

УДК 549.903 : 546.79

**А.Б. Брик, В.Л. Карбовский, В.В. Радчук,
Н.Л. Антошук, И.А. Калиниченко, А.М. Калиниченко**

БИОМИНЕРАЛОГИЧЕСКИЕ ПОДХОДЫ К ИЗУЧЕНИЮ ИЗОМОРФНЫХ ЗАМЕЩЕНИЙ И МЕСТ ЛОКАЛИЗАЦИИ ПРИМЕСЕЙ В НАНОРАЗМЕРНЫХ ПОДСИСТЕМАХ ЭМАЛИ И ДЕНТИНА ЗУБОВ

Определены количество и распределение различных химических элементов в дентине и эмали зубов, а также проанализировано влияние возраста и кариеса на состав и локализацию примесей. Измерения выполнены с помощью рентгенофлуоресцентного и масс-спектроскопического методов. Установлено, что с возрастом в тканях зубов имеет место накопление Sr и Pb примерно в два и три раза соответственно, а тяжелые металлы (Zr, Ag, Cd, Te, Cs, Au, Hg, Th и U) в здоровых тканях зубов с возрастом накапливаются лишь в незначительном количестве. В дентине, примыкающем к полностью разрушенной кариесом эмали, установлено возрастание концентрации Sr и Pb в 1,7 и 3,2 раза соответственно. Такая же тенденция сохраняется для остальных тяжелых металлов с аномально высоким увеличением концентрации Te (50 раз) и Hg (40 раз). В дентине и эмали установлено аномально высокое содержание Ba. Количество Ba в молодом и старом зубе составляет 0,15 и 0,4 мас. % соответственно, а в кариесном участке достигает 1,8 мас. %. Предполагается, что Ba накапливается в тканях зубов в структуре нанокристаллов кальцита (CaCO_3) в виде изоморфной примеси, замещающей кальций. Описаны возможные схемы изоморфных замещений в нанокристаллах биогенного апатита, который формирует в основном минеральную компоненту зубов. Проанализированы возможные места локализации примесей в биоапатите и в других (примесных) минеральных нанофазах, которые имеются в тканях зубов в небольшом количестве, но играют важную роль в функционировании биологических тканей. Показано, что разрабатываемые нами биоминералогические подходы, связанные с исследованием мест локализации примесей на уровне наноразмерных систем тканей зуба, открывают принципиально новые возможности для выяснения механизмов заболеваний зубов и для разработки соответствующих профилактических методов.

E-mail: abrik@voliacable.com

Введение. Исследование особенностей структуры и свойств биоминералов, формирующих различные компоненты зубов, представляет большой интерес для биоминералогии, физики и медицины. Это обусловлено тем, что эмаль зубов и дентин являются наиболее высокоминерализованными биологическими тканями и, соответственно, именно они наиболее удобны для исследований физическими методами, а также для разработки новых биоминералогических подходов для изучения механизмов функционирования и заболеваний минерализованных биологических систем.

© А.Б. Брик, В.Л. Карбовский, В.В. Радчук,
Н.Л. Антошук, И.А. Калиниченко,
А.М. Калиниченко, 2008

Известно [3, 10], что минеральная компонента эмали и дентина, сформированная в основном нанокристаллами биоапатита, составляет, соответственно, 92—95 и 70—80 % веса этих тканей. Оставшийся вес приходится на водно-органическую матрицу, в которую погружены нанокристаллы биоапатита и других (примесных) минеральных нанофаз [3, 9]. Методики исследования примесных минеральных нанофаз в эмали зубов и в других высокоминерализованных биологических тканях описаны в наших работах [7, 9]. Важную роль в функционировании и заболеваниях зубов играют разные элементы-примеси и особенно тяжелые металлы, входящие в состав эмали и дентина [3, 10]. Избыток или недостаток от-

дельных химических элементов (или их соединений) нередко приводит к возникновению патологических состояний. Особой патогенностью при этом отличаются тяжелые металлы (металлы с большей плотностью, чем у железа) — загрязнители среды обитания. Содержание химических элементов, в частности металлов, в минерализованных тканях может коррелировать с их количеством в объектах окружающей среды, с особенностями режима питания, а также с заболеваниями минерализованных тканей [2—4, 10].

Изучению структуры и свойств эмали зубов и дентина, а также состава и количества примесных химических элементов в этих биологических тканях посвящено большое количество исследований [2—4, 6—11]. Следует отметить, что данные о концентрации примесей, приведенные в разных работах, имеют существенный разброс. Значительные вариации этих данных обусловлены индивидуальными характеристиками исследованных образцов, а также методическими приемами подготовки проб для анализов и особенностями аналитических методов. Несмотря на имеющийся в литературе большой объем информации о примесях в зубах, вопросы, связанные с местами локализации примесных элементов в различных наносистемах, формирующих структуру эмали и дентина, остаются не изученными. Более того, сама постановка задачи об определении мест локализации примесей в различных наносистемах эмали и дентина является новой и до сих пор в литературе не рассматривалась.

