

# 基于气相色谱-质谱技术对复合树脂牙科材料的安全性研究

李钰洁<sup>1</sup> 曾沂涌<sup>1</sup> 杜振霞<sup>1</sup> 任桂芳<sup>2</sup>

1. 北京化工大学化学学院, 北京 100029; 2. 北京市和平里医院口腔科, 北京 100013

**[摘要]** **目的** 探究牙用粘接剂及复合树脂牙科材料的临床使用安全性。**方法** 基于气相色谱-质谱 (GC-MS) 技术, 对临床上应用的牙本质粘接剂及复合树脂材料, 在 pH 分别为 5.5、6.2、7.4、8.0 的唾液模拟液、50% 乙醇溶液和超纯水中的迁移物开展非靶向筛查。通过模拟口腔不同环境下的迁移情况, 迁移液中共检出 6 种迁移物。利用 GC-MS/氢火焰离子化检测器 (FID) 对迁移物进行定量分析, 结合迁移物的毒性数据进行风险评估。**结果** 在 6 种迁移液中, 4 个品牌的材料迁移出的单体和光引发剂的暴露量均在安全阈值内。**结论** 本研究通过对牙科修复材料中迁移物进行了非靶向检测, 并对其安全性进行了评估, 迁移出的物质的暴露量均在安全阈值内, 为临床修复使用安全的复合树脂牙科材料提供了依据。

**[关键词]** 复合树脂牙科材料; 气相色谱-质谱; 迁移物; 风险评估

**[中图分类号]** R783.1 **[文献标志码]** A **[doi]** 10.7518/hxkq.2026.2025350



本文链接 开放科学标识码

## Safety study of resin-based dental materials using gas chromatography-mass spectrometry techniques

Li Yujie<sup>1</sup>, Zeng Yiyong<sup>1</sup>, Du Zhenxia<sup>1</sup>, Ren Guifang<sup>2</sup>

1. College of Chemistry, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China; 2. Dept. of Stomatology, Beijing HePingLi Hospital, Beijing 100013, China

Correspondence: Du Zhenxia, E-mail: duzx@mail.buct.edu.cn; Ren Guifang, E-mail: 3786611411@qq.com

**[Abstract]** **Objective** To investigate the clinical application safety of dental adhesives and composite resin-based dental materials. **Methods** A non-targeted screening of migrants from clinically used dentin adhesives and composite resin materials was conducted using gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). Migration media included saliva simulants with pH of 5.5, 6.2, 7.4, and 8.0, 50% ethanol solution, and ultrapure water. By simulating migration under various oral environments, six migrants were detected in the migration media. GC-MS/flame ionization detector was used for quantitative analysis of these migrants, and risk assessment was performed by combining their toxicity data. **Results** In all six migration media, the exposure levels of monomers and photoinitiators released from four commercially available resin-based dental materials were all within established safety thresholds. **Conclusion** This study conducted non-targeted detection and safety assessment of migrants from dental restorative materials. The exposure levels of all detected compounds were below safety limits, providing scientific evidence supporting the clinical safety of composite resin-based dental materials.

**[Key words]** resin-based dental materials; gas chromatography-mass spectrometry; migrations; risk assessment

现代口腔修复领域中, 复合树脂牙科材料因

其粘接性强, 与牙体组织紧密贴合, 不需要过多磨除健康牙体组织来制备固位形, 具有一定的可塑性, 方便临床操作, 精准适配不同的修复部位, 有效缩短临床治疗时间。树脂的色泽逼真可模拟牙齿色泽, 满足患者对牙齿美观的要求, 广泛应

**[收稿日期]** 2025-08-27

**[第一作者]** 李钰洁, 硕士, E-mail: 17631835101@163.com

**[通信作者]** 杜振霞, 教授, 博士, E-mail: duzx@mail.buct.edu.cn;

任桂芳, 副主任医师, 学士, E-mail: 3786611411@qq.com

用于口腔医学的多个领域<sup>[1]</sup>。

在近几年临床应用的复合树脂牙科材料中,发现有个别患者发生免疫反应,如牙龈红肿、口腔黏膜刺激、牙髓牙本质刺激等<sup>[2-4]</sup>,有研究<sup>[5-6]</sup>已表明,复合树脂还呈现一定细胞毒性。牙齿用的修复材料,作为医用生物材料之一,其安全性应给予关注。由于牙齿修复材料为树脂基,在应用过程中通过光照进行原位聚合。如果聚合不完全,残留的单体、光引发剂及光固化剂等物质可能会从树脂中释放<sup>[7-8]</sup>,进而引发细胞毒性反应,导致患者产生不适感。目前大多研究基于细胞毒性<sup>[9]</sup>、致敏性<sup>[10]</sup>等方向去评价材料生物相容性<sup>[11]</sup>,但复合树脂牙科材料中什么物质迁移出来导致细胞毒性或致敏性,探究的较少。

