

伽马射线对釉质摩擦磨损性能影响的研究

卿萍¹ 高姗姗² 钱林茂³ 于海洋²

1.成都市第三人民医院口腔科 成都 610031;

2.口腔疾病研究国家重点实验室 国家口腔疾病临床医学研究中心

四川大学华西口腔医院修复科 成都 610041;

3.西南交通大学牵引动力国家重点实验室 成都 610031

[摘要] 目的 研究伽马射线对釉质微观摩擦磨损性能、物质组成、晶体结构等方面的影响,为临床选择恰当的修复材料提供参考。方法 采用纳米划痕仪等仪器研究釉质在受到伽马射线照射后,其表面力学性能和摩擦学行为改变;使用X射线衍射仪、傅立叶变换红外光谱分析仪观察射线对釉质晶相结构和化学成分的影响。结果 伽马射线照射后,釉质表面呈现更多碎屑及剥落;表面显微硬度Knoop硬度值(KHN)从照射前(420±20)KHN显著降低到(333±11)KHN ($P<0.0001$);釉质晶体结晶度从82.42%±2.01%降低到71.11%±2.62% ($P<0.05$);晶粒尺寸和碳酸盐:矿物比均有明显增加,分别从(24.35±1.00)nm增大到(26.72±1.88)nm ($P<0.05$),从0.034±0.005增大到0.052±0.010 ($P<0.05$)。结论 伽马射线可降低釉质耐磨性能,临床上为接受放射治疗的患者提供口腔治疗时应充分考虑这一因素。

[关键词] 伽马射线; 纳米划痕; 釉质; 摩擦磨损性能

[中图分类号] R 781.2 **[文献标志码]** A **[doi]** 10.7518/gjkq.2020021



开放科学(资源服务)
标识码(OSID)

Microtribological behaviour of human tooth enamel treated by gamma irradiation Qing Ping¹, Gao Shanshan², Qian Linmao³, Yu Haiyang². (1. Dept. of Stomatology, The Third People's Hospital of Chengdu, Chengdu 610031, China; 2. State Key Laboratory of Oral Diseases & National Clinical Research Center for Oral Diseases & Dept. of Prosthodontics, West China Hospital of Stomatology, Sichuan University, Chengdu 610041, China; 3. Traction Power State Key Laboratory, Southwest Jiaotong University, Chengdu 610031, China)

[Abstract] **Objective** This study aimed to understand the effect of gamma irradiation on the microstructure, composition and microfriction and wear properties of human tooth enamel. **Methods** Nanoscratch tests, surface profilometer and scanning electron microscope analysis were used to evaluate the friction behaviour of human tooth enamel slabs before and after gamma irradiation. X-ray diffraction and Fourier transform infrared spectroscopy were performed to analyse changes in crystallography and chemical composition induced by irradiation. Surface microhardness alteration was also evaluated. **Results** After irradiation, additional partial packing and delamination with high friction coefficient were observed in the enamel. The Knoop hardness number (KHN) of the enamel significantly decreased from (420±20) KHN before irradiation to (333±11) KHN ($P<0.0001$) after irradiation. The crystallinity decreased from 82.42%±2.01% to 71.11%±2.62% ($P<0.05$). The crystal size increased from (24.35±1.00) nm before irradiation to (26.72±1.88) nm ($P<0.05$) after irradiation. The carbonate : mineral ratio increased from 0.034±0.005 to 0.052±0.010 ($P<0.05$). **Conclusion** Gamma irradiation decreased the wear resistance of enamel. Results should be considered when performing clinical restorations.

