

**ФИЗИКА И КРИСТАЛЛОХИМИЯ ТВЕРДЫХ ТКАНЕЙ ЗУБА ЧЕЛОВЕКА: НЕКОТОРЫЕ
ИТОГИ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ**

Вотяков С.Л.¹, Киселева Д.В.¹, Ронь Г.И.², Мандра Ю.В.²

¹ – Институт геологии и геохимии УрО РАН.

² – ГБОУ ВПО Уральская государственная медицинская академия Минздрава России,
г. Екатеринбург

АННОТАЦИЯ

Приведен обзор исследований состава, микроструктуры и свойств твердых тканей зуба человека с использованием комплекса современных физико-химических методик, сформулирован ряд задач.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: физико-химические методы анализа, состав, структура и свойства, гидроксипатит, эмаль, дентин

ABSTRACT

Present work summarizes physics-chemical studies of composition, structure and properties of biominerals in human teeth both intact and pathological.

KEYWORDS: physical and chemicals methods of analysis, composition, structure and properties, hydroxyapatite, enamel, dentin

Твердые ткани зуба человека – сложные биоминеральные образования, возникающие в процессе взаимодействия живого и косного вещества, содержащие трудно-разделимые, часто плохо-окристаллизованные минеральные и органические составляющие, имеющие композитный состав, неповторимую морфологию, микро- и наноразмеры кристаллов, специфический микроэлементный и изотопный состав. Анализ процессов их образования и преобразования, микропримесного состава, особенностей структуры и свойств представляется не только актуальной минералогической задачей, эти данные важны также и в связи с решением прикладных экологических и медицинских проблем [3, 4, 6]; без ее решения невозможно внедрение новых медицинских технологий, оборудования и материалов. Актуальна задача исследований этиологии и патогенеза заболеваний, связанных с преобразованием твердых тканей зуба человека, таких как кариес, гиперэстезия, повышенная стираемость, депульпирование и др. Современные материаловедческие методики исследования вносят весомый вклад в решение этой проблемы и создают основу для разработки препаратов и технологий предотвращения и лечения заболеваний. Особенно значимы эти исследования в связи с ухудшением экологической обстановки в районах крупных мегаполисов: несмотря на внедрение технологий ранней диагностики и щадящего лечения, распространенность стоматологических заболеваний остается в этих районах высокой. На данный момент многие фундаментальные проблемы патогенного преобразования биоминералов в организме человека, остаются дискуссионными; механизмы влияния на него экзо- и эндогенных факторов однозначно не установлены. Публикации по материаловедению твердых тканей зубов человека часто ограничиваются описанием их морфологии и состава; детальные исследования микроэлементов, их кристаллохимии, наноструктуры и свойств в настоящее время резко расширяются. Работы в области материаловедения биоминералов невозможны без адаптации современных аналитических методик к их изучению.

Цель работы – обзор исследований состава, микроструктуры и свойств твердых тканей зуба человека с использованием комплекса современных физико-химических методик, постановка новых задач в этой междисциплинарной научной области.

Объекты и методы исследования. Изучены твердые ткани (эмаль и дентин) зуба современного человека при нормальном и дефектном (патогенном) минералообразовании, обусловленном

последствиями медикаментозного лечения и депульпирования; при кариозных поражениях и использовании различных пломбировочных материалов; при некариозном поражении (повышенной стираемости) – потере эмали, склерозировании дентина; при радиационном повреждении. Экспериментальные исследования выполнены с использованием сканирующего электронного микроскопа JSM 6390LV, атомно-силового микроскопа Explorer™, электронно-зондового микроанализатора SX-100, масс-спектрометра с индуктивно связанной плазмой ELAN9000 с приставкой для лазерной абляции LSX-500, термического анализатора Diamond TG-DTA, рентгенофлуоресцентного спектрометра EDX900, радиоспектрометра ESR70-03 DX/2, ИК-Фурье спектрометров SpectrumOne и IRAffinity-1 с ИК-микроскопом, лазерного рамановского микроскопа LabRam.

Результаты и обсуждение

Микроструктура по данным атомно-силовой и сканирующей электронной микроскопии.

