

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНО-ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

© КОЛЛЕКТИВ АВТОРОВ, 2018

УДК 616.314-008.4-08-039.77

Бордина Г.Е., Лопина Н.П., Блинова А.В., Бордин Д.А.

ДИСКОЛОРИТЫ ЗУБОВ: ХИМИЯ ВОЗНИКНОВЕНИЯ И ЭФФЕКТИВНОГО ОТБЕЛИВАНИЯ

ФГБОУ ВО Тверской государственный медицинский университет Минздрава России, 170100, Тверь, Россия

В статье изложены механизмы образования органических и неорганических пигментных комплексов, изменяющих цвет зубов. Рассмотрены химические аспекты стоматологической процедуры отбеливания зубов, приведены оригинальные авторские схемы ионнообменных и окислительных процессов, происходящих при этом. Знание межмолекулярных взаимодействий, приводящих к возникновению окрашивания и протекающих в процессе его удаления, позволит в будущем разработать новые и усовершенствовать существующие методы лечения, применяемые в эстетической стоматологии.

Ключевые слова: эстетическая стоматология; химия; цвет зубов; дисколорит зубов; отбеливание зубов.

Для цитирования: Бордина Г.Е., Лопина Н.П., Блинова А.В., Бордин Д.А. Дисколориты зубов: химия возникновения и эффективного отбеливания. Российский стоматологический журнал. 2018; 22 (3): 124-128. <http://dx.doi.org/10.18821/1728-2802-2018-22-3-124-128>

Bordina G.E., Lopina N.P., Blinova A.V., Bordin D.A.

THE DISCOLORING TEETH: THE CHEMISTRY OF THE EMERGENCE AND EFFECTIVE WHITENING

Tver state medical University, Ministry of health of Russia, 170100, Tver, Russia

In the article stated mechanism of formation organic and inorganic pigmentary complexes which changes color of teeth. Chemical aspects of dentistry procedure of whitening teeth are consider, original author's schemes of ion-changes and oxidative process are given, which happen with it. Knowledge of intermolecular interaction, which leads to the appearance of coloration and proceeding in process of his removal, will allow to develop new treatment methods and to improve existing, which apply in an esthetic dentistry.

Key words: esthetic dentistry; color of teeth; discolorations of teeth; pigment; whitening teeth; chemistry.

For citation: Bordina G.E., Lopina N.P., Blinova A.V., Bordin D.A. The discoloring teeth: the chemistry of the emergence and effective whitening. Rossiyskii stomatologicheskii zhurnal. 2018; 22(3): 124-128. <http://dx.doi.org/10.18821/1728-2802-2018-22-3-124-128>

For correspondence: Galina E. Bordina, Cand. Sci. Biol., associate professor of the department of chemistry Tver State Medical University, E-mail: gbordina@yandex.ru.

Information about authors: Bordina G.E. <http://orcid.org/0000-0001-6375-7981>

Lopina N.P. <https://orcid.org/0000-0002-7213-1531>

Blinova A.V., <http://orcid.org/0000-0002-4315-163X>

Bordin D.A. <http://orcid.org/0000-0002-1872-2488>

Acknowledgments. The study had no sponsorship.

Conflict of interest. The authors declare no conflict of interest.

Received 26.04.18

Accepted 30.04.18

Некоторые ошибочно полагают, что для современного врача-стоматолога изучение химии заканчивается вместе с экзаменом по этой дисциплине на 1—2-м курсе вуза. На самом же деле разнообразные вещества, лекарственные препараты и материалы, созданные на их основе, будут сопровождать молодого специалиста всю жизнь, а химические взаимопревращения, взаимодействия и закономерности их протекания – то, что придётся учитывать при организации лечебного процесса. Наука химия, по понятным причинам, является теоретической базой стоматологического материало-