现有研究<sup>[12-14]</sup>表明,关于牙科材料在口腔中释放物质的研究主要集中在残留单体上,但尚未证实样品中是否含有其他化合物。事实上,光引发剂在光引发后可能也会残留在树脂中,如关于樟脑醌(camphorequinone, CQ)的研究<sup>[15]</sup>提及,其本身也具有毒性。

色谱-质谱技术有助于分析复合树脂牙科材料释放的痕量化合物,因此在本研究中基于气相色谱-质谱(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)技术开展了牙齿修复材料中迁移物筛查分析的研究。对临床使用较多的不同品牌的复合树脂牙科材料,通过模拟修复过程中光固化条件使其固化,将固化后的材料放入不同pH值(5.5、6.2、7.4、8.0)的唾液模拟液、水和50%乙醇溶液中,通过GC-MS分析迁移液中迁移物,得到迁移物清单及其相应含量,并进行风险评估。此研究希望能为临床口腔修复提供参考,为使用安全的复合树脂牙科材料提供依据。

## 1 材料和方法

### 1.1 仪器与试剂

#### 1.1.1 仪器

8890-7010B GC-MS联用仪、7697A顶空进样器、石英毛细管色谱柱HP-5MS(30 m×0.25 mm×0.25 μm)(Agilent公司,美国);GP225D电子天平(Sartorius公司,德国);TGL-16G高速离心机(上海安亭科学仪器厂);Milli-Q超纯水系统(Millipore公司,美国);移液枪(Eppendorf公司,德国);MTN2800D型氮吹仪(天津奥特赛恩斯仪器有限公司);LED光固化机V200(桂林维润医疗

科技有限公司)有效光强度1 850 MW/cm<sup>2</sup>。

#### 1.1.2 试剂

98%甲基丙烯酸羟乙酯(2-hydroxyethyl methacrylate, HEMA)、95%三乙二醇二甲基丙烯酸酯(triethylene glycol dimethacrylate, TEGDMA)、99%4-二甲氨基苯甲酸乙酯(ethyl 4-dimethylaminobenzoate, EDB)、98%安息香双甲醚(benzoin dimethyl ether, DMPA)(上海安耐吉化学有限公司),97% CQ(北京伊诺凯科技有限公司),99%2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚(2,6-di-tert-butyl-4-methylphenol, BHT)(Aladdin公司,美国),甲醇、二氯甲烷色谱纯(Thermo Fisher Scientific公司,美国)。

#### 1.1.3 样品来源

本研究选用1种通用粘接剂(3M公司,美国),4种临床常用复合树脂材料:F00 A2光固化流体树脂(松风株式会社,日本)记为L1、7032 A2光固化流动树脂(3M公司,美国)记为L2、F02 A3光固化复合固体树脂(松风株式会社,日本)记为G1、卡瑞斯玛A2光固化树脂(贺利氏公司,德国)记为G2。所有材料均由北京市和平里医院提供,符合临床应用及实验研究的质量标准。

### 1.2 色谱-质谱条件

色谱条件:色谱柱,Agilent HP-5MS柱;载气,高纯氮气(纯度>99.999%);流速,1.0 mL/min;柱温,初始温度为50 °C,保持2 min之后,以15 °C/min的速率升至200 °C并保持8 min。

质谱条件:电离源,电子轰击电离源;电离能,70 eV;传输线温度和离子源温,250 °C;扫描模式,全扫描模式;扫描范围,质荷比(m/z)范围45~500;进样口温度,250 °C;分流模式,不分流进样;溶剂延迟时间,5 min;进样量,1 μL。

氢火焰离子化检测器(flame ionization detector, FID)条件:加热器,300 °C;空气流量,350 mL/min;氢气燃气流量,30 mL/min;尾吹气流量,25 mL/min。

### 1.3 唾液模拟液的配制

唾液模拟液的配制方法:精密称取0.100 g尿素、0.060 g氯化钙、0.078 g磷酸二氢钠、0.040 g氯化钾、0.030 g硫氰酸钾和0.040 g氯化钠,并将其溶解于100 mL容量瓶中,所得到的唾液模拟液pH值为6.2,在此基础上滴加0.1 mol/L稀盐酸溶液将pH值调至5.5,滴加0.1 mol/L氢氧化钠溶液将pH值调至7.4、8.0,得到4种不同pH值的唾液模拟液来模拟不同口腔环境。

#### 1.4 树脂样品的制备及分组

根据GB/T 16886.12—2023<sup>[16]</sup>及GB/T 16886.18—2022<sup>[17]</sup>标准要求模拟临床中修复牙体缺损的操作过程,完成样品的制备。首先,在光滑洁净的表面皿上,使用小棉棒蘸取一滴粘接剂,在同一位置反复擦涂约20次,再用LED光固化灯M01模式照射10 s。然后,涂布一层约1.0 mm的树脂层,并用LED灯照射20 s作为“20 s组”。为了对比不同光固化时间对样品中迁移物含量的影响,另外取光照30 s的样品作为“30 s组”。4个品牌的树脂材料制备得到8个样品分别命名为:L1-20s、L1-30s、L2-20s、L2-30s、G1-20s、G1-30s、G2-20s、G2-30s。将这8个样品分别浸泡在pH 6.2的唾液模拟液、超纯水、50%乙醇溶液中,对比不同树脂材料在不同光照时间、口腔内不同接触环境中迁移物的迁移情况。为探究pH值对迁移物的影响,将样品20 s组的4种样品L1-20s、L2-20s、G1-20s、G2-20s分别浸泡在pH值分别为5.5、7.4、8.0的唾液模拟液中。

