


УДК 616.314.13-577.118

Вплив хімічних елементів на структуру і властивості емалі (огляд літератури)

Ішутко І.Ф.

Національний медичний університет імені О.О. Богомольця, кафедра дитячої терапевтичної стоматології та профілактики дитячої терапевтичної стоматології (зав. каф. – д. мед. н., професор Хоменко Л.О.), м. Київ, Україна

 **Резюме.** Огляд та аналіз літератури, присвяченої проблемі вивчення впливу хімічних елементів на структуру і властивості емалі зубів, а також їх впливу на розвиток каріозного процесу.

 **Ключові слова:** карієс зубів, профілактика карієсу, зубна емаль, хімічний елемент.

Карієс зубів є найбільш розповсюдженим стоматологічним захворюванням, тому його профілактика є пріоритетним завданням стоматології. Для розробки ефективних схем профілактики карієсу вкрай важливим є дослідження хімічного складу зубної емалі і зумовлених ним властивостей.

Вивченню вмісту хімічних елементів в емалі, а також їхньої ролі присвячені численні дослідження. Встановлено, що в процесі мінералізації зуба бере участь понад 40 хімічних елементів, найважливіше значення серед яких належить кальцію, фосфору та фтору. Багато авторів беззаперечно роль у профілактиці карієсу відводять фтору, щодо решти елементів однозначної думки немає.

Мета цієї роботи – огляд і систематизація наявних літературних даних, присвячених дослідженню впливу хімічних елементів на структуру і властивості емалі.

Зубна емаль є найбільш твердою тканиною організму людини, що зумовлено високим вмістом в ній неорганічних речовин – до 95 % маси емалі. 1 % складають органічні речовини і 4 % – вода, хоча кількість води в твердих тканинах зубів з віком зменшується [1]. Твердість емалі посідає проміжне положення між твердістю заліза та вуглецевої сталі. З іншого боку, емаль має високу, як для такої твердої тканини, еластичність, оскільки складається з великої кількості кристалів, які, хоча й перебувають у тісному контакті, але не є неперервними [1].

Мінеральну основу емалі складають кристали апатитів. Окрім основного – гідроксіапатиту (75 %) – емаль містить карбонатапатит (19 %), хлорапатит (4,4 %), фторапатит (0,66 %). Менше 2 % маси зрілої емалі складають неапатитні форми, які є залишками мінералів, присутніх на етапі розвитку зуба, а також результатом порушення мінералізації після прорізування. Загальна формула апатитоподібної речовини зуба може бути представлена як $A_{10}(BO_4)_6X_2$, де А – кальцій (Са), хром (Cr), барій (Ba), кадмій (Cd), В – фосфор (P), миш'як (As), кремній (Si), Х – фтор (F), гідроксил-іон (ОН) хлор (Cl), карбонат (CO_2) [2].

Склад «ідеального» гідроксіапатиту відповідає формулі $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, тобто він десятикільцевий з молярним співвідношенням Са/Р, рівним 1,67. Але в природі трапляються гідроксіапатити з відношенням Са/Р від 1,33 до 2,0. Причин тому може бути декілька. Одна з них – заміщення в молекулі гідроксіапа-

титу кальцію на хром, барій, магній, гідроксоній (H_3O^+) або інший елемент з близькими властивостями (ізоморфне заміщення). У результаті ізоморфного заміщення коефіцієнт Ca/P знижується через зменшення в кристалі частки кальцію. Це явище є несприятливим для перебігу карієсу, оскільки при цьому знижується резистентність кристалів і емалі в цілому до шкідливих впливів.

Ще одна причина змін складу гідроксіапатиту – наявність вакантних місць у кристалічній решітці. Унаслідок утворення вакансій зменшується коефіцієнт Ca/P і відбувається низка інших порушень. У кристалах з більшою кількістю вакансій зростає здатність до поверхневих реакцій [2].

Дослідження J.C. Elliott et al. (1985) показали, що основним мінеральним компонентом твердих тканин зубів є нестехіометричний карбонатвмісний гідроксіапатит, до кристалічної структури якого можуть ізоморфно входити домішки катіонів та аніонів [1].

Протягом життя людини емаль бере участь в обміні іонів, зазнаючи процесів демінералізації (вихід мінеральних речовин) і ремінералізації (повторне надходження мінеральних речовин), які у фізіологічних умовах збалансовані. Отже, кількісний вміст хімічних елементів в емалі не є сталою величиною, а динамічно змінюється під впливом різних чинників.