ведения, фармакологии. Однако химические основы обнаруживаются и в практической медицине, в том числе и в эстетической стоматологии. Косметическая стоматология занимается улучшением природной эстетики зубов, мягких тканей, прикуса в целом. В последнее время особое место в списке услуг, оказываемых стоматологом, занимает процедура отбеливания, и популярность её только возрастает. Этот факт неудивителен, ведь красивая белоснежная улыбка – это признак благополучия, социального положения, молодости и здоровья! Выбор наиболее эффективного метода отбеливания витальных зубов обусловлен, в первую очередь, природой дисколорита: его происхождением, глубиной расположения в твёрдых тканях,

Для корреспонденции: Бордина Галина Евгеньевна, канд. биол. наук, доцент кафедры химии ТГМУ, E-mail: gbordina@yandex.ru.

прочностью соединения с ними и пр. Особый интерес изменение цвета зубов представляет с точки зрения химии. Однако формулы пигментных комплексов и реакции, приводящие к их образованию, в учебных пособиях по эстетической стоматологии (в том числе и иностранных) немногочисленны, и чаще всего информация об этом носит описательный характер. В данной работе особое внимание уделено химическим механизмам образования патологического окрашивания зубов, вызванного различными причинами, а также химическому базису процесса отбеливания.

Как известно, окрашивание классифицируют как внешнее и внутреннее. Внешнее окрашивание является следствием наличия в рационе красящих продуктов (чай, кофе, красное вино и пр.), злоупотребления табаком во всех его видах (трубки, сигареты, жевательный табак), метаболизма хромогенных бактерий [1].

Механизмы адгезии хромогенов ещё недостаточно ясны [2], но типичные танины взаимодействуют с гликопротеинами пелликулы зуба – приобретённой органической плёнки, приходящей на смену насмитовой оболочке только что прорезавшегося молодого зуба. На ранней стадии окрашивания хромогены взаимодействуют с пелликулой посредством водородных связей, со временем пигментация от пищи усиливается (в связи с увеличением количества хромогена), становясь более стойкой. Химический анализ застарелых пятен пищи и напитков выявил также наличие производных альдегидов [2]. Многие «цветные» продукты содержат кверцетин – пигмент, имеющий пять гидроксильных групп, образующих стабильные связи с межпризменным органическим веществом. Основу белковой матрицы эмали составляют энамелины и амелогенины. Их полипептидные цепочки характеризуются преобладанием пролина. Фенольные вещества флавонолового ряда, в том числе и кверцетин, обладают специфическим родством к белкам, богатым пролином. Ионы водорода кверцетина, обладающего более выраженными кислотными свойствами, чем фенол, притягиваются к отрицательному полюсу радикала пролина (рис. 1). На вакантной орбитали протона водорода размещается неподеленная электронная пара атома азота. Таким образом, по донорно-акцепторному механизму формируется прочная ковалентная связь. Затем в результате действия сил электростатического притяжения возникает ионная связь (рис. 2).

При курении табака очевидна причина появления окрашивания в жёлтом спектре – оседание табачных смол, входящих в состав сигаретного дыма, на поверхности зубов. Помимо образования налёта повреждение и разрушение зубов вызывает термическое воздействие при очередной затяжке. Из-за разницы температур на поверхности зубной эмали образуются

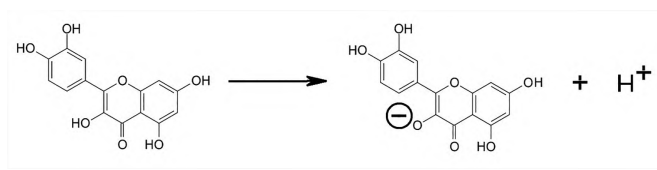


Рис 1. Диссоциация кверцетина.

микротрещины, которые накапливают ядовитые компоненты.