В данной работе исследование распределения и мест локализации примесей проведено с учетом разрабатываемой нами концепции [8, 11], рассматривающей биоминералы как минерально-органические нано-ассоциированные (МОНА) системы, в которых переплетены свойства минеральной и органической материи. Функционирование и состояние МОНА систем существенно зависит от свойств поверхности, разделяющей органическую и минеральную материю. При этом потенциальный барьер, который определяет процессы диффузии ионов и, соответственно, состояние динамического равновесия в МОНА системах, зависит от примесей, локализованных вблизи поверхности нанокристаллов [8].

Целью данной работы является разработка новых подходов к изучению схем изоморфизма и мест локализации элементов-примесей в

наноразмерных системах тканей зубов. Эти подходы основаны на принципах био- и наноминералогии, а также данных кристаллохимии о закономерностях изоморфизма в кристаллических решетках разных минералов.

Образцы и методики измерений. В качестве объектов исследования были использованы зубы, удаленные по медицинским показаниям в поликлиниках Киева и Львова. Основные измерения проведены для двух зубов, обозначенных нами как зуб № 1 и зуб № 2, которые принадлежали молодому (17 лет) и пожилому (70 лет) пациентам соответственно. В отличие от зуба № 1, зуб № 2 был в значительной степени поражен кариесом.

Измерения выполнены с помощью рентгенофлуоресцентного (РФ) и масс-спектрометрического (МС) методов. РФ анализ был выполнен в Научно-техническом центре "Вириа Ltd" Института медицины труда, а МС измерения проведены в Центре коллективного пользования при ИГМР им. Н.П. Семененко НАН Украины. Использованные экспериментальные методы, основанные на разных физических принципах, можно рассматривать как взаимно дополняющие. РФ анализ позволяет получать интегральную информацию по всей поверхности исследуемого образца, в том числе об основных элементах (кальций и фосфор), входящих в состав минерализованных биологических тканей. МС анализ, наоборот, позволяет получать информацию о локальных свойствах исследуемых объектов, в том числе о химических элементах, концентрация которых в исследуемых пробах является очень низкой. Естественно, что данные, полученные с помощью РФ и МС методов, а также данные МС анализов для разных локальных точек могут существенно различаться, что связано с неравномерностью химического состава биологических тканей. На рис. 1 показана схема среза зубов, которые исследовались с помощью РФ метода. Анализу были подвергнуты две наружные поверхности зубов (эмаль с примесью дентина) и четыре внутренних среза (в основном дентин). Данные, полученные таким образом для эмали и дентина, являются усредненными для исследованных поверхностей. Кроме того, для наружных поверхностей данные РФ анализа усреднялись по двум измерениям, а для внутренних срезов — по четырем.

Для МС исследований использовался масс-спектрометр *ELEMENT-2* с индуктивно свя-

занной плазмой и приставкой для лазерной абляции *NewWave UP193SS (LA-ICP-MS)*. Использованный спектрометр позволял определять локальный химический состав отдельных выбранных участков, которые имели ширину 35 μm и длину примерно 200 μm . На рис. 2 проиллюстрировано место локального МС анализа для зуба № 2. В правой части этого рисунка видны остатки эмали, разрушенной кариесом, а левее от края разрушенной эмали можно видеть полосу кратера, выжженную лазерным лучом при выполнении анализа химического состава. На рис. 3 показана поверхность зуба № 2, не затронутая кариесом, что следует, в частности, из четких краев эмали, расположенных в левой части этого рисунка. Методом МС анализа для зуба № 1, который не имел заметных поражений кариесом, определен химический состав для двух участков эмали и для двух участков дентина, а для зуба № 2 анализы выполнены для двух участков дентина, не затронутых кариесом, и для двух участков дентина, локализованных вблизи областей, пораженных кариесом. Известно, что при МС методике химические элементы сепарируются по их массе. В наших экспериментах определено количество не всех, а только некоторых изотопов химического элемента. В предположении естественной распространенности изотопов, компьютерная программа спектрометра пересчитывала интенсивности пиков, связанных с отдельными изотопами, в концентрации соответствующего химического элемента. В качестве эталонного образца при МС измерениях использовался эталон *NIST 612*.