J.M. Navia (1972) розподілив хімічні елементи за їх здатністю попереджувати виникнення карієсу на 5 груп:

1. Карієс-статичні елементи: фтор, фосфор.
2. Помірно карієс-статичні елементи: молібден, ванадій, мідь, бор, літій, золото.
3. Сумнівні елементи: берилій, кобальт, марганець, олово, цинк, бром, йод.
4. Карієс-інертні елементи: барій, алюміній, нікель, залізо, паладій, титан.
5. Карієс-сприятливі елементи: селен, магній, кадмій, платина, свинець, кремній [3].

G.V. Jenkins (1978) до сильних карієс-статичних агентів відносить фтор і фосфор, до середніх – молібден, ванадій, мідь, бор, літій, золото, до сумнівних – берилій, кобальт, марганець, олово, цинк, бром, йод, до карієсогенних – селен, кадмій, свинець, кремній [4].

За даними M.A. Кодоли (1979), карієсрезистентність емалі підвищує оптимальний вміст в ній таких мікроелементів, як нікель, кобальт, мідь, залізо, молібден та стронцій. Знижує карієсрезистентність емалі підвищений вміст в ній свинцю, магнію, марганцю [5].

Розглянемо докладніше, як впливають на емаль вказані хімічні елементи.

Фтору належить головна роль у забезпеченні резистентності емалі до дії кислот. Він може бути хімічно зв'язаним у складі твердих тканин зуба у вигляді фтор апатиту, фторгідроксіапатиту (так званий стабільний фторид) або фториду кальцію (лабільний фторид), депонуватися на поверхні емалі або в емалевих порах. У фторгідроксіапатиті фторид-аніон заміщує одну гідроксильну групу і водневими зв'язками зв'язується з гідрогеном іншої гідроксильної групи. Ці водневі зв'язки і викликана ними здатність порушувати лінійне розташування гідроксильних груп робить фторгідроксіапатит стабільнішим, ніж чистий гідроксіапатит або фторапатит. Також фтор каталізує включення мінеральних компонентів в емаль, прискорює кристалізацію гідроксіапатиту [1].

Young R.A. (1975) вказує, що сполуки фосфору є найстабільнішими у решітці гідроксіапатиту, оскільки формують її ядро. Вони представлені аніонами фосфату PO_4^{3-} та кислого фосфату HPO_4^{2-} . Наявність аніонів кислого фосфату не слід

розглядати як реакцію заміщення. У зовнішньому шарі емалі їх вміст становить близько 22 %, ближче до емалево-дентинного з'єднання знижується до 11 %. Оскільки шари емалі, які глибше розташовані, є більш зрілими, можна дійти висновку, що аніони кислого фосфату HPO_4^{2-} конвертуються у фосфат-аніони PO_4^{3-} у процесі дозрівання емалі [1].

Молібден, ванадій, мідь можуть виступати синергістами фтору і посилювати його включення в емаль при їх комбінованому місцевому застосуванні [6, 7].

Карієс-статична роль молібдену підтверджена також епідеміологічними дослідженнями та в експериментах з моделюванням карієсу у щурів [8]. Проте деякі автори на основі експериментів на тваринних моделях і людях вказують, що він не має впливу на перебіг карієсу [9].

Мідь (купрум) чинить антибактеріальну дію, а також знижує демінералізацію емалі під впливом кислот [10].

Літій, незважаючи на численні епідеміологічні дослідження, які вказують на його карієс-профілактичну дію, в експериментах з моделюванням карієсу у щурів не підтвердив її [11, 12].

В експериментах на тваринних моделях виявлено антагоністичну дію бору відносно фтору при їх одночасному застосуванні [13, 14]. Під час дослідження впливу дефіциту бору на формування емалі у щурів виявлено зменшення товщини шару емалі за відсутності порушення її мінералізації [15].

Стронцій є аналогом кальцію, тому він найефективніше відкладається в кістковій тканині та твердих тканинах зубів. Відомі його нерадіоактивний та радіоактивні ізотопи. За даними епідеміологічних досліджень, існує обернена залежність між вмістом природнього нерадіоактивного ізотопу стронцію в питній воді та емалі та інтенсивністю карієсу [16, 17]. М.Е. Curzon (1988) [18] в експериментах на щурах показав, що додавання стронцію з фтором до питної води має кращий карієс-протекторний ефект, ніж додавання у воду лише фтору. Н. Kouletsi-Kounari et al. (2012) [19] в експериментах *in vitro* показали, що місцеве використання розчинів з різною концентрацією стронцію і фтору дає такий самий протикарієзний ефект, як і використання лише фторовмісних розчинів.