[Key words] gamma irradiation; nano-scratch; enamel; microfriction and wear

[收稿日期] 2019-05-21; [修回日期] 2019-11-22

[作者简介] 卿萍, 主治医师, 博士, Email: 250963242@qq.com

[通信作者] 于海洋, 教授, 博士, Email: yhyang6812@scu.edu.cn

放射治疗是临床上治疗口腔颌面部肿瘤, 延长患者生命的基本治疗方案之一^[1]。早期研究^[2-4]主要集中在观察放射治疗后釉质力学性能如显微硬度、拉伸强度等方面的变化, 有研究^[5]表明X射

线照射后,釉质显微硬度降低,摩擦系数明显增加,但少有文献是关于伽马射线对釉质微观摩擦磨损性能影响的研究。因此,本文通过体外实验来分析伽马射线对釉质的摩擦学性能、表面显微硬度、釉质晶体结构以及化学成分的影响,从而为放射治疗后釉质的宏观摩擦学行为的改变提供一定的微观分析依据,也为寻找理想的放射性龋齿修复材料提供参考。

1 材料和方法

1.1 牙齿的选择以及标本的制备

收集13颗来自于18~25岁因正畸需减数拔牙的无龋坏、无裂纹的前磨牙。制样前,将前磨牙浸泡在生理盐水中4 h保存,保存时间不超过2周。在室温下用低速精密金相切割机(Minitom; Struers公司,丹麦)沿釉牙骨质界将前磨牙分为冠根两部分,制作釉质标本。标本首先采用自凝塑料包埋,所有的标本依次采用500#、800#、1 200#、2 000#、3 000#和4 000#砂纸在水冷却下间歇打磨至暴露出约2 mm×2 mm的处理面,然后再依次用10、5、2.5 μm金刚石抛光膏在水冷却下抛光标本接近镜面。抛光过程中尽量保证每个标本的制备时间相近,以保证脱水程度基本相同。

1.2 实验方法

1.2.1 放射线处理 根据临床常用的放射治疗方案^[6-7],釉质标本接受来自于钴60照射系统(GWX-J80 ⁶⁰Co radiotherapy treatment unit)伽马射线照射,射线剂量为2 Gy·d⁻¹,每周5 d,疗程为6周,总剂量为60 Gy。标本存储在每天都会置换的人工唾液中。照射时,标本放置在唾液中接受伽马射线照射;照射完成后,标本放在去离子水中清洗并进行实验。

1.2.2 纳米划痕实验 伽马射线照射前及照射后的釉质标本均使用CSEM型纳米划痕仪(CSEM Instruments公司,瑞士)进行划痕实验,实验采用曲径半率为2 μm的金刚石针尖。首先采用的法向载荷是0.1~80 mN的变载力,将加载速度设定为500 μm·min⁻¹,每条划痕的长度为500 μm;再分别采用20、40和60 mN作为定载力,定载试验划痕长度为200 μm,相互平行的划痕至少保证2 μm的距离。划痕实验完成后,采用表面轮廓分析仪(XP-2; Ambios公司,美国)测量纳米划痕的深度和宽度,扫描电子显微镜(INSPECT F公司,

捷克)来观察划痕形貌。

1.2.3 表面显微硬度测试 伽马射线照射前,采用显微硬度仪(Duramin-1/-2; Struers公司,丹麦)测量釉质表面显微硬度(surface microhardness) Knoop硬度值(Knoop hardness number, KHN),每次加载负荷为50 g,持续时间为5 s,使其形成压痕。选择表面显微硬度在400和430 KHN作为纳米划痕测试的标本,射线照射后,在离原测量点至少100 μm的区域,再次进行表面显微硬度测试。

1.2.4 X射线衍射分析 采用X射线衍射仪(X'pert PRO; Panalytical公司,荷兰)对同一标本接受射线照射前及照射后的晶体结构进行分析。测试条件:CuKα辐射,工作电压35 kV,电流为25 mA,以连续扫描的方式进行扫描,扫描2θ角范围为10°~70°,将实验所得的X射线衍射图谱通过软件Jade 5(MDI公司,美国)进行分析,并得出釉质晶体的结晶度和晶粒尺寸。晶粒尺寸大小可通过谢乐公式计算: $D=0.89\lambda/\beta\cos\theta^{[8-9]}$ 。其中, λ 代表了CuKα辐射的X射线波长, β 代表了羟磷灰石衍射峰的半宽高, θ 是衍射角。

