
© А. К. НИКОЛИШИН, Л. Д. КИСЛОВСКИЙ, 1991

УДК 616.314.13-008.921.6-008.61 -074:543.42

А. К. Николишин, Л. Д. Кисловский

ИНФРАКРАСНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ЭМАЛИ ПРИ ФЛЮОРОЗЕ ЗУБОВ

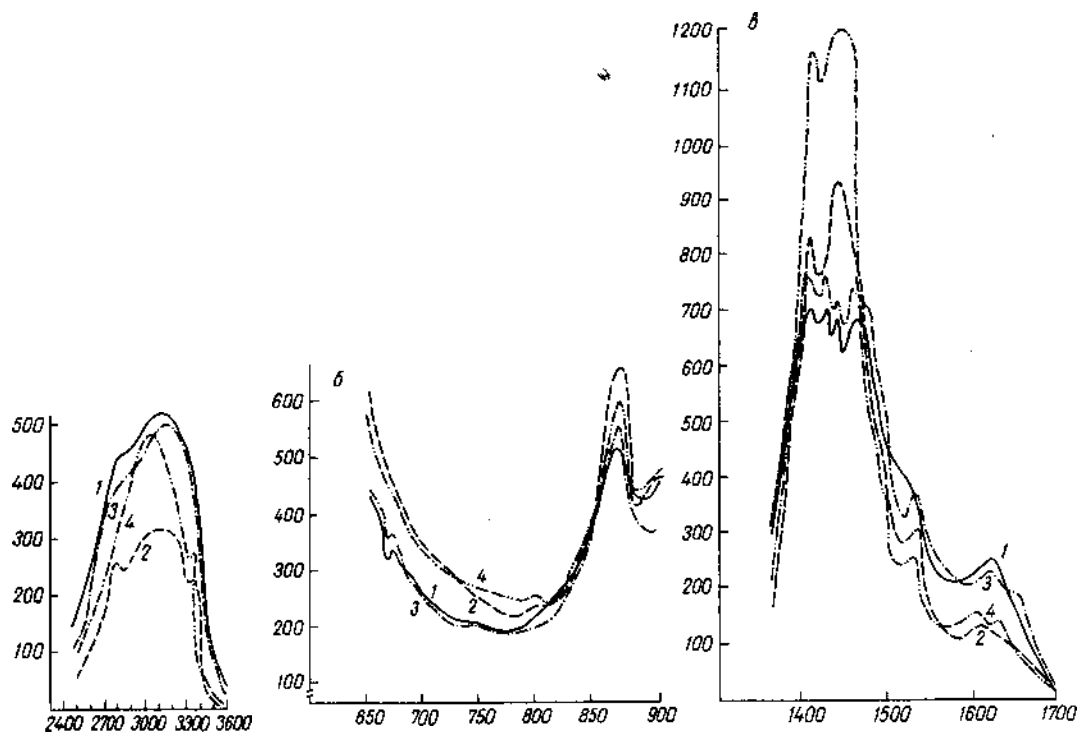
Кафедра стоматологии детского возраста (зав.— проф. Л. П. Григорьева) Полтавского медицинского стоматологического института и лаборатория спектроскопии кристаллов Института кристаллографии АН СССР, Москва

В последние годы все большее внимание исследователей привлекает изучение органической и неорганической составляющей эмали и дентина с помощью инфракрасной (ИК) спектроскопии, позволяющей на молекулярном уровне проследить характер химических связей в различных группах [2—4, 10—12].

Исследовали в основном интактную [8, 12, 13] и пораженную кариесом эмаль [2, 5]. Сообщений об ИК-спектроскопии эмали при флюорозе в литературе мы не встретили.

Цель исследования — изучение особенностей структурных взаимоотношений в ортофосфатных $(\text{PO}_4)^{3-}$, карбонатных $(\text{CO}_3)^{2-}$ и гидроксильных (OH) группах в эмали при флюорозе с помощью ИК-спектроскопии.