Кроме экзогенного, выделяют также эндогенное окрашивание. Внутреннее окрашивание может быть наследственным, например в случае неполноценного амелогенеза или дентиногенеза возникающие эстетические дефекты берут своё начало ещё на уровне молекул дезоксирибонуклеиновой кислоты, на матрице которой кодируются «неправильные» белки с нарушенной первичной структурой – последовательностью аминокислот в полипептидной цепи; пренатальным, вследствие заболевания, перенесённого матерью (краснуха, конгенитальный сифилис, тяжёлый приступ анемии и пр.) или постнатальным, вследствие чрезмерного приёма фторидов или некоторых лекарственных препаратов, например, тетрациклинового ряда.

Особый интерес представляет приобретённое постнатальное внутреннее окрашивание, так как оно может быть вызвано употреблением медикаментов, что связано с химическим строением действующих веществ. Так, определённые пигментные группы, содержащие гидрохиноны, прикрепляются к тканям дентина, образуя хелатный комплекс с ионами кальция минеральной структуры зуба (рис. 3). Гидрохиноны, для которых характерно явление динамической обратимой изомерии, переходят в таутомеры - хиноны, производя более сильное каштаново-коричневое окрашивание (рис. 4). Это изменение в оттенке хромофорного пигмента является следствием окисления гидрохинона, вызванного, например, светом. Если ковалентная химическая связь гидрохинона и кальция формируется по обменному механизму, то в случае с хиноном – по донорно-акцепторному (рис.5). Хинон является полидентатным лигандом, т. е. располагает несколькими донорными центрами, координирующими молекулу вокруг иона-комплексобразователя.

Тетрациклиновое окрашивание вызвано также хелацией между ионами кальция и антибиотиком, с образованием комплексного соединения (рис. 6). Возможно связывание с никелем, марганцем, цинком, алюминием, нитратами и образование большого числа комплексов.

Множество пигментов, являющихся производными

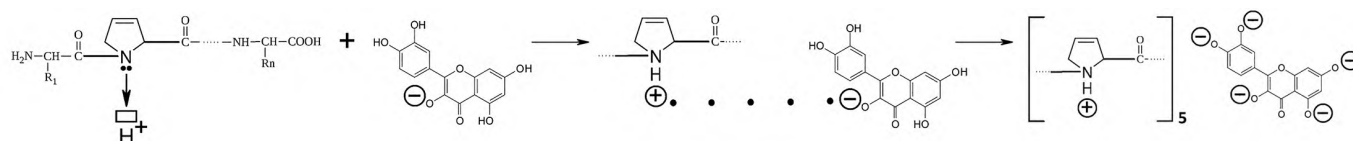


Рис 2. Взаимодействие между кверцетином и полипептидной цепью, содержащей пролин.

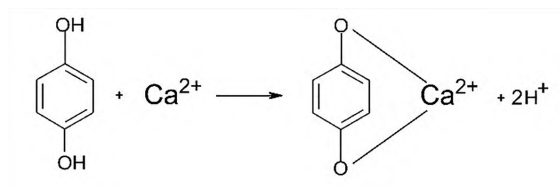


Рис. 3. Образование комплекса между гидрохиноном и ионами кальция.

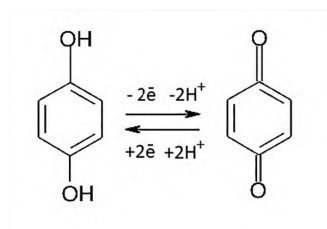


Рис. 4. Таутомерия гидрохинона.

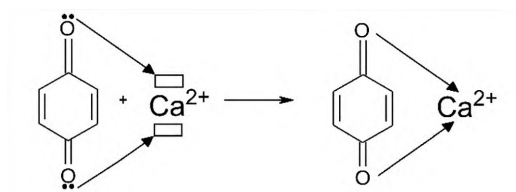


Рис. 5. Образование комплекса между хиноном и ионами кальция.