Экспериментальные результаты. Результаты РФ анализа представлены в табл. 1. Из данных этой таблицы следует, что содержание Са и Р в дентине зубов № 1 и № 2 примерно одинаково, но вместе с тем имеет место тенденция к уменьшению содержания этих элементов в зубе № 2. В эмали зуба № 2, по сравнению с эмалью зуба № 1, кальция больше на 30, а фосфора — на 50 %. При этом для эмали и дентина зуба № 1 отношение Са/Р равно 1,85 и 1,90, а для зуба № 2 это отношение равно 1,66 и 1,89 соответственно. Повышение концентрации основных элементов в здоровых зубах с возрастом и приближение для эмали отношения Са/Р к значению, соответствующему стехиометрическому апатиту (1,67), указывает на увеличивающуюся минерализацию и рост степени совершенства структуры

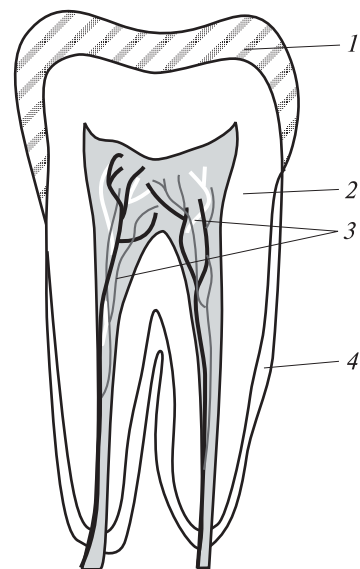


Рис. 1. Схематическое изображение срезов зубов, использованных для РФ анализа: 1 — эмаль, 2 — дентин, 3 — пульпа, 4 — цемент

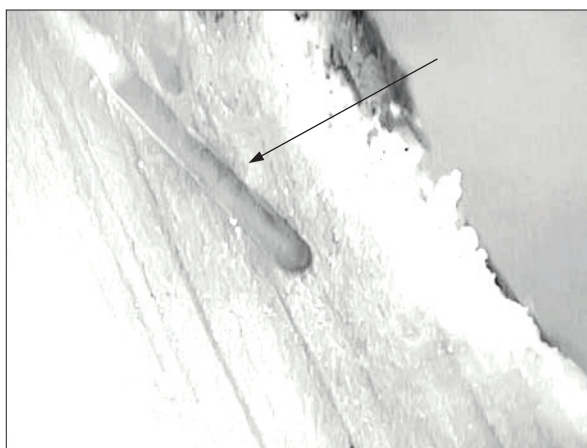


Рис. 2. Фрагмент кариесного участка зуба № 2 с характерным кратером (показан стрелкой) от лазерного луча. Ширина кратера 35 μm . Внешняя (правая) часть образца соответствует эмали, разрушенной кариесом



Рис. 3. Фрагмент здоровой поверхности зуба № 2. Внешняя (левая) часть образца, соответствующая здоровой эмали, в отличие от эмали, изображенной на рис. 2, имеет четкие очертания

нанокристаллов апатита. Величина концентрации химических элементов, входящих в анионную часть структуры апатита (S, Cl, Br) [3], в два–три раза больше в эмали зуба № 2, по сравнению с эмалью зуба № 1. Для дентина такая закономерность сохраняется, но с меньшими различиями (табл. 1). Перечисленные данные указывают, что с возрастом апатит зубов обезвоживается и теряет фосфор, так как указанные выше химические элементы занимают позиции фосфора и гидроксильных групп. Концентрация двухвалентных элементов, способных замещать кальций в структуре апатита (Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Sr, Ba, Pb), значительно выше в эмали зуба № 2, по сравнению с эмалью зуба № 1. В дентине такая закономерность сохраняется, однако наблюдается большая дисперсия значений по сравнению с эмалью. Более точным результатом можно считать накопление Sr и Pb в эмали и дентине с возрастом человека. Остальные химические элементы, представленные в табл. 1,

не являются структурообразующими, но могут входить в апатит по разным схемам изоморфных замещений. Трехвалентные ионов и одновалентные щелочные металлы могут замещать ионы Ca в нанокристаллах биоапатита по схеме $2Ca^{2+} \rightarrow Me^{3+} + Me^{+}$, которая реализуется также и в синтетических апатитах [10]. Элементы с более высокими значениями валентности тоже могут замещать фосфор в структуре биоапатита. Такое замещение наиболее вероятно для шестивалентных Cr и Se, ионные радиусы которых совпадают с ионным радиусом P. Из полученных данных (табл. 1) следует, что все неструктурообразующие элементы, за исключением Cr, проявляют, как правило, лишь слабую тенденцию накапливаться в зубах с возрастом.

Результаты МС анализа приведены в табл. 2, в которой указаны как интенсивности пиков, относящихся к отдельным изотопам, так и концентрации соответствующих химических элементов. Это связано с существенно разной плотностью стандарта (который используется для МС измерений) и исследованных образцов. Стандарт представляет собой стеклянный диск (с известным количеством разных химических элементов), плотность которого заметно отличается от плотности эмали и дентина, что снижает точность измерений. Сравнение интенсивностей пиков для разных участков зуба показывает относительные изменения количества химических элементов в этих участках. Отметим, что определение относительных значений концентрации (по соотношению интенсивностей пиков) является более точным, чем определение абсолютных значений концентрации, полученных путем сравнения сигналов от эталона и исследуемого образца.