1.2.5 傅立叶变换红外光谱仪分析 傅立叶变换红外光谱仪(RPRestige-21; Shimadzu公司,日本)记录照射前及照射后的釉质光谱图,其光谱范围650~4 000 cm⁻¹,分辨率为4 cm⁻¹。为了保证照射前后的测量点在同一个位置,放射前用金刚砂钻头在测量面的对侧面做标记。记录获得的实验数据并用OMNIC 8.0软件(Nicolet公司,美国)进行分析。810~885 cm⁻¹的光谱带代表了CO₃²⁻ v₂, 885~1 090 cm⁻¹的光谱带则代表了PO₄³⁻ v₁, v₃。通过CO₃²⁻ v₂面积与PO₄³⁻ v₁, v₃面积的比值计算,可获得碳酸盐:矿物的比值^[10]。

1.2.6 统计学分析 本实验所得的数据均通过软件SPSS 13.0进行统计学分析。照射前及照射后,釉质标本纳米划痕深度、宽度、显微硬度变化用配对t-test来分析, $P<0.05$ 则视为有统计学意义。

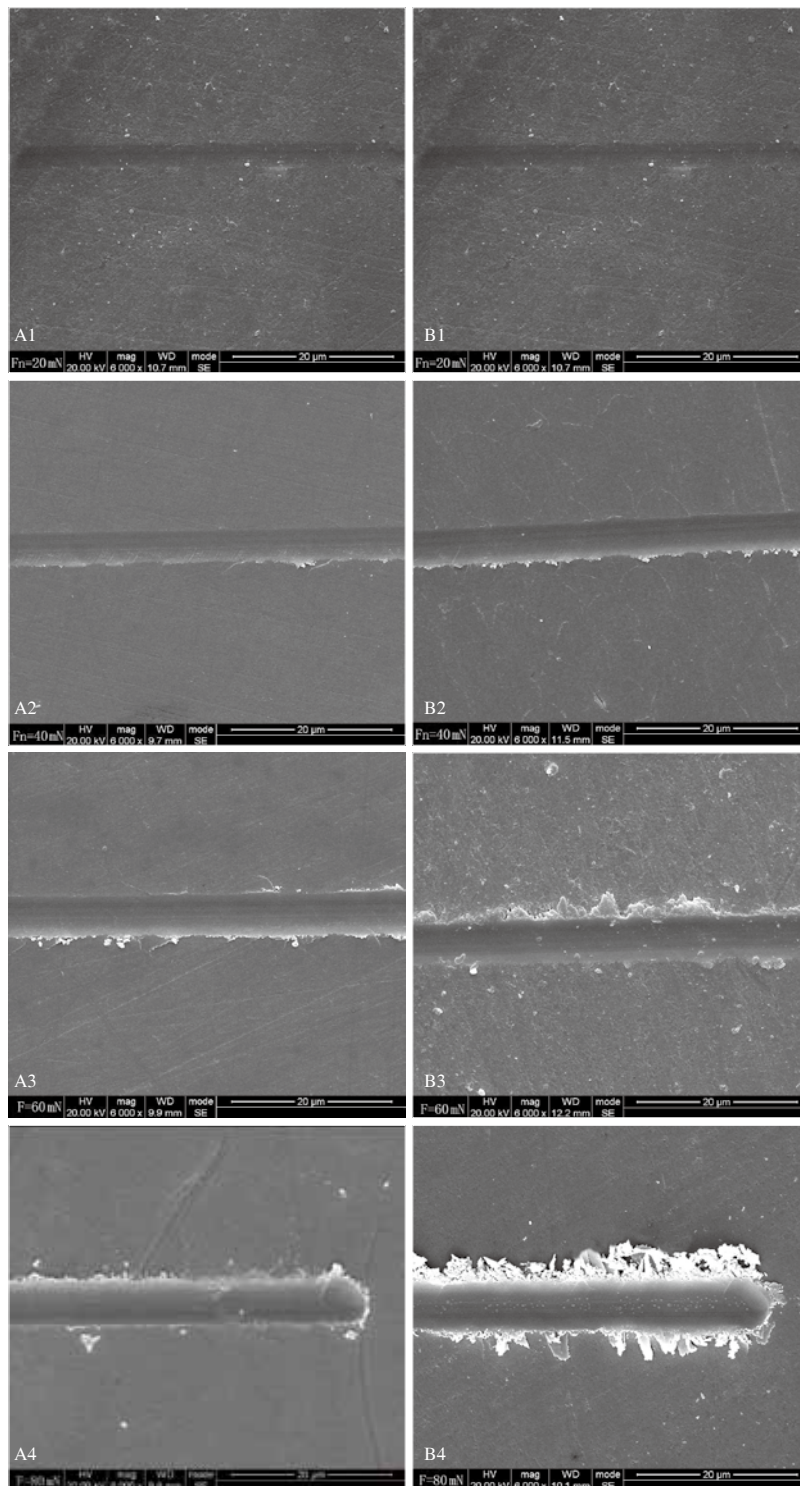
2 结果

2.1 微观磨损行为

图1显示了釉质受到伽马射线照射前和照射后,在不同载荷下其表面划痕的扫描电子显微镜图。当载荷为20 mN时,伽马射线照射前及照射后,釉质标本表面划痕均较浅,也无明显的塑形

形变；当载荷增大到40 mN时，照射前划痕一侧有少量碎屑形成，而照射后划痕边缘两侧有少量碎屑形成；载荷增大到60 mN时，照射前划痕两侧边缘有少量碎屑形成，而照射后则有更多碎屑在划

