ortho MTA'daki Zn konsantrasyonunsa, ProRoot MTA'dakinden daha yüksek olduğunu bildirmişlerdir. ProRoot MTA içeriğindeki nikel (Ni) konsantrasyonu 18,98, Ortho MTA'nın ise 0.82 olduğunu belirtmişlerdir (Kum ve ark. 2013). Çalışmamızda da Retro MTA'daki nikel (Ni) konsantrasyonunun ProRoot ve NeoMTA Plus konsantrasyonlarından çok daha düşük olduğu görülmüştür (Kum ve ark. 2013).

Duarte ve ark. (2005), iki farklı gri portland simanı, beyaz portland simanı, ProRoot MTA ve MTA Angelus'un arsenik içeriklerini karşılaştırdıkları çalışmada atomik absorpsiyon spektrometresi (AAS) kullanmışlardır. Yapılan çalışmada materyalleri su içerisinde 3 saat ve 168 saat bekletmiş ve sonrasında solüsyonları inceleyerek içerdikleri arsenik konsantrasyonunu belirlemişlerdir. Portland simanları, ProRoot MTA ve MTA Angelus materyallerinin içerdikleri arsenik konsantrasyonunun birbirine benzer şekilde düşük olduğunu ve suya sızan arsenik seviyelerinin düşük ve zararlı olduğu düşünülen seviyenin altında olduğunu ve bu arsenik düzeylerinin klinik uygulamada kullanım açısından kontrendikasyon oluşturmadığını belirtmişlerdir (Duarte ve ark. 2005). Primus (2006), yapılan bu çalışmada suya sızan arsenik sonuçları hesaplanırken, numune ağırlığı ve solüsyon hacmi dikkate alınmadığından sonuçların doğruluğu konusunda eleştiride bulunmuştur (Primus 2006).

Camilleri ve ark. (2012) Portland simanı, saf trikalsiyum silikat, Biodentin, Bioaggregat ve MTA Angelus içerisindeki ağır metalleri incelemişlerdir ve ICP-MS kullanarak materyallerin arsenik, kurşun ve krom değerlerini karşılaştırmışlardır. Ayrıca Hank'in dengeli tuz çözeltisi (HBSS) içerisinde 28 gün beklettikleri materyallere ölçüm yaparak sızan ağır metalleri değerlendirmişlerdir. En yüksek krom seviyesini Bioaggregate (22.25 ppm) ve ardından Portland simanında (13.75 ppm) tespit etmişlerdir, trikalsiyum silikat (8.50 ppm), MTA Angelus (6.25 ppm) ve Biodentine (4.50 ppm) benzer ise birbirine benzer miktarda krom içerdiğini bildirmişlerdir. Test edilen tüm malzemelerin arsenik seviyelerinin ISO 9917-1 (2007) tarafından belirlenen sınırdan yüksek olduğunu bildirmişlerdir. Kurşun açısından değerlendirildiklerinde ise, Biodentin (14.50 ppm) ve Bioaggregate (4.25 ppm) materyallerinin daha yüksek miktarda kurşun içerdiğini bildirmişlerdir. Portland simanın HBSS içerisinde bekletildiğinde diğer materyallere oranla daha yüksek oranda ağır metal sızdığını belirlemişlerdir. Trikalsiyum silikat siman ve MTA Angelus bazlı dental materyallerin, simüle edilmiş vücut sıvılarıyla temas ettiğinde minimum miktarda eser element açığa çıkaracağı sonucuna varmışlardır (Camilleri ve ark. 2012).

Khan ve Khan (2020), yaptıkları çalışmada ProRoot MTA ve MTA Angelus materyallerini incelemişlerdir. Arsenik (As), kurşun (Pb) ve krom (Cr) elementlerinin, toz haldeki materyallerin içerisindeki kütlelerini atomik absorpsiyon spektrofotometresi kullanılarak ölçmüşlerdir. Ayrıca materyalleri su ve stimüle vücut sıvısı (SBF) içerisinde 15 gün süreyle bekleterek, metal iyonlarının sıvı içerisine sızıntısını da karşılaştırmışlardır. MTA Angelus'ta tespit edilen krom (Cr) (6.07 ppm) ve arsenik (As) (0.55 ppm) elementlerinin, ProRoot MTA'ya (7.04 ppm), (1,01 ppm), oranla daha düşük olduğunu bildirmişlerdir. Kurşun (Pb) ise iki materyalde de çok düşük düzeylerde tespit edilmiştir. Su ve SBF ölçümlerinde ise, sadece SBF içerisinde bekletilen ProRoot MTA materyalinden krom (Cr) geçişi olduğunu bildirmişlerdir (0.001ppm) (Khan ve Khan 2020).

Çalışmamızda ProRoot MTA içerisinde ölçülen krom (9.39), kurşun (0.30) ve arsenik (0.84) değerlerinin Khan ve Khan'ın çalışmasından daha yüksek değerlerde ancak ISO değerlerinin altında olduğu görülmüştür.

Jang ve ark. (2014), Bioaggregat, Biodentin ve MTA materyallerinin arsenik (As), kadmiyum (Cd), krom (Cr), bakır (Cu), demir (Fe), manganez (Mn), nikel (Ni),

kurşun (Pb) ve çinko (Zn) elementlerinin konsantrasyonlarını ICP-MS cihazını kullanarak incelemiştir. Materyalleri 7 gün boyunca distile su içerisinde bekletmişlerdir. Süzülen distile sudan ölçülen 9 ağır metal konsantrasyonunda, Biodentin materyalinde açığa çıkan arsenik, bakır, demir, manganez ve çinko seviyelerinin daha yüksek olduğunu bildirmişlerdir. Biodentinden bu ağır metallerin salınmasının sitotoksitesi üzerinde olumsuz bir etkisi olabileceğini bildirmişlerdir (Jang ve ark. 2014).

Matsunaga ve ark. (2010), beyaz MTA ve gri MTA materyallerinin içeriğindeki arsenik (As) konsantrasyonlarını atomik absorpsiyon spektrofotometresi ile incelemiştir. Arsenik konsantrasyonlarının beyaz MTA'da 9.365 ppb ve gri MTA'da 17.523 ppb olduğunu bildirmişlerdir. Çalışmanın beyaz ve gri MTA'ların fosfat tamponu içerisinde 1 saat, 3 saat, 24 saat, 3 gün, 7 gün, 14 gün ve 28 gün bekletildiği bölümünde ise, As (III) konsantrasyonunu değerlendirmişler ve her periyotta beyaz MTA'daki arsenik konsantrasyonlarının, gri MTA'ya oranla daha düşük olduğunu bildirmişlerdir (Matsunaga ve ark. 2010).

Schembri ve ark. (2010), gri ve beyaz Portland simanı, ProRoot MTA ve MTA Angelus içeriğindeki arsenik (As), kurşun (Pb) ve krom (Cr) konsantrasyonlarının ölçümünü grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektrofotometresi (GFAAS) ile gerçekleştirmişlerdir. Ayrıca su ve SBF içerisinde 15 gün ve 30 gün süreyle beklettikleri materyallerin solüsyon içerisine sızdırdıkları ağır metalleri de grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektrofotometresi (GFAAS) ile ölçmüşlerdir. Araştırmanın sonucunda materyallerin suya veya sentetik vücut sıvısına 30 gün gibi uzun bir süre maruz bırakıldığında Cr, As ve Pb salınımının büyük ölçüde azaldığını bildirmişlerdir (Schembri ve ark. 2010).

Arsenik toksisitesi, arsenik trioksit için oral yoldan 2 ila 3 mg/kg, kalsiyum arsenat için 20 mg/kg, sodyum arsenat için 600 mg/kg, 10 ile 50 arasında değişen medyan öldürücü doz (LD50) ile bileşiğe bağlıdır. Sodyum arsenat için mg / kg ve Paris yeşili için 100 mg/kg gıdada arsenik bulunmasına 3,5 ppm'e kadar izin verilmektedir. Dental materyallerde de güvenli sınırlar sağlamak amacıyla tüm toksik metaller için ISO tarafından bir sınır belirlenir. Trikalsiyum/dikalsiyum içeren su bazlı dental simanlar için ISO 9917-1'de belirtilen, arsenik için izin verilen maksimum içerik 2

mg/kg iken, kurşun için 100 mg/kg'dır; ancak dental standartlarda sızabilir ağır metal elementleri için belirlenmiş sınırlar bulunmamaktadır (Ha ve ark 2017b). Çalışmamızda analizi yapılan tüm ağır metallerin toksik değerlerin altında olduğu belirlenmiştir.

pH İncelemesi

Materyallerin pH değeri alkalinitesini belirler. Yüksek pH değeri materyallerin asidik ortamlarda kullanılmaya uygun olduğunu ve pH 11.5 ve üzerinde üremeyi durduran *Enterococcus faecalis*'e karşı da olmak üzere antimikrobiyal özellik gösterebileceği bildirilmiştir. Ayrıca, alkaline pH değeri, kalsiyum silikat bazlı simanlar kullanıldığında doku onarımına yardımcı olabilmektedir (Che ve ark. 2016; Quintana ve ark. 2019; Prati ve ark. 2015). Hidroksil iyonları sayesinde ortamın pH değeri yükseleceği, alkaline pH sonucunda da alkaline fosfatazın aktivasyonunu arttıracığı ve apatit oluşumunu hızlandıracığı bildirilmiştir (de Vasconcelos ve ark. 2009; Siboni ve ark. 2017).

pH değerlendirilmelerinin yapıldığı çalışmalarda incelenecek materyaller genellikle distile su içerisinde inkübe edilmiştir. HBSS kullanımı gibi farklı solüsyonların kullanıldığı çalışmalar da bulunmaktadır (Kang ve ark. 2021). Çalışmamızda da her materyal için 10 ml distile su kullanılmıştır ve ölçümler Duarte ve ark.'nın (2003), önerilerine uygun olarak distile su üzerinden yapılmış ve her ölçüm sonrası distile su yenilenmiştir (Duarte ve ark. 2003).

