

МИНЕРАЛЬНЫЙ СОСТАВ И СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ЗУБНЫХ И СЛЮННЫХ КАМНЕЙ ЧЕЛОВЕКА

Л. В. Бельская, О. А. Голованова

*Омский государственный университет им. Ф. М. Достоевского, г. Омск,
LudaB2005@mail.ru*

Изучение процесса патогенного минералообразования в организме человека является одной из актуальных научных проблем. В настоящее время установлено, что патогенные биоминералы могут образовываться во многих тканях и органах человека. Среди минералообразований патогенного характера в ротовой полости встречаются зубные и слюнные камни.

Характерным патогенным новообразованием, возникающим на зубах 75–80 % людей, являются **зубные камни – дентолиты** (рис. 1). С. Бушер определил зубной камень как отложения на зубах, образующиеся в результате преципитации из слюны фосфатов и карбонатов кальция и магния в органическую матрицу зубного камня, являющуюся ядром образования. Выделяют зубные камни трех цветов: белые, желтые и коричневые. Белые и желтые камни представляют собой мягкие образования, легко снимающиеся с поверхности зуба. Существуют также коричневые дентолиты, они более плотные по своей консистенции и более сложно отделяются от поверхности зуба, обычно возникают в виде каймы вдоль губной поверхности зуба нижней челюсти, несколько реже – верхней челюсти.

Слюнные камни (рис. 2) – патогенные органоминеральные образования челюстно-лицевой сферы, которые формируются из слюны чаще всего в поднижнечелюстной железе и ее каналах [Денисов, 2003]. В протоках камни продолговатые и имеют цилиндрическую форму, в железах – круглые, цилиндрические либо бесформенные, т.е. форма их зависит от местонахождения и от того, одиночные они или множественные. Размеры этих образований могут быть от нескольких миллиметров до нескольких сантиметров. Сложены они, как правило, из ритмично осажденных слоев органической и неорганической компонент вокруг центрального ядра. В качестве ядра могут служить как скопления лейкоцитов, так и инородные тела: кусочек скорлупы семечка, рыбная косточка и т.п. По данным Кораго [Кораго, 1992] слюнные камни возникают при нарушении оттока слюны или обмена какого-либо из ее элементов (чаще при нарушении кальциевого обмена) и при значительном участии микроорганизмов. Бахер и Срибни [Пальчик и др., 2004], проанализировав более 120 работ, пришли к выводу, что образование этой патогенной минерализации связано с воспалительными процессами в слюнных железах, пластическими операциями, неправильным питанием. К возможным причинам возникновения патогенных органоминеральных образований в организме человека можно отнести условия внешней среды, в том числе и состояние среды проживания пациентов [Авцин и др., 1991; Пальчик и др., 2004].



Рис. 1. Зубной камень.

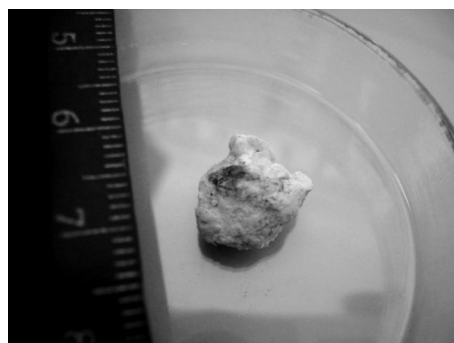


Рис. 2. Слюнный камень.

Цель данной работы – комплексное изучение коллекции зубных и слюнных камней жителей Омского региона.

Материалы и методы. Объектом исследования являлась коллекция зубных (115) и слюнных (13) камней жителей Омского региона, предоставленных Городской стоматологической поликлиникой № 1. Изучение фазового состава камней проводили с использованием методов РФА и ИК-спектроскопии. Для детального изучения особенностей структуры проводили полуколичественный анализ спектров с помощью программного пакета PeakFit_v 4.11. Степень кристалличности исследуемого образца оценивалась по величине параметра инфракрасного расщепления антисимметричного деформационного колебания ν_4 связи O–P–O (спектральная область 500–650 см^{-1}), определяемого как отношение интенсивностей двух пиков к интенсивности «впадины» между ними: $\text{IRSF} = (I(564 \text{ см}^{-1}) + I(604 \text{ см}^{-1})) / I(584 \text{ см}^{-1})$. При снижении кристалличности полосы с максимумами 564 и 604 см^{-1} уширяются, и разрешение между ними становится меньше. При этом снижается значение параметра инфракрасного расщепления (рис. 3).

