

**ВАРИАЦИИ ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА ПАТОГЕННЫХ МИНЕРАЛОВ  
РОТОВОЙ ПОЛОСТИ ЧЕЛОВЕКА****Бельская Л.В., Голованова О.А. (хим. ф-т ОмГУ)***LudaB2005@mail.ru*

---

Ключевые слова: *элементный состав, РФА-СИ, ИСП-АЭС, патогенные биоминералы, зубные и слюнные камни, ротовая жидкость*

Изучение биоминералов и процесса их образования в организме человека является важнейшим направлением науки биоминералогии. Это актуально при решении проблем, связанных с образованием патогенных минералов в организме человека, приводящих к различным заболеваниям. Роль микроэлементов, в том числе и катионов металлов, в процессе формирования патогенных биоминералов в настоящее время до конца не изучена.

Особый интерес представляет содержание в биоминеральных образованиях металлов, в том числе марганца и железа. Так, марганец для живых организмов имеет жизненно важное значение: он активизирует многие ферментативные процессы (входит в состав пируваткарбоксилазы и аргиназы), необходим для образования гемоглобина, стимулирует синтез холестерина и жирных кислот и т.д. Железо входит в состав дыхательных пигментов, в том числе гемоглобина, участвует в процессах связывания и переноса кислорода к тканям; стимулирует функцию кровеносных органов; применяется в качестве лекарственного средства при анемиях и некоторых других патологических состояниях. Однако при неблагоприятной экологической ситуации элементы в избытке поступают в организм человека, занимают позиции кальция и магния в органических и неорганических структурах, образуя соединения, которые могут служить зародышами патогенных минеральных образований.

**Цель работы** - выявить особенности микроэлементного состава патогенных образований различной локализации и камнеобразующей среды в зависимости от местных природных и техногенных факторов среды обитания на примере Омского региона.

**Материал и методы.** Объектом исследования являлась коллекция из 115 зубных, 13 слюнных камней и 120 образцов ротовой жидкости. Все исследуемые образцы камней были подвергнуты анализу на станции энергодисперсионного рентгено-флуоресцентного элементного анализа Центра синхротронного излучения ИЯФ СО РАН (г. Новосибирск). Эмиссионные спектры исследуемых проб возбуждались пучком поляризованного монохроматизированного излучения энергией 25 кэВ. Образцы готовились прессованием порошка в таблетки весом 30 мг и диаметром 5 мм с поверхностной плотностью 0.15 г/см<sup>2</sup>. Использовались два уровня энергии возбуждения:

- 22 кэВ для количественного определения Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Se, Br, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Pb, Th, U;

- 42 кэВ для количественного определения Ag, Cd, In, Sn, Sb, Te, I, Cs, Ba, La и Ce.

Расчет содержания элементов проводился методом внешнего стандарта. Образцами сравнения служили стандарты горных пород: СТ-1а (трапп), СА-1 (алевролит), СГ-2 (гранит), СИ-1 (известняк), ВСР-32 (фосфорит). Нормировочные коэффициенты для расчета содержаний элементов, не аттестованных в указанных стандартах, были получены интерполяцией соответствующих величин для соседних групп элементов. Пределы обнаружения элементов при загрузке спектрометрического тракта с частотой 10 кГц и временем измерения 1000 секунд составляют  $(0,1-2,0) \cdot 10^{-4}$ , %. Обработка эмиссионных спектров производилась с помощью специализированной программы. При количественном расчете использовался метод "внешнего стандарта". Погрешность определений элементов находилась в пределах 2-5 отн. %.

Элементный состав образцов ротовой жидкости определялся методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП). Измерения проводились на ИПС-спектрометре ОПТИМА 2000 DV (Perkin Elmer, Германия). Обработку результатов производилась с использованием программного обеспечения спектрометра. При количественном расчете использовался метод градуировочного графика.

**Результаты.** Анализ полученных результатов по определению элементного состава зубных и слюнных камней (табл. 1, 2) показывает, что микроэлементы K, Zn, Ba, Zr, Rb, Mn, Fe, Cu, Ti, V, Ni и т.д. концентрируются в камнях. Высокое содержание перечисленных элементов в образцах, возможно, объясняется их изоморфным внедрением в апатит - основную минеральную компоненту зубных и слюнных камней человека. С учетом возможных изоморфных замещений формулу стехиометрического апатита можно представить в виде:  $Me_{10}(XO_4)_6Y_2$ , где  $Me = Ca^{2+}, Mn^{2+}, Mn^{3+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Na^+, Rb^+, Y^{3+}$ ;  $X = P^{5+}, Si^{4+}, S^{6+}, Mn^{7+}, As^{5+}$ ;  $Y = F^-, Cl^-, OH^-, O^{2-}$ , таким образом для апатита характерен как гетеровалентный, так и изовалентный изоморфизм. Возможность изоморфного внедрения объясняется близостью ионных радиусов элементов:  $r(Ca^{2+})=0,106$  нм,  $r(Sr^{2+})=0,127$  нм,  $r(Ba^{2+})=0,143$  нм,  $r(Mn^{2+})=0,091$  нм,  $r(Zn^{2+})=0,083$  нм,  $r(Na^+)=0,098$  нм,  $r(K^+)=0,133$  нм,  $r(Rb^+)=0,149$  нм,  $r(Ni^{2+})=0,078$  нм,  $r(Cu^+)=0,096$  нм,  $r(Ag^{2+})=0,113$  нм и  $r(Cl^-)=0,181$  нм,  $r(Br^-)=0,196$  нм,  $r(I^-)=0,220$  нм [1].