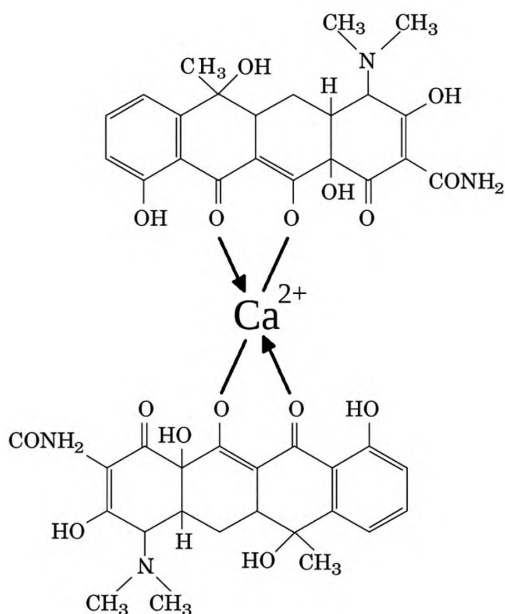
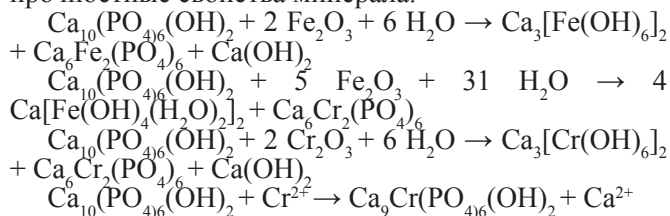


Рис.6. Хелатный комплекс между ионами кальция и тетрациклином.

оксидов металлов, могут прикрепляться к зубным тканям, образуя комплексы различной стабильности [1]. Матрицей для присоединения «цветных» субстратов являются кристаллы гидроксиапатита, которые образуют эмалевые призмы. Минеральными веществами насыщено и межпризменное вещество, неорганиче-

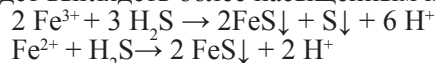
ский компонент составляет 70–72% от общей массы дентина.

При взаимодействии гидроксиапатита с амфотерными оксидами трёхвалентного хрома и трёхвалентного железа образуются гексагидроксохроматы, гексагидроксоферраты и другие комплексные гидроксиды, имеющие различную окраску: от зеленоватой до красно-коричневой. Причиной избытка железооксидных пигментов в ротовой жидкости может быть несбалансированный состав питьевой воды, длительный приём препаратов железа, экзогенное воздействие выхлопных газов в мегаполисах. Кроме того, в кристаллической решётке может происходить замещение ионов кальция на другие металлы (стронций, магний) – это явление называется изоморфизмом и оказывает влияние не только на оптические, но и на прочностные свойства минерала.



Среди прочих выделяют возрастное и травматическое окрашивание. Возрастное окрашивание обусловлено физиологическими изменениями, происходящими в тканях зуба, в добавление к физическим и химическим поражениям. Сокращается объём пульпы, придающей молодому зубу розоватый цвет, подвергается дистрофическим изменениям дентин, эмаль стирается и становится полупрозрачной. Зрительно эти факторы в сочетании с рецессией десны, последствиями курения табака и пищевой пигментацией будут представлять собой картину, не особенно приятную для фотографа или художника-портретиста.

В случае травмы зуба повреждение может привести к пульпарным геморрагиям различной степени [1]. Кровь проникает в дентинные каналы, в результате распада гемоглобина освобождаются ионы Fe^{3+} , способные в различных реакциях восстанавливаться в Fe^{2+} . Трёхвалентное железо является достаточно сильным окислителем, его соединения вступают в окислительно-восстановительную реакцию с сероводородом, образующимся в организме человека, например, в процессах метаболизма цистеина (рис.7). Возможна также реакция ионного обмена между сероводородом и соединениями железа (II). В результате обоих взаимодействий формируется тёмно-серый осадок сульфида железа – FeS . Внешний вид зуба меняется в зависимости от степени травмы. Обычно он будет выглядеть более насыщенным и непрозрачным.