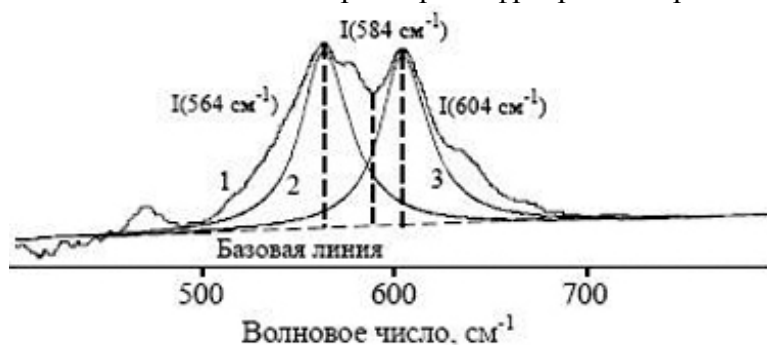


Рис. 3. Разложение ИК-спектра в области 500–650 см^{-1} колебаний O–P–O связей фосфатных групп на две элементарные полосы поглощения.

Результаты и обсуждение. По данным [Кораго, 1992], основным минеральным компонентом камней полости рта является карбонатсодержащий гидроксилapatит $[\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2]$. В слюнных камнях возможно присутствие карбоната кальция и солей магния; в зубном камне – брусита $[\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$, октакальция фосфата $[\text{Ca}_4\text{H}(\text{PO}_4)_3 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}]$. В некоторых случаях идентифицировали витлокит $[\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2]$, кальцит $[\text{CaCO}_3]$, монетит $[\text{CaHPO}_4]$, отмечалось также наличие уэвеллита, оксалатов уэвеллита и редких фосфатов струвита и ньюбериита.

В составе слюнных камней преобладают органические вещества (75–90 %), обычно в виде аминокислот аланина, глутаминовой кислоты, глицина, серина и др. Соотношение органических и неорганических веществ в зубном камне непостоянно и определяется экзогенными и эндогенными факторами. В зубном камне содержится 4–10 % воды, 13–25 % органических и 72–82 % неорганических веществ [Кораго, 1992].

По нашим данным (РФА) основным минеральным компонентом всех образцов является гидроксилapatит. В трех образцах зубных камней также обнаружен брусит (5–10 % от содержания апатита). Из пяти образцов слюнных камней – три сложены только гидроксилapatитом и органической компонентой, в одном образце вместе с апатитом присутствовал витлокит, в другом – брусит. Известно, что брусит кристаллизуется при более низких значениях pH, чем гидроксилapatит [Пальчик и др., 2004]. Присутствие брусита в части образцов говорит о значительных колебаниях pH слюны в процессе роста патогенных образований. Малые размеры образцов не позволили сделать их фрагментарный анализ, чтобы установить последовательность отложения минеральных и органических слоев.

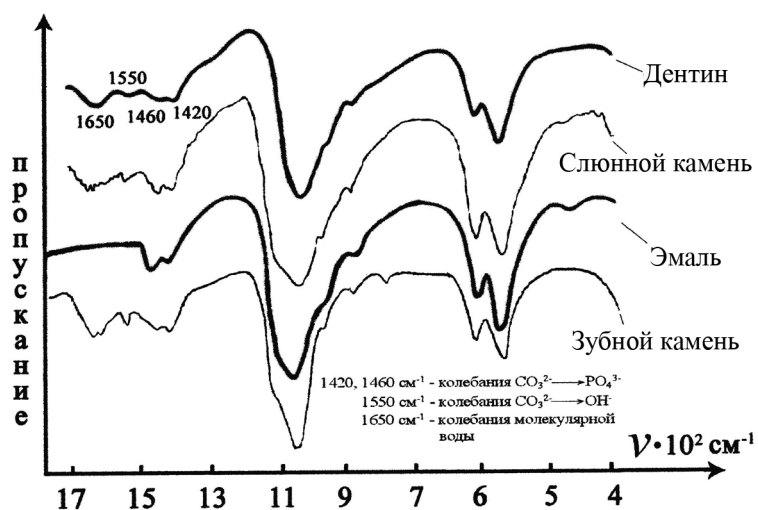
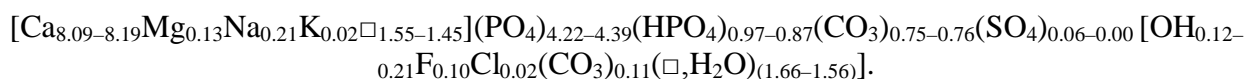


Рис. 4. Сравнение ИК-спектров эмали, дентина, зубного и слюнного камней.