İnkübasyon süresinin 6 saat, 24 saat ve 1 ay gibi kısa tutulduğu çalışmalarda 10 dakika, 3 saat, 6 saat ve 24 saat gibi daha sık periyotlarda ölçümler yapılmıştır (Che ve ark. 2016; Souza ve ark. 2015; Torabinejad ve ark. 1995a; Tüloğlu ve ark. 2012; Yamamoto ve ark. 2017). Kim ve ark. (2014) ise, 7 günlük kısa inkübasyon süresinin sonunda tek ölçüm yaparak ProRoot, Ortho MTA ve Endocem MTA materyallerinin pH değerlerini incelemiştir (Kim ve ark. 2014b). Uzun süreli çalışmalar ise genellikle 28 gün inkübasyon süresi ile sınırlandırılmıştır ve ilk ölçüm 3. saatte yapılmıştır (Al-Sherbiny ve ark. 2020; Gandolfi ve ark. 2014; Gandolfi ve ark. 2013; Prati ve ark. 2015). Çalışmamızda da inkübasyon süresi 28 gün olarak belirlenmiş ve 3 saat, 24 saat, 7 gün ve 28 gün periyodunda ölçümler yapılmıştır.

Quintana ve ark. (2019), NeoMTA, Biodentin ve MTA Angelus materyallerinin pH değerlerini karşılaştırdıkları çalışmada, materyalleri 28 gün boyunca distile su içerisinde bekletmişlerdir. pH ölçümlerini 1 saat, 3 saat, 12 saat, 24 saat, 7gün, 14 gün, 21 gün ve 28 gün sonunda yapmışlardır. Tüm materyallerde ilk 7 gün içerisinde pH değerlerinin arttığını, en yüksek değerlerin 12 saat ile 7 gün arasında olduğunu bildirmişlerdir. En yüksek pH değerlerinin tüm ölçümlerde Biodentin grubundan elde edildiğini ve tüm materyallerin ölçümler boyunca alkalın pH gösterdiğini bildirmişlerdir (Quintana ve ark. 2019).

Siboni ve ark. (2017), NeoMTA Plus ve MTA Plus materyallerinin pH değerlerini karşılaştırdıkları çalışmada, her iki malzemenin de 3 saatlik inkübasyondan sonra distile suyun alkalileşmesini sağladığını bildirmişlerdir. NeoMTA Plus ve MTA Plus materyallerini pH değerleri 3. saat (11.2, 11.9), 1. gün (11.6, 11.7), 3. gün (11.2, 10.6), 7. gün (10.8, 8.7), 14. gün (9.1, 8.7) ve 28. gün (8.7, 8.4) yapılan ölçümler sonucunda pH değerinin 3. günden 28. güne dek giderek azaldığını belirtmişlerdir (Siboni ve ark. 2017).

Çalışmamızda, Neo MTA Plus materyalinin pH değerleri örneklerin distile su içerisinde inkübasyonundan sonra 3. saat, 24. saat, 7. gün ve 28. günde ölçülmüştür. En yüksek pH değeri 24. saatte 11.56 olarak bulunmuştur. 24. Saat sonrasında pH değerlerinde zamanla azalma olduğu ve bu azalmanın istatistiksel olarak anlamlı olduğu bulunmuştur. Bu sonuçlar Quintana ve ark. (2019) ve Siboni ve ark. (2017) çalışmalarında elde ettikleri sonuçlarla örtüşmektedir.

Kang ve ark. (2021) Endocem MTA, Dia-Root Bio MTA, RetroMTA ve ProRoot MTA materyallerinin pH değerlerini incelemişlerdir. 10 ml Hank'in dengeli tuz çözeltisinde inkübe edilen materyallerin 3 saat, 6 saat, 24 saat, 72 saat ve 168 saat periyotlarında yaptıkları ölçümlerde ProRoot MTA'nın en yüksek pH değerine 72. saatte ulaştığını bildirmişlerdir. Diğer materyallerin ise en yüksek pH değerini 168. saatte ölçüldüğünü belirtmişlerdir. Retro MTA ve Dia-Root MTA'nın pH değerlerinin daha yüksek olmasına karşın 168 saatlik inkübasyon sonunda yapılan ölçümlerde materyaller arasında anlamlı bir farklılık olmadığını bildirmişlerdir (Kang ve ark. 2021).

Che ve ark. (2016), ProRoot MTA, Ortho MTA, Retro MTA ve Endocem MTA materyallerinin distile su içerisinde beklettikleri 10. dakika, 3. saat, 6. saat ve 24.

saatteki pH değerlerini karşılaştırmışlardır. En yüksek pH değerlerinin sertleşme sonrası 10. dakikada ölçtüklerini bildirmişlerdir. Tüm ölçüm periyotlarında Endocem MTA en düşük pH değerlerini gösterirken (sırasıyla 11.37, 10.47, 10.21 ve 10.14), en yüksek değerler ProRoot MTA'dan (sırasıyla 12.43, 11.75, 11.33 ve 11.41) elde edildiğini bildirmişlerdir (Che ve ark. 2016).

Souza ve ark. (2015) Retro MTA ve ProRoot MTA materyallerinin pH değerlerini inceledikleri çalışmada materyalleri distile su içerisinde bekletmişlerdir. 3 saat, 24 saat, 48 saat, 72 saat ve 7 günlük periyotlarda pH metre yardımıyla ölçümleri yapmışlardır. pH değerlerinin zamanla azaldığını en yüksek değerin her iki materyal için de 3. saatte ölçüldüğünü bildirmişlerdir. Elde ettikleri en yüksek ve en düşük pH değerleri ProRoot MTA (9.93 ve 8) ve Retro MTA (9.3 ve 7.9) için üretici firmaların belirttiklerinden düşüktür. Bu durumun sıvıyla temas eden yüzey alanının küçük olmasından kaynaklandığını bildirmişlerdir (Souza ve ark. 2015).

Çalışmamızda kullanılan Retro MTA ve ProRoot MTA materyallerinin pH ölçümlerinde farklı sonuçlar elde edilmesinin sebebinin materyallerin inkübe edildiği sıvıların farklılığından ve ölçümlerin farklı zamanlarda ve daha kısa aralıklarla yapılmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Torabinejad ve ark. (1995), MTA'nın karıştırma sonrası pH değerini 10.2 olarak ölçmüş ve 3 saatin sonunda bu değerin 12.5'e yükseleceğini bildirmişlerdir. Kalsiyum hidroksite benzer olan yüksek pH değeri sayesinde MTA'nın kök ucu dolgu malzemesi olarak kullanıldığında sert doku oluşumunun indükleyeceğini savunmuşlardır (Torabinejad ve ark. 1995a).

Gandolfi ve ark. (2013), Biodentin ve ProRoot MTA materyallerini deiyonize su içerisinde bekletmişler ve örneklerin pH değerlerini 3 saat, 24 saat, 3 gün, 7 gün, 14 gün ve 28 gün periyotlarında incelemişlerdir. ProRoot MTA'nın en yüksek pH değeri 3. saatte (10.86) ölçülürken zamanla azaldığını, 28. gün ölçümünde pH değerinin 7.88 olduğunu ve Biodentin materyalinin de benzer sonuçlar verdiğini bildirmişlerdir. Biodentinin tüm ölçüm periyotlarında ProRoot MTA'dan daha yüksek alkalinite gösterdiğini bildirmişlerdir (Gandolfi ve ark. 2013).

Gandolfi ve ark. (2014), MTA Plus, MTA Plus jel, ProRoot MTA ve Dycal materyallerini kullanarak yaptıkları çalışmada pH değerlerini incelemişlerdir. Distile suda inkübe ettikleri materyallerin pH değerlerini 3 saat, 1 gün, 3 gün, 7 gün, 14 gün ve 28 gün sonunda ölçmüşlerdir. MTA plus jel 7 gün boyunca yapılan ölçümlerde en yüksek pH değerini gösterdiğini, ancak 14. gün ve 28. gün ölçümlerinde en yüksek pH değerinin Dycal materyalinde ölçüldüğünü bildirmişlerdir. 28 gün boyunca, tüm materyallerin pH değerlerinin kademeli olarak azaldığını ve 28 gün sonunda en düşük pH değerine sahip materyalin ProRoot MTA (7.1) olduğunu ve nötr pH değerine yaklaştığını bildirmişlerdir (Gandolfi ve ark. 2014).

Kim ve ark. (2014), yaptıkları çalışmada ProRoot MTA, OrthoMTA ve Endocem MTA materyallerinin pH değerlerini karşılaştırmışlardır. Distile suda inkübe ettikleri materyallerin pH'ını sadece 7. günde ölçmüşlerdir. ProRoot MTA (11.90), Ortho MTA (11.42) ve Endocem MTA (11.33) materyallerin alkali değer gösterdiğini ve pH değerleri arasında anlamlı bir fark görülmediğini bildirmişlerdir (Kim ve ark. 2014).