Данные локального МС анализа (табл. 2) показывают примерно одинаковое содержание тяжелых металлов в дентине и эмали зуба № 1 при значительной дисперсии в эмали. Содержание тяжелых металлов в здоровых участках дентина зуба № 2 заметно больше, чем в дентине зуба № 1 (за исключением Au, Th и U). Существенные различия в содержании тяжелых металлов наблюдаются также в здоровом и кариесном участках для зуба № 2, причем содержание большинства элементов в кариесных участках увеличивается в 2–4 раза (за исключением Au), а содержание Te и Hg увеличилось примерно в 50 и 40 раз соответствен-

Таблица 1. Концентрация химических элементов (мг/г) в эмали и дентине по данным РФ анализа

Элемент	Эмаль		Дентин	
	Зуб № 1	Зуб № 2	Зуб № 1	Зуб № 2
P	206423,2 ± 7,5	313285,1	223501,5 ± 7,3	196021,1
Ca	381958,7 ± 0,8	519935,4	424603,1 ± 0,8	371521,6
S	1611,6 ± 36,5	6381,4	2427,8 ± 29,4	2960,5
Cl	1244,8 ± 32,2	2769,6	2716,9 ± 17,4	2959,2
K	12199,1 ± 5,0	13490,7	13401,3 ± 5,0	9614,4
Ti	93,9* ± 17,0	111,9	51,2 ± 20,6	81,9
Cr	175,7 ± 26,2	104,2*	234,4* ± 23,6	168,8
Mn	45,5 ± 26,8	85,0*	15,1 ± 45,2	14,9
Fe	138,6* ± 16,9	497,4*	264,0* ± 11,4	127,4
Co	0,9 ± 37,6	1,8	1,1* ± 63,9	3,2*
Ni	3,0* ± 76,9	4,1*	1,4* ± 93,1	5,3*
Cu	335,0* ± 11,7	1194,6*	394,3 ± 8,9	592,3*
Zn	864,9* ± 4,3	2290,3*	846,9* ± 5,4	978,5*
Se	2,8 ± 44,8	17,4*	3,3 ± 44,6	4,5*
Br	2,9* ± 20,5	10,2	1,4* ± 66,4	7,5
Rb	1,9 ± 38,6	2,4	2,2* ± 57,7	4,0*
Sr	334,5 ± 2,9	745,3	341,4 ± 3,0	588,4
Y	77,5* ± 6,5	186,3*	111,4 ± 5,6	65,1*
Ag	Не обн.	Не обн.	1,1* ± 1,2	Не обн.
Sn	0,4 ± 24,0	2,2	1,7 ± 20,3	1,3
Ba	38,7 ± 15,6	81,7*	53,6 ± 14,5	50,8
Hg	0,2* ± 26,4	5,6	3,1* ± 53,4	5,3
Pb	1,1 ± 23,2	5,6	3,1* ± 18,5	5,3

Примечание. * — разброс значений в пять и более раз. Средняя статистическая погрешность указана в %. Значение погрешности для зубов № 1 и № 2 одинаковое.

но. Следует отметить также аномально высокое содержание Ва в исследованных образцах (табл. 2). Разброс данных, представленных в табл. 1 и 2, связан, очевидно, с описанной выше спецификой использованных экспериментальных методов.

Обсуждение результатов. Для решения широкого круга экологических и медицинских проблем, связанных с дентином и эмалью зубов, надо иметь не только общую информацию о количестве и составе примесей, но и детальную информацию о местах локализации элементов-примесей в разных наносистемах этих биологических тканей. Именно такая детальная информация позволяет выяснять механизмы возникновения заболеваний, а также разрабатывать научно обоснованные методы профилактики и лечения заболеваний. При интерпретации описанных выше экспериментальных результатов и решении вопроса о местах локализации примесных ионов важно учитывать особенности иерархии внутреннего строения минерализованных биологических тканей. Высокоминерализованные ткани, в том числе эмаль и дентин зубов, следует рассматривать как минерально-органические нано-ассоциированные системы [8]. Минеральная компонента этих биологических тканей

представлена в основном нанокристаллами биоапатита, погруженными в водно-органическую матрицу. Кроме биоапатита, минеральная компонента эмали и дентина содержит также так называемые примесные кристаллические фазы (ПКФ) [9, 11]. Количество ПКФ невелико (от единиц до долей процента веса), но они играют важную роль в функционировании биологических тканей. ПКФ существенно влияют на процессы массопереноса между минеральной и органической компонентами эмали и часто выполняют роль депо, в которых концентрируются элементы-примеси [9]. Наиболее распространенными ПКФ в эмали и дентине служат витлокит $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, кальцит и арагонит CaCO_3 , доломит $(\text{Ca}, \text{Mg})\text{CO}_3$, а также оксиды CaO и MgO [7, 9, 11]. Если количество ПКФ не слишком мало и нанокристаллы ПКФ имеют достаточно большие размеры, то такие примесные нанофазы могут быть зафиксированы рентгенофазовым анализом, однако наиболее чувствительным методом для определения типа и количества ПКФ в биологических тканях служит электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) [9]. ЭПР позволяет не только фиксировать наличие ПКФ, но и однозначно определять места локализации ионов-примесей в кристалли-