В зависимости от степени соединения пигментные комплексы могут быть частично или полностью удалены определёнными физико-химическими средствами. В случае поверхностных (т.е. внешних) дефектов применяется технология микроабразии, а случае глуболежащих пигментаций наиболее предпочтительным химическим средством остается перекись водорода.

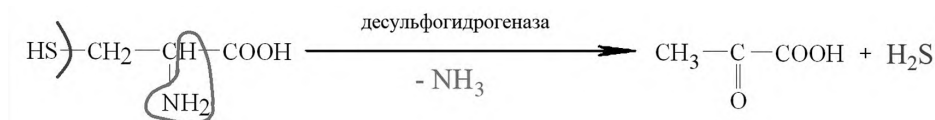


Рис. 7. Ферментативное расщепление цистеина с образованием сероводорода и пириноградной кислоты.

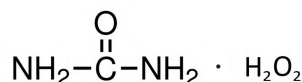


Рис. 8. Пероксид карбамида (гидроперит).

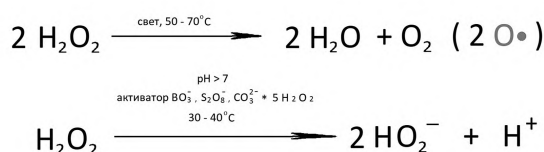
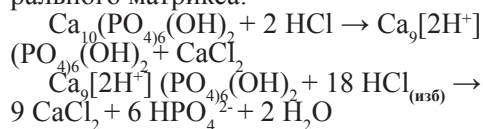


Рис. 9. Фотодиссоциация и анионная диссоциация перекиси водорода.

При микроабразивных процедурах в качестве отбеливающего агента используется соляная кислота – HCl. В концентрации 18% она вызывает поверхностную деминерализацию эмали [1]. При снижении значений pH до сильно кислых происходит декальцинация минерала гидроксиапатита, образующего эмалевые призмы и большую часть межпризменного вещества. При избытке кислоты и длительном контакте с ней происходит полная деструкция минерального матрикса.



При подобных вмешательствах в стоматологическом кабинете степень потери твёрдой ткани контролируется изменением концентрации кислоты и времени аппликации. Для защиты мягких тканей может быть использован губной ретрактор OptraGate или коффердам, светоотверждаемые защитные материалы. Поверхностные качества эмали (гладкость, блеск) после процедуры восстанавливаются процедурами шлифования и полирования.

Все современные методики химического отбеливания подразумевают действие различных концентраций пероксидов, сочетанное или нет с предшествующей обработкой поверхности эмали. Перекись карбамида (гидроперит) – в настоящий момент более распространённое соединение,

используемое при отбеливании (рис. 8). Оно разлагается на мочевины и пероксид водорода, а затем – до молекулярного кислорода, который воздействует на «цветные» группировки внутри тканей зуба, не повреждая их самих (при соблюдении всех

правил экспозиции как при домашнем, так и кабинетном отбеливании). Согласно данным Botelho M.G. и соавт. (The University of Hong Kong, Prince Philip Dental Hospital, Sai Ying Pun, Hong Kong), за 3 мес лечения как препараты 6,5% перекиси водорода, так и 15% перекись карбамида позволяют добиться значительного улучшения эстетики даже при такой тяжёлой патологии, как тетрациклиновое окрашивание зубов [3]. Исследования испанских стоматологов Llena C. и соавт. показали, что двухнедельный курс аппликации 16% перекисью карбамида одинаково эффективен, но более безопасен, по сравнению с двукратной процедурой использования 37,5% перекиси водорода [4].