#### 1.5 迁移实验及迁移物的非靶向分析

将所有样品依次置于具塞的玻璃试管中,按照样品质量与迁移液体积的比例为0.2 g/mL加入迁移液,在37 °C条件下进行72 h的模拟迁移实验。迁移完成后,取0.5 mL样品置于1.5 mL安瓿瓶中,加入0.5 mL二氯甲烷,振荡5 min,静置1 h。之后,取下层溶液,经过0.22 μm有机滤膜过滤,备用。

采用1.2中所述色谱-质谱条件,对迁移液进行GC-MS分析。使用美国安捷伦公司MASSHUNTER未知物分析软件开展非靶向筛查,结合美国国家标准与技术研究院(National Institute of Standards and Technology, NIST)11标准谱库检索获得初步鉴定结果,再通过相应标准品进一步确证,得到6种迁移物的最终鉴定结果。

#### 1.6 迁移物的定量分析

##### 1.6.1 标准曲线的测定

根据样品中迁移物的种类,选择HEMA、CQ、EDB、TEGDMA和DMPA的标准品用二氯甲烷配制成1 000 mg/L的标准溶液,并将其逐级稀释构建5点标准系列溶液,用于制作标准曲线。以标准物质的质量浓度为横坐标( $x$ , mg/L),对应FID响应为纵坐标( $y$ )建立标准曲线,标准曲线的测试结果如表1所示。

##### 1.6.2 样品含量的测定

利用GC-MS/FID测定所有样品中迁移物的响

应情况,再将其带入标准曲线中得到其质量浓度。二甘醇甲基丙烯酸单酯(diethylene glycol monomethacrylate, DEGMMA)无市售标准品,其与HEMA结构相似,所以其含量用HEMA进行半定量分析,其余5种物质由对应的标准品定量分析。

表1 代表性物质的标准曲线

Tab 1 Standard curve of representative substances

物质名称	标准曲线	决定系数	线性范围/(mg/L)
HEMA	$y=6\ 160.9x-21\ 352.1$	0.999 3	10.0~500
CQ	$y=10\ 316.1x+12\ 119.8$	0.999 1	0.5~500
EDB	$y=9\ 252.9x+15\ 002.1$	0.999 5	1.5~500
TEGDMA	$y=7\ 638.8x-27\ 094.6$	0.999 0	2.5~500
DMPA	$y=11\ 979.6x+10\ 610.2$	0.999 6	1.0~500

#### 1.7 迁移物的风险评估

6种迁移物的每日估计暴露量(estimated daily exposure, EDE)与其对应的安全阈值进行比较,如果EDE低于安全阈值,则证明其无风险;反之,则存在一定风险。所有样品中迁移物的

$$EDE = \frac{V \times C}{A} \times S$$

其中 $V$ 是迁移液体积(mL), $C$ 是迁移物的质量浓度(mg/mL), $A$ 是迁移的样品质量(g), $S$ 是临床应用中患者使用的复合树脂牙科材料的质量,本研究假设为0.1 g/d。

HEMA、EDB和TEGDMA这3种物质的安全阈值采用每日允许暴露量(permitted daily exposure, PDE)来表示,计算公式为 $PDE = \frac{NOAEL \times BW}{500}$ ,公式中参数参考ICH指导原则-

Q3D元素杂质指南,NOAEL为无不良影响水平(no observed adverse effect level),BW为体重(body weight),本研究BW为50 kg,500为公式修正因子,用于修正不同物种、不同个体、暴露时间、暴露途径等差异。CQ、DEGMMA和DMPA这3种物质的安全阈值采用毒理学Cramer级别来表示,通过Toxtree软件查询均为Ⅲ级,对应的毒理学关注阈值(threshold of toxicological concern, TTC)为每人90 μg/d<sup>[18-19]</sup>。6种迁移物的安全阈值见表2。

## 2 结果

### 2.1 迁移物的非靶向筛查结果

图1为二氯甲烷溶剂空白、不同pH的唾液模拟液空白、超纯水空白及50%乙醇溶液空白的总

离子流色谱图,发现所有空白样品均未检出任何物质,从而排除了迁移液中存在干扰物质的可能性,并且确认二氯甲烷在提取过程中未被污染。图2为样品的GC-MS数据,共检出6种迁移物,其分别为HEMA、CQ、DEGMMA、EDB、TEGDMA和DMPA,其中HEMA、CQ、EDB、TEGDMA和DMPA结合标准品进行了进一步确认。不同样品中迁移物的非靶向筛查汇总结果见表3,HEMA、CQ、DEGMMA、EDB和TEGDMA在4种不同品牌的树脂中均被检出,而DMPA仅在G2中