Материал и методика. Объектом исследования служили 2 зуба с тяжелой степенью флюороза, удаленных



ИК-спектры поглощения лиофилизированной эмали и после обжига в муфельной печи.

a — различия в интенсивности полос поглощения intactной и пораженной флюорозом эмали в диапазоне 2800—3300 cm^{-1} . Здесь и на рисунке *б*, *в*: 1—3 — intactные и пораженные флюорозом зубы до обжига; 2, 4 — те же зубы после обжига. По осям абсцисс — диапазон колебаний (в cm^{-1}) по осям ординат — коэффициент поглощения (в cm^{-1}); *б* — различия интенсивности полос поглощения деформационных колебаний — связи С — О в intactной и пораженной флюорозом эмали; *в* — различия интенсивности полос поглощения intactной и пораженной флюорозом эмали в области валентных колебаний карбонат-иона (1400—1440 cm^{-1}) и полос поглощения Амид-I (1630—1660 cm^{-1}) и Амид-II (1530 cm^{-1}).

у лиц 15—17 лет по ортодонтическим показаниям, эмаль которых в УФ-лучах давала тушение первичной флюоресценции. Контролем служили 2 intactных зуба, удаленных у лиц того же возраста. Зубы фиксировали в 10 % нейтральном формалине. Перед приготовлением образцов зубы промывали в проточной воде и высушивали. С помощью алмазного диска и алмазных боров выделяли наружную поверхность эмали, дающую тушение первичной флюоресценции в УФ-лучах, которую использовали для приготовления образцов. Качество отбора материала контролировали с помощью микроскопа МБС-9. Выделенные образцы (черепки эмали) промывали в проточной воде, просушивали и растирали в агатовой ступке до мелкого промолла. 1,5—2 мг порошка эмали наносили на поверхность полированной матрицы и прессовали под давлением около 1000 kg/cm^2 в пластинки толщиной 50—60 μm , согласно рекомендациям [7]. Затем пластинки эмали подвергали лиофильной сушке в течение 48 ч, после чего снимали спектры поглощения в ИК-Диапазоне на спектрофотометре DS-301 (Japan Spectroscopy Manufacturing). Эта методика приготовления образцов позволяет получать качественную информацию о неорганических комплексах, дающих как слабые, так и сильные полосы. После записи спектров поглощения пластинки прожигали в муфельной печи при температуре 450 $^{\circ}\text{C}$ в течение 1,5 ч для удаления воды и белковых фракций. После термической обработки опять записывали спектры поглощения, а затем проводили их сравнительный анализ.

Расшифровку спектров поглощения осуществляли обычным способом [1, 6, 9]. Всего изучено 4 спектра поглощения, полученных с intactной и пораженной тяжелой степенью флюороза эмали.

Результаты исследования и их обсуждение. Исследование ИК-спектров, приготовленных описанным выше способом образцов

intactной и пораженной флюорозом эмали, показали, что различия двух видов эмали резко возрастают после прокалывания образцов в муфельной печи. На рисунке сопоставлены значения коэффициентов поглощения $K(w)$ образцов intactной и пораженной флюорозом эмали до и после обработки в муфельной печи в трех участках ИК- спектра.

В области валентных колебаний H_2O при частичном уходе воды при прокалывании появляется возможность наблюдать более слабые полосы: 3300 cm^{-1} (третий обертона колебаний фосфатной группы) и 2800 cm^{-1} (валентные колебания С—Н; (см. рисунок, *a*). Обращала на себя внимание значительно меньшая интенсивность основной полосы валентных колебаний воды в intactной эмали после прокалывания.

Концентрацию того или иного вещества, как известно, можно оценивать в первом приближении по интегральной интенсивности полос поглощения, соответствующих валентным колебаниям (чему соответствует площадь полосы). Из intactной эмали удаляется значительно больше воды. Интенсивность полос деформационных колебаний для определения концентраций использовать трудно, так как она чрезвычайно чувствительна к структуре молекулярного комплекса и, кроме того, полосы эти много слабее и часто лежат в области полос более сильных.