Механизм действия основан на разложении перекиси под действием тепла, света или химических катализаторов (рис. 9). Разложение проходит либо с образованием атомарного кислорода, либо с образованием более активных, чем кислород, ионов гидропероксида (анионная диссоциация) [1]. При этом анионная диссоциация более труднодостижима, так как требует строгого поддержания pH в щелочном диа-

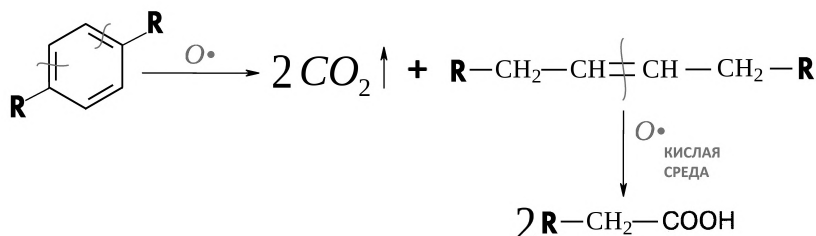


Рис. 10. Окисление ароматического цикла с полным разрывом двойной связи по положениям 1–2 и 5–6.

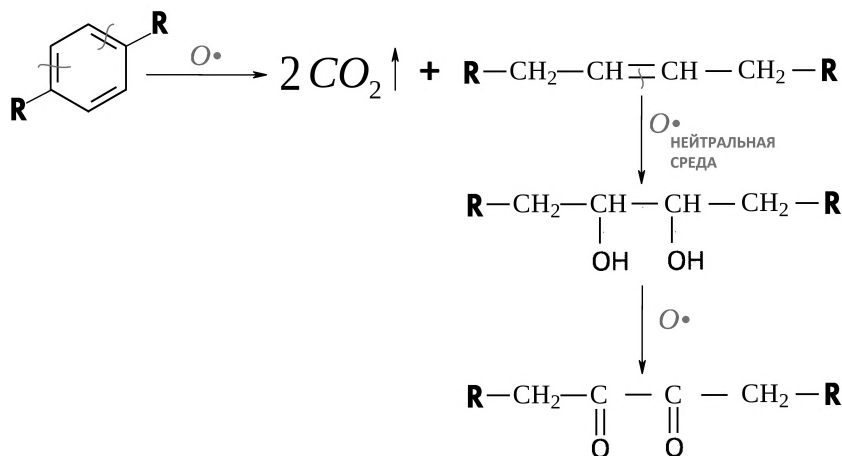


Рис. 11. Окисление ароматического цикла с полным разрывом двойной связи по положению 3–4.

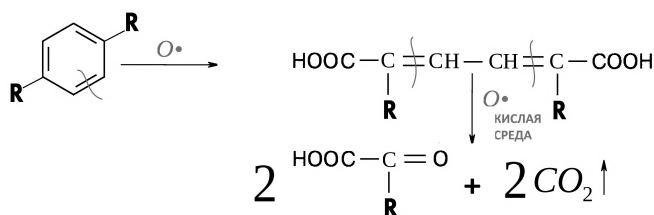


Рис. 12. Окисление ароматического цикла с неполным разрывом двойной связи по положениям 1–2 и 5–6.

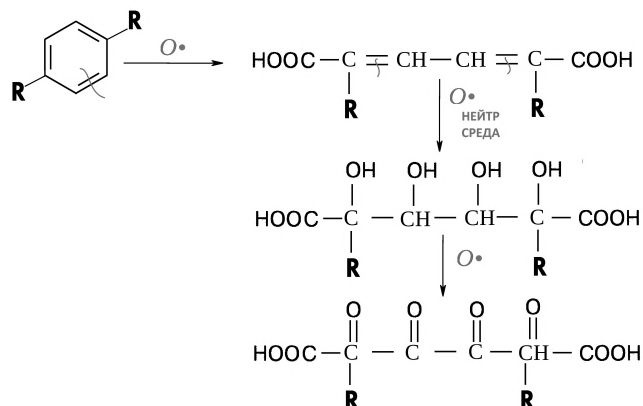


Рис. 13. Окисление ароматического цикла с неполным разрывом двойной связи по положению 3–4.