Берилій може зв'язуватися з фтором з утворенням фториду берилію, однак у літературі нема даних про вплив берилію на перебіг карієсу. Є численні дані, які підтверджують його токсичну дію на організм людини в цілому, особливо на дихальну систему [20].

Літературних даних, присвячених вивченню впливу кобальту на перебіг карієсу, не було знайдено, проте дослідження А. Neiman et al. (1975), S.H. Ashrafi et al. (1988), А.Н. Salama et al. (1989) показали, що парентеральне введення кобальту пригнічує амелогенез у щурів: контури емалевих призм мають неправильну форму, на деяких ділянках призми повністю відсутні, концентрація кальцію у поверхневому шарі емалі знижена [21, 22, 23].

Марганець (манган) забезпечує експресію генів *S. mutans*, що відповідають за адгезію мікроорганізма до поверхні твердих тканин зубів, відповідно він сприяє розвитку карієсу [24]. Також цей елемент знижує карієс-профілактичну дію фтору при їх комбінованому місцевому застосуванні [13].

Олово (станум) широко використовується в стоматології з профілактичною метою у складі фториду олова (II), компонента зубних паст та інших засобів для індивідуальної гігієни порожнини рота. S. Miller (1994) досліджував механізми дії фториду олова (II) в умовах порожнини рота і виявив, що олово швидко окислюється ($\text{Sn}^{2+} \rightarrow \text{Sn}^{4+}$) і гідролізується в присутності води або певних аніонів,

присутніх у слині, з утворенням нерозчинних сполук олова (гідроксид, оксид і фосфат олова) [25]. Ці сполуки формують нерозчинну плівку на поверхні дентину [25] та закупорюють дентинні каналці [26]. Ця властивість олова використовується для лікування гіперестезії дентину, а також підвищення резистентності дентину до дії кислот.

Карієс-профілактична дія фториду олова також зумовлена здатністю інгібувати адгезію бактерій одна до одної і до емалі зубів. Інтенсивність впливу фториду олова на метаболізм бактерій вища, ніж у фториду натрію [27].

Цинк є незамінним мікроелементом. Його часто вводять до складу засобів гігієни ротової порожнини, оскільки він знижує утворення зубного нальоту і зубного каменю і зменшує галітоз. Цинк також бере участь у процесах мінералізації кісткової тканини. Відомо, що низькі його концентрації знижують демінералізацію емалі і сприяють ремінералізації. Так, при додаванні цинку до демінералізувального розчину розчинність кристалів гідроксіапатиту знижувалася. Але під час клінічних випробувань при додаванні цитрату цинку до зубних паст з монофторфосфатом натрію позитивного ефекту не було отримано. Можливим поясненням цього є взаємодія цинку з фосфатними групами гідроксіапатиту і його преципітація на поверхні кристалів. Також може мати місце зниження біодоступності цинк-монофторфосфатних комплексів [28].

Фізіологічна роль бромю в організмі людини недостатньо вивчена, у великих кількостях він проявляє токсичну дію. Цей елемент належить до групи галогенів так само, як і фтор, тому є його антагоністом і, конкуруючи з ним, може негативно впливати на стан твердих тканин зубів. Н.С. Бабушкіна (2009) показала, що після введення токсичних доз бромю (у вигляді броміду натрію) шуграм знижувалася активність лужної фосфатази та лізоциму в слині і, відповідно, підвищувалася інтенсивність карієсу [29].

Йод є широковживаним антибактеріальним засобом, проте його вплив на *S.mutans* не є достатньо ефективним для пригнічення розвитку карієсу [30]. Літературні дані про вплив йоду на тверді тканини зубів відсутні.

Епідеміологічні дослідження відводять барію карієс-профілактичну роль [31], але експерименти на тваринах показують протилежні результати. Так, згідно з даними J.A. Zdanowicz et al. (1989), барій виявляє синергістичну з фтором дію [32]. X.C. Hu et al. (2004) вказують, що барій знижує карієс-профілактичний ефект фтору при їх комбінованому застосуванні [13].

Епідеміологічні дослідження вказують на негативну кореляцію між вмістом алюмінію у ґрунті і питній воді та рівнем інтенсивності карієсу [15]. За даними С. Kleber та М. Putt (1985), розчини алюмінію при аплікації значно знижують кислотну розчинність емалі [33]. Встановлено, що цей елемент вбудовується в структуру зубної емалі. Аналіз пошарового розподілу алюмінію показав, що найбільша його кількість знаходиться на глибині 20 мкм від поверхні зуба [2]. Комбіноване місцеве застосування розчинів алюмінію і фтору підвищує біодоступність останнього для твердих тканин зубів [6].