被检出。

表 2 6种迁移物的安全阈值

Tab 2 Safety thresholds of six migrants

迁移物	NOAEL/ [mg/ (kg·d) ]	PDE/ (mg/d)	Cramer 类别	TTC/ ( $\mu$ g/d)
HEMA	100	10	-	-
CQ	-	-	III	90
DEGMMA	-	-	III	90
EDB	50	5	-	-
TEGDMA	1 000	100	-	-
DMPA	-	1	III	90

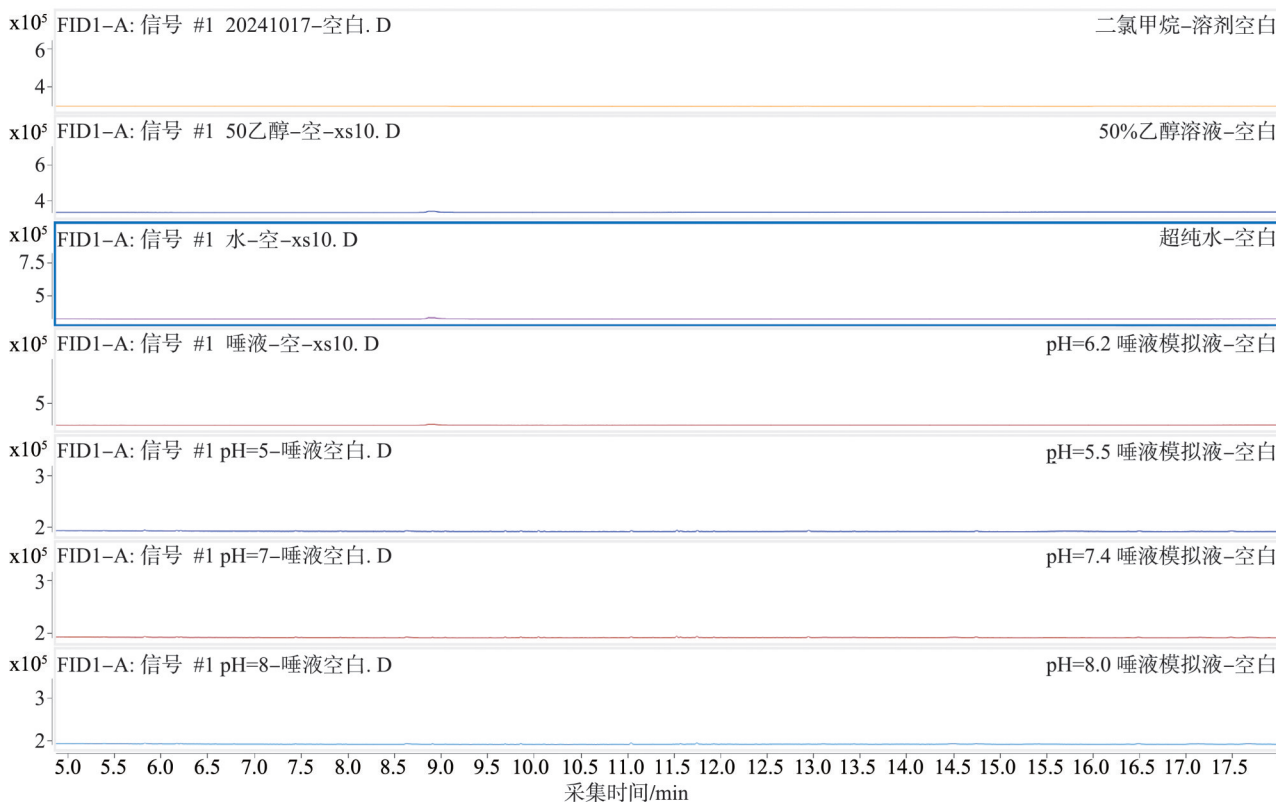


图 1 溶剂空白及不同迁移液空白的总离子流色谱图

Fig 1 Total ion chromatograms of solvent blank and blanks of different migration solutions

2.2 迁移物含量测定结果

6种迁移物在pH 6.2的唾液模拟液、水和50%乙醇溶液中的定量分析结果见表4。

在pH值分别为5.5、7.4、8.0的唾液模拟液中,不同样品里迁移物的定量分析结果如表5所示。由表5可见,HEMA、CQ的迁移量随pH的变化先降低后升高,DEGMMA、TEGDMA则先升高后降低。

2.3 迁移物的风险评估结果

不同样品中6种迁移物的EDE见表6,风险评估结果显示,在超纯水,pH 5.5、6.2、7.4、8.0唾液模拟液以及50%乙醇溶液这6种不同的迁移液中,所有样品的EDE均低于其相关安全阈值。