Таблица 2. Содержание тяжелых металлов в компонентах зуба по данным МС анализа

Образец	Номер пробы	Параметр	Sr 87,88	Zr 90	Ag 107	Cd 114	Te 130	Cs 133	Ba 137, 138	Au 197	Hg 208	Pb 207, 208	Th 232	U 238
Эмаль	1-1	I	29535	136	990	147	2315	26	124537	173	4653	1661	0,4	3,1
		C	342	5,2	7,8	0,8	0,0	0,0	2072	1,21	0,0	10,36	0,01	0,02
	1-2	I	21197	13	124	96	19,8	23	185008	1,2	4429	1086	He обн.	2,0
		C	387	0,3	0,8	0,1	0,0	0,0	870	0,0	0,0	4,36	" "	0,01
Дентин	1-3	I	37584	70	201	130	2087	26	105275	998	4660	1261	0,9	3,1
		C	527	2,5	1,4	0,5	0,0	0,0	1534	9,6	0,0	5,44	0,01	0,02
	1-4	I	38109	80	338	129	1862	31	96247	911	4952	1325	0,4	2,0
		C	542	2,9	2,5	0,5	0,0	0,0	1253	6,5	0,0	6,42	0,01	0,01
Дентин, кариес	2-1	I	118036	110	403	219	6067	906	1384502	1,2	7295	6778	He обн.	4,3
		C	1683	4,1	3,0	2,1	59,6	3,4	20450	0,0	36,9	53,1	" "	0,03
	2-2	I	97864	97	421	225	5050	818	1130504	6,6	7170	7001	1,6	3,5
		C	1382	3,6	3,2	2,2	42,3	3,1	16235	0,03	34,9	54,0	0,03	0,03
Дентин, без кариеса	2-3	I	62914	26	90	152	2565	262	223739	7,0	5896	2676	He обн.	1,2
		C	901	0,8	0,6	0,9	0,23	0,8	34861	0,03	0,92	17,4	" "	0,01
	2-4	I	60182	38	995	140	2422	260	346891	3,1	5435	2462	" "	0,4
		C	859	1,3	8,5	0,7	0,0	0,8	5115	0,01	0,0	16,3	" "	0,01
Фон		I	808	7,4	16	104	1714	34	756	0,8	4199	327	" "	He обн.

Примечание. Пробы 1-1, 1-2 — эмаль зуба № 1, участок 1 и 2; пробы 1-3, 1-4 — дентин зуба № 1, участки 3 и 4; пробы 2-1, 2-2 — дентин зуба № 2, кариесный участок 1 и 2; пробы 2-3, 2-4 — дентин зуба № 2, здоровые участки 3 и 4. Относительная погрешность $\pm 20\%$ при концентрации выше $10 \mu\text{г/г}$. I — интенсивность пика в отн. ед., C — концентрация в $\mu\text{г/г}$.

ческой решетке ПКФ, а также в структуре биоапатита.

При решении вопросов о местах локализации примесных ионов в минерализованных биологических тканях, кроме перечисленных выше факторов, связанных с био- и наноминералогией, важно использовать кристаллохимическую информацию о закономерностях изоморфных замещений в минералах [5]. Эти закономерности обусловлены ионными радиусами, возможной валентностью и другими характеристиками примесных ионов, а также особенностями кристаллической структуры наночастиц, в которых локализуются примесные ионы. Важная особенность минерализованных биологических тканей — возможность локализации примесных ионов в этих тканях на поверхности наночастиц, формирующих минеральную компоненту, а также в водно-органической матрице этих тканей.

Из данных РФ анализа следует (табл. 1), что в дентине зуба № 1 содержание Са и Р несколько больше, чем в эмали, а отношение Са/Р в эмали и дентине равно 1,90 и 1,85 соответственно, что больше соответствующего значения (1,67) для стехиометрического апатита. С учетом данных табл. 1 можно заключить, что сера, которая в принципе может замещать фосфор в структуре апатита, не может так сильно повысить отношение Са/Р. Полученные высокие значения отношения Са/Р следует связывать с карбонатными ионами CO_3^{2-} , которые могут быть локализованы в позициях фосфора. Известно [11], что карбонатное вещество в значительном количестве входит в структуру биоапатита и, кроме того, в эмали присутствуют карбонаты CaCO_3 и MgCO_3 [9, 10]. Наличие в биоминералах соединений кальция и магния позволяет предполагать, что в зубах Sr и Ba входят в карбонатные нанофазы кальция и магния, изоморфно замещая ионы Са и Mg. Поскольку Mg, Ca, Sr, Ba относятся ко второй группе периодической системы элементов, то все они имеют близкие химические свойства. Известно [1], что Sr легче входит в структуру арагонита, а Ba — в структуру кальцита. Это подтверждается, в частности, тем, что получены искусственные твердые растворы $\text{BaCO}_3 - \text{CaCO}_3$ со структурой кальцита, содержащие до 55 мол. % BaCO_3 . Такая же ситуация имеет место и для свинца. Несмотря на существование свинцового аналога серии апатит — пироморфит, ко-