Щодо ролі нікелю в розвитку карієсу обмаль літературних даних. Епідеміологічні дослідження [34], а також дослідження вмісту нікелю у паротидній слині [35] не виявили зв'язку з рівнем інтенсивності карієсу.

Залізо (ферум) у нормі не є структурним елементом кристалів гідроксіапатиту, але дуже часто його домішки присутні у твердих тканинах зубів. Відомо, що його іони вбудовуються в кристали гідроксіапатиту, а не абсорбуються на їх поверхні. У кістках і зубах людини залізо присутнє у якості переважно трьохвалентного катіона. Так, у зубах вміст Fe^{3+} становить 90 %, а Fe^{2+} – 10 %.

Besic F.G. et al. (1975) вважали, що залізо здатне знижувати розчинність емалі.

Le Geros et al. (1980) виявили, що при преципітації апатитами з розчину двовалентних катіонів заліза їх кристалічність знижувалася. Тривалентні катіони за аналогічних умов виявляли протилежний ефект. Також було доведено, що Fe^{3+} мають інгібуючий ефект на розвиток каріозних уражень [36].

M.A.R. Buzalaf et al. (2004, 2010) показали, що додавання сполук заліза до ополіскувачів для порожнини рота або напоїв типу кока-кола підвищує стійкість емалі і дентину до стирання і ерозивних уражень [37, 38].

Титан виступає синергістом фтору, знижує розчинність емалі та цементу [39] і значно підвищує включення фтору в тверді тканини зубів при їх комбінованому місцевому застосуванні [6].

Селен сприяє розвитку карієсу, що підтверджено епідеміологічними дослідженнями, а також експериментами на щурах [40].

Магній теж справляє значний вплив на структуру і властивості твердих тканин зуба. Але на сьогодні його метаболізм недостатньо вивчений. Дані щодо його ролі у біологічних процесах і їхніх клінічних проявах також є суперечливими.

У складі зубної тканини магній, поряд з кальцієм та фосфором, присутній переважно у вигляді нерозчинних хлористих, фосфорнокислих та вуглекислих солей. Найбільшим його вміст є на ранніх етапах амелогенезу, при переході від секреторної фази до фази дозрівання емалі, коли зменшується вміст білків емалевого матриксу і звільняються ділянки поверхні кристалів гідроксіапатиту, на яких абсорбуються іони магнію. У подальшому вміст іонів магнію знижується, оскільки їх витісняють іони кальцію, що мають у 2-3 рази більшу абсорбційну спорідненість до кристалів гідроксіапатиту. При цьому магній відіграє ключову роль у процесах регулювання росту кристалів гідроксіапатиту [41].

Утім, метаболічна роль магнію у першу чергу визначається його участю в якості кофактора в ензиматичних реакціях. Він здатний утворювати органометалеві і координаційні комплекси-хелати, які сприяють конформаційним змінам ферментсубстрактних структур для полегшення їх взаємодії, зокрема з АТФ і ГТФ. Останні є основою для біохімічних перетворень, що відбуваються із затратою енергії.

Падіння рівня магнію вказує на зниження активності основних металоензимів кальцифікації – лужної та кислої фосфатаз, які мають специфічність до цього металу. Таким чином, знижується рівень фізіологічних процесів формування кристалів гідроксіапатиту [42].

Проте, на думку деяких авторів, іони магнію здатні пригнічувати преципітацію і ріст кристалів апатиту, стабілізуючи таким чином аморфні форми фосфату кальцію і перешкоджаючи їх переходу в кристалічну форму [42].

Схиляє до думки про карієс-індукуючу роль магнію той факт, що його вміст в каріозно-змінених емалі та дентині є вищим, ніж в інтактних [43].

Необхідні подальші дослідження, щоб виявити, яким є механізм включення магнію в структуру емалі. R.A. Terpstra and F.C. Driessens (1986) припускають, що магній зв'язаний усередині емалі. Як і кальцій, магній реагує з фосфатними групами, але його вміст в емалі, порівняно з кальцієм, є незначним [44]. J.A. Weatherell (1975) вважає, що магній є одним із тих небагатьох елементів, які абсорбуються на поверхні кристалів гідроксіапатиту, але не включаються у його структуру [44].

