

Исследование минерального состава слюнных камней человека

Л. В. Бельская, О. А. Голованова

Омский Государственный Университет им. Ф. М. Достоевского, Омск

LudaB2005@mail.ru

Ключевые слова: минеральный состав, РФА, ИК-спектроскопия, термический анализ, патогенные биоминералы, слюнные камни, ротовая жидкость

Ссылка: Бельская, Л. В., О. А. Голованова (2011) Исследование минерального состава слюнных камней человека, *Вестник ОНЗ РАН*, 3, NZ6013, doi:10.2205/2011NZ000143.

Слюнные камни - патогенные органоминеральные образования челюстно-лицевой сферы, которые формируются из слюны чаще всего в поднижнечелюстной железе и ее каналах. Сложены они, как правило, из ритмично осажденных слоев органической и неорганической компонент вокруг центрального ядра. Образование слюнных камней может быть связано с нарушением оттока слюны или обмена какого-либо из ее элементов (чаще кальциевого обмена), с воспалительными процессами в слюнных железах при значительном участии микроорганизмов, неправильным питанием, с состоянием среды проживания и т.д. [Денисов, 2003; Кораго, 1992; Пальчик и др., 2004]. *Цель исследования:* изучение минерального состава слюнных камней жителей Омского региона.

Материалы и методы исследования. Изучение фазового состава слюнных камней (14 образцов) проводили с использованием методов РФА, ИК-спектроскопии и термического анализа. Дифрактограммы получены «методом порошка» на рентгеновском стационарном аппарате ДРОН-3. При проведении фазового анализа использовалось монохроматизированное медное ($\lambda=1.54178 \text{ \AA}$), кобальтовое ($\lambda=1.79021 \text{ \AA}$) и молибденовое излучения ($\lambda=0.71069 \text{ \AA}$). Рабочий режим: $U=35 \text{ кВ}$, $I=15 \text{ мА}$ для кобальтового и медного излучений; $U=38 \text{ кВ}$, $I=10 \text{ мА}$ для молибденового излучения, скорость вращения детектора $1^\circ/\text{мин}$, скорость движения диаграммной ленты 720 мм/ч , рабочая шкала самописца $1 \cdot 10^3 \text{ импульсов/сек}$, юстировочные щели: 1 мм ; 0.25 мм . Из дифрактограмм определялись углы 2Θ брэгговских отражений и их относительная интенсивность. Качественный анализ фазового состава образца проводился путем сопоставления экспериментальных значений межплоскостных расстояний и относительных интенсивностей дифракционных максимумов с набором соответствующих табличных значений для каждой из предполагаемых фаз. Чувствительность метода РФА для данных измерений составляла 3 %.

С целью получения дополнительной информации о составе слюнных камней использован метод инфракрасной спектроскопии (спектрофотометр «ФТ-801»). Образцы готовились методом прессования таблеток с KBr : 0.5 мг образца камня, растертого в порошок, смешивались с 50 мг KBr , затем полученную смесь переносили в пресс-форму и запрессовывали в дискообразную таблетку с диаметром 3 мм при комнатной температуре. Запись спектра исследуемых образцов проводили в области от 4000 до 500 см^{-1} с общим числом сканирований равном 32. Программа «ZaIR 3.5» использовалась для получения, обработки и поиска инфракрасных спектров в базах данных, которые содержат более 130 тысяч спектров. Чувствительность метода ИК-спектроскопии для данных измерений составляет 5 %.

Термические исследования проводились на дериватографе фирмы Perkin Elmer SII Diamond - TG-DTA с программным обеспечением PYRIS 7.0; исследуемый температурный интервал составлял $25-1000 \text{ }^\circ\text{C}$; скорость нагревания – $5-20 \text{ }^\circ\text{C/мин}$; использовались пробы массой $25-30 \text{ мг}$; чувствительность измерения веса составляла 0.2 мкг (погрешность при определении убыли веса $\sim 0.1 \text{ \%}$); чувствительность измерения термоэффектов (положения пика на ДТА) $0,06 \text{ мкВ}$. По полученным термогравиметрической (ТГ), дифференциально-термической (ДТГ) кривым определялись массовые изменения при нагревании; дифференциально-гравиметрическая кривая (ДТА) служила для характеристики наблюдаемых термических эффектов. Все результаты представлены в цифровой форме и статистически обработаны с помощью программного обеспечения Statistic Soft 2006.

Для детального изучения особенностей структуры проводили полуколичественный анализ спектров с помощью программного пакета PeakFit_v 4.11 [Shi et al., 2005]. Степень кристалличности исследуемого образца оценивалась по величине параметра инфракрасного расщепления антисимметричного деформационного колебания ν_4 связи О-Р-О (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 (К) (рис. 1).

