

В.К. ЛЕОНТЬЕВ

ЭМАЛЬ ЗУБОВ КАК БИОКИБЕРНЕТИЧЕСКАЯ СИСТЕМА



Москва
ИЗДАТЕЛЬСКАЯ ГРУППА
«ГЭОТАР-Медиа»

2016

1. МИНЕРАЛЬНАЯ ФАЗА ЭМАЛИ ЗУБОВ

Минеральные компоненты эмали являются ее основой, и их содержание в ней превышает 90% состава. Многолетние исследования с высокой достоверностью и убедительностью показали, что основой этой фазы являются апатитоподобные кальцийфосфатсодержащие соединения (Глимчер М., 1961) (табл. 3).

Таблица 3

Примеры минерализованных биологических структур (Глимчер М., 1961)

Организм	Минерализованная ткань	Химический состав кристаллов	Минерал	Органическая матрица
Растения	Клеточная стенка	CaCO_3	Кальцит	Целлюлоза, пектин, лигнин
Радиолярии	Экзоскелет	SrCO_4	Целестин	—
Диатомеи	Экзоскелет	SiCO_4	Кремнезем	Пектины
Моллюски	Экзоскелет	CaCO_3	Кальцит, арагонит	Конхиолин
Членистоногие	Экзоскелет	CaCO_3	Кальцит, арагонит	Хитин, белок
Позвоночные	Эндоскелет (кость) хрящ	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	ГА ГА	Коллаген Коллаген, кислые муко- полисахариды
	Зубы дентин цемент эмаль	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	ГА	Коллаген
		$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	ГА ГА	Коллаген Эукератин

На наш взгляд, это чрезвычайно важно, так как в биологическом мире минеральные фазы минерализованных структур достаточно широко представлены кальцитом, целестином, кремнеземом, арагонитом и др. (см. табл. 3). Лишь у позвоночных во всех видах их минерализованных тканей в качестве минеральной фазы природа избрала ГА и, частично, близкие к нему соединения: фторапатиты, карбонатапатиты и др. Почему же природа в минерализованных тканях высших животных, коими являются позвоночные, выбрала в качестве минеральной

матрицы апатиты? Многолетние исследования растворимости эмали позволили нам подойти к ответу на данный вопрос.

Растворимость эмали — одно из ее важных свойств. Принципиально минерализованные ткани позвоночных создавались в фило- и онтогенезе как структуры, чрезвычайно стойкие к действиям различных факторов, рассчитанные на длительное функционирование. В особой мере это относится и к эмали зубов, непосредственно соприкасающейся с внешней средой и воздействием на нее различных, в том числе агрессивных факторов. В таких условиях функционирования эмаль не могла оставаться вечной, поэтому природа должна была предусмотреть какой-то механизм регуляции, восстановления, обмена эмали для поддержания ее состава, свойств и функционирования. То, что такой механизм существует, доказывает сам факт функционирования эмали зубов на протяжении всей жизни позвоночных (до 80–100 лет!).

Изучение растворимости эмали показало механизм, с помощью которого она может поддерживать свой состав, свойства, функции. Биологические и минералогические исследования показали, что составляющий основу минерализованных тканей позвоночных ГА — $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ — может иметь различный состав. Типичный 10-кальциевый ГА нейтрален по своей природе за счет равновесия отрицательных и положительных ионов в его составе, и молярное соотношение в нем $\text{Ca}/\text{P}=1,67$ ($\frac{10\text{Ca}}{6\text{P}}=1,67$) (рис. 1).

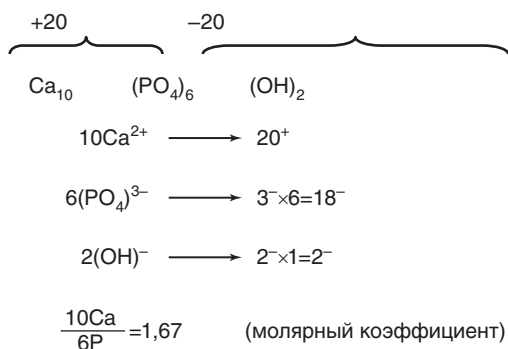


Рис. 1. Формула среднестатистического Са–Р гидроксапатита

Однако хорошо известно (Ньюман У., Ньюман М., 1961), что ГА могут быть как дефицитными по Ca^{2+} , так и избыточными. В природе

существуют 8–12-кальциевые ГА — от $\text{Ca}_8(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ до $\text{Ca}_{12}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (рис. 2).