Kumari ve ark. (2018), 28 gün boyunca distile suda beklettikleri ProRoot MTA ve Biodentin'in pH değerlerini incelemişlerdir. 2 saat, 6 saat, 24 saat, 7 gün ve 29 gün periyotlarında ölçümler yapmışlardır. Her iki materyalin de 2. saatteki ilk ölçümde sırasıyla (ProRoot MTA 9.22 ve Biodentin 8.95) alkali pH değeri gösterdiği, 6 saat sonraki ölçümde Biodentinin (9.36) pH değeri yükselirken ve ProRoot MTA (9.22) için aynı kaldığını bildirmişlerdir. 7. gün ve 28. gün ölçümlerinde Biodentin ve ProRoot MTA'nın pH değerlerinin düşüş gösterdiğini ve hem Biodentin (7.74) hem de ProRoot MTA (7.80) materyallerinin pH değerlerinin nötre yaklaştığını bildirmişlerdir (Kumari ve ark. 2018).

Al-Sherbiny ve ark. (2020), ProRoot MTA, Biodentin ve Tech Biosealer materyallerinin pH değerlerini karşılaştırdıkları çalışmada, örnekleri 28 gün boyunca distile su içerisinde inkübe etmişlerdir. 3 saat, 1 gün, 3 gün, 7 gün, 14 gün ve 28 gün periyotlarındaki ölçümlerin tümünde ProRoot MTA'nın Biodentin ve Tech Biosealer'dan daha düşük alkalinite gösterdiğini bildirmişlerdir. ProRoot MTA'nın pH değerlerinin zamanla azaldığını en yüksek 10.94 ve en düşük 7.1 olarak ölçtüklerini, tüm materyaller için, 3 saat ile 3. gün arasındaki ölçümlerde ve 14. gün ile 28. gün

arasında anlamlı fark bulunmazken, 3. gün ile 7. gün arasındaki günlerde anlamlı bir düşüş olduğunu bildirmişlerdir (Al-Sherbiny ve ark. 2020).

Çalışmamızda NeoMTA Plus, Retro MTA ve ProRoot MTA materyallerinin tüm ölçüm zamanlarında alkali pH değerlerinde olduğu görülmüştür. pH değerlerinin zamanla azaldığı, NeoMTA Plus materyalinin 28. gün sonunda materyaller arasında en düşük değere sahip olduğu belirlenmiştir.

SONUÇLAR

Kalsiyum silikat esaslı materyallerden ProRoot MTA, NeoMTA Plus ve Retro MTA materyallerinin 1, 7 ve 28 gün süreyle PBS içerisinde bekletilmesi sonrası; biyoaktivitelerinin SEM-EDS ve FTIR ile incelendiği, aynı materyallerin deiyonize su içerisinde 3 saat, 1, 7 ve 28 gün bekletilmesi sonrası pH değerlerinin değerlendirildiği ve materyallerin tozlarının ağır metal içeriklerinin incelendiği bu çalışmada şu sonuçlar elde edilmiştir:

1. ProRoot MTA ve NeoMTA Plus materyalinin sertleşme sonrası yapılan ilk SEM görüntülemelerinde, yüzey yapılarının küresel kristallerle kaplı olduğu gözlenirken, RetroMTA materyalinin yüzey yapısının daha prizmatik bir yapıda olduğu gözlenmiştir. PBS'te 1 gün boyunca bekletilen örneklerde ilk görüntülemelere benzer şekilde, ProRoot MTA ve NeoMTA Plus materyallerinin yüzeyinde küresel kristaller gözlenirken RetroMTA materyalinin yüzeyinin prizmatik kristallerle kaplı olduğu görülmüştür. 7. gün ve 28. gün görüntülemelerinde tüm materyallerin yüzeylerinin kümelenmiş, etrafı mikro iğnelerle kaplı görünen küresel yapıda kristalli çökeltilerle kaplı olduğu gözlenmiştir. Bu kristal çökeltiler kalsiyum fosfat çökeltilerinden oluşmuştur ve materyallerin biyoaktif olduğunu göstermektedir.
2. Materyallerin PBS'te 24 saat bekletildikten sonraki ölçümlerde Ca/P oranlarının en yüksek görüldüğü materyal ProRoot MTA olmuştur. NeoMTA Plus materyalinin ise, ProRoot MTA ve RetroMTA materyallerine göre oldukça düşük Ca/P oranı gösterdiği belirlenmiştir. 7. gün ölçümlerinde, tüm materyaller benzer oranlar gösterirken, 28. gün ölçümlerinde 1. güne benzer şekilde

NeoMTA Plus materyalinin diğer materyallere oranla daha düşük değerler gösterdiği belirlenmiştir.

3. Ca/P oranları zamanla azalırken, ProRoot MTA materyal grubunda en düşük Ca/P değeri 7. gün ölçümlerinde elde edilmiştir.
4. Tüm ölçüm zamanlarında NeoMTA materyalinin Ca/P oranlarının ProRoot MTA ve RetroMTA materyallerinden düşük olduğu belirlenmiştir. Bu durumun materyalin biyoaktivitesinin diğer materyallere oranla daha düşük olduğunu göstermektedir.
5. FTIR incelemelerinde, tüm materyallerin PO_4 bantları ilk olarak 7. gün ölçümlerinde görülmüştür. CO_3/PO_4 oranları 7. gün incelemelerinde benzer olarak ölçülmüştür ve en yüksek değer ProRoot MTA materyalinde görülmüştür. 28. gün ölçümlerinde zamana bağlı olarak CO_3/PO_4 oranları tüm materyallerde azalmıştır. En düşük değer ProRoot MTA'da ölçülmüş ve buna bağlı olarak materyaller arasında anlamlı fark görülmüştür. NeoMTA Plus ve RetroMTA materyallerinde değişim görülmezken ProRoot MTA materyalinin CO_3/PO_4 oranlarında azalma olduğu belirlenmiştir.
6. ProRoot MTA, NeoMTA Plus ve RetroMTA materyallerinin tüm ölçüm zamanlarında alkali pH değerlerinde olduğu görülmüştür. Yüksek pH değerleri materyal yüzeyinde apatit nükleasyonunu ve kristalleşmeyi sağladığından biyoaktiviteyi arttıracakı düşünülmektedir.
7. Tüm gruplarda pH değerlerinin zamana bağlı olarak azaldığı saptanmıştır. En yüksek değerler deiyonize distile su içerisinde bekletildikten 3 saat sonra ölçülürken en düşük değerler 28. günde görülmüştür.
8. Deiyonize distile su içerisinde inkübasyondan 3 ve 24 saat sonra yapılan ölçümlerde materyaller benzer pH değerleri gösterirken 7. ve 28. gün ölçümlerinde anlamlı farklılıklar ortaya çıkmıştır. ProRoot MTA grubunun pH değerlerinin tüm ölçüm zamanlarında diğer materyallere oranla daha yüksek olduğu belirlenmiştir.
9. En yüksek Pb değeri RetroMTA grubunda saptanırken en düşük ProRoot MTA grubunda görülmüştür. Materyallerin Pb değerleri arasında anlamlı fark olduğu belirlenmiştir. Materyallerin içerdiği Cr değerleri ProRoot MTA ve NeoMTA

Plus gruplarında benzer olarak ölçülmüş, RetroMTA grubunda ise daha düşük tespit edilmiştir.

10. As elementi en yüksek NeoMTA Plus grubunda görülürken, en düşük RetroMTA grubunda bulunmuştur. Ni elementi RetroMTA grubunda, diğer materyal gruplarına oranla oldukça düşük tespit edilmiştir.
11. Tüm materyal gruplarının ISO tarafından trikalsiyum/dikalsiyum içeren su bazlı dental simanlar için belirlediği izin verilen maksimum As ve Pb içeriğini sağladığı tespit edilmiştir (ISO 9917-1: As 2 mg/kg, Pb 100 mg/kg).

Bu çalışma, kalsiyum silikat esaslı ProRoot MTA, NeoMTA Plus ve RetroMTA materyallerinin biyoaktif olduklarını gösteren diğer çalışmaları desteklemektedir. Yüksek biyoaktivite göstermeleri, materyal yüzeyinde kalsiyum ve fosfat apatit oluşumu sonucu temas ettiği sert dokuların rejenerasyonunu ve remineralizasyonunu stimüle etmelerini ve sızdırmazlık kapasitesini artırmasını sağlayacaktır. Yüksek pH değerleri göstermeleri ve düşük ağır metal içerikleri de bu materyallerin klinikte güvenli olarak kullanılabileceğini ve tedavi sonuçlarının başarılı olacağını düşündürmektedir. Çalışmamızda incelenen materyallerden NeoMTA Plus ve RetroMTA'nın biyoaktivitesini ve ağır metal içerikleri inceleyen yeterli çalışma bulunmamaktadır. Bu konuda daha detaylı çalışmaların yapılması ve klinik çalışmalarla desteklenmesiyle klinik kullanımda materyal seçiminde ve tedavide daha başarılı sonuçlar elde edileceği düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- Abdullah, D., Hussein, F. E., Abd Ghani, H. (2017). Management of perforating idiopathic internal root resorption. *Iranian endodontic journal*, 12(2), 257-260.
- Abu Zeid, S. T., Alamoudi, N. M., Khafagi, M. G., Abou Neel, E. A. (2017). Chemistry and bioactivity of NeoMTA plus™ versus MTA angelus® root repair materials. *Journal of Spectroscopy*, 2017.
- Acquafredda, P. (2020). 2. XRF technique. In L. Sabbatini & I. van der Werf (Ed.), *Chemical Analysis in Cultural Heritage* (pp. 31-62). Berlin, Boston: De Gruyter.
- Agarwal, R. K., Bhushan, K. S., Chethana K. C. (2019). Management of External Resorption: A Case Report. *Indian Journal of Public Health Research & Development*, 10(12), 389-392.
- Aggarwal, V., Singla, M. (2010). Management of inflammatory root resorption using MTA obturation—a four year follow up. *British dental journal*, 208(7), 287-289.
- Al-Hezaimi, K., Al-Hamdan, K., Naghshbandi, J., Oglesby, S., Simon, J. H., Rotstein, I. (2005). Effect of white-colored mineral trioxide aggregate in different concentrations on *Candida albicans* in vitro. *Journal of endodontics*, 31(9), 684-686.
- Al-Hezaimi, K., Al-Shalan, T. A., Naghshbandi, J., Oglesby, S., Simon, J. H., Rotstein, I. (2006). Antibacterial effect of two mineral trioxide aggregate (MTA) preparations against *Enterococcus faecalis* and *Streptococcus sanguis* in vitro. *Journal of endodontics*, 32(11), 1053-1056.
- Al-Nazhan, S., Al-Judai, A. (2003). Evaluation of antifungal activity of mineral trioxide aggregate. *Journal of endodontics*, 29(12), 826-827.
- Al-Sherbiny, I. M., Farid, M. H., Abu-Seida, A. M., Motawea, I. T., Bastawy, H. A. (2020). Chemico-physical and mechanical evaluation of three calcium silicate-based pulp capping materials. *The Saudi Dental Journal*.
- Alvarez, A. M., Alvarez, J. E., Alvarez, R. P. (2007). Heavy metal analysis of rainwaters: A comparison of TXRF and ASV analytical capabilities. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 273(2), 427-433.
- Ammann, A. A. (2007). Inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP MS): a versatile tool. *Journal of mass spectrometry*, 42(4), 419-427.
- Antov, H., Duggal, M. S., Nazzal, H. (2019). Management of discolouration following revitalization endodontic procedures: A case series. *International endodontic journal*, 52(11), 1660-1670.
- Antunes, T. B. M., Janini, A. C. P., Pelepenko, L. E., Abuna, G. F., Paiva, E. M., Sinhoreti, M. A. C., Raimundo Jr, I. M., Gomes, B. P. F. A., Marciano, M. A. (2021). Heating stability, physical