С использованием атомно-силовой микроскопии получены 3D-изображения наноструктуры интактного дентина и дентина при повышенной стираемости (рис. 1); показано, что топология и рельеф поверхности интактных и больных зубов существенно различны; у последних фиксируется уплощение рельефа дентина, уменьшение числа дентиновых трубочек, их нечеткая ориентация; отмечено, что нижележащие слои дентина зуба с повышенной стираемостью менее подвержены склеротическим изменениям. Получены и проанализированы СЭМ-изображения контактов эмали и дентина с различными современными пломбировочными материалами (композитами, нанонаполненными и традиционными стеклоиономерными цементами и др.), проанализированы морфоструктурные особенности пограничного слоя. Проанализированы СЭМ-изображения дентина до и после воздействия стоматологического диодного лазера; зафиксированы эффекты разрушения тканей, нарушение их структуры, растрескивание, коагуляция белка и др. Проанализированы СЭМ-изображения эмали и дентина интактных зубов и зубов с повышенной стираемостью после взаимодействия с мощным лазерным пучком с образованием кратеров испарения тканей (рис. 2); показано, что кратеры в эмали – правильной формы, без эффекта «короны», в дентине кратеры неправильной формы, имеют глобулярную структуру, обусловленную органической составляющей.

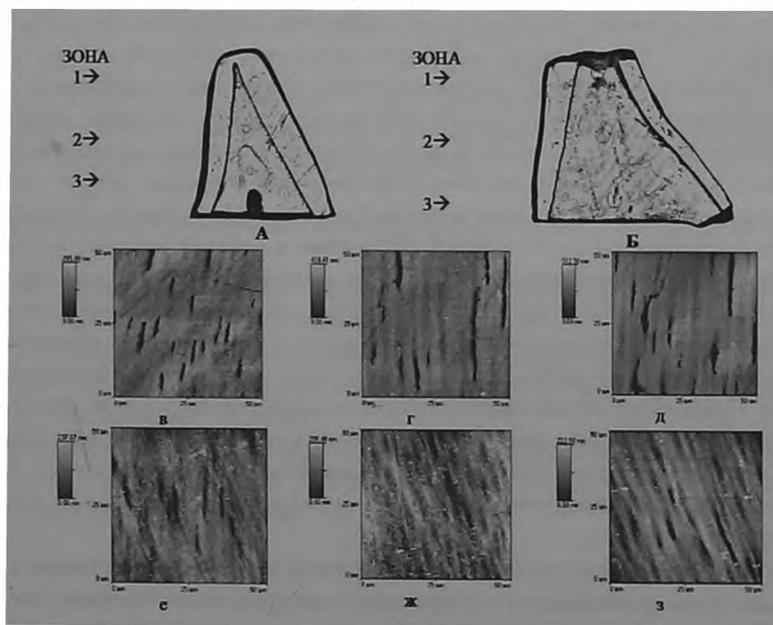


Рис. 1. Изображения поверхности интактного зуба (а, в–д, зоны 1–3) и зуба с повышенной стираемостью (б, е–з, зоны 1–3), полученные на оптическом (а, б) и атомно-силовом микроскопе (в–з)

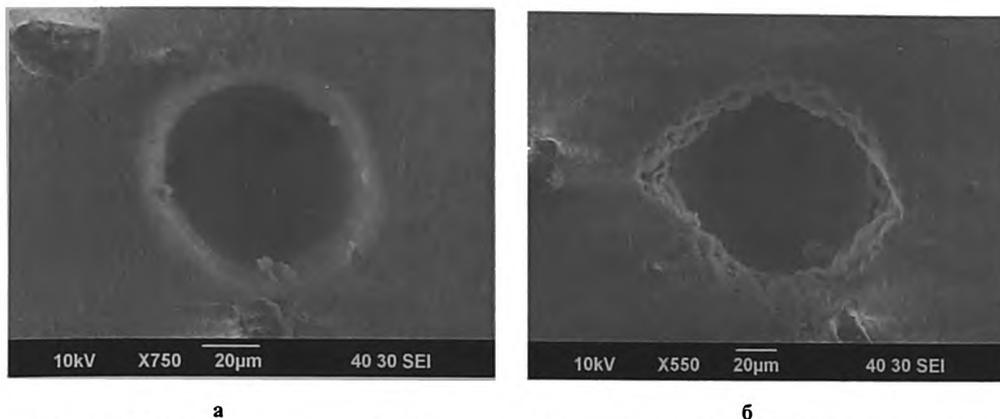


Рис. 2. СЭМ-изображения эмали (а) и дентина (б) интактного зуба с кратерами после лазерной абляции проб