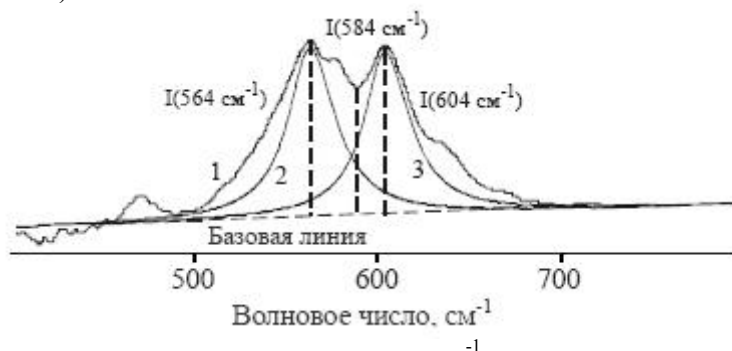


Рис. 1. Разложение ИК-спектра в области 500-650 см^{-1} колебаний О-Р-О связей фосфатных групп на две элементарные полосы поглощения

Результаты исследования и их обсуждение. Установлено, что минеральная составляющая слюнных камней жителей г. Омска представлена гидроксилapatитом $[\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2]$, в одном образце вместе с гидроксилapatитом присутствовал витлокит $[\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2]$, в другом – брушит $[\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$. По предварительному расчету из ротовой жидкости термодинамически вероятно образование брушита, октакальция фосфата $[\text{Ca}_4\text{H}(\text{PO}_4)_3 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}]$ и гидроксилapatита. Сопоставляя индексы пересыщения, рассчитанные для фосфатов кальция различного стехиометрического состава, следует отметить, что в рамках выбранной термодинамической модели в ротовой жидкости (при pH 5.2–8.0) наибольшую степень пересыщения имеет гидроксилapatит. Известно, что брушит кристаллизуется при более низких значениях pH, чем апатит, и согласно нашим термодинамическим расчетам, является метастабильной фазой. Присутствие брушита в части образцов говорит о значительных колебаниях pH слюны в процессе роста патогенных образований [Бельская и Голованова, 2008].

Сравнение параметров элементарной ячейки слюнного камня ($a = 9.449(5)$, $c = 6.883(3)$ Å) со стехиометрическим гидроксилapatитом ($a = 9.418$, $c = 6.884$ Å) показало, что величина параметра a гидроксилapatита слюнных камней на 0.33 % больше, чем у стехиометрического, а величина c практически не отличается. Такие параметры кристаллической решетки характерны для нестехиометрических кальцийдефицитных гидроксилapatитов, в том числе, карбонатсодержащих. Параметр a исследуемого гидроксилapatита близок к верхнему пределу вариаций этого параметра у апатитов эмали зубов. Ранее [Ельников и др., 2005] установлена формула гидроксилapatита слюнного камня: $[\text{Ca}_{8.09-8.19}\text{Mg}_{0.13}\text{Na}_{0.21}\text{K}_{0.02}\square_{1.55-1.45}](\text{PO}_4)_{4.22-4.39}(\text{HPO}_4)_{0.97-0.87}(\text{CO}_3)_{0.75-0.76}(\text{SO}_4)_{0.06-0.00}[\text{OH}_{0.12-0.21}\text{F}_{0.10}\text{Cl}_{0.02}(\text{CO}_3)_{0.11}(\square, \text{H}_2\text{O})_{(1.66-1.56)}]$. 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]).

Данные ИК-спектроскопии подтверждают фосфатный состав неорганической компоненты слюнных камней. В спектрах всех образцов присутствуют полосы поглощения, соответствующие колебаниям Р–О связей гидроксилapatита, что совпадает с данными РФА. Не обнаружены полосы поглощения, характерные для ОН–групп, однако, все исследованные образцы содержат карбонат-ионы. Наличие полос колебаний С–О 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 ОН – групп карбонат-ионами в каналах структуры гидроксилapatита, 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

БЕЛЬСКАЯ И ГОЛОВАНОВА: СЛЮННЫЕ КАМНИ ЧЕЛОВЕКА

молекул воды при 3440 см^{-1} , указывающая на присутствие молекул воды в каналах структуры гидроксилатапата 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 гидроксилатапатит, $\text{IRSF} = 5.35$).