and chemical analysis of calcium silicate-based endodontic sealers. *International Endodontic Journal*.

Asgary, S., Fazlyab, M., Sabbagh, S., Eghbal, M. J. (2014). Outcomes of different vital pulp therapy techniques on symptomatic permanent teeth: a case series. *Iranian endodontic journal*, 9(4), 295.

Azimi, S., Fazlyab, M., Sadri, D., Saghiri, M. A., Khosravanifard, B., Asgary, S. (2014). Comparison of pulp response to mineral trioxide aggregate and a bioceramic paste in partial pulpotomy of sound human premolars: a randomized controlled trial. *International endodontic journal*, 47(9), 873-881.

Baccouche, F. M., Gharbi, I., Sebai, A., Baccouche, Z., Maatouk, F. (2017). Use of Mineral Trioxide Aggregate in the Treatment of Horizontal Root Fractures of Permanent Teeth: Cases Report. *EC Dental Science*, 12, 129-140.

Bakhtiar, H., Aminishakib, P., Ellini, M. R., Mosavi, F., Abedi, F., Esmailian, S., Esnaashari, E., Nekoofar, M. H., Sezavar, M., Mesgarzadeh, V., About, I. (2018). Dental pulp response to RetroMTA after partial pulpotomy in permanent human teeth. *Journal of endodontics*, 44(11), 1692-1696.

Bansal, K., Jain, A., Aggarwal, N., Jain, A. (2020). Biodentine VS MTA: A comparative analysis. *International Journal of Oral Health Dentistry*, 6(3), 201-208.

Baranwal, H. C., Singh, N., Kumar, N., Garg, R., Yadav, J., Tripathi, R. (2020). New Approach in the Management of Vertical Root Fracture with the Help of Biodentine and CBCT. *Case Reports in Dentistry*, 2020.

Becker, J. S., Dietze, H. J. (2000). Precise and accurate isotope ratio measurements by ICP-MS. *Fresenius' journal of analytical chemistry*, 368(1), 23-30.

Ben-Chioma, A. E., Jack, A. S., Philipokere, G. K. (2015). A comparative study on the measurement of pH of water, using pH metre and water testing kit [testube method] in port harcourt. *International journal of applied chemistry*, 1(3).

Benoist, F. L., Ndiaye, F. G., Kane, A. W., Benoist, H. M., Farge, P. (2012). Evaluation of mineral trioxide aggregate (MTA) versus calcium hydroxide cement (Dycal®) in the formation of a dentine bridge: a randomised controlled trial. *International dental journal*, 62(1), 33-39.

Bergmans, L., Moisiadis, P., Van Meerbeek, B., Quirynen, M., Lambrechts, P. (2005). Microscopic observation of bacteria: review highlighting the use of environmental SEM. *International endodontic journal*, 38(11), 775-788.

Berzina-Cimdina, L., Borodajenko, N. (2012). Research of calcium phosphates using Fourier transform infrared spectroscopy. *Infrared spectroscopy-materials science, engineering and technology*, 12(7), 251-263.

- Biradar, B., Biradar, S., Sangwan, B., Arvind, M. S. (2017). Conservative Management of external cervical root resorption in a vital tooth with MTA-A Case Report. *Clinical Dentistry* (0974-3979), 11(7).
- Bogen, G., Kuttler, S. (2009). Mineral trioxide aggregate obturation: a review and case series. *Journal of endodontics*, 35(6), 777-790.
- Bohner, M., Lemaître, J. (2009). Can bioactivity be tested in vitro with SBF solution?. *Biomaterials*, 30(12), 2175-2179.
- Bonson, S., Jeansonne, B. G., Lallier, T. E. (2004). Root-end filling materials alter fibroblast differentiation. *Journal of dental research*, 83(5), 408-413.
- Bortoluzzi, E. A., Broon, N. J., Bramante, C. M., Felipe, W. T., Tanomaru Filho, M., & Esberard, R. M. (2009). The influence of calcium chloride on the setting time, solubility, disintegration, and pH of mineral trioxide aggregate and white Portland cement with a radiopacifier. *Journal of endodontics*, 35(4), 550-554.
- Bortoluzzi, E. A., Broon, N. J., Duarte, M. A. H., de Oliveira Demarchi, A. C. C., Bramante, C. M. (2006). The use of a setting accelerator and its effect on pH and calcium ion release of mineral trioxide aggregate and white Portland cement. *Journal of endodontics*, 32(12), 1194-1197.
- Bramante, C. M., Demarchi, A. C. C. O., de Moraes, I. G., Bernadineli, N., Garcia, R. B., Spångberg, L. S., Duarte, M. A. H. (2008). Presence of arsenic in different types of MTA and white and gray Portland cement. *Oral Surgery, Oral Medicine, Oral Pathology, Oral Radiology, and Endodontology*, 106(6), 909-913.
- Camilleri, J. (2008). The chemical composition of mineral trioxide aggregate. *Journal of conservative dentistry: JCD*, 11(4), 141.(a)
- Camilleri, J., Kralj, P., Veber, M., Sinagra, E. (2012). Characterization and analyses of acid-extractable and leached trace elements in dental cements. *International endodontic journal*, 45(8), 737-743.
- Camilleri, J., Gandolfi, M. G. (2010). Evaluation of the radiopacity of calcium silicate cements containing different radiopacifiers. *International Endodontic Journal*, 43(1), 21-30.
- Cavenago, B. C., Pereira, T. C., Duarte, M. A. H., Ordinola-Zapata, R., Marciano, M. A., Bramante, C. M., Bernardineli, N. (2014). Influence of powder-to-water ratio on radiopacity, setting time, pH, calcium ion release and a micro-CT volumetric solubility of white mineral trioxide aggregate. *International endodontic journal*, 47(2), 120-126.
- Chailertvanitkul, P., Paphangkorakit, J., Sooksantisakoonchai, N., Pumas, N., Pairojamornyoot, W., Leela-Apiradee, N., Abbott, P. V. (2014). Randomized control trial comparing calcium hydroxide and mineral trioxide aggregate for partial pulpotomies in cariously exposed pulps of permanent molars. *International endodontic journal*, 47(9), 835-842.

- Chang, S. W., Shon, W. J., Lee, W., Kum, K. Y., Baek, S. H., Bae, K. S. (2010). Analysis of heavy metal contents in gray and white MTA and 2 kinds of Portland cement: a preliminary study. *Oral Surgery, Oral Medicine, Oral Pathology, Oral Radiology, and Endodontology*, 109(4), 642-646.
- Chang, S. W., Baek, S. H., Yang, H. C., Seo, D. G., Hong, S. T., Han, S. H., Lee, Y., Gu, Y., Kwon, H. B., Lee, W., Bae, K. S., Kum, K. Y. (2011). Heavy metal analysis of ortho MTA and ProRoot MTA. *Journal of endodontics*, 37(12), 1673-1676.
- Chang, S. W. (2012). Chemical characteristics of mineral trioxide aggregate and its hydration reaction. *Restorative dentistry & endodontics*, 37(4), 188.
- Chang, S. W., Bae, W. J., Yi, J. K., Lee, S., Lee, D. W., Kum, K. Y., Kim, E. C. (2015). Odontoblastic differentiation, inflammatory response, and angiogenic potential of 4 calcium silicate-based cements: Micromega MTA, ProRoot MTA, RetroMTA, and experimental calcium silicate cement. *Journal of endodontics*, 41(9), 1524-1529.
- Che, J. L., Kim, J. H., Kim, S. M., Choi, N. K., Moon, H. J., Hwang, M. J., Song, H. J., Park, Y. J. (2016). Comparison of setting time, compressive strength, solubility, and pH of four kinds of MTA. *Korean Journal of Dental Materials-Vol*, 43(1), 61-72.
- Chen, Z. W., Gibson, W. M., Huang, H. (2008). High definition x-ray fluorescence: principles and techniques. *X-ray Optics and Instrumentation*, 2008.
- Chong, B. S., Pitt Ford, T. R., Hudson, M. B. (2003). A prospective clinical study of Mineral Trioxide Aggregate and IRM when used as root-end filling materials in endodontic surgery. *International endodontic journal*, 36(8), 520-526.
- Chueh, L. H., Ho, Y. C., Kuo, T. C., Lai, W. H., Chen, Y. H. M., Chiang, C. P. (2009). Regenerative endodontic treatment for necrotic immature permanent teeth. *Journal of endodontics*, 35(2), 160-164.
- Cutajar, A., Mallia, B., Abela, S., Camilleri, J. (2011). Replacement of radiopacifier in mineral trioxide aggregate; characterization and determination of physical properties. *Dental Materials*, 27(9), 879-891.
- Cehreli, Z. C., Isbitiren, B., Sara, S., Erbas, G. (2011). Regenerative endodontic treatment (revascularization) of immature necrotic molars medicated with calcium hydroxide: a case series. *Journal of endodontics*, 37(9), 1327-1330.
- Danesh, G., Dammaschke, T., Gerth, H. U. V., Zandbiglari, T., Schäfer, E. (2006). A comparative study of selected properties of ProRoot mineral trioxide aggregate and two Portland cements. *International endodontic journal*, 39(3), 213-219.