личество Pb в апатите обычно менее 10 $\mu\text{г/г}$ [1]. С другой стороны, свинец изоморфно замещает кальций в доломите в значительном количестве. В работе [7] описаны сигналы ЭПР от ионов свинца, локализованных в структуре витлокита. Кроме того, поскольку природные доломиты содержат Zn, Fe, Mn, то это позволяет сделать предположение о локализации этих элементов в карбонатной фазе. Следует отметить, что часть тяжелых металлов может находиться в зубах в рассеянном виде в нанокпиллярной воде или в органических соединениях.

Концентрация большинства химических элементов в дентине зуба № 1 больше, чем в эмали этого зуба, а в зубе № 2, наоборот, концентрация большинства элементов в эмали выше, чем в дентине (табл. 1). Сравнение концентрации элементов в дентине зубов № 1 и № 2 показывает тенденцию слабого уменьшения концентрации структурообразующих элементов и увеличение концентрации примесных ионов металлов в зубе № 2. В эмали наблюдается увеличение концентрации всех элементов в зубе № 2, по сравнению с зубом № 1. Эти результаты указывают на то, что с возрастом продолжается процесс минерализации эмали зубов и накопление в ней примесных элементов.

Результаты локального МС анализа, связанные с концентрацией тяжелых металлов (табл. 2), подтверждают описанные выше тенденции. Значения концентрации Sr, Ba, Pb увеличиваются в зубах с возрастом как в структуре апатита, так и в других минеральных фазах и прежде всего в карбонатах. Для зуба № 1 концентрация Sr в дентине в полтора раза выше, чем в эмали, а концентрация Ba и Pb, наоборот, несколько выше в эмали. Это указывает на то, что Sr накапливается медленнее, чем Ba и Pb, и подтверждает тезис о накоплении рассматриваемых элементов в разных фазах: Sr — в структуре нанокристаллов биоапатита, а Ba и Pb — в нанокристаллах карбонатного вещества. Сравнение количества этих элементов в дентине зубов № 1 и № 2 также показывает более медленное накопление Sr. Значения концентрации рассматриваемых элементов существенно возрастают на участках, пораженных кариесом. Интересно отметить, что распространенность этих элементов в земной коре соответствует соотношению их количества в зубах. Соотношения в земной

коре выглядят следующим образом: $Ba/Sr = 1,25$; $Ba/Pb = 31$; $Sr/Pb = 25$ [4]. В дентине зуба № 1 — $Ba/Sr = 2,6$; $Ba/Pb = 235$; $Sr/Pb = 90$, зуба № 2 — $Ba/Sr = 5,0$; $Ba/Pb = 253$; $Sr/Pb = 52$. Для кариесного участка рассматриваемые соотношения заметно изменяются и равны 12, 340 и 28 соответственно. Полученные результаты свидетельствуют о том, что накопление рассматриваемых элементов в определяющей степени связано с окружающей средой. Следует отметить, что локальный МС анализ выявил значения концентрации Ba в зубах от 0,15 до 1,8 мас. % (табл. 2). При этом соотношение количества изотопов ^{138}Ba и ^{137}Ba близко к естественному распространению этих изотопов. Это указывает на отсутствие существенного влияния интерференции сигналов от других элементов или ионов и позволяет считать информацию о столь высоком содержании Ba полностью достоверной. Отметим, что высокие значения содержания Ba (до 0,6 мас. %) наблюдались также в костях [10]. Выяснение причин аномально высокого содержания Ba в зубах и костях требует специальных исследований.

Согласно данным табл. 2, такие элементы, как Zr, Ag, Cd, Te, Cs, Au, Hg, Th и U, в здоровых участках зуба с возрастом человека почти не накапливаются. Однако количество этих элементов существенно повышается в участках, пораженных кариесом, что особенно выражено для Te, Cs и Hg. Указанные элементы могут накапливаться как в апатитовой, так и в других минеральных фазах, а также на поверхности нанокристаллов и в органической матрице рассматриваемых биологических тканей. Валентность и ионные радиусы некоторых из указанных элементов позволяют им изоморфно замещать кальций или фосфор. Вместе с тем Zr и Te вряд ли могут замещать P по схеме один ион на другой ион. Однако Zr и Te могут входить в структуру нанокристаллов апатита по схеме блочного изоморфизма, а остальные ионы, кроме Cs и Au, могут замещать ионы Ca.