3 讨论

本研究通过对粘接剂、复合树脂牙科材料的迁移物进行了分析和风险评估,探究了4种复合树脂牙科材料在pH 5.5、6.2、7.4、8.0的唾液模拟液、50%乙醇溶液和超纯水中的安全性。对迁移物溯源后发现,其分别为牙本质粘接剂和复合树脂牙科材料的单体和光引发剂,单体包括HEMA、TEGDMA、DEGMMA;光引发剂包括CQ、EDB,而DMPA仅在G2样品中检出,可能用作紫外固化系统的增效剂。鉴定出的迁移物与Vervliet等<sup>[20]</sup>报道的在液相色谱-四极杆飞行时间质谱中检测到的

TEGDMA、EDB结果相符合。

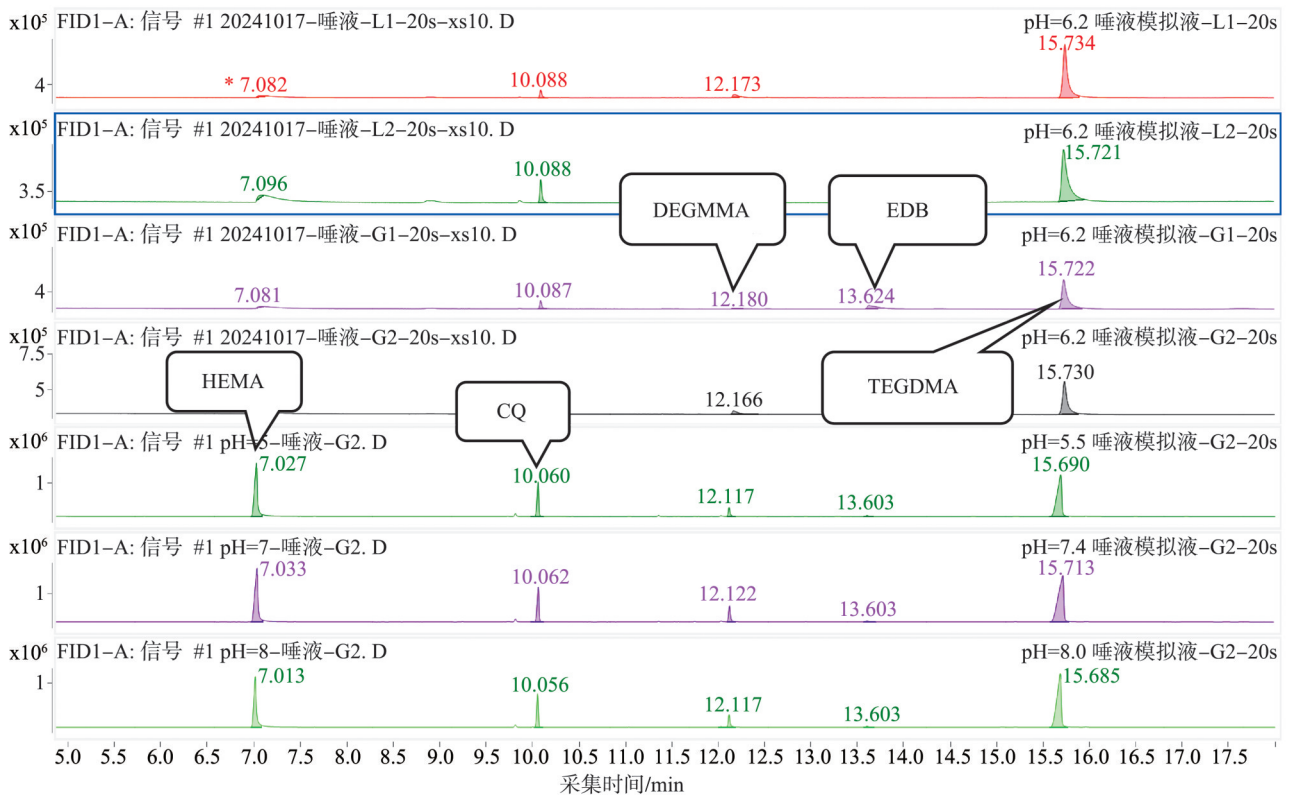


图 2 pH 6.2 中 L1-20s、L2-20s、G1-20s、G2-20s 及 pH 5.5、7.4、8.0 中 G2-20s 样品的总离子流色谱图

Fig 2 Total ion chromatograms of L1-20s, L2-20s, G1-20s, and G2-20s samples at pH 6.2, as well as G2-20s samples at pH 5.5, 7.4, and 8.0