- Darak, P., Likhitkar, M., Goenka, S., Kumar, A., Madale, P., Kelode, A. (2020). Comparative evaluation of fracture resistance of simulated immature teeth and its effect on single visit apexification versus complete obturation using MTA and biodentine. *Journal of family medicine and primary care*, 9(4), 2011.
- Darvell, B. W., Wu, R. C. T. (2011). "MTA"—an hydraulic silicate cement: review update and setting reaction. *Dental Materials*, 27(5), 407-422.
- Dawood, A. E., Parashos, P., Wong, R. H., Reynolds, E. C., Manton, D. J. (2017). Calcium silicate-based cements: composition, properties, and clinical applications. *Journal of investigative and clinical dentistry*, 8(2), e12195.
- De-Deus, G., de Souza, M. C. B., Fidel, R. A. S., Fidel, S. R., de Campos, R. C., Luna, A. S. (2009). Negligible expression of arsenic in some commercially available brands of Portland cement and mineral trioxide aggregate. *Journal of endodontics*, 35(6), 887-890.
- De Loos-Vollebregt, M. T. (2006). Background Correction Methods in Atomic Absorption Spectroscopy. *Encyclopedia of Analytical Chemistry: Applications, Theory and Instrumentation*.
- de Vasconcelos, B. C., Bernardes, R. A., Cruz, S. M. L., Duarte, M. A. H., de Magalhães Padilha, P., Bernardineli, N., de Moraes, I. G. (2009). Evaluation of pH and calcium ion release of new root-end filling materials. *Oral Surgery, Oral Medicine, Oral Pathology, Oral Radiology, and Endodontology*, 108(1), 135-139.
- Denkhaus, E., Salnikow, K. (2002). Nickel essentiality, toxicity, and carcinogenicity. *Critical reviews in oncology/hematology*, 42(1), 35-56.
- Dreger, L. A. S., Felipe, W. T., Reyes-Carmona, J. F., Felipe, G. S., Bortoluzzi, E. A., Felipe, M. C. S. (2012). Mineral trioxide aggregate and Portland cement promote biomineralization in vivo. *Journal of endodontics*, 38(3), 324-329.
- Duarte, M. A. H., de Oliveira Demarchi, A. C. C., Yamashita, J. C., Kuga, M. C., de Campos Fraga, S. (2003). pH and calcium ion release of 2 root-end filling materials. *Oral Surgery, Oral Medicine, Oral Pathology, Oral Radiology, and Endodontology*, 95(3), 345-347.
- Duarte, M. A. H., de Oliveira Demarchi, A. C. C., Yamashita, J. C., Kuga, M. C., de Campos Fraga, S. (2005). Arsenic release provided by MTA and Portland cement. *Oral Surgery, Oral Medicine, Oral Pathology, Oral Radiology, and Endodontology*, 99(5), 648-650.
- Duarte, M. A. H., Minotti, P. G., Rodrigues, C. T., Zapata, R. O., Bramante, C. M., Tanomaru Filho, M., Vivan, R. R., de Moraes I. G., de Andrade, F. B. (2012). Effect of different radiopacifying agents on the physicochemical properties of white Portland cement and white mineral trioxide aggregate. *Journal of endodontics*, 38(3), 394-397.
- Dutta, A., Saunders, W. P. (2014). Calcium silicate materials in endodontics. *Dental Update*, 41(8), 708-722.

- Ejaz, M., Khan, T. A., Khan, A., Amin, N., Naseer, A., Hussain, S. (2019). Effect of sodium phosphate dibasic solution on the setting time of white mineral trioxide aggregate: an in vitro study. *Journal of Khyber College of Dentistry*, 9(1), 17-20.
- Elmsmari, F., Ruiz, X. F., Miró, Q., Feijoo-Pato, N., Durán-Sindreu, F., Olivieri, J. G. (2019). Outcome of partial pulpotomy in cariously exposed posterior permanent teeth: a systematic review and meta-analysis. *Journal of endodontics*, 45(11), 1296-1306.
- Epp, J. (2016). X-ray diffraction (XRD) techniques for materials characterization. In *Materials characterization using nondestructive evaluation (NDE) methods* (pp. 81-124). Woodhead Publishing.
- Erdem, A. P., Ozdas, D. O., Dincol, E., Sepet, E., Aren, G. (2009). Case Series: root healing with MTA after horizontal fracture. *European Archives of Paediatric Dentistry (European Academy of Paediatric Dentistry)*, 10(2), 110-113.
- Fahmy, A. M., Hassan, M. Y. M., Salama, M. E. (2019). Management of external root resorption by using mineral trioxide aggregate (MTA): A case report. *International Journal of Applied Dental Sciences*, 5(4), 350-352.
- Fernandes, M., De Ataide, I., Wagle, R. (2013). Tooth resorption part I-pathogenesis and case series of internal resorption. *Journal of conservative dentistry: JCD*, 16(1), 4.(a)
- Fernandes, M., De Ataide, I., Wagle, R. (2013). Tooth resorption part II-external resorption: Case series. *Journal of conservative dentistry: JCD*, 16(2), 180. (b)
- Francis, G., Acharya, S. R., Kini, S. (2019). To Determine Tooth Discolouration After Treatment with Various Endodontic Materials using Spectrophotometric Analysis-An In-Vitro Study. *Journal of Clinical & Diagnostic Research*, 13(2).
- Fridland, M., Rosado, R. (2005). MTA solubility: a long term study. *Journal of endodontics*, 31(5), 376-379.
- Fu, Z., Xi, S. (2020). The effects of heavy metals on human metabolism. *Toxicology mechanisms and methods*, 30(3), 167-176.
- Gandolfi, M. G., Taddei, P., Tinti, A., Prati, C. (2010). Apatite-forming ability (bioactivity) of ProRoot MTA. *International Endodontic Journal*, 43(10), 917-929. (a)
- Gandolfi, M. G., Van Landuyt, K., Taddei, P., Modena, E., Van Meerbeek, B., Prati, C. (2010). Environmental scanning electron microscopy connected with energy dispersive x-ray analysis and Raman techniques to study ProRoot mineral trioxide aggregate and calcium silicate cements in wet conditions and in real time. *Journal of endodontics*, 36(5), 851-857. (b)
- Gandolfi, M. G., Siboni, F., Polimeni, A., Bossù, M., Riccitello, F., Rengo, S., Prati, C. (2013). In vitro screening of the apatite-forming ability, biointeractivity and physical properties of a

tricalcium silicate material for endodontics and restorative dentistry. *Dentistry Journal*, 1(4), 41-60.

Gandolfi, M. G., Siboni, F., Primus, C. M., Prati, C. (2014). Ion release, porosity, solubility, and bioactivity of MTA Plus tricalcium silicate. *Journal of endodontics*, 40(10), 1632-1637.

García, R., Báez, A. P. (2012). Atomic absorption spectrometry (AAS). *Atomic absorption spectroscopy*, 1, 1-13.

Genchi, G., Carocci, A., Lauria, G., Sinicropi, M. S., Catalano, A. (2020). Nickel: Human health and environmental toxicology. *International journal of environmental research and public health*, 17(3), 679.

Ghazvini, S. A., Tabrizi, M. A., Kobarfard, F., Baghban, A. A., Asgary, S. (2009). Ion release and pH of a new endodontic cement, MTA and Portland cement. *Iranian endodontic journal*, 4(2), 74.

Ghoniem, N., Vaidyanathan, V., Zealand, C. M., Sushynski, J. M., Mettlach, S. M., Botero, T. M., Majewski, R.F., Boynton, J. R., Hu, J. C. (2018). Mineral trioxide aggregate and diluted formocresol pulpotomy: Prospective and retrospective study outcomes. *The Journal of the Michigan Dental Association*, 100(4), 40.

Goldstein, J. I., Newbury, D. E., Michael, J. R., Ritchie, N. W., Scott, J. H. J., Joy, D. C. (2017). *Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis*. Springer.

Gökçek, M., Bodrumlu, E. H. (2015). Vital pulpa tedavilerinde güncel yaklaşımlar. *Atatürk Üniversitesi Diş Hekimliği Fakültesi Dergisi*, 26(4).

Grech, L., Mallia, B., Camilleri, J. (2013). Investigation of the physical properties of tricalcium silicate cement-based root-end filling materials. *Dental Materials*, 29(2), e20-e28.