Таблица 1

Содержание микроэлементов в зубных камнях жителей Омского региона, масс.%

Элемент	Содержание элемента (экспериментальные данные)	Содержание элемента (лит. данные [2])
Fe	$(8.19 \pm 2.57) \cdot 10^{-3}$	$(1.46 \pm 0.1) \cdot 10^{-2}$
Ti	$(7.62 \pm 3.63) \cdot 10^{-3}$	$(6.4 \pm 3.3) \cdot 10^{-3}$
Mn	$(2.41 \pm 0.73) \cdot 10^{-3}$	$(1.3 \pm 0.085) \cdot 10^{-3}$
V	$(4.27 \pm 1.43) \cdot 10^{-3}$	$(2.4 \pm 0.16) \cdot 10^{-5}$
Ni	$(1.60 \pm 0.59) \cdot 10^{-3}$	$(0.3 \pm 0.016) \cdot 10^{-3}$
Cu	$(1.53 \pm 0.61) \cdot 10^{-3}$	$(1.6 \pm 0.078) \cdot 10^{-4}$
Zn	$(2.52 \pm 0.53) \cdot 10^{-2}$	$(1.6 \pm 0.11) \cdot 10^{-3}$

Сравнение полученных экспериментальных данных по зубным камням с литературными (табл. 1) позволяет выделить элементы, содержание которых характерно для Омского региона: Mn - на 46%; Ni - на 81% больше, чем по данным [2]. Значительно превышено содержание V (в 178 раз), Cu (в 95 раз) и Zn (в 16 раз). В зубных камнях жителей г. Омска обнаружены также Ag, Sn, I, Br и Rb.

Таблица 2

Содержание микроэлементов в слюнных камнях жителей Омского региона, масс.%

Элемент	Содержание элемента, (экспериментальные данные)	Содержание элемента, (по данным [2])
Fe	$(7.37 \pm 2.63) \cdot 10^{-3}$	$(1.00 \pm 0.09) \cdot 10^{-2}$
Ti	$(5.65 \pm 2.82) \cdot 10^{-2}$	$(1.30 \pm 0.13) \cdot 10^{-3}$
Mn	-	$(2.30 \pm 0.13) \cdot 10^{-5}$
V	$(1.71 \pm 0.72) \cdot 10^{-2}$	$(1.30 \pm 0.34) \cdot 10^{-3}$
Ni	$(1.18 \pm 0.61) \cdot 10^{-3}$	$(2.60 \pm 0.18) \cdot 10^{-4}$
Cu	$(1.84 \pm 0.88) \cdot 10^{-3}$	$(1.50 \pm 0.08) \cdot 10^{-4}$
Zn	$(1.28 \pm 0.76) \cdot 10^{-2}$	$(1.4 \pm 0.1) \cdot 10^{-3}$

Следует отметить, что уровни содержания элементов зависят от условий окружающей среды, и вследствие этого отмечается существенный разброс величин, измеренных в различных регионах. Таким образом, повышенное содержание микроэлементов в дентолитах, возможно, обусловлено спецификой Омского региона.

Аналогичные закономерности получены и для слюнных камней жителей Омского региона (табл. 2): Fe - на 26% меньше, а Ni - на 78% больше, чем по данным [2]. Значительно превышает литературные значения содержание V (в 43 раза), Cu (в 12 раз) и Zn (в 9 раз).

Ряд авторов указывают на важную роль слюны в образовании зубного камня. Смешанная слюна представляет собой наиболее вероятный источник поступления минеральных компонентов, в том числе и микроэлементов, в состав зубных отложений.

С целью установления возможности поступления микроэлементов в состав камней проведено определение элементного состава ротовой жидкости с помощью атомно-эмиссионного анализа с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-АЭ) (табл. 3).