Действительно, в зоне полосы деформационных колебаний H_2O (1620 см^{-1}) все это отчетливо видно (см. рисунок, б). Здесь различие в интенсивности полосы после прокаливании в 2 образцах много меньше. Это можно трактовать так: хотя концентрация воды в эмали, пораженной флюорозом, в результате прокаливании изменилась мало, зато связана она стала сильнее. Известно, чем сильнее связаны молекулы воды, тем слабее полоса поглощения, обусловленная деформационными колебаниями. На рисунке, а в пораженной флюорозом эмали даже до прокаливании четко наблюдается полоса Амид-Н (1530 см^{-1}), а после прокаливании появляется полоса Амид-1 ($1630\text{—}1660 \text{ см}^{-1}$), что указывает на большее содержание белка в такой эмали. На том же рисунке видно резкое различие интенсивности полос, обусловленных валентными колебаниями связи С—О в карбонат-ионе после прокаливании. Интенсивность полосы в этой области после прокаливании увеличилась больше при флюорозе. Относительная интенсивность двух составляющих этой полосы, наблюдаемых после прокаливании при тяжелых проявлениях флюороза, заметно отличается от таковой интактной эмали. Оба эти эффекта можно объяснить тем, что при прокаливании там, где было больше органики, больше и продукта ее окисления, т. е. больше CO_3^{2-} и CO_2 -групп. То, что в пораженной флюорозом эмали задержалось больше CO_2 -молекул, подтверждается меньшим увеличением интенсивности полосы деформационных колебаний в этом случае.

Итак, большее содержание органики и микрогетерогенность пораженной флюорозом эмали приводят к тому, что при обжиге в ней сильнее удерживается вода и в большей степени накапливаются CO_3^{2-} и CO_2 -ионы.

Таким образом, выявленные с помощью ИФ-спектроскопии особенности химических связей в наружном слое эмали при тяжелых проявлениях флюороза объясняют в известной мере особенности клинических проявлений флюороза, возможность проникновения пигментов из ротовой жидкости в пораженную флюорозом эмаль.

Литература

1. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул.— М., 1963.
2. Билобров В. М., Чижевский И. В., Сысун О. И. // Новое в терапевтической, детской и хирургической стоматологии.— М., 1987.— Т. 2.— С. 14-15.
3. Воложин А. И., Гручишников В. И. // Стоматология.— 1987.— № 5.— С. 10—13.
4. Гурин Н. А., Колесник А. Г., Кнубовец Р. Г., Кисловский Л. Д. // Там же.— 1982.— № 5.— С. 17—21.
5. Гурин Н. А. Изучение апатитов и белков эмали зуба в пре- и постнатальном онтогенезе человека: Автореф. дис. ... канд. мед. наук.— М., 1986.
6. Кисловский Л. Д., Гурин Н. А., Колесник А. Г. // Экспериментальная и клиническая стоматология.— М., 1979.— Т. 9, ч. 1.— С. 127-130.
7. Кнубовец Р. Г. Исследование изоморфных замещений в апатитах методами инфракрасной спектроскопии и ядерного магнитного резонанса: Дис. ... канд. физ.-мат. наук.— М., 1970.
8. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений.— М., 1965.
9. Петрович Ю. А., Подорожная Р. П., Гурин Н. А. // Стоматология.— 1985.— № 6.— С. 73—78.
10. Прикладная инфракрасная спектроскопия / Под ред. Д. Кендалла.— М., 1970.
11. Сапожников М. А. Исследование различных зубов человека методом инфракрасной спектроскопии и его судебно-медицинское значение: Автореф. дис. ... канд. мед. наук.— М., 1983.
12. Elliott J. C. // *Calcif. Tiss.*— 1969.— Vol. 3.— P. 293—307.
13. Elliott J. C., Holcomb D. W., Joung K. A. // *Calcif. Tiss. intern.*— 1985.— Vol. 37, N. 4.— P. 372—375.

Поступила 10.07.89

Summary. Structural relationships in orthophosphate (PO_4^{3-}), carbonate (CO_3^{2-}), and hydroxyl (OH^-) groups were studied in 2 teeth with grave fluorosis manifestations, removed for orthodontic indications, by infrared spectroscopy. Two intact teeth were examined for control. The findings evidence an elevated protein level in fluorosis-involved dental enamel and impaired enamel microstructure; this may be explained by specific features of fluorosis clinical manifestation and by increased enamel permeability in grave fluorosis.