Химический состав по данным масс-спектрометрии и электронно-зондового микроанализа. Разработана многостадийная схема послойного химического растворения твердых тканей зуба; показано, что скорость растворения эмали увеличивается с уменьшением степени ее сохранности. По данным масс-спектрометрического анализа полученных растворов изучен микроэлементный состав и его распределение по слоям эмали и дентина зуба с нормальной и дефектной минерализацией; выделены группы микропримесей, которые по-разному концентрируются по объему эмали и дентина; показано, что микропримесный состав зависит от степени сохранности зубной ткани. Для эмали и дентина зубов с повышенной стираемостью отмечено пониженное содержание Ва, Sn, Hg, Mn, и повышенное – Sr, Zn, Сг по сравнению с твердыми тканями интактного зуба. Для ряда микроэлементов в интактном зубе (Zn, Сг, Ва, Hg, Sn, Mn) характерно «колоколообразное» распределение по дентину с максимумом в околопульпарной области. Выполнен электронно-зондовый анализ особенностей локального состава эмали и дентина интактных зубов и зубов с повышенной стираемостью, для последних зафиксированы значительные изменения анионного состава – содержания F и Cl: эмаль в пораженном зубе обеднена F и обогащена Cl.

Термические свойства. Выделены 4 температурных диапазона преобразования зубной ткани (рис. 3): 25–270°C – потеря адсорбционной воды; 270–430°C – испарение структурной воды и выгорание низкотемпературной (низкомолекулярной?) органики; 430–600°C – выгорание высокотемпературной (высокомолекулярной?) органики; 700–900°C – переход нестехиометричного апатита в стехиометричный, удаления летучих компонентов – CO₂ и др. Для эмали установлена пропорциональная связь адсорбционной воды и органической составляющей. Эмаль витальных зубов характеризуется более высокими содержаниями адсорбционной воды и органической составляющей по сравнению с депульпированными. При склерозировании в эмали происходит значимое увеличение адсорбционной воды (до 2,5 раз) и органической компоненты (до 3 раз); в дентине эти содержания незначимо уменьшаются – адсорбционной воды на 1%, органической компоненты на 1,5%.

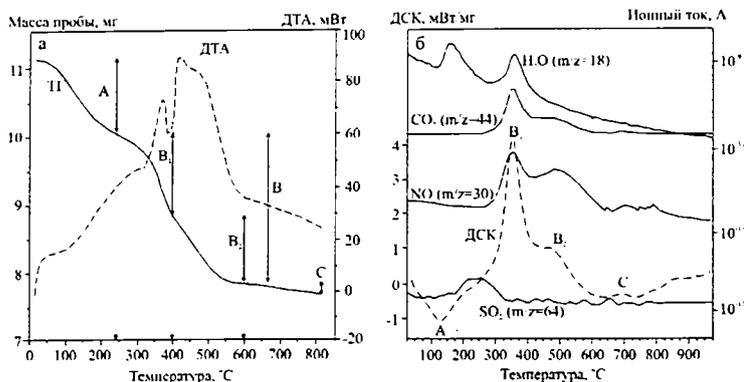


Рис. 3. Дериватограммы зубной ткани с наложением спектров синхронного анализа выделившихся газов

Особенности структуры по данным спектроскопии твердого тела. По данным рамановской и ИК-спектроскопии проведены количественные оценки степени кристалличности структуры зубных тканей, межпозиционного распределения ионов углерода, его относительного содержания и степени ионности-ковалентности связей в PO_4 тетраэдрах структуры. Показано, что интактная эмаль характеризуется высокой кристалличностью, повышенным содержанием гидроксил-ионов, причем после лабораторного отжига ее кристалличность уменьшается; перегруппировки в структуре карбонат-ионов не фиксируется. Эмаль депульпированных зубов имеет пониженную кристалличность, пониженное содержание гидроксил-ионов, после термической обработки кристалличность увеличивается, в структуре происходит перегруппировка карбонат-ионов с увеличением их доли в позициях фосфат-ионов. Для интактного дентина схемы вхождения в структуру карбонат-ионов изменяются при отжиге: идет увеличение доли карбонат-ионов в позициях фосфат-ионов; для эмали отмечено уменьшение степени кристалличности с ростом температуры отжига, а для дентина – увеличение. Для зубных тканей с повышенной стираемостью характерно пониженное содержание гидроксил-ионов; в них распределение карбонат-ионов изменяется при отжиге: происходит увеличение доли карбонат-ионов в позициях фосфат-ионов.