Ha, W., Kahler, B., Walsh, L. J. (2017). Classification and nomenclature of commercial hygroscopic dental cements. *European Endodontic Journal*, 2(1), 1. (a)

Ha, W. N., Nicholson, T., Kahler, B., & Walsh, L. J. (2017). Mineral trioxide aggregate—A review of properties and testing methodologies. *Materials*, 10(11), 1261.(b)

Han, L., Okiji, T., Okawa, S. (2010). Morphological and chemical analysis of different precipitates on mineral trioxide aggregate immersed in different fluids. *Dental Materials Journal*, 29(5), 512-517.

Han, L., Okiji, T. (2013). Bioactivity evaluation of three calcium silicate-based endodontic materials. *International endodontic journal*, 46(9), 808-814.

Hinata, G., Yoshiba, K., Han, L., Edanami, N., Yoshiba, N., Okiji, T. (2017). Bioactivity and biomineralization ability of calcium silicate-based pulp-capping materials after subcutaneous implantation. *International endodontic journal*, 50, e40-e51.

- Ilker, A., Saryılmaz, E., Cakici, F. (2019). Does Adding Various Accelerators to Mineral Trioxide Aggregate Have a Negatively Effect on Push-Out Bond Strength?. *Medical Principles and Practice*, 28(1), 36-40.
- Jang, Y. E., Lee, B. N., Koh, J. T., Park, Y. J., Joo, N. E., Chang, H. S., Hwang, I. N., Hwang, W. M. O., Y. C. (2014). Cytotoxicity and physical properties of tricalcium silicate-based endodontic materials. *Restorative dentistry & endodontics*, 39(2), 89.
- Jiménez-Sánchez, M. D. C., Segura-Egea, J. J., Díaz-Cuenca, A. (2019). Higher hydration performance and bioactive response of the new endodontic bioactive cement MTA HP repair compared with ProRoot MTA white and NeoMTA plus. *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*, 107(6), 2109-2120.
- Jun, J. H., Chun, K. A., Kum, K. Y., Lee, W., Shon, W. J., Yoo, Y. J., Baek, S. H. (2020). Effect of mineral trioxide aggregate plug location on root development in regenerative endodontic procedure. *Odontology*, 1-11.
- Kadali, N. S., Alla, R. K., Guduri, V., Ramaraju, A. V., Sajjan, S., Rudraraju, V. R. (2020). Mineral Trioxide Aggregate: An overview of composition, properties and clinical applications. *International Journal of Dental Materials*, 2(1), 11-18.
- Kang, S. H., Shin, Y. S., Lee, H. S., Kim, S. O., Shin, Y., Jung, I. Y., Song, J. S. (2015). Color changes of teeth after treatment with various mineral trioxide aggregate-based materials: an ex vivo study. *Journal of endodontics*, 41(5), 737-741(a).
- Kang, C. M., Kim, S. H., Shin, Y., Lee, H. S., Lee, J. H., Kim, G. T., Song, J. (2015). A randomized controlled trial of ProRoot MTA, Ortho MTA and Retro MTA for pulpotomy in primary molars. *Oral diseases*, 21(6), 785-791 (b).
- Kang, C. M., Sun, Y., Song, J. S., Pang, N. S., Roh, B. D., Lee, C. Y., Shin, Y. (2017). A randomized controlled trial of various MTA materials for partial pulpotomy in permanent teeth. *Journal of dentistry*, 60, 8-13.
- Kang, T. Y., Choi, J. W., Seo, K. J., Kim, K. M., Kwon, J. S. (2021). Physical, Chemical, Mechanical, and Biological Properties of Four Different Commercial Root-End Filling Materials: A Comparative Study. *Materials*, 14(7), 1693.
- Karypidou, A., Trikas, E., Dimosiari, G., Koulaouzidou, E., Economides, N., Beltes, P. (2018). Cytotoxicity and metal content of tricalcium silicate-based endodontic cements. *International Journal of Dentistry and Oral Health*, 4(2), 20-26.
- Khan, T. N., Khan, F. R. (2020). Determination of Lead, Arsenic and Chromium Contents in Two Types of Mineral Trioxide Aggregate Using Atomic Absorption Spectrometry. *JPDA*, 29(04), 224.
- Khan, J., El-Housseiny, A., Alamoudi, N. (2016). Mineral trioxide aggregate use in pediatric dentistry: A literature review. *J Oral Hyg Health*, 4(209), 2332-0702.

- Khedmat, S., Aminipor, M., Pourhajibagher, M., Kharazifar, M. J., Bahador, A. (2018). Comparison of antibacterial activities of ProRoot MTA, OrthoMTA, and RetroMTA against three anaerobic endodontic bacteria. *Journal of Dentistry (Tehran, Iran)*, 15(5), 294.
- Kim, D., Yue, W., Yoon, T. C., Park, S. H., Kim, E. (2016). Healing of horizontal intra-alveolar root fractures after endodontic treatment with mineral trioxide aggregate. *Journal of endodontics*, 42(2), 230-235.
- Kim, Y., Kim, S., Choi, N. (2014). Regenerative endodontic treatment without discoloration of infected immature permanent teeth using Retro MTA: Two case reports. *The journal of the korean academy of pediatric dentistry*, 41(4), 335-343(a).
- Kim, M., Yang, W., Kim, H., Ko, H. (2014). Comparison of the biological properties of ProRoot MTA, OrthoMTA, and Endocem MTA cements. *Journal of endodontics*, 40(10), 1649-1653 (b).
- Kim, S., Kratchman, S. (2006). Modern endodontic surgery concepts and practice: a review. *Journal of endodontics*, 32(7), 601-623.
- Kouchak Dezfouli, N., Asnaashari, E., Khalilak, Z. (2017). Comparison of the biocompatibility of Pro Root MTA, Retro MTA and MTA Plus using an MTT assay study. *EC Dent Sci*, 11(3), 83-7.
- Kum, K. Y., Zhu, Q., Safavi, K., Gu, Y., Bae, K. S., Chang, S. W. (2013). Analysis of six heavy metals in Ortho mineral trioxide aggregate and ProRoot mineral trioxide aggregate by inductively coupled plasma–optical emission spectrometry. *Australian Endodontic Journal*, 39(3), 126-130.
- Kum, K. Y., Kim, E. C., Yoo, Y. J., Zhu, Q., Safavi, K., Bae, K. S., Chang, S. W. (2014). Trace metal contents of three tricalcium silicate materials: MTA Angelus, Micro Mega MTA and Bioaggregate. *International endodontic journal*, 47(7), 704-710.
- Kumari, S., Mittal, A., Dadu, S., Dhaundiyal, A., Abraham, A., Yendrembam, B. (2018). Comparative evaluation of physical and chemical properties of calcium silicate-based root-end filling materials (Mineral trioxide aggregate and biodentine): An in vitro study. *Indian Journal of Dental Sciences*, 10(4), 197.
- Kunert, M., Lukomska-Szymanska, M. (2020). Bio-Inductive Materials in Direct and Indirect Pulp Capping—A Review Article. *Materials*, 13(5), 1204.
- Kusgoz, A., Yildirim, T., Tanriver, M., Yesilyurt, C. (2009). Treatment of horizontal root fractures using MTA as apical plug: report of 3 cases. *Oral Surgery, Oral Medicine, Oral Pathology, Oral Radiology, and Endodontology*, 107(5), e68-e72.
- Lavina, B., Dera, P., Downs, R. T. (2014). Modern X-ray diffraction methods in mineralogy and geosciences. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 78(1), 1-31.

- Lee, H., Shin, Y., Jung, J., Kim, S., Lee, J., Song, J. (2015). Biologic response of human deciduous dental pulp cells on newly developed MTA-like materials. *The journal of the korean academy of pedtatric dentistry*, 42(4), 291-301.
- Leiendecker, A. P., Qi, Y. P., Sawyer, A. N., Niu, L. N., Agee, K. A., Loushine, Weller, R.N., Pashley, D. H., R. J., Tay, F. R. (2012). Effects of calcium silicate–based materials on collagen matrix integrity of mineralized dentin. *Journal of endodontics*, 38(6), 829-833.
- Li, Q., Coleman, N. J. (2015). The hydration chemistry of ProRoot MTA. *Dental materials journal*, 34(4), 458-465.
- Lindeboom, J. A., Frenken, J. W., Kroon, F. H., van den Akker, H. P. (2005). A comparative prospective randomized clinical study of MTA and IRM as root-end filling materials in single-rooted teeth in endodontic surgery. *Oral Surgery, Oral Medicine, Oral Pathology, Oral Radiology, and Endodontology*, 100(4), 495-500.
- Llovet, X., Moy, A., Pinard, P. T., Fournelle, J. H. (2020). Electron probe microanalysis: a review of recent developments and applications in materials science and engineering. *Progress in Materials Science*, 100673.
- Madfa, A. A., Al-Sanabani, F. A., Al-Kudami, N. H. A. Q. (2014). Endodontic repair filling materials: A review article. *Journal of Advances in Medicine and Medical Research*, 3059-3079.
- Majeed, A., AlShwaimi, E. (2017). Push-out bond strength and surface microhardness of calcium silicate-based biomaterials: an in vitro study. *Medical Principles and Practice*, 26(2), 139-145.
- Makandar, S., Karobari, M. I. A. (2018). Mineral trioxide aggregate: a review. *Unique Journal of Medical and Dental Sciences*, 6(2), 7-13.
- Matsunaga, T., Tsujimoto, M., Kawashima, T., Tsujimoto, Y., Fujiwara, M., Ookubo, A., Hayashi, Y. (2010). Analysis of arsenic in gray and white mineral trioxide aggregates by using atomic absorption spectrometry. *Journal of endodontics*, 36(12), 1988-1990.
- Menon, N. P., Varma, B. R., Janardhanan, S., Kumaran, P., Xavier, A. M., Govinda, B. S. (2016). Clinical and radiographic comparison of indirect pulp treatment using light-cured calcium silicate and mineral trioxide aggregate in primary molars: A randomized clinical trial. *Contemporary clinical dentistry*, 7(4), 475.
- Mente, J., Hage, N., Pfefferle, T., Koch, M. J., Geletneky, B., Dreyhaupt, J., Martin, N., Staehle, H. J. (2010). Treatment outcome of mineral trioxide aggregate: repair of root perforations. *Journal of endodontics*, 36(2), 208-213.
- Mente, J., Leo, M., Panagidis, D., Saure, D., Pfefferle, T. (2014). Treatment outcome of mineral trioxide aggregate: repair of root perforations—long-term results. *Journal of endodontics*, 40(6), 790-796.