пазоне и специфического катализатора – пербората, перкарбоната или персульфата.

Продукты разложения перекиси вступают в реакцию оксигенации с ароматическими молекулами пигментов, превращая их в прозрачные растворимые алифатические цепочки [5]. Богатые двойными связями, они также могут подвергаться окислению с образованием либо карбоновых кислот (рис.10), кетокислот (рис.11), либо многоатомных спиртов. Гидроксильная группа вторичных спиртов способна окисляться до кето-группы с образованием кетонов или поликетонов в зависимости от изначальной ориентировки радикалов при ароматическом кольце (рис.12, 13). Углеводородные боковые цепочки радикалов ароматических структур окисляются до карбоксильных групп.

Дальнейшее отбеливание приведёт лишь к разложению продуктов реакции на углекислый газ и воду, но усиливающего эффекта (сверхотбеливания) не вызывает [2].

Стоматология – одна из наиболее быстро раз-

вивающихся областей медицины. Прогресс же, в свою очередь, всегда пропорционален наукоёмкости. Чем активнее применяются результаты научно-исследовательской работы в медицинской практике, чем больше специалистов владеют методикой научного поиска, чем теснее и мобильнее взаимодействуют фундаментальная наука и профессиональная деятельность врача, тем больше возможностей для повышения эффективности, безопасности и комфорта этой деятельности.

Закономерно и то, что оценка комплексных процессов и отдельных химических реакций, протекающих на поверхности и в глубине твёрдых тканей зуба, позволит найти в будущем новые методы в решении актуальных проблем эстетической стоматологии в целом и дисколоритов зубов в частности.

Конфликт интересов. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Финансирование. Исследование не имело спонсорской поддержки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Туати Б., Миара П., Нэтэнсон Д. *Эстетическая стоматология и керамические реставрации: пер с англ.* М.: Высшее образование и наука; 2004.
2. Скрипников, П.Н., Мухина Н.С. *Отбеливание зубов.* Полтава; 2002.
3. Botelho M.G., Chan A.W.K., Newsome P.R.H., McGrath C.P., Lam W.Y.H. A randomized controlled trial of home bleaching of tetracycline-stained teeth. *J. Dent.* 2017; Doi: 10.1016/j.jdent.2017.05.003
4. Llena C., Esteve I., Forner L. Effect of Hydrogen and Carbamide Peroxide in Bleaching, Enamel Morphology, and Mineral Composition: In vitro Study. *J. Contemp. Dent. Pract.* 2017; 18(7): 576–82.
5. Шмидседер Д. *Эстетическая стоматология: пер.с англ. под ред. Т. Ф. Виноградовой.* М.: Медпрессинформ; 2007.

REFERENCES

1. Tuati B., Miara P., Njetjenson D. *Esthetic dentistry and ceramic restorations. [Esteticheskaya stomatologiya i keramicheskie restavratsii: per s ang.].* Moscow: Vysshee obrazovanie i nauka; 1999.
2. Skripnikov P.N., Mukhina N.S. *Teeth whitening. [Otbelivanie Zubov].* Poltava: 2002. (in Russian)
3. Botelho M.G., Chan A.W.K., Newsome P.R.H., McGrath C.P., Lam W.Y.H. A randomized controlled trial of home bleaching of tetracycline-stained teeth. *J. Dent.* 2017; Doi: 10.1016/j.jdent.2017.05.003
4. Llena C., Esteve I., Forner L. Effect of Hydrogen and Carbamide Peroxide in Bleaching, Enamel Morphology, and Mineral Composition: In vitro Study. *J. Contemp. Dent. Pract.* 2017; 18(7): 576–82.
5. Shmidseder D.. *Cosmetic dentistry: transl. from English Ed. T. F. Vinogradova . [Esteticheskaya stomatologiya: per.s ang. pod red. T. F. Vinogradovoy. M.: Medpressinform]; 2000.*

Поступила 26.04.18
Принята в печать 30.04.18