Вплив магнію на резистентність твердих тканин зубів до дії кислот теж є дискусійним питанням. R. Sorvari (1989) вказує, що додавання магнію до спортивних напоїв, що спричиняли ерозії зубів у шурів, не дало позитивних результатів [44]. J. Parry et al. (2001) виявили, що значна роль у редукції розчинності кристалів гідроксіапатиту належить іонам кальцію при їх ізольованому застосуванні. При додаванні іонів магнію і сульфату редукція знижувалася [44].

Вивчалася також взаємодія магнію і фтору та її вплив на перебіг каріозного процесу. Іони фтору сприяли підвищенню рівня мінералізації емалі, але цей ефект знижувався після додавання іонів магнію [2].

З іншого боку, іони магнію при системному застосуванні знижують токсичну дію фтору і ступінь клінічних проявів флюорозу. При цьому взаємодія елементів починається вже в тонкому кишечнику, оскільки магній зменшує рівень всмоктування фтору [45].

Кадмій належить до групи важких металів. Відомо, що при хронічній кадмієвій інтоксикації порушується фосфорно-кальцієвий обмін. Епідеміологічні дослідження виявили позитивну кореляцію між вмістом кадмію в емалі та рівнем інтенсивності карієсу [46]. В експериментах на щурах виявлено, що кадмій мав вплив на розвиток карієсу, якщо його вводили тваринам на етапі формування зубів; після завершення його періоду кадмій не впливав на розвиток карієсу [47]. У твердих тканинах зубів людини кадмій накопичується на ранніх етапах розвитку зубів, що може пояснити високий рівень інтенсивності карієсу в тимчасових зубах, а також постійних, якщо кадмієва інтоксикація була присутня у ранньому віці [48].

Свинець (плюмбум) теж належить до групи важких металів. В організм людини свинець потрапляє як з їжею і водою, так і з повітря. Свинець може виводитися з організму, проте мала швидкість виведення може приводити до накопичення в зубах, кістках, печінці і нирках. Так, підвищений вміст свинцю в емалі є маркером хронічної свинцевої інтоксикації [49]. Припускалося, що цей елемент може порушувати формування твердих тканин зубів. Але V.E. Gomes et al. (2004) не виявили зв'язку між підвищеним вмістом свинцю в емалі і виникненням карієсу і некаріозних уражень зубів у дітей [50].

Кремній (силіцій) має важливе значення для процесів остеогенезу, оскільки стимулює утворення колагену і глікозаміногліканів кісткового матриксу та мінералізацію кісткової тканини [51]. Проте вплив кремнію на тверді тканини зубів є недостатньо вивченим. Відомо, що його вміст в інтактній емалі тимчасових та постійних зубів є нижчим, ніж в ураженій карієсом [43], тож можна припустити, що кремній сприяє розвитку карієсу. З іншого боку, є дослідження, які показують, що при підвищенні вмісту кремнію у поверхневому шарі емалі зростає включення фтору в емаль [52]. Встановлена ефективність використання засобів на основі кремній-вмісного біоактивного скла для ремінералізації твердих тканин зубів [53].


На основі приведеного огляду літератури, присвяченої вивченню впливу різних хімічних елементів на тверді тканини зубів, можна дійти висновку, що безсумнівною є лише карієс-профілактична роль фтору та фосфору, що є компонентами кристалічної решітки апатитів. Молібден, ванадій, мідь, стронцій, олово, залізо і титан з використанням різних механізмів теж справляють карієс-профілактичний вплив. Бор, кобальт, марганець, бром та селен сприяють зниженню резистентності твердих тканин зубів до дії кислот і розвитку карієсу. Берилій, нікель та свинець не впливають на стійкість твердих тканин зубів до розвитку карієсу. Літературні дані щодо впливу на тверді тканини зубів літію, цинку,

йоду, барію, магнію, кадмію та кремнію є суперечливими. Отже, це питання ще недостатньо вивчене, а наведений вище розподіл хімічних елементів за їхнім впливом на розвиток карієсу потребує перегляду.

Effect of chemical elements on the structure and properties of the enamel (literature review)

Ishutko I.F.

Bogomolets National Medical University, Department of pediatric and preventive dentistry (head of the department – professor Khomenko L.O.), Kyiv, Ukraine

 **Summary.** The article contains the review and analysis of literature devoted to the problem of studying the effects of chemical elements on the structure and properties of dental enamel, and their impact on the development of caries process.