痕两侧边缘处堆积；当载荷为80 mN，照射前标本划痕周围碎屑量增大，而照射后的标本上可观察到分层剥落发生。



A1~A4：当载荷分别为20、40、60和80 mN时，伽马射线照射前釉质微观磨损情况；B1~B4：当载荷分别为20、40、60和80 mN时，伽马射线照射后釉质微观磨损情况。

图 1 伽马射线照射前后不同载荷条件下釉质微观磨损情况

Fig 1 Scanning electron microscope pictures of the nanoscratch in the enamel slides before and after gamma irradiation under different loads

2.2 摩擦学行为

图2显示了釉质受到伽马射线照射前和照射后其摩擦系数随载荷变化的关系曲线。不管在照射前或照射后，釉质标本摩擦系数都有相似的变化

特征，均随载荷力增加而增加，但在同等载荷下，照射后釉质标本的摩擦系数明显高于照射前釉质标本。

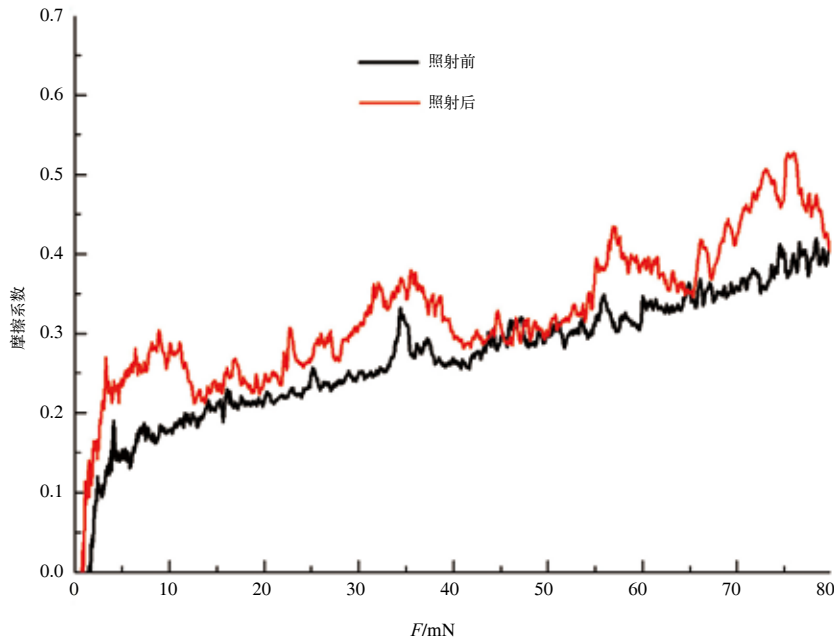


图 2 伽马射线照射前后釉质摩擦系数曲线图

Fig 2 The comparison of coefficient of friction between enamel slides before gamma irradiation and enamel slides after irradiation with variable load