Известно, что U и Th в природных апатитах накапливаются в значительном количестве. При этом количество Th превышает количество U в три–четыре раза [1]. Оценка относительного содержания Th и U в зубах показывает, что в обоих зубах содержание U в пять раз больше, чем Th. Это позволяет полагать, что эти элементы накапливаются не в апатитовой фазе. При оценке количества Cd по интенсивности пиков установлено практически одинаковое его количество в дентине и эмали зуба № 1, небольшой рост в здоровых участках зуба № 2 и дальнейший рост в кариесном участке этого зуба. Эти данные указывают на то, что возрастание концентрации Cd прямо коррелирует с повышением степени минерализации зубов при увеличении возраста человека и что эти ионы локализованы в структуре нанокристаллов биоапатита. Отметим, что по признаку валентности и ионных радиусов ионы Cd могут замещать ионы Ca и такой изоморфизм наблюдался в синтетических апатитах [3].

Содержание Au в дентине зуба № 1 аномально высокое, по сравнению с его содержанием в эмали зуба № 1 и дентине зуба № 2. Это можно трактовать как нахождение ионов Au в рассеянном виде и неспособность этих ионов накапливаться в минеральной компоненте зубов, вероятно, из-за малой химической активности этих ионов. Это же относится к Zr и Ag, количество которых не увеличивается с возрастом, хотя заметно больше в кариесном участке дентина по сравнению со здоровым участком. Как уже упоминалось выше, аномально высокий рост значений концентрации в кариесном участке наблюдается для Te и Hg, а в здоровом участке они практически отсутствуют. Можно полагать, что эти элементы входят в зубы в рассеянном виде, так как при такой форме элементы не могут накапливаться в организме из-за ионно-обменных процессов и диффузии. Нарушение этих процессов при заболеваниях, вероятно, приводит к их накоплению в кальцифицированных тканях.

Таким образом, с учетом информации о внутреннем строении минерализованных биологических тканей, а также информации о закономерностях изоморфизма в природных минералах, представляется возможным сделать выводы о местах локализации ионов-примесей в наноразмерных подсистемах дентина и эмали зубов. Для получения полной картины, связанной с примесями в биологических тканях, необходимы комплексные исследования этих тканей с помощью разных экспериментальных методов, в том числе с помощью ЭПР, который позволяет непосредственно контролировать справедливость разных схем и моделей, описывающих места локализации примесей в биологических тканях.

Таким образом, с учетом информации о внутреннем строении минерализованных биологических тканей, а также информации о закономерностях изоморфизма в природных минералах, представляется возможным сделать выводы о местах локализации ионов-примесей в наноразмерных подсистемах дентина и эмали зубов. Для получения полной картины, связанной с примесями в биологических тканях, необходимы комплексные исследования этих тканей с помощью разных экспериментальных методов, в том числе с помощью ЭПР, который позволяет непосредственно контролировать справедливость разных схем и моделей, описывающих места локализации примесей в биологических тканях.

Заключение. Представленные в данной статье результаты являются одной из первых по-

пыток определения мест локализации примесей в различных нанофазах, формирующих минеральную компоненту зубов. При этом проанализированы изменения состава и мест локализации примесей в зависимости от возраста человека и заболеваний зубов кариесом, а также рассмотрены разные схемы, описывающие места локализации примесей в тканях зубов. Информация о местах локализации ионов примесей в наноразмерных подсистемах эмали и дентина важна для выяснения механизмов заболеваний зубов, а также для разработки методов профилактики этих заболеваний. Для успешного решения медицинских проблем, связанных с заболеваниями зубов, необходимы дальнейшие систематические исследования специально сформированных коллекций зубов, определение количества фтора в разных подсистемах эмали, а также комплексирование данных о химическом составе

эмали и дентина с данными, полученными разными методами. Кроме данных о составе и количестве примесей, важную роль при решении медицинских проблем играет также информация о примесных кристаллических нанофазах [9], содержащихся в биологических тканях, о степени текстурирования и анизотропии эмали [11], а также о свойствах органической матрицы [8], которая контролирует рост и растворение нанокристаллов. Указанная информация может быть получена с помощью биоминералогических методик и подходов, описанных в работах [8, 9, 11]. В заключение еще раз отметим, что рассмотрение свойств минерализованных тканей зубов с позиций биоминералогии, а также привлечение к изучению свойств эмали и дентина подходов и понятий наноминералогии и кристаллохимии минералов открывают новый этап в изучении свойств этих биологических тканей.