表 3 不同样品中迁移物的非靶向筛查结果

Tab 3 Non-targeted screening of migrants in different samples

迁移物名称	CAS 号	保留时间/min	分子式	检出样品
HEMA	868-77-9	7.06	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub>	L1、L2、G1、G2
CQ	10373-78-1	10.09	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	L1、L2、G1、G2
DEGMA	2351-43-1	12.13	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub>	L1、L2、G1、G2
EDB	10287-53-3	13.63	C <sub>14</sub> H <sub>22</sub> O <sub>6</sub>	L1、L2、G1、G2
TEGDMA	109-16-0	15.73	C <sub>11</sub> H <sub>15</sub> NO <sub>2</sub>	L1、L2、G1、G2
DMPA	24650-42-8	16.06	C <sub>16</sub> H <sub>16</sub> O <sub>3</sub>	G2

注：CAS 号是物质数字识别码。

本研究比较了不同样品中迁移物含量后得出，树脂材料的品牌、光固化时间及迁移液均会影响迁移物的释放。不同品牌树脂材料在同种迁移液中，迁移物含量有差异，这种差异可能与树脂材料的成分、制造工艺以及添加剂的使用有关。对比同一迁移液、同一树脂材料，不同光固化时间的数据，结果表明，光固化时间越长，迁移出的物质含量越少。这与胡江等<sup>[21]</sup>研究的在一定时间范围内，树脂材料的固化时间越长，材料交联密度越大这一结果相符。不同 pH 值的唾液模拟液对迁移物的种类没有影响，但是对迁移量有一定影响。

对不同样品中迁移物的暴露量进行风险评估，结果表明：所有测试样品的中单体和光引发剂的暴露量均未超过安全阈值，但是不同品牌树脂材料、光固化时间及口腔酸碱环境对迁移量的影响仍值得重视。口腔树脂材料的迁移行为并非单一因素主导，而是受材料自身特性与外部环境的共同影响，通过优化光固化时长、改良材料成分与制备工艺，或结合口腔局部环境特点选择材料，能够进一步降低迁移物释放含量，以提升树脂基牙科材料的临床应用安全性。

综上所述，本研究参照国际相关标准，通过模拟临床操作制备样品，通过多种迁移介质覆盖

口腔复杂环境,并用非靶向筛查方法进行检测,全面检测迁移液中迁移物,多迁移介质的结论更具普适性。为复合树脂牙科材料中迁移物的高效非靶向筛选及其安全性评估提供了技术支持,也为口腔临床应用提供了保障。

表 4 唾液模拟液、水和50%乙醇溶液中迁移物的质量浓度

Tab 4 The mass concentration of migrants in saliva simulant, water and 50% ethanol solution		mg/L					
迁移液	样品	HEMA	CQ	DEGMMA	EDB	TEGDMA	DMPA
超纯水	L1-20s	236.3	29.3	174.6	ND	1 228.8	ND
	L1-30s	230.6	27.9	147.8	ND	1 028.6	ND
	L2-20s	186.2	19.8	113.1	ND	397.4	ND
	L2-30s	180.8	18.1	110.7	ND	333.5	ND
	G1-20s	105.9	26.0	8.7	75	145.9	ND
	G1-30s	105.4	25.6	1.9	48	113.3	ND
	G2-20s	345.1	31.4	179.5	ND	1462	ND
	G2-30s	244.1	30.0	133.5	ND	837.8	ND
pH 6.2 唾液模拟液	L1-20s	204.3	27.4	142.5	ND	1 406.5	ND
	L1-30s	202.0	26.5	142.5	ND	1 145.4	ND
	L2-20s	216.5	24.2	122.1	ND	445.8	ND
	L2-30s	186.6	22.2	103.1	ND	401.7	ND
	G1-20s	174.1	31.6	50.2	60.6	747.4	ND
	G1-30s	113.5	18.6	46.5	54.1	523.6	ND
	G2-20s	227.6	27.9	156.0	ND	1 803.4	ND
	G2-30s	177.3	20.8	143.2	ND	1 223.8	ND
50% 乙醇溶液	L1-20s	165.8	83.1	178.65	ND	3 043.2	ND
	L1-30s	123.8	46.7	153.6	ND	1 344.5	ND
	L2-20s	237.6	70.4	131.6	29.0	883.2	ND
	L2-30s	148	66.3	105.6	72.8	863.5	ND
	G1-20s	107.6	67.9	172.8	218.9	990	ND
	G1-30s	104.6	67.9	157.2	215.9	984.8	ND
	G2-20s	328.5	88.6	180.5	4.1	4 308.8	30.8
	G2-30s	237.6	87.1	142.1	2.7	2 423.5	30.5