2.3 划痕深度和宽度

在伽马射线照射前及照射后，釉质标本在受到恒定加载力（20、40、60 mN）作用的情况下，釉质表面所形成的划痕深度和划痕宽度如表1所示。

表 1 伽马射线照射前后釉质表面划痕深度和宽度对比
Tab 1 Variation of remnant depth and width of scratches on the enamel slides before and after gamma irradiation with variable loads

参数	载荷/mN	照射前	照射后	P值
划痕深度/nm	20	25.1±2.3	29.3±5.8	0.23
	40	79.1±7.1	98.1±11.3	0.03
	60	177.8±10.1	224.8±4.5	0.000 1
划痕宽度/μm	20	2.7±0.3	2.8±0.2	0.51
	40	3.6±0.3	3.7±0.3	0.68
	60	4.6±0.7	5.1±0.1	0.40

当载荷在40、60 mN时，照射后表面划痕的深度比照射前表面划痕深度有显著增加；而当载荷为20 mN时，变化没有统计学意义。照射后，釉质表面划痕的宽度也随着载荷增大而增加，差异无统计学意义。

2.4 表面显微硬度结果

釉质表面显微硬度分析结果显示：伽马射线照射后，釉质显微硬度为（333±11）KHN，较照射前（420±20）KHN明显降低（ $P<0.000 1$ ）。

2.5 X射线衍射分析

伽马射线照射前及照射后的X射线衍射图谱见图3。结果显示：伽马射线降低了釉质结晶度，并增大了晶粒尺寸。

2.6 傅立叶变换红外光谱仪分析

图4显示了釉质 CO_3^{2-} v2和 PO_4^{3-} v1, v3的面积在射线照射后都有显著降低，而且 PO_4^{3-} v1, v3面积比 CO_3^{2-} v2面积降低更多，碳酸盐矿物的比值也明显增大（表2）。

3 讨论

在患者接受放射治疗后，口腔软硬组织常会出现各种不同的放射效应，其中最常见的是放射性龋齿^[11]，因其进展速度较快，常会影响釉质正常的生理结构。

釉质作为牙齿摩擦磨损的主要发生部位，在日常生活中发挥重要的作用。因此，了解伽马射

线照射对釉质摩擦磨损性能的影响具有一定的临床意义。

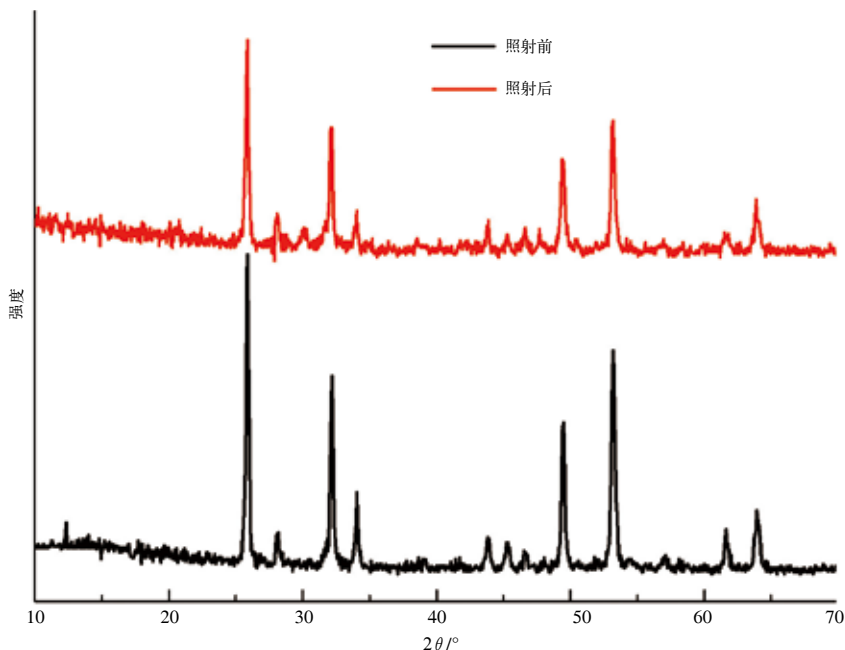


图3 伽马射线照射前后釉质X射线衍射图谱

Fig 3 X-ray diffraction patterns of enamel slides before and after gamma irradiation