 **Key words:** dental caries, prevention of dental caries, dental enamel, chemical element.

Література

1. Simmer J.P. Molecular mechanisms of dental enamel formation / J.P. Simmer, A.G. Fincham // *Oral. Biol. Med.* – 1995. – Vol. 6. – P. 84 – 108.
2. Боровский Е.В. Биология полости рта / Е.В. Боровский, В.К. Леонтьев. – М.: Медицина, Н. Новгород: Изд-во НГМА, 2001. – 304 с.
3. Navia J.M. Prevention of dental caries: Agents which increase tooth resistance to dental caries / J.M. Navia // *Int. Dent. J.* – 1972. – Vol. 22. – P. 27 – 40.
4. Jenkins G.N. The physiology and biochemistry of the mouth. 4th ed. / G.N. Jenkins. – Oxford, 1978.
5. Кодола Н.А. Микроэлементы в профилактике кариеса зубов / Н.А. Кодола – К.: Здоров'я, 1979. – 160 с.
6. Soyman M. Effects of fluoride and/or trace elements on enamel solubility / M. Soyman, M.V. Stack // *Proc. Finn. Dent. Soc.* – 1989. – Vol. 85. – P. 167 – 175.
7. Abdullah A.Z. The effect of copper on demineralization of dental enamel / A.Z. Abdullah, S.M. Strafford, S.J. Brookes, M.S. Duggal // *J. Dent. Res.* – 2006. – Vol. 85 (11). – P. 1011 – 1015.
8. International Molybdenum Association (IMOA). Molybdenum in Human Health. Prevention of dental caries. Available at: http://www.imoa.info/HSE/environmental_data/human_health/molybdenum_therapeutic_uses.php.
9. Uemura M. Effects of molybdenum on human enamel fluoride uptake and experimental rat dental caries / M. Uemura, K.K. Park, G.K. Stookey, K. Konishi // *Arch. Oral. Biol.* – 1989. – Vol. 34. – P. 665 – 668.
10. Brookes S.J. Copper ions inhibit the demineralization of human enamel / S.J. Brookes, R.C. Shore, C. Robinson, S.R. Wood, J. Kirkham // *Arch. Oral. Biol.* – 2003. – Vol. 48. – P. 25 – 30.
11. Olson B.L. Influence of lithium upon dental caries in the rat / B.L. Olson, J.L. McDonald Jr., G.K. Stookey // *J. Dent. Res.* – 1979. – Vol. 58. – P. 1123 – 1126.
12. Curzon M.E. An experimental study of lithium and dental caries in the rat / M.E. Curzon // *Arch. Oral. Biol.* – 1982. – Vol. 27. – P. 573 – 576.
13. Liu F.T. Postdevelopmental effects of boron, fluoride and their combination on dental caries activity in the rat / F.T. Liu // *J. Dent. Res.* – 1975. – Vol. 54. – P. 97 – 103.
14. Hu X.C. Effects of zinc, boron, barium, manganese and fluoride on caries development in desalivated mice / X.C. Hu, W.C. Wang, W.X. Yu // *Journal of Oral Science Research.* – 2004. – Vol. 4. – P.13 – 18.
15. Haro Durand L.A. Histomorphometric and microchemical characterization of maturing dental enamel in rats fed a