- Michalak, I., Mironiuk, M., Marycz, K. (2018). A comprehensive analysis of biosorption of metal ions by macroalgae using ICP-OES, SEM-EDX and FTIR techniques. *PloS one*, 13(10), e0205590.
- Moon, H. J., Lee, J. H., Kim, J. H., Knowles, J. C., Cho, Y. B., Shin, D. H., Lee, H. H., Kim, H. W. (2018). Reformulated mineral trioxide aggregate components and the assessments for use as future dental regenerative cements. *Journal of tissue engineering*, 9, 2041731418807396.
- Mori, D., Yamada, K. (2007). A review of recent applications of EPMA to evaluate the durability of concrete. *Journal of Advanced Concrete Technology*, 5(3), 285-298.
- Możyńska, J., Metlerski, M., Lipski, M., Nowicka, A. (2017). Tooth discoloration induced by different calcium silicate-based cements: A systematic review of in vitro studies. *Journal of endodontics*, 43(10), 1593-1601.
- Myers, R. J. (2010). One-hundred years of pH. *Journal of chemical Education*, 87(1), 30-32.
- Nabeel, M., Tawfik, H. M., Abu-Seida, A. M., Elgendy, A. A. (2019). Sealing ability of Biodentine versus ProRoot mineral trioxide aggregate as root-end filling materials. *The Saudi dental journal*, 31(1), 16-22.
- Nilsson, E., Bonte, E., Bayet, F., Lasfargues, J. J. (2013). Management of internal root resorption on permanent teeth. *International journal of dentistry*, 2013.
- Oliveira, T. M., Sakai, V. T., Silva, T. C., Santos, C. F., Machado, M. A. A., & Abdo, R. C. (2008). Repair of furcal perforation treated with mineral trioxide aggregate in a primary molar tooth: 20-month follow-up. *Journal of Dentistry for Children*, 75(2), 188-191.
- Oliveira, R. R., Tavares, W. L. F., Reis, A. L., Silva, V. A., Vieira, L. Q., Ribeiro Sobrinho, A. P. (2018). Cytokine expression in response to root repair agents. *International endodontic journal*, 51(11), 1253-1260.
- Orhan, E. O., Irmak, Ö., Mumcu, E. (2019). Evaluation of the bond strengths of two novel bioceramic cement using a modified thin-slice push-out test model. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 16(5), 1998-2005.
- O'Sullivan, S. M., Hartwell, G. R. (2001). Obturation of a retained primary mandibular second molar using mineral trioxide aggregate: a case report. *Journal of endodontics*, 27(11), 703-705.
- Pandey, P., Nandkeoliar, T., Bains, R., Singh, D. (2018). Use of mineral trioxide aggregate for retreatment of a tooth with large periapical lesion, wide-open apices and vertical root fracture. *BMJ Case Reports*, 2018, bcr-2018.
- Parirokh, M., Asgary, S., Eghbal, M. J., Ghoddusi, J., Brink, F., Askarifar, S., Torabinejad, M., Raoof, M. (2007). The long-term effect of saline and phosphate buffer solution on MTA: an SEM and EPMA investigation. *Iranian endodontic journal*, 2(3), 81.

- Parirokh, M., Torabinejad, M. (2010). Mineral trioxide aggregate: a comprehensive literature review—part I: chemical, physical, and antibacterial properties. *Journal of endodontics*, 36(1), 16-27. (a)
- Parirokh, M., Torabinejad, M. (2010). Mineral trioxide aggregate: a comprehensive literature review—part III: clinical applications, drawbacks, and mechanism of action. *Journal of endodontics*, 36(3), 400-413. (b)
- Parirokh, M., Torabinejad, M., Dummer, P. M. H. (2018). Mineral trioxide aggregate and other bioactive endodontic cements: an updated overview—part I: vital pulp therapy. *International endodontic journal*, 51(2), 177-205.
- Patel, S., Ricucci, D., Durak, C., Tay, F. (2010). Internal root resorption: a review. *Journal of endodontics*, 36(7), 1107-1121.
- Patel, S., Mavridou, A. M., Lambrechts, P., Saberi, N. (2018). External cervical resorption-part 1: histopathology, distribution and presentation. *International endodontic journal*, 51(11), 1205-1223.
- Petrino, J. A., Boda, K. K., Shambarger, S., Bowles, W. R., McClanahan, S. B. (2010). Challenges in regenerative endodontics: a case series. *Journal of endodontics*, 36(3), 536-541.
- Petrou, M. A., Alhamoui, F. A., Welk, A., Altarabulsi, M. B., Alkilzy, M., Splieth, C. H. (2014). A randomized clinical trial on the use of medical Portland cement, MTA and calcium hydroxide in indirect pulp treatment. *Clinical oral investigations*, 18(5), 1383-1389.
- Piorek, S. (1994). Principles and applications of man-portable X-ray fluorescence spectrometry. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 13(7), 281-286.
- Prathita, T., Djauharie, N. K., & Meidyawati, R. (2019). Antimicrobial activity of mineral trioxide aggregate and calcium hydroxide sealer on enterococcus faecalis strain ATCC29212. *International Journal of Applied Pharmaceutics*, 123-125.
- Prati, C., Gandolfi, M. G. (2015). Calcium silicate bioactive cements: Biological perspectives and clinical applications. *Dental materials*, 31(4), 351-370.
- Primus, C. M. (2006). Comments on “Arsenic release provided by MTA and Portland cement” by Duarte MA, et al. *Oral Surgery, Oral Medicine, Oral Pathology, Oral Radiology and Endodontology*, 4(101), 416-417.
- Quintana, R. M., Jardine, A. P., Grechi, T. R., Grazziotin-Soares, R., Ardenghi, D. M., Scarparo, R. K., Grecca, F. S., Kopper, P. M. P. (2019). Bone tissue reaction, setting time, solubility, and pH of root repair materials. *Clinical oral investigations*, 23(3), 1359-1366.
- Ray, S., Ray, M. K. (2009). Bioremediation of heavy metal toxicity-with special reference to chromium. *Al Ameen J Med Sci*, 2(2), 57-63.

- Rehman, I., Karsh, M., Hench, L. L., Bonfield, W. (2000). Analysis of apatite layers on glass–ceramic particulate using FTIR and FT-Raman spectroscopy. *Journal of Biomedical Materials Research: An Official Journal of The Society for Biomaterials, The Japanese Society for Biomaterials, and The Australian Society for Biomaterials and the Korean Society for Biomaterials*, 50(2), 97-100.
- Rhim, E. M., Huh, S. Y., Ahn, S. J., Abbott, P. V., Kim, E. C., Park, S. H. (2012). Comparison of the microhardness and morphology of five different retrograde filling materials in aqueous and dry conditions. *Scanning*, 34(6), 359-366.
- Roig, M., Espona, J., Mercadé, M., Duran-Sindreu, F. (2011). Horizontal root fracture treated with MTA, a case report with a 10-year follow-up. *Dental Traumatology*, 27(6), 460-463.
- Rokaya, M. E., Abdel Hafiz, E. (2019). Evaluation of one-visit apexification with MTA apical plug versus traditional Calcium hydroxide apexification with the help of Platelet Rich Fibrin apical matrix. *Egyptian Dental Journal*, 65(1-January (Fixed Prosthodontics, Dental Materials, Conservative Dentistry & Endodontics)), 681-690.
- Sachdeva, G. S., Sachdeva, L. T., Goel, M., Bala, S. (2015). Regenerative endodontic treatment of an immature tooth with a necrotic pulp and apical periodontitis using platelet-rich plasma (PRP) and mineral trioxide aggregate (MTA): a case report. *International endodontic journal*, 48(9), 902-910.
- Samiei, M., Aghazadeh, M., Lotfi, M., Shakoei, S., Aghazadeh, Z., Pakdel, S. M. V. (2013). Antimicrobial efficacy of mineral trioxide aggregate with and without silver nanoparticles. *Iranian endodontic journal*, 8(4), 166.
- Sanchez, A. F. Y., Leco-Berrocal, M. I., Martínez-González, J. M. (2008). Metaanalysis of filler materials in periapical surgery. *Med Oral Patol Oral Cir Bucal*, 13(3), E180-185.
- Sari, Ş., Sönmez, D. (2006). Internal resorption treated with mineral trioxide aggregate in a primary molar tooth: 18-month follow-up. *Journal of endodontics*, 32(1), 69-71.
- Sarkar, N. K., Caicedo, R., Ritwik, P., Moiseyeva, R., Kawashima, I. (2005). Physicochemical basis of the biologic properties of mineral trioxide aggregate. *Journal of endodontics*, 31(2), 97-100.
- Schembri, M., Peplow, G., Camilleri, J. (2010). Analyses of heavy metals in mineral trioxide aggregate and Portland cement. *Journal of endodontics*, 36(7), 1210-1215.
- Seubert, A. (2001). On-line coupling of ion chromatography with ICP–AES and ICP–MS. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 20(6-7), 274-287.
- Sharma, S. K., Verma, D. S., Khan, L. U., Kumar, S., Khan, S. B. (Eds.). (2018). *Handbook of Materials Characterization*. New York, NY, USA:: Springer International Publishing.