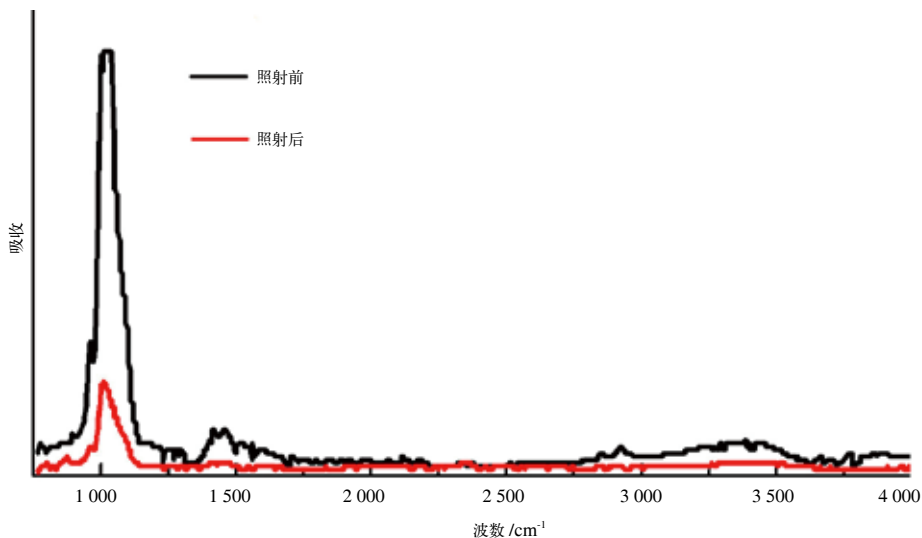


图4 伽马射线照射前后釉质红外光谱图

Fig 4 Fourier transform infrared spectrum of enamel slides before and after gamma irradiation

表 2 伽马射线照射前后釉质结晶度、晶粒大小以及碳酸盐 矿物比值

Tab 2 The comparison of the crystallinity, crystal size and carbonate : mineral ratio value of enamel slides before and after gamma irradiation

参数	照射前	照射后	P值
结晶度/%	82.42±2.01	71.11±2.62	0.02
晶粒大小/nm	24.35±1.0	26.72±1.88	0.01
碳酸盐:矿物比值	0.034±0.005	0.052±0.01	0.02

纳米划痕实验可用于观察伽马射线照射前及照射后釉质的摩擦磨损性能的改变。本实验结果显示，伽马射线照射前，釉质表面具有较低的摩擦系数，较少的碎屑形成及脆性分层；在伽马射线照射后，其摩擦系数较照射前明显增加，有更多碎屑形成及明显的分层剥落。早期有文献^[12-13]表明，釉质的耐摩擦磨损性能随着摩擦系数增加而降低。在本实验中，经伽马射线照射后的釉质表面显示出了更高的摩擦系数以及更深的划痕深度，说明了射线照射后釉质耐磨性能降低，这也

正是临床常见放射治疗患者釉质出现部分甚至是全部脱落的原因之一^[14]。

釉质微观结构可影响釉质力学性能以及釉质微观摩擦学行为^[15-17]。X射线衍射仪可分析釉质晶体结构变化^[18]。本实验X射线衍射分析结果显示,伽马射线照射可以降低釉质结晶度,并增大晶粒尺寸;釉质结晶度对其力学性能有着至关重要的作用^[19-20]。有文献^[21]显示,釉质结晶度降低,其力学性能会变差。正常的釉质具有较高的结晶度、良好的力学性能及耐磨性能。本研究发现伽马射线照射后,釉质结晶度明显降低,这是射线照射后釉质具有较差耐磨性能的原因之一;早期有研究^[22]认为釉质晶粒尺寸增大时,釉质会更软。老年人牙齿会因釉质晶粒尺寸的变大,显示出较差的耐磨性能^[23]。本实验中伽马射线照射后釉质晶粒尺寸增大,进一步影响了釉质耐磨性能。