Радиоспектроскопия широко используется в исследовании радиационных явлений в зубной эмали с целью палеодозиметрических реконструкций [1, 2, 5]; развита радиоспектроскопическая методика анализа свободных ион-радикалов в зубных тканях; в облученных твердых тканях фиксируются ион-радикалы, связанные с органической составляющей, и карбонатные ион-радикалы в минеральной нескольких структурных типов: CO_2^- (орторомбический, изотропный), CO_3^- (орторомбический/поверхностный, орторомбический /объемный, изотропный, поверхностный и объемный), CO_3^{3-} (орторомбический, изотропный). Их различное соотношение отражает как различное содержание в пробах карбонатных предцентров, так и различную эффективность радиационного разрушения материала при фиксированной дозе облучения. При кариозных поражениях в твердых тканях зуба начинаются процессы деминерализации и дегидратации, вплоть до полного замещения гидроксиапатита витлоцитом; повышается содержание хлора и CO_3^- группировок, что вызывает значительные вариации по образцам интенсивностей карбонатных ион-радикалов. На примере зубных тканей детей, проживающих в зоне ВУРСа (Урал) показано, что свойства карбонатного ион-радикала отражают степень минерализации биоапатита зубной ткани и степень их радиационного поражения; на процессы де- и реминерализации зубов в первую очередь сказывается радиационное поражение родителей в первом поколении. Степень минерализации зубной ткани, параметры их спектров из определенной экологической ситуации – вещественно-цифровая основа для легенд экологических карт, в том числе карт радиационных воздействий на организм.

Задачи и перспективы

В 1998–2012 гг. сотрудниками Института геологии и геохимии УрО РАН и Уральской государственной медицинской академии накоплен обширный материал по исследованиям твердых тканей зубов человека комплексом физико-химических методов [3]. Отработанный комплекс аналитических методик достаточно эффективен при решении фундаментальных стоматологических задач. Актуально продолжение работ в практическую медицину, в разработку методик мониторинга патогенеза в неблагоприятных геоэкологических условиях, в приложение результатов для адаптации технологий и выбора препаратов для лечения и профилактики. Большой интерес представляет изучение наноструктуры поверхности зубов в связи с совершенствованием методик пломбирования нанопополненными адгезивными системами и композиционными материалами, «встраивающимися» в структуру тканей зуба на наноуровне; анализ топологии и рельефа поверхности зубных тканей, затронутых патологическими процессами на основе использования просвечивающей электронной микроскопии; клинико-экспериментальное обоснование применения воздействия лазера для коррекции гиперэстезии зубов, оптимизация методов лечебно-профилактической коррекции.

Работа выполнена при поддержке проекта ориентированных фундаментальных исследований УрО РАН № 12-5-022-УМА, грантов РФФИ для молодых ученых № 12-05-31225 мол_а и № 12-03-31468 мол_а.

ЛИТЕРАТУРА

1. Вотяков С.Л. и др. Особенности радиационного дефектообразования в биогенных апатитах// Ежегодник-1997. ИГГ УрО РАН. 1998. С. 129-134.
2. Кулагин А.П., Лагутина Н.Я. Изучение структурно-химического состояния твердых тканей интактных и депульпированных зубов методами ядерно-магнитного и ЭПР// Труды ЦНИИС, 1991. С.30-31.
3. Ронь Г.И., Вотяков С.Л., Мандра Ю.В., Киселева Д.В. Морфологические структуры твердых тканей зубов человека. Екатеринбург: УГМА, 2012. 148 с.
4. Biomineralization. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, V.54, 2003. 381 p.
5. Ishii H., Ikeya M. ESP dosimetry of teeth residents close to Chernobyl Reactor accidents// J. Nucl. And Technol. 1990. V.27. № 12. P. 1153-1157.
6. Medical Mineralogy and geochemistry. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, V.64, 2006. 332 p.