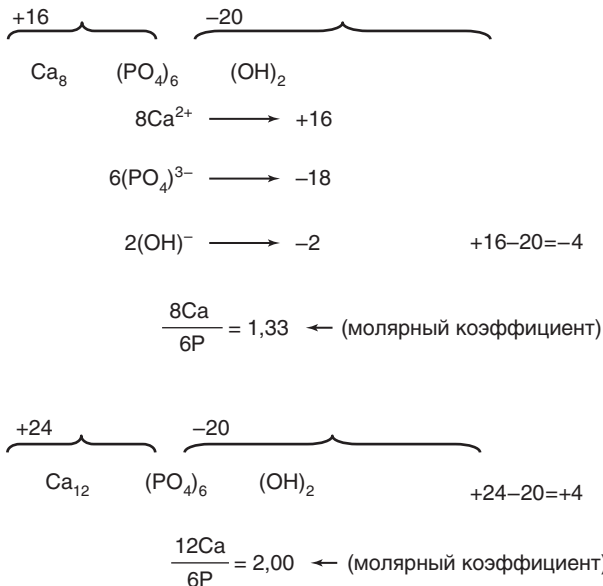


Рис. 2. Варианты состава гидроксиапатита

Дефицитные по кальцию ГА имеют отрицательный заряд за счет избытка фосфата (8- и 9-кальциевые ГА), тогда как избыточные по кальцию ГА (11- и 12-кальциевые) имеют положительный заряд. Следовательно, такие формы ГА (8-, 9-, 11- и 12-кальциевые) менее устойчивы, более реакционноспособны из-за своей возможности приобрести состав с большей устойчивостью. Появление кальций-дефицитных и кальций-устойчивых форм ГА может быть связано как с появлением и наличием вакансий в структуре ГА, так и с высокой сорбционной и адгезионной способностью ГА.

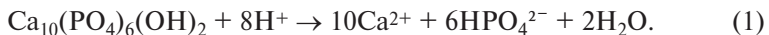
Таким образом, ГА может иметь широкий диапазон своих форм — от $\text{Ca}_8(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ до $\text{Ca}_{12}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, меняя при этом заряд молекулы от отрицательного (Ca_8 , Ca_9) до нейтрального (Ca_{10}) или положительного (Ca_{11} , Ca_{12}), и от этого может зависеть уровень его реакционной способности, адсорбции, адгезии и других свойств.

Важнейшим свойством ГА минерализованных тканей животных организмов (позвоночных) является их свойство быть депо Ca^{2+} в организме,

участвовать в регуляции кальциевого баланса и препятствовать его выведению из организма в результате ацидоза или гормональной разбалансировки. И здесь огромную роль играет резерв кальция в организме.

Что же представляет собой резервный Ca^{2+} ? Для понимания сущности этого вопроса очень важно хорошо представлять механизм и химизм растворения ГА у позвоночных.

До недавнего времени преобладала теория стехиометрического характера растворения ГА (Gray Y.Y., 1962; Schole W.Z. et al., 1965 и др.). Наиболее часто оно описывалось уравнением:



Следуя этому уравнению, молекула ГА, которая взаимодействовала с кислотами, должна разрушаться с выделением ионизированного Ca^{2+} и гидрофосфата HPO_4^{2-} . К таким выводам авторы пришли на основе изучения эмали зубов с удаленным поверхностным ее слоем, или ГА абиогенного происхождения, или порошков эмали, или синтетического ГА.

Согласно вышеприведенному уравнению, молярное соотношение Са и Р как в ГА, так и в продуктах их кислотного гидролиза было одинаковым и близким к $1,67 \left(\frac{10\text{Са}}{6\text{Р}}\right)$.

Вместе с тем есть ряд данных, основанных на исследовании деминерализующих растворов эмали, когда коэффициент Са/Р в них превышал таковой в разы и на порядки в исследуемых ГА, что ранее чаще всего объяснялось либо протекающей в растворах деминерализата ГА реакцией новой твердой фазы (например, брушита — $\text{CaHPO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$), либо неточностями анализа.

Нами впервые (Леонтьев В.К., 1978; Леонтьев В.К., Вершинина О.И., 1982) была предложена и доказана ионообменная теория и практика растворения эмали зубов и ГА.

Проблема возникла при изучении растворимости эмали целых зубов в растворах кислот и проведении анализа деминерализата, взятого через 1, 3, 5, 10, 30 мин и т.д. после начала воздействия кислоты на эмаль. В деминерализатах изучали содержание растворившегося Ca^{2+} и HPO_4^{2-} . Во всех случаях молярный коэффициент Са/Р в описанные сроки (до 60 мин) был выше 5,0, а в ряде проб, особенно в начале процесса растворения, превышал 15,0 и 20,0 при коэффициенте Са/Р в самой эмали, равном 1,60–1,70. Это явление мы назвали избирательной декальцинацией и стали искать ее причину, пытаясь объяснить сущность и химизм процесса.