- Shekhawat, K., Chatterjee, S., Joshi, B. (2015). Chromium toxicity and its health hazards. *International Journal of Advanced Research*, 3(7), 167-172.
- Shen, Y. A., Peng, B., Yang, Y., Ma, J., Haapasalo, M. (2015). What do different tests tell about the mechanical and biological properties of bioceramic materials?. *Endodontic Topics*, 32(1), 47-85.
- Shinbori, N., Grama, A. M., Patel, Y., Woodmansey, K., He, J. (2015). Clinical outcome of endodontic microsurgery that uses EndoSequence BC root repair material as the root-end filling material. *Journal of endodontics*, 41(5), 607-612.
- Siboni, F., Taddei, P., Prati, C., Gandolfi, M. G. (2017). Properties of Neo MTA Plus and MTA Plus cements for endodontics. *International endodontic journal*, 50, e83-e94.
- Siew, K., Lee, A. H., Cheung, G. S. (2015). Treatment outcome of repaired root perforation: a systematic review and meta-analysis. *Journal of endodontics*, 41(11), 1795-1804.
- Sneddon, J., Vincent, M. D. (2008). ICP-OES and ICP-MS for the determination of metals: application to oysters. *Analytical Letters*, 41(8), 1291-1303.
- Sonarkar, S., Purba, R. (2015). Bioactive materials in conservative dentistry. *Int J Contemp Dent Med Rev*, 2015, 1-4.
- Song, Y. H., Lee, S. H., Lee, N. Y., Yoon, Y. M., Kwon, S. O., Jeong, H. K. (2016). Usage of retro MTA for apexogenesis in immature permanent teeth. *Oral Biology Research*, 40(2), 101-107.
- Souza, L. C. D., Yadlapati, M., Dorn, S. O., Silva, R., Letra, A. (2015). Analysis of radiopacity, pH and cytotoxicity of a new bioceramic material. *Journal of Applied Oral Science*, 23(4), 383-389.
- Sri, M. R. S., Shravya, D., Sri, D. K. B., Sri, R. S. (2020). A review on electron probe micro analysis. *International Journal for Research Trends and Innovation*, 5(3), 167-178.
- Steffen, R., Van Waes, H. (2009). Understanding mineral trioxide aggregate/Portlandcement: a review of literature and background factors. *European archives of paediatric dentistry*, 10(2), 93-97.
- Sunitha, B., Puppala, R., Kethineni, B., Mallela, M. K., Peddi, R., Tarasingh, P. (2017). Clinical and radiographic evaluation of four different pulpotomy agents in primary molars: a longitudinal study. *International journal of clinical pediatric dentistry*, 10(3), 240.
- Sübay, R. K., Sübay, M. O., Tuzcu, S. B. (2018). Endodontic management of root perforating internal replacement resorption. *European journal of dentistry*, 12(3), 450.
- Tabari, M., Majidi, M. S., Hamzeh, M., Ghoreishi, S. (2020). Biocompatibility of Mineral Trioxide Aggregate Mixed with Different Accelerators: an Animal Study. *Journal of Dentistry*, 21(1), 48.

- Taddei, P., Tinti, A., Gandolfi, M. G., Rossi, P. L., Prati, C. (2009). Vibrational study on the bioactivity of Portland cement-based materials for endodontic use. *Journal of Molecular Structure*, 924, 548-554.
- Taschieri, S., Tamse, A., Del Fabbro, M., Rosano, G., Tsesis, I. (2010). A new surgical technique for preservation of endodontically treated teeth with coronally located vertical root fractures: a prospective case series. *Oral Surgery, Oral Medicine, Oral Pathology, Oral Radiology, and Endodontology*, 110(6), e45-e52.
- Tawil, P. Z., Duggan, D. J., Galicia, J. C. (2015). MTA: a clinical review. *Compendium of continuing education in dentistry (Jamesburg, NJ: 1995)*, 36(4), 247.
- Torabinejad, M., Hong, C. U., McDonald, F., Ford, T. P. (1995). Physical and chemical properties of a new root-end filling material. *Journal of endodontics*, 21(7), 349-353.(a)
- Torabinejad, M., Rastegar, A. F., Kettering, J. D., Ford, T. R. P. (1995). Bacterial leakage of mineral trioxide aggregate as a root-end filling material. *Journal of endodontics*, 21(3), 109-112.(b)
- Torabinejad, M., Chivian, N. (1999). Clinical applications of mineral trioxide aggregate. *Journal of endodontics*, 25(3), 197-205.
- Torabinejad, M., Parirokh, M. (2010). Mineral trioxide aggregate: a comprehensive literature review—part II: leakage and biocompatibility investigations. *Journal of endodontics*, 36(2), 190-202.
- Torabinejad, M., Parirokh, M., Dummer, P. M. H. (2018). Mineral trioxide aggregate and other bioactive endodontic cements: an updated overview—part II: other clinical applications and complications. *International endodontic journal*, 51(3), 284-317.
- Tran, D., He, J., Glickman, G. N., Woodmansey, K. F. (2016). Comparative analysis of calcium silicate-based root filling materials using an open apex model. *Journal of endodontics*, 42(4), 654-658.
- Tuna, D., Ölmez, A. (2008). Clinical long-term evaluation of MTA as a direct pulp capping material in primary teeth. *International endodontic journal*, 41(4), 273-278.
- Tüloğlu, N., Şen Tunç, E., Bayrak, Ş., Aksoy, A., Atmaca, E. (2012). Kök ucu dolgu materyallerinin pH'sının karşılaştırmalı değerlendirilmesi. *Ankara Üniversitesi Diş Hekimliği Fakültesi Dergisi*, 39(2), 49-55,.
- Ulusoy, Ö. İ., Paltun, Y. N. (2017). Fracture resistance of roots with simulated internal resorption defects and obturated using different hybrid techniques. *Journal of dental sciences*, 12(2), 121-125.
- Ürkmez, E. Ş., Pınar Erdem, A. (2020). Bioactivity evaluation of calcium silicate-based endodontic materials used for apexification. *Australian Endodontic Journal*, 46(1), 60-67.

Vivan, R. R., Zapata, R. O., Zeferino, M. A., Bramante, C. M., Bernardineli, N., Garcia, R. B., Duarte, M. A. H., Filho, M. T., De Moraes, I. G. (2010). Evaluation of the physical and chemical properties of two commercial and three experimental root-end filling materials. *Oral Surgery, Oral Medicine, Oral Pathology, Oral Radiology, and Endodontology*, 110(2), 250-256.

Witherspoon, D. E., Small, J. C., Regan, J. D., Nunn, M. (2008). Retrospective analysis of open apex teeth obturated with mineral trioxide aggregate. *Journal of endodontics*, 34(10), 1171-1176.

Yamamoto, S., Han, L., Noiri, Y., Okiji, T. (2017). Evaluation of the Ca ion release, pH and surface apatite formation of a prototype tricalcium silicate cement. *International endodontic journal*, 50, e73-e82.

Yazdi, K. A., Ghabraei, S., Bolhari, B., Kafili, M., Meraji, N., Nekoofar, M. H., Dummer, P. M. H. (2019). Microstructure and chemical analysis of four calcium silicate-based cements in different environmental conditions. *Clinical oral investigations*, 23(1), 43-52.

Yeung, V., Miller, D. D., Rutzke, M. A. (2017). Atomic Absorption Spectroscopy, Atomic Emission Spectroscopy, and Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry. In *Food Analysis* (pp. 129-150). Springer, Cham.

Yildirim, T., Gençoğlu, N. (2009). Use of mineral trioxide aggregate in the treatment of horizontal root fractures with a 5-year follow-up: report of a case. *Journal of Endodontics*, 35(2), 292-295.

Zafar, K., Jamal, S., & Ghafoor, R. (2020). Bio-active cements-Mineral Trioxide Aggregate based calcium silicate materials: a narrative review. *JPMA. The Journal of the Pakistan Medical Association*, 70(3), 497.

Zhou, W., Zheng, Q., Tan, X., Song, D., Zhang, L., Huang, D. (2017). Comparison of mineral trioxide aggregate and iRoot BP plus root repair material as root-end filling materials in endodontic microsurgery: a prospective randomized controlled study. *Journal of endodontics*, 43(1), 1-6.

İNTİHAL RAPORU İLK SAYFASI

KALSİYUM SİLİKAT ESASLI MATERYALLERİN BİYOAKTİVİTELERİNİN KARŞILAŞTIRILMASI

ORJİNALLIK RAPORU

%**8**

BENZERLİK ENDEKSİ

%**7**

İNTERNET KAYNAKLARI

%**4**

YAYINLAR

%**3**

ÖĞRENCİ ÖDEVLERİ

BİRİNCİL KAYNAKLAR

1

nek.istanbul.edu.tr:4444

İnternet Kaynağı

%**1**

2

burkonturizm.com

İnternet Kaynağı

%**1**

3

acikarsiv.ankara.edu.tr

İnternet Kaynağı

<%**1**

4

Submitted to Istanbul University

Öğrenci Ödevi

<%**1**

5

www.openaccess.hacettepe.edu.tr:8080

İnternet Kaynağı

<%**1**

6

www.doa.gov.tr

İnternet Kaynağı

<%**1**

7

Submitted to Inonu University

Öğrenci Ödevi

<%**1**

8

TÜRKER, İbrahim Çağrı and TİRYAKİ DEMİR,
Semra. "Orucun Göz İçi Basıncı Üzerine Etkisi",
MEBAS Medikal Basın, 2017.

Yayın

<%**1**