Таблица 3

Элементный состав ротовой жидкости в норме и в условиях  
камнеобразования в полости рта, мг/л

Элемент	Контрольная группа (эксп. данные)	Норма (лит. данные [3])	Камнеобразование в полости рта
Fe	0.278±0.041	0.11-0.19	0.399±0.185
Mn	0.050±0.014	0.009-0.011	-
Zn	0.476±0.183	-	1.082±1.010
Cu	0.342±0.314	0.007-0.018	0.054±0.033

В ходе исследования были выделены две группы: группа №1 - пациенты, имеющие зубные отложения в полости рта (8 человек, 57%); группа №2 - контрольная (6 человек, 43%). Взятую в качестве сравнения группу лиц, резистентных (устойчивых) к заболеваниям, составили люди с одинаковым соматическим статусом «практически здоровые», а также без заболеваний пародонта и слизистой оболочки полости рта.

По результатам проведенного эксперимента микроэлементы Zn и Cu обнаружены во всех проанализированных образцах, а Fe, Mn, Ni и Al в большинстве образцов. При этом содержание перечисленных микроэлементов увеличивается в условиях камнеобразования в полости рта. По данным Обь-Иртышского межрегионального территориального управления по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды, при оценке качества поверхностных вод на территории Омской области установлено, что вода р. Иртыш в створе Омск характеризуется как «грязная» (УКИЗВ - удаленный комбинаторный индекс загрязненности воды - 3,66) [4]. Во всех створах Омска критическим показателем загрязненности воды являются соединения меди (12 - 14,7 ПДК), а также железа (2,2 ПДК), цинка (1 - 2,1 ПДК), марганца (0,9 - 2,2 ПДК). Для реки Омь величины УКИЗВ варьируются от 4,33 до 4,94, при этом содержание основных загрязняющих веществ в контролируемых створах реки Оми составило: соединений железа 2,2 - 3,2 ПДК, меди 13,3 - 19,3 ПДК, цинка 1 - 1,9 ПДК, марганца 8 - 19,9 ПДК. Также отмечены случаи экстремально высокого загрязнения соединениями марганца 60,6 - 113,8 ПДК и меди 33 - 44 ПДК.

По сравнению ряда средних концентраций химических элементов в зубных камнях жителей г. Омска: Zn > Fe > Cu > Ni > Mn с рядом средних концентраций данных элементов в ротовой жидкости: Zn > Fe > Cu > Mn > Ni видно, что последовательность расположения элементов в рядах одинакова и, следовательно, вероятным источником поступления микроэлементов в состав зубных и слюнных отложений является слюна человека.

Известно, что слюна представляет собой структурированную биологическую жидкость, весь объем которой распределен между мицеллами - коллоидными образованиями. Их ядра состоят из молекул фосфата кальция и окружены водно-белковыми оболочками. Вероятно, при избыточном поступлении микроэлементов в состав ротовой жидкости происходит образование хелатных комплексных соединений с аминокислотами, входящими в состав белка, и разрушение защитных оболочек коллоидных мицелл. В качестве примера можно привести значения ступенчатых констант устойчивости хелатных комплексов никеля с глицином ( $K_1=1,4 \cdot 10^6$ ,  $K_2=8,9 \cdot 10^4$ ). При повышенной концентрации катионов металлов мицеллы теряют устойчивость и коагулируют, что приводит к нарушению структурных и минерализующих свойств слюны и образованию камней в ротовой полости человека.

**Заключение.** Таким образом, можно предположить, что микроэлементный состав зубных и слюнных камней определяется средой проживания пациента и особенностью обменных процессов в его организме.

Изучение образования и роста минералов с четко регламентируемыми условиями человеческого организма расширяет представление о генезисе минералов и способствует развитию общей теории минералообразования.

**Литература**

1. Эмсли Дж. Элементы // М.: Мир. 1993. 256с.
2. Ткаленко А.Ф. Влияние физико-химических характеристик слюны, слюнных и зубных отложений на исход лечения больных слюннокаменной болезнью. Автореф. канд. дис. // М.: 2004. С. 16-24.
3. Гожая Л.Д. Содержание железа, меди, марганца в слюне человека в «норме», при некоторых стоматологических и др. заболеваниях. Автореф. канд. дис. // М.: 1966. С. 7-9.
4. Доклад о состоянии и об охране окружающей среды Омской области в 2006 году // Омск. 2007. 288с.

---

*Вестник Отделения наук о Земле РАН - №1(27) 2009*

*Информационный бюллетень Ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии 2009 года (ЕСЭМПГ-2009)*

*URL: [http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h\\_dgggms/1-2009/informbul-1\\_2009/geocol-3.pdf](http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2009/informbul-1_2009/geocol-3.pdf)*

*Опубликовано 1 сентября 2009 г.*

*© Вестник Отделения наук о Земле РАН, 1997 (год основания), 2009*

*При полном или частичном использовании материалов публикаций журнала, ссылка на «Вестник Отделения наук о Земле РАН» обязательна*