早期有研究^[15-16]证明,釉质化学成分改变亦会影响其耐磨性能。傅立叶变换红外光谱是一项吸收光谱技术,可用于测量材料化学成分变化^[24],本实验釉质表面 PO_4^{3-} v1, v3的面积降低,碳酸盐:矿物比值增加,说明伽马射线照射可使釉质的无机成分减少,伽马射线照射也降低了釉质显微硬度,这与Panighi等^[25]提出的牙齿显微硬度与其矿物质含量有正相关性相一致。釉质显微硬度亦可反映釉质对摩擦磨损的易感性^[26-27],通过本实验可发现伽马射线照射可使釉质矿物质含量减少,表面显微硬度降低,进而影响釉质的耐磨性能。

早期有研究^[28-30]表明,釉质晶体结构改变及化学成分改变会影响釉质的防龋性能、釉质与树脂粘接剂的粘接性能等,有学者^[31]也提出了为达到良好的修复效果,应考虑被修复牙的机械性能以便能为修复材料提供良好的机械支持,因此临床上为放射治疗患者选择修复材料时,应考虑放射治疗后釉质结构和机械性能的变化。

总之,伽马射线照射可降低牙釉质耐磨性能,这与射线照射后釉质晶体结构改变以及釉质化学成分的改变密切相关。

4 参考文献

- [1] Torre LA, Bray F, Siegel RL, et al. Global cancer statistics, 2012[J]. CA Cancer J Clin, 2015, 65(2): 87-108.
- [2] Reed R, Xu C, Liu Y, et al. Radiotherapy effect on nano-mechanical properties and chemical composition of enamel and dentine[J]. Arch Oral Biol, 2015, 60(5): 690-697.
- [3] Fränzel W, Gerlach R, Hein HJ, et al. Effect of tumor therapeutic irradiation on the mechanical properties of teeth tissue[J]. Z Med Phys, 2006, 16(2): 148-154.
- [4] Soares CJ, Castro CG, Neiva NA, et al. Effect of gamma irradiation on ultimate tensile strength of enamel and dentin[J]. J Dent Res, 2010, 89(2): 159-164.
- [5] Liang X, Zhang JY, Cheng IK, et al. Effect of high energy X-ray irradiation on the nano-mechanical properties of human enamel and dentine[J]. Braz Oral Res, 2016, 30: S1806-S83242016000100209.
- [6] Soares CJ, Neiva NA, Soares PB, et al. Effects of chlorhexidine and fluoride on irradiated enamel and dentin[J]. J Dent Res, 2011, 90(5): 659-664.
- [7] Rashid UN, Shyamoli M, Arefuddin A. Evaluation of response to radiotherapy in early stage laryngeal carcinoma[J]. IOSR-JDMS, 2013, 6: 112-116.
- [8] 陈宁, 果晶晶, 宫惠峰. 纳米颗粒粒度测量方法进展[J]. 现代科学仪器, 2012(2): 160-163.
Chen N, Guo JJ, Gong HF. The research progress of methods for characterizing nanoparticles[J]. Mod Sci Instruments, 2012(2): 160-163.
- [9] Huang SB, Gao SS, Cheng L, et al. Combined effects of nano-hydroxyapatite and Galla chinensis on remineralisation of initial enamel lesion *in vitro*[J]. J Dent, 2010, 38(10): 811-819.
- [10] Sun LL, Liang SS, Sa Y, et al. Surface alteration of human tooth enamel subjected to acidic and neutral 30% hydrogen peroxide[J]. J Dent, 2011, 39(10): 686-692.
- [11] 郑宝敏, 孙艳. 放射性龋齿相关因素研究[J]. 国外医学(临床放射学分册), 2006, 29(4): 280-284.
Zheng BM, Sun Y. Study on the related factors of radioactive caries[J]. Foreign Med Sci Clin Radiol Fascicle, 2006, 29(4): 280-284.
- [12] Zheng J, Xiao F, Qian LM, et al. Erosion behavior of human tooth enamel in citric acid solution[J]. Tribol Int, 2009, 42(11/12): 1558-1564.
- [13] Zheng J, Huang H, Shi MY, et al. *In vitro* study on the wear behaviour of human tooth enamel in citric acid solution[J]. Wear, 2011, 271(9/10): 2313-2321.