-
- boron-deficient diet / L.A. Haro Durand, R.V. Mesones, F.H. Nielsen, A.A. Gorustovich // *Biol. Trace. Elem. Res.* – 2010. – Vol. 135. – P. 242 – 252.
16. Vrbic V. Dental caries and the concentration of aluminum and strontium in enamel / V. Vrbic, J. Stupar // *Caries. Res.* – 1980. – Vol. 14. – P. 141 – 147.
17. Curzon M.E. The relation between caries prevalence and strontium concentration in drinking water, plaque and surface enamel / M.E. Curzon // *J. Dent. Res.* – 1985. – Vol. 64. – P. 1386 – 1388.
18. Curzon M.E. Effect of a combination of strontium and fluoride on dental caries in the rat / M.E. Curzon // *Nutrition Research.* – 1988. – Vol. 8. – P. 321 – 326.
19. Koletsi-Kounari H. An in vitro study of the effect of aluminum and the combined effect of strontium, aluminum and fluoride elements on early enamel carious lesions / H. Koletsi-Kounari, E. Mamai-Homata, I. Diamanti // *Biol. Trace. Elem. Res.* – 2012. – Vol. 147. – P. 418 – 427.
20. Kolanz M.E. Introduction to beryllium: uses, regulatory history, and disease / M.E. Kolanz // *Appl. Occup. Environ. Hyg.* – 2001. – Vol. 16. – P. 559 – 567.
21. Neiman A. The effect of strontium, cobalt and fluoride on rat incisor enamel formation / A. Neiman, D.R. Eisenmann // *Anat. Rec.* – 1975. – Vol. 183. – P. 303 – 321.
22. Ashrafi S.H. Effect of fluoride and cobalt on forming enamel: scanning electron microscope and X-ray microanalysis study / S.H. Ashrafi, D.R. Eisenmann, A.E. Zaki, R. Liss // *Scanning Microsc.* – 1988. – Vol. 3. – P. 1527 – 1534.
23. Salama A.H. Effect of cobalt on Ca²⁺-Mg²⁺-ATPase in rat incisor maturation ameloblasts / A.H. Salama, D.R. Eisenmann, A.E. Zaki // *Calcif. Tissue. Int.* – 1989. – Vol. 45. – P. 298 – 304.
24. Arirachakaran P. Manganese affects *Streptococcus mutans* virulence gene expression / P. Arirachakaran, E. Benjavongkulchai, S. Luengpailin, D. Ajdić, J.A. Banas // *Caries Res.* – 2007. – Vol. 41. – P. 503 – 511.
25. Miller S. Recent advances in stannous fluoride technology: antibacterial efficacy and mechanism of action towards hypersensitivity / S. Miller, T. Truong, R. Heu, M. Stranick, D. Bouchard, A. Gaffar // *Int. Dent. J.* – 1994. – Vol. 44. – P. 83 – 98.
26. Zsiska M. Dentinal tubule occlusion with stannous fluoride and KNO₃/Gantrez dentifrices / M. Zsiska, M. Gibbs, J.A. Moore, J.C. Buisson, D.J. White // *J. Dent. Res.* – 2012. – Vol. 91. – P. 744.
27. Tinanoff N. Effect of stannous fluoride mouthrinse on dental plaque formation / N. Tinanoff, J. Hock, D. Camosci, L. Helldén // *J. Clin. Periodontol.* – 1995. – Vol. 7. – P. 232 – 241.
28. Lynch R.J.M. Zinc in the mouth, its interactions with dental enamel and possible effects on caries; a review of the literature / R.J.M. Lynch // *Int. Dent. J.* – 2011. – Vol. 61. – P. 46 – 54.
29. Бабушкина Н.С. Экспериментальное исследование воздействия токсических доз кальция и брома, а также профилактической эффективности «Биоля» и «Витафтора» / Н.С. Бабушкина // *Таврический медико-биологический вестник.* – 2009. – № 1. – С. 115 – 117.
30. Beiraghi S. Effect of stannous fluoride and iodine on root caries and bone loss in rats / S. Beiraghi, S. Rosen, K. Wright, R. Spuller, F.M. Beck // *Ohio J. Sci.* – 1988. – Vol. 88. – P. 99 – 100.
31. Zdanowicz J.A. Inhibitory effect of barium on human caries prevalence / J.A. Zdanowicz, J.D. Featherstone, M.A. Eespeland, M.E. Curzon // *Community Dent. Oral. Epidemiol.* – 1987. – Vol. 15. – P. 6 – 9.
32. Zdanowicz J.A. Inhibitory effect of barium on caries formation in rats / J.A. Zdanowicz, S.A. Mundorff, J.D. Featherstone, H.M. Proshkin // *Caries. Res.* – 1989. – Vol. 23. – P. 65 – 69.
33. Kleber C. Effect of aluminum concentration on dental caries formation in the rat / C. Kleber, M. Putt // *Oral Diseases.* – 1995. – Vol. 1. – P. 80 – 85.
34. Lossee F.L. Caries inhibition by trace elements other than fluorine / F.L. Lossee, B.G. Bibby // *N.Y.S. Dent. J.* – 1970. – Vol. 36. – P. 15 – 19.
35. Catalanatto F.A. Nickel concentrations in human parotid saliva / F.A. Catalanatto, F.W. Sunderman Jr. // *Ann. Clin. Lab. Sci.* – 1977. – Vol. 7. – P. 146 – 151.
36. Bauminger E. Iron uptake by teeth and bones: a Mossbauer effect study / E. Bauminger, S. Ofer, I. Gedalia, G. Horowitz, I. Mayer // *Calcif. Tissue. Int.* – 1985. – Vol. 37. – P. 386 – 389.
37. Buzalaf M.A.R. Effect of an iron mouthrinse on enamel and dentine erosion subjected or not to abrasion: an in situ/ex vivo study / M.A.R. Buzalaf, S.H.C. Sales-Sales, J.P. Pessan // *Arch. Oral. Biol.* – 2007. – Vol. 52. – P. 128 – 132.
38. Buzalaf M.A.R. Iron supplementation reduces the erosive potential of a cola drink on enamel and dentin in situ /
-