注: ND为未检出,均小于相应的定量限。

表 5 pH为5.5、7.4、8.0唾液模拟液中迁移物的质量浓度

Tab 5 The mass concentration of migrants in saliva simulants with pH values of 5.5, 7.4 and 8.0		mg/L				
迁移液	样品	HEMA	CQ	DEGMMA	EDB	TEGDMA
pH 5.5 唾液模拟液	L1-20s	356.07	100.36	38.13	ND	452.44
	L2-20s	129.51	44.23	46.84	ND	184.23
	G1-20s	137.12	61.42	36.81	ND	638.19
	G2-20s	264.83	76.28	107.37	ND	662.82
pH 7.4 唾液模拟液	L1-20s	337.35	110.79	52.53	ND	525.85
	L2-20s	129.94	68.64	51.64	ND	176.13
	G1-20s	148.30	53.33	49.63	ND	609.36
	G2-20s	222.16	69.20	132.97	ND	726.39
pH 8.0 唾液模拟液	L1-20s	400.99	131.97	43.60	ND	407.27
	L2-20s	89.78	72.87	51.40	ND	167.78
	G1-20s	351.76	109.86	41.86	ND	672.33
	G2-20s	365.40	81.43	90.80	ND	693.92

注: ND为未检出,数值低于定量限。

表 6 唾液模拟液、超纯水和 50% 乙醇溶液中迁移物的 EDE

Tab 6 EDE of migrants in simulated saliva, ultrapure water and 50% ethanol solution

mg/d

迁移液	样品	HEMA	CQ	DEGMMA	EDB	TEGDMA	DMPA
超纯水	L1-20s	0.12	0.01	0.09	ND	0.61	ND
	L1-30s	0.12	0.01	0.07	ND	0.51	ND
	L2-20s	0.09	0.01	0.06	ND	0.20	ND
	L2-30s	0.09	0.01	0.06	ND	0.17	ND
	G1-20s	0.05	0.01	ND	0.04	0.07	ND
	G1-30s	0.05	0.01	ND	0.02	0.06	ND
	G2-20s	0.17	0.02	0.09	ND	0.73	ND
	G2-30s	0.12	0.01	0.07	ND	0.42	ND
pH 6.2 唾液模拟液	L1-20s	0.10	0.01	0.07	ND	0.70	ND
	L1-30s	0.10	0.01	0.07	ND	0.57	ND
	L2-20s	0.11	0.01	0.06	ND	0.22	ND
	L2-30s	0.09	0.01	0.05	ND	0.20	ND
	G1-20s	0.09	0.02	0.03	0.03	0.37	ND
	G1-30s	0.06	0.01	0.02	0.03	0.26	ND
	G2-20s	0.11	0.01	0.08	ND	0.90	ND
	G2-30s	0.09	0.01	0.07	ND	0.61	ND
50% 乙醇溶液	L1-20s	0.08	0.04	0.09	ND	1.52	ND
	L1-30s	0.06	0.02	0.08	ND	0.67	ND
	L2-20s	0.12	0.04	0.07	0.01	0.44	ND
	L2-30s	0.07	0.03	0.05	0.04	0.43	ND
	G1-20s	0.05	0.03	0.09	0.11	0.50	ND
	G1-30s	0.05	0.03	0.08	0.11	0.49	ND
	G2-20s	0.16	0.04	0.09	0.00	2.15	0.02
	G2-30s	0.12	0.04	0.07	0.00	1.21	0.02
pH 5.5 唾液模拟液	L1-20s	0.18	0.05	0.02	ND	0.23	ND
	L2-20s	0.06	0.02	0.02	ND	0.09	ND
	G1-20s	0.07	0.03	0.02	ND	0.32	ND
	G2-20s	0.13	0.04	0.05	ND	0.33	ND
pH 7.4 唾液模拟液	L1-20s	0.17	0.06	0.03	ND	0.26	ND
	L2-20s	0.06	0.03	0.03	ND	0.09	ND
	G1-20s	0.07	0.03	0.02	ND	0.30	ND
	G2-20s	0.11	0.03	0.07	ND	0.36	ND
pH 8.0 唾液模拟液	L1-20s	0.20	0.07	0.02	ND	0.20	ND
	L2-20s	0.04	0.04	0.03	ND	0.08	ND
	G1-20s	0.18	0.05	0.02	ND	0.34	ND
	G2-20s	0.18	0.04	0.05	ND	0.35	ND

注：ND 为未检出、数值低于定量限。

利益冲突声明：作者声明本文无利益冲突。

[参考文献]

[1] Vervliet P, De Nys S, Duca RC, et al. Identification of chemicals leaching from dental resin-based materials after *in vitro* chemical and salivary degradation[J]. *Dent Mater*, 2022, 38(1): 19-32.

[2] Cieplik F, Hiller KA, Schmalz G, et al. Non-allergy-related dental and orofacial findings in 625 patients reporting on adverse effects from dental materials[J]. *Dent Mater*, 2021, 37(9): 1402-1415.

[3] Fukumoto I, Tamura A, Matsumura M, et al. Sensitization potential of dental resins: 2-hydroxyethyl methacrylate and its water-soluble oligomers have immunostimulatory effects[J]. *PLoS One*, 2013, 8(11): e82540.