1. Дир У.А., Хауи Р.А., Зусман Дж. Породообразующие минералы. Т. 5. — М.: Мир, 1966. — 408 с.
2. Каназава Т. Неорганические фосфатные материалы: Пер. с англ. — Киев: Наук. думка, 1998. — 298 с.
3. Кораго А.А. Введение в биоминералогию. — СПб.: Недра, 1992. — 280 с.
4. Сауков А.А. Геохимия. — М.: Наука, 1975. — 480 с.
5. Франк-Каменецкий В.А. Природа структурных примесей в минералах. — Л.: Изд-во Ленингр. ун-та, 1964. — 239 с.
6. Шпак А.П., Карбовский В.Л., Трачевский В.В. Апатиты. — Киев: Академперіодика, 2002. — 414 с.
7. Brik A.B., Bagmut N.N., Kalinichenko A.M. et al. Characteristics of phosphate paramagnetic centers in natural apatites, biominerals and their synthetic analogues // Mineral. Journ. (Ukraine). — 2000. — 22, No 4. — P. 8—18.
8. Brik A.B., Brik V.B. Mechanisms of diffusion in biominerals and bone demineralization during space flights // Ibid. — 1998. — 20, No 5. — P. 46—61.
9. Brik A.B., Kenner G.H., Brik V.B. et al. EPR of impurity crystal phases in biominerals and their synthetic analogues // Ibid. — 2001. — 23, No 1. — P. 23—37.
10. Driessens F.C.M., Verbeeck R.M.H. Biominerals. — Boca Raton: CRC Press, 1990. — 428 p.
11. Shpak A.P., Brik A.B., Karbovskiy V.L., Rosenfeld L.G. Properties of nanoscale particles on the basis of metals localized into biological tissues // Progress in physics of metals. — 2003. — 4, No 4. — P. 303—336.

Ин-т геохимии, минералогии и рудообразования
им. Н.П. Семеново НАН Украины, Киев

Поступила 02.06.2008

Ин-т металлофизики им. Г.В. Курдюмова НАН Украины, Киев

Ин-т телекоммуникаций и глоб. информ. пространства НАН Украины, Киев

Стоматол. поликлиника Дарниц. р-на, Киев

РЕЗЮМЕ. Визначено кількість і розподіл різних хімічних елементів в дентині та емалі зубів, а також проаналізовано вплив віку і карієсу на склад і локалізацію домішок. Вимірювання виконані за допомогою рентгенофлюоресцентного і мас-спектроскопічного методів. Встановлено, що з віком у тканинах зубів має місце накопичення Sr і Pb приблизно у два і три рази відповідно, а важкі метали (Zr, Ag, Cd, Te, Cs, Au, Hg, Th, U) у здорових тканинах зубів з віком нагромаджуються лише в незначній кількості. У дентині, що прилягає до повністю зруйнованої карієсом емалі, встановлено зростання концентрації Sr і Pb в 1,7 і 3,2 рази відповідно. Така ж тенденція зберігається для решти важких металів з аномально високим збільшенням концентрації Te (50 разів) і Hg (40 разів). У дентині та емалі встановлений аномально високий вміст Ba. Кількість Ba в молодому і старому зубі складає 0,15 і 0,4 мас. % відповідно, а на карієсній ділянці досягає 1,8 мас. %. Передбачається, що Ba нагромаджується в тканинах зубів у структурі нанокристалів кальциту (CaCO_3) у вигляді ізоморфної домішки, що заміщає кальцій. Описані можливі схеми ізоморфних заміщень у нанокристалах біогенного апатиту, який формує переважно мінеральну компоненту зубів. Проаналізовані можливі місця локалізації домішок у біоapatиті та інших (домішкових) мінеральних нанофазах, які є в тканинах зубів у невеликій кількості, але ві-

діграють важливу роль у функціонуванні біологічних тканин. Показано, що біомінералогічні підходи, які ми розробляємо, пов'язані з дослідженням місць локалізації домішок на рівні нанорозмірних систем тканин зуба, відкривають принципово нові можливості для з'ясування механізмів захворювань зубів і для розробки відповідних профілактичних методів.

SUMMARY. Quantity and distribution of different chemical elements in dentine and dental enamel are determined, and influence of age and caries on the composition and localization of impurities is analyzed. Measurements are performed by X-ray-fluorescent and mass-spectroscopy methods. It is shown that approximately two- and three-fold the accumulation of Sr and Pb takes place with age and such elements as Zr, Ag, Cd, Te, Cs, Au, Hg, Th and U are accumulated in healthy teeth in negligible quantities only. In dentine, adjacent completely to caries enamel destructed by caries the concentration of Sr and Pb increases 1.7 and 3.2 times, accordingly. The same tendency is preserved for other heavy metals with anomalously high increase of Te (50 times) and Hg (40 times). The Ba quantity in young and old teeth is equal to 0.15 and 0.4 wt. % accordingly, and in the caries areas it reaches 1.8 wt. %. It is assumed that Ba is accumulated in calcite (CaCO_3) nanocrystals structure as isomorphous impurity substituting calcium. The possible models for isomorphous substitutions in the nanocrystals of biogenic apatite are described. It is shown that the developed biomineralogical approaches to the study of impurity ions location in biological systems open new potentialities for understanding the mechanisms of dental diseases and development of corresponding methods of prophylaxis.