- [14] Kielbassa AM, Hinkelbein W, Hellwig E, et al. Radiation-related damage to dentition[J]. *Lancet Oncol*, 2006, 7(4): 326-335.
- [15] An BB, Wang RR, Zhang DS. Role of crystal arrangement on the mechanical performance of enamel[J]. *Acta Biomater*, 2012, 8(10): 3784-3793.
- [16] He LH, Swain MV. Influence of environment on the mechanical behaviour of mature human enamel[J]. *Biomaterials*, 2007, 28(30): 4512-4520.
- [17] 牛林, 张辉, 董少杰, 等. 多尺度下人牙釉质微观结构特性观察[J]. *山西医科大学学报*, 2017, 48(10): 1075-1078.
- Niu L, Zhang H, Dong SJ, et al. The microstructure properties of human enamel on the multi-scale[J]. *J Shanxi Med Univ*, 2017, 48(10): 1075-1078.
- [18] Featherstone JD, Duncan JF, Cutress TW. Crystallographic changes in human tooth enamel during *in-vitro* caries simulation[J]. *Arch Oral Biol*, 1978, 23(5): 405-413.
- [19] Whittaker DK. Structural variations in the surface zone of human tooth enamel observed by scanning electron microscopy[J]. *Arch Oral Biol*, 1982, 27(5): 383-392.
- [20] Cuy JL, Mann AB, Livi KJ, et al. Nanoindentation mapping of the mechanical properties of human molar tooth enamel[J]. *Arch Oral Biol*, 2002, 47(4): 281-291.
- [21] Ghadimi E, Eimar H, Song J, et al. Regulated fracture in tooth enamel: a nanotechnological strategy from nature[J]. *J Biomech*, 2014, 47(10): 2444-2451.
- [22] Eimar H, Ghadimi E, Marelli B, et al. Regulation of enamel hardness by its crystallographic dimensions [J]. *Acta Biomater*, 2012, 8(9): 3400-3410.
- [23] Zheng J, Zhou ZR. Effect of age on the friction and wear behaviors of human teeth[J]. *Tribol Int*, 2006, 39(3): 266-273.
- [24] 黄微雅, 钟梅, 李红, 等. 人牙釉质组成和微结构的研究[J]. *科学技术与工程*, 2008, 8(14): 3737-3740.
- Huang WY, Zhong M, Li H, et al. Composition and microstructure analysis of human tooth enamel[J]. *Sci Technol Eng*, 2008, 8(14): 3737-3740.
- [25] Panighi M, G'Sell C. Effect of the tooth microstructure on the shear bond strength of a dental composite[J]. *J Biomed Mater Res*, 1993, 27(8): 975-981.
- [26] Gao SS, Huang SB, Qian LM, et al. Nanoscratch resistance of human tooth enamel treated by Nd: YAG laser irradiation[J]. *Proc Inst Mech Eng Part J*, 2010, 224(16): 529-537.
- [27] Zheng SY, Zheng J, Gao SS, et al. Investigation on the microtribological behaviour of human tooth enamel by nanoscratch[J]. *Wear*, 2011, 271(9/10): 2290-2296.
- [28] 岳松龄. 龋病的组织病理学研究(续) 龋病学研究百年回顾与展望之六[J]. *牙体牙髓牙周病学杂志*, 2007, 17(10): 549-553.
- Yue SL. Histopathology of dental caries. A review of caries research in last century[J]. *Chin J Conserv Dent*, 2007, 17(10): 549-553.
- [29] Hegedüs C, Bistey T, Flóra-Nagy E, et al. An atomic force microscopy study on the effect of bleaching agents on enamel surface[J]. *J Dent*, 1999, 27(7): 509-515.
- [30] 黄建文, 施心畅, 周京琳, 等. 冷光美白对人恒牙表层釉质的影响[J]. *华西口腔医学杂志*, 2010, 28(4): 361-363.
- Huang JW, Shi XC, Zhou JL, et al. Effect of cold-light bleaching technique on human permanent teeth enamel surface[J]. *West China J Stomatol*, 2010, 28(4): 361-363.
- [31] Angker L, Swain MV, Kilpatrick N. Micro-mechanical characterisation of the properties of primary tooth dentine[J]. *J Dent*, 2003, 31(4): 261-267.

(本文编辑 胡兴戎)