- [4] Aljohani A, Aloufi A, Qazali AA, et al. Allergic contact dermatitis from dental bonding materials containing methacrylate: a report of two cases[J]. *Cureus*, 2025, 17(5): e84395.
- [5] 陈秀春, 张志民, 张雅琪, 等. 复合树脂类牙科材料细胞毒性研究[J]. *中国实用口腔科杂志*, 2017, 10(2): 117-121  
Chen XC, Zhang ZM, Zhang YQ, et al. Research on cytotoxicity of composite resin dental materials[J]. *Chin J Pract Stomatol*, 2017, 10(2): 117-121.
- [6] Carrillo-Cotto R, Etges A, Jardim PS, et al. Cytotoxicity of contemporary resin-based dental materials in contact with dentin[J]. *Eur J Oral Sci*, 2020, 128(5): 436-443.
- [7] De Nys S, Duca RC, Vervliet P, et al. Bisphenol A as degradation product of monomers used in resin-based dental materials[J]. *Dent Mater*, 2021, 37(6): 1020-1029.
- [8] De Angelis F, Sarteur N, Buonvivero M, et al. Meta-analytical analysis on components released from resin-based dental materials[J]. *Clin Oral Investig*, 2022, 26(10): 6015-6041.
- [9] Krifka S, Spagnuolo G, Schmalz G, et al. A review of adaptive mechanisms in cell responses towards oxidative stress caused by dental resin monomers[J]. *Biomaterials*, 2013, 34(19): 4555-4563.
- [10] de Melo Soares V, Cândido dos Reis A, da Costa Valente ML. The influence of 2,4,6-trimethylbenzoyldiphenylphosphine oxide on the toxicity of dental resins: a systematic review of in vitro studies[J]. *Int J Adhes Adhes*, 2025, 138: 103922.
- [11] Moharamzadeh K, Brook IM, Van Noort R. Biocompatibility of resin-based dental materials[J]. *Materials*, 2009, 2(2): 514-548.
- [12] Xue J, Kannan P, Kumosani TA, et al. Resin-based dental sealants as a source of human exposure to bisphenol analogues, bisphenol A diglycidyl ether, and its derivatives[J]. *Environ Res*, 2018, 162: 35-40.
- [13] Alshali RZ, Salim NA, Sung R, et al. Qualitative and quantitative characterization of monomers of uncured bulk-fill and conventional resin-composites using liquid chromatography/mass spectrometry[J]. *Dent Mater*, 2015, 31(6): 711-720.
- [14] De Nys S, Duca RC, Vervliet P, et al. Bisphenol A release from short-term degraded resin-based dental materials[J]. *J Dent*, 2022, 116: 103894.
- [15] Van Landuyt KL, Krifka S, Hiller KA, et al. Evaluation of cell responses toward adhesives with different photoinitiating systems[J]. *Dent Mater*, 2015, 31(8): 916-927.
- [16] 国家市场监督管理总局, 国家标准化管理委员会. 医疗器械生物学评价第12部分: 样品制备与参照材料: GB/T 16886.12—2023 (ISO 10993-12: 2021)[S]. 北京: 中国标准出版社, 2023.  
State Administration for Market Regulation, Standardization Administration of the People's Republic of China. Biological evaluation of medical devices—Part 12: sample preparation and reference materials: GB/T 16886.12—2023 (ISO 10993-12: 2021) [S]. Beijing: Standards Press of China, 2023.
- [17] 国家市场监督管理总局, 国家标准化管理委员会. 医疗器械生物学评价第18部分: 风险管理过程中医疗器械材料的化学表征: GB/T 16886.18—2022 (ISO 10993-18: 2020)[S]. 北京: 中国标准出版社, 2020.  
State Administration for Market Regulation, Standardization Administration of the People's Republic of China. Biological evaluation of medical devices—Part 18: Chemical characterization of medical device materials within a risk management process: GB/T 16886.18—2022 (ISO 10993-18: 2020)[S]. Beijing: Standards Press of China, 2022.
- [18] Munro IC, Ford RA, Kennepohl E, et al. Correlation of structural class with no-observed-effect levels: a proposal for establishing a threshold of concern[J]. *Food Chem Toxicol*, 1996, 34(9): 829-867.
- [19] Kroes R, Renwick AG, Cheeseman M, et al. Structure-based thresholds of toxicological concern (TTC): guidance for application to substances present at low levels in the diet[J]. *Food Chem Toxicol*, 2004, 42(1): 65-83.
- [20] Vervliet P, de Nys S, Boonen I, et al. Qualitative analysis of dental material ingredients, composite resins and sealants using liquid chromatography coupled to quadrupole time of flight mass spectrometry[J]. *J Chromatogr A*, 2018, 1576: 90-100.
- [21] 胡江, 何惠明, 王竞博, 等. 光照时间对自制光固化型牙科玻璃纤维桩弯曲强度影响的实验研究[J]. *中国美容医学*, 2009, 18(8): 1155-1157.  
Hu J, He HM, Wang JB, et al. Effects of light duration on flexural strength of self-manufactured light-cure dental glass-fiber-reinforced-composite post[J]. *Chin J Aesth Med*, 2009, 18(8): 1155-1157.

(本文编辑 张玉楠)