По результатам проведенных термических исследований на всех дериватограммах отмечаются массовые потери в четырех основных температурных диапазонах (рис.2): $25\text{--}270^\circ\text{C}$ (соответствует потере адсорбционной воды); $270\text{--}430^\circ\text{C}$ (испарение структурной воды и удаление низкомолекулярных органических веществ – аминокислот, белков с низкой молекулярной массой, глюкозы и т.д.); $430\text{--}600^\circ\text{C}$ (преобразование высокомолекулярных органических соединений, в том числе гликопротеидов, например муцина) и $700\text{--}900^\circ\text{C}$ (соответствует переходу нестехиометричного карбонатгидроксилатапата, образующего кристаллическое вещество слюнного камня, в стехиометричный за счет удаления летучих компонентов, преимущественно углекислого газа).

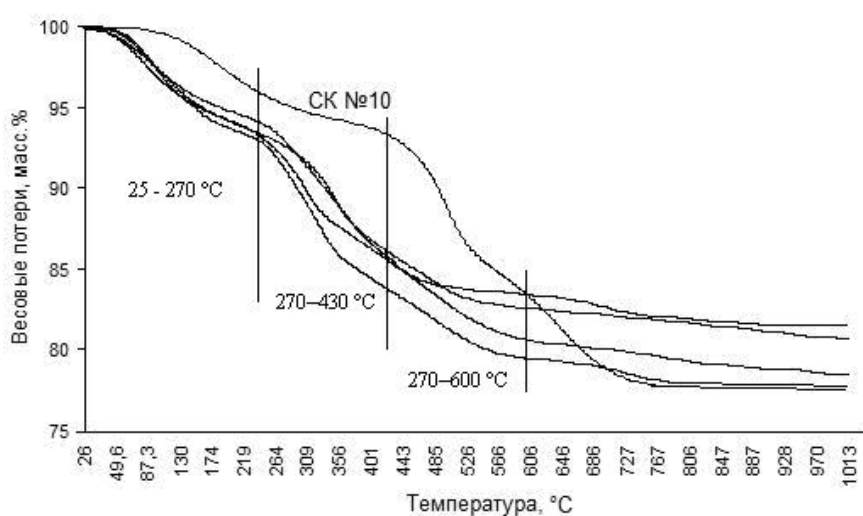


Рис.2. Весовые потери образцов слюнных камней

Установлено, что максимальные потери массы наблюдаются при разложении органической фазы камня в температурном диапазоне $270\text{--}600^\circ\text{C}$, при этом наибольший энергетический эффект наблюдается при потере низкомолекулярных органических веществ (рис.3).

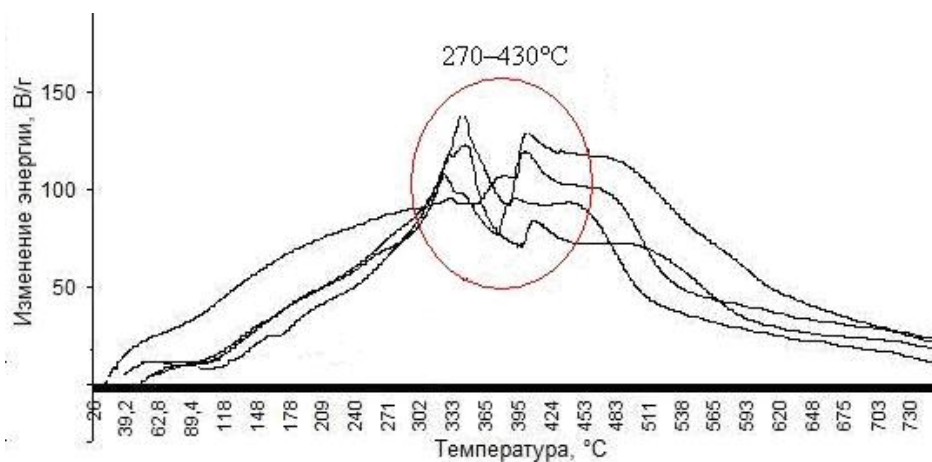


Рис.3. Энергетический эффект термического разложения образцов слюнных камней

Математическая обработка рассматриваемых термических характеристик показала, что величина массовых потерь при термическом разложении слюнных камней составляет

42.15±4.97 масс.% (табл.1) в основном за счет разложения органической компоненты, а именно, низкомолекулярных веществ, потери легколетучих компонентов и адсорбционной воды.