Данные ИК-спектроскопии подтверждают фосфатный состав неорганической компоненты камней полости рта (рис. 4). В спектрах всех образцов присутствуют полосы поглощения, соответствующие колебаниям P–O связей гидроксилапатита, что совпадает с данными РФА. Не обнаружены полосы поглощения, характерные для OH-групп, однако, все исследованные образцы содержат карбонат-ионы. Наличие полос колебаний C–O связи (1420, 1460 см^{-1}) говорит о замещении PO_4^{3-} – тетраэдров карбонат-ионами (так называемое замещение В-типа). Полоса 1550 см^{-1} говорит о замещении OH-групп карбонат-ионами в каналах структуры гидроксилапатита, что соответствует замещению А-типа. Соотношение карбонат-ионов, соответствующих этим двум типам замещений, для всех исследуемых образцов равно 2:1. Кроме того, на большинстве ИК-спектров присутствует широкая полоса валентных колебаний молекул воды при 3440 см^{-1} , указывающая на присутствие молекул воды в каналах структуры гидроксилапатита и полоса деформационных колебаний воды при 1650 см^{-1} . Рассчитанные значения кристалличности исследуемых образцов ($\text{IRSF} = 4.85$) показывают, что для слюнных камней характерно формирование менее упорядоченных апатитовых структур, характеризующихся меньшими значениями параметра инфракрасного расщепления пика антисимметричного деформационного колебания связи O–P–O, чем у контрольного образца (стехиометрический гидроксилапатит, $\text{IRSF} = 5.35$).

ИК-спектры зубных и слюнных камней очень близки, при этом гидроксилапатит зубного камня окристаллизован лучше и дает более четкие рефлексы по сравнению со слюнными камнями, что, видимо, связано с большим содержанием органических веществ в последнем.

Сравнение параметров элементарной ячейки слюнного камня ($a = 9.449(5)$, $c = 6.883(3)$ Å) со стехиометрическим гидроксилапатитом ($a = 9.418$, $c = 6.884$ Å) показало, что величина параметра a гидроксилапатита слюнных камней на 0.33 % больше, чем у стехиометрического, а величина c практически не отличается. Такие параметры кристаллической решетки характерны для нестехиометрических кальцийдефицитных гидроксилапатитов, в том числе, карбонатсодержащих. Параметр a исследуемого гидроксилапатита близок к верхнему пределу вариаций этого параметра у апатитов эмали зубов. Ранее [Ельников и др., 2005] установлена формула гидроксилапатита слюнного камня:



Согласно этой формуле, доля вакансий в позициях кальция в структуре исследуемого апатита составляет 15 %, что существенно больше, чем в структуре апатитов эмали и дентина (10 и 6 % соответственно [Ельников и др., 2005]). Полученные нами данные хорошо согласуются с этой схемой.

Минеральная составляющая патогенных минералов (зубных и слюнных камней) представлена плохо окристаллизованным Са-дефицитным карбонат-гидроксилапатитом. При этом фазовый состав зубных и слюнных камней примерно одинаков и близок составу эмали и дентина. Существенным отличием гидроксилапатита эмали и камней является отсутствие ОН-групп в структуре гидроксилапатита патогенных биоминералов и лучшая окристаллизованность. Улучшение окристаллизованности в ряду эмаль > дентин > зубной камень > слюнный камень можно объяснить увеличением в этом ряду содержания органических веществ, что хорошо согласуется с литературными данными.

Литература

Авцин А. П., Жаворонков А. А., Риш М. А., Строчкова Л. С. Микроэлементозы человека. М.: Медицина, 1991. 496 с.

Денисов А. Б. Слюнные железы. Слюна. М.: Изд-во РАМН, 2003. 132 с.

Ельников В. Ю., Франк-Каменецкая О. В., Голованова О. А., Зорина М. Л. Структура, минеральный и химический состав слюнного камня человека. Вопросы образования // Минералогия техногенеза. 2005. С. 156–164.

Кораго А. А. Введение в биоминералогия. СПб: Недра, 1992. 280 с.

Пальчик Н. А., Мороз Т. Н., Леонова И. В. и др. Минеральный и микроэлементный состав слюнных камней // Журнал неорганической химии, 2004. № 8. С. 1353–1361.