- M.A.R. Buzalaf, M.T. Kato // *J. Appl. Oral Sci.* – 2010. – Vol. 20. – P. 318 – 322.
39. Koray M. The effects of fluorides and/or trace elements on the solubilities of enamel and cementum / M. Koray, Y. Oner-lyidogan, M. Soyman, F. Gurgol // *J. Trace. Elem. Med. Biol.* – 1996. – Vol. 10. – P. 255 – 259.
40. Buttner W. Effects of some trace elements on fluoride retention and dental caries / W. Buttner // *Arch. Oral. Biol.* – 1961. – Vol. 6. – P. 40 – 49.
41. Aoba T. Labile or surface pool of magnesium, sodium and potassium in developing porcine enamel mineral / T. Aoba, S. Shimoda, E.C. Moreno // *J. Dent. Res.* – 1992. – Vol. 71. – P. 1826 – 1831.
42. Гильмиярова Ф.Н. Биохимия зуба / Ф.Н. Гильмиярова, В.М. Радомская, И.Г. Кретова // Междисциплинарные аспекты остеологии: [учебн. пособ. для врачей и студ. мед. вузов / под ред. Г.П. Котельникова]. – Самара: СамГМУ, 1999. – 180 с.
43. Shashikiran N.D. Estimation of trace elements in sound and carious enamel of primary and permanent teeth by atomic absorption spectrophotometry: an in vitro study / N.D. Shashikiran, V.V. Subba Reddy, M.C. Hiremath // *Indian J. Dent. Res.* – 2007. – Vol. 18. – P. 157 – 162.
44. Waszkiel D. Fluoride and magnesium content in superficial enamel layers of teeth with erosions / D. Waszkiel, K. Opalko, R. Łagocka, D. Chlubek // *Fluoride.* – 2004. – Vol. 37. – P. 271 – 277.
45. Machoy-Mokrzynska A. Fluoride-magnesium interaction / A. Machoy-Mokrzynska // *Fluoride.* – 1995. – Vol. 28. – P. 175 – 177.
46. Curzon M.E. Relationships of trace elements in human tooth enamel to dental caries / M.E. Curzon, D.C. Crocker // *Arch. Oral. Biol.* – 1978. – Vol. 23. – P. 647 – 653.
47. Shearer T.R. Influence of post-developmental cadmium on caries and cariostasis by fluoride / T.R. Shearer, J.L. Britton, D.J. DeSart // *Environ. Health Perspect.* – 1980. – Vol. 34. – P. 219 – 221.
48. Arora M. Association of environmental cadmium exposure with pediatric dental caries / M. Arora, J. Weuve, J. Schwartz, R.O. Wright // *Environ. Health Perspect.* – 2008. – Vol. 116. – P. 821 – 825.
49. Cleymaet R. Relation between lead in surface tooth enamel, blood, and saliva from children residing in the vicinity of a non-ferrous metal plant in Belgium / R. Cleymaet, K. Collys, D.H. Retief, Y. Michotte, D. Slop, E. Taghon, W. Maex, D. Coomans // *Br. J. Ind. Med.* – 1991. – Vol. 48. – P. 702 – 709.
50. Gomes V.E. Lead level, enamel defects and dental caries in deciduous teeth / V.E. Gomes, R.S. Wada, J.A. Cury, M. da Luz // *Rev. Saude. Publica.* – 2004. – Vol. 38. – P. 716 – 722.
51. Carlisle E.M. Silicon as a trace nutrient / E.M. Carlisle // *Sci. Total. Environ.* – 1988. – Vol. 73. – P. 95 – 106.
52. Levy J.S. Enamel silicon and fluoride relationships demonstrating a surface silicon effect that facilitates fluoride uptake / J.S. Levy, R.T. Koritzer // *J. Dent. Res.* – 1976. – Vol. 55. – P. 733 – 737.
53. Alauddin S.S. In vitro remineralization of human enamel with bioactive glass containing dentifrice using confocal microscopy and nanoindentation analysis for early caries defense / S.S. Alauddin. – University of Florida, 2004.

Рецензент: Біденко Н. В.

Стаття надійшла в редакцію 01.10.2013 р.