Таблица 1. Термические характеристики образцов слюнных камней человека

№ камня	Общие потери массы	Температурный интервал		
		25 – 270°C	270 – 600°C	600 – 900°C
3	40.74	6.8	32.51	1.43
8	42.96	7.4	33.59	1.97
9	36.27	6.5	28.71	1.06
10	44.21	6.4	35.43	2.38
14	40.49	7.5	30.65	2.34
среднее	42.15±4.97	6.9	32.18	1.84

При нагревании в интервале температур 50–580°C образцы слюнных камней подвергаются двухступенчатой дегидратации (рис.4). Около 600–700°C вследствие химического взаимодействия компонентов, происходит частичная декарбонизация и кристаллизация продуктов. Согласно данным [Вотяков и др., 2009] выделение газообразной воды, оксидов углерода и азота происходит синхронно с горением органической матрицы (230–600°C); при этом масс-спектры CO₂ и NO, в целом, повторяют профили дифференциальной кривой потери массы (двухэтапное горение органики), в то время как пика выхода воды, соответствующего разложению органики на втором этапе, не наблюдается (при температуре выше 350°C выделение газообразной H₂O убывает монотонно без выраженного максимума); это косвенно подтверждает факт наличия менее упорядоченной, низкомолекулярной фракции органики, слабые водородные связи в которой разрываются при более низких температурах, и водород выделяется с образованием воды. Авторами [Недосеко и др., 2004] была предпринята попытка связать термодесорбцию воды в синтетическом гидроксилapatите с ее кристаллохимическим состоянием: первый термодесорбционный пик при 100–300°C был соотнесен с прочно хемосорбированной водой на пористой поверхности гидроксилapatита, а второй в области 350°C – с кристаллогидратной водой, входящей в структуру гидроксилapatита по реакции: Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂·nH₂O → Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂ + nH₂O. Слабый максимум при температуре порядка 700°C, по-видимому, обусловлен выделением CO₂ из структуры нестехиометричного низкокristаллического карбонат гидроксилapatита по реакции: Ca₁₀(PO₄,CO₃)₆(OH)₂ → Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂ + 6CO₂↑.

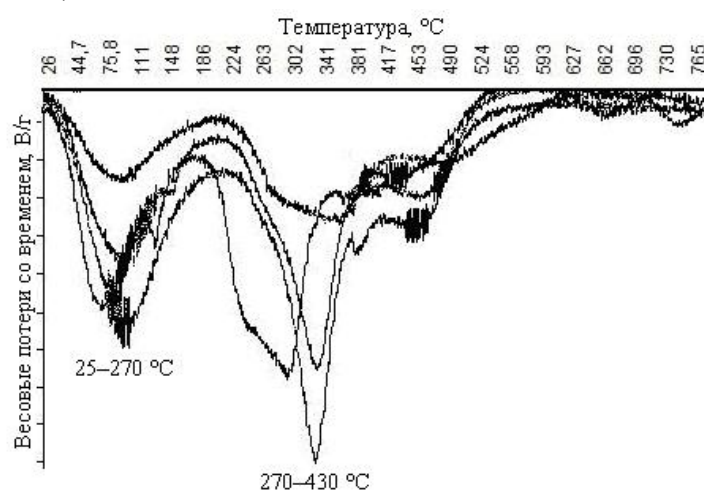


Рис.4. Дифференциальные кривые потери массы образцов слюнных камней

Таким образом, показано, что минеральная составляющая слюнных камней представлена карбонат содержащим гидроксилapatитом, что подтверждено данными рентгенофазового и термического анализом и ИК-спектроскопии.

Литература

БЕЛЬСКАЯ И ГОЛОВАНОВА: СЛЮННЫЕ КАМНИ ЧЕЛОВЕКА

Бельская, Л. В., О. А. Голованова (2008) Моделирование процессов образования зубных и слюнных камней в ротовой полости человека, *Известия ВУЗов. Хи ХТ, Том 51, №. 10*, сс.105-108.

Вотьяков, С. Л., Н. О. Садыкова, Н. Г. Смирнов (2009) Термические свойства ископаемых костных остатков мелких млекопитающих как основа для оценки их относительного возраста, *Ежегодник-2008, Тр. ИГГ УрО РАН*, Вып. 156, сс. 290-295.

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

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

Кораго, А. А. (1992) *Введение в биоминералогию*. Санкт-Петербург: Недра, 280 с.

Недосеко, В. Б., И. Л. Горбунова, В. А. Дроздов (2004) Масс-спектральный анализ воды интактной зубной эмали у лиц с различным уровнем резистентности к кариесу, *Стоматология*, №. 4, сс. 13-16.

Пальчик, Н. А., Т. Н. Мороз, И. В. Леонова и др. (2004) Минеральный и микроэлементный состав слюнных камней, *Журнал неорганической химии*, №. 8, сс. 1353-1361.

Shi, J., A. Klocke, M. Zhang, U. Bismayer (2005) Thermally-induced structural modification of dental enamel apatite: Decomposition and transformation of carbonate groups, *Eur. J. Mineral*, V.17, pp. 769-775.