

ОЦЕНКА ОРГАНИЧЕСКОГО И МИНЕРАЛЬНОГО СОСТАВА ЭМАЛИ ЗУБОВ МЕТОДОМ РАМАНОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ: ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ НЕРАНДОМИЗИРОВАННОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ

И.В. Бажутова^{1,*}, О.А. Магсумова¹, О.О. Фролов², Е.В. Тимченко²,
П.Е. Тимченко², Д.А. Трунин¹, С.С. Комлев¹, В.А. Полканова¹

¹ Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Самарский государственный медицинский университет» Министерства здравоохранения Российской Федерации
ул. Чапаевская, д. 89, г. Самара, 443099, Россия

² Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева»
Московское шоссе, д. 34, г. Самара, 443086, Россия

АННОТАЦИЯ

Введение. Современная диагностика стоматологических заболеваний должна включать в себя помимо клинического обследования пациента дополнительные методы исследования с использованием диагностических аппаратов. В настоящее время широкое распространение получила рамановская спектроскопия благодаря высокому пространственному разрешению, неинвазивности вмешательства, отсутствию высоких требований к образцу, а также простоте пробоподготовки.

Цель работы — качественная оценка изменений минерального и органического состава эмали с помощью рамановской спектроскопии.

Методы. В качестве основного метода исследований был использован метод рамановской спектроскопии, который был реализован с помощью стенда, включающего в себя высокоразрешающий цифровой спектрометр ShamrockSR-303i со встроенной охлаждаемой камерой DV420A-OE (спектральный диапазон 200–1200 нм), волоконно-оптический зонд RPB-785 для спектроскопии КР, совмещенный с лазерным модулем LuxxMasterLML-785.0RB-04 с длиной волны лазерного излучения 785 нм.

Обработка полученных спектров КР была выполнена в программе Wolfram Mathematica 9. Исследуемый спектр при обработке очищали от шумов сглаживающим медианным фильтром (5 точек), определяли на выбранном интервале 700–2200 см⁻¹ при помощи итерационного алгоритма аппроксимирующую линию (полином пятой степени) автофлуоресцентной составляющей, а затем вычитали эту составляющую, в результате получали выделенный рамановский спектр.

Дальнейший анализ полученных данных произведен в программной среде IBM SPSS Statistics методом линейного дискриминантного анализа (LDA).

Результаты. Для исследования были использованы 28 зубов, из которых 14 зубов были удалены по ортодонтическим показаниям, а другие 14 зубов удалены у пациентов с хроническим пародонтитом. В результате исследований были установлены спектральные особенности изменения эмали зубов при заболеваниях тканей пародонта и после процедуры офисного отбеливания. Полученные данные впоследствии могут быть использованы в стоматологической практике для верифицирования пациентов с риском возникновения пародонтита по изменению спектральных свойств эмали зубов, а также перед проведением процедуры офисного отбеливания.

Заключение. В результате исследований подтверждена высокая эффективность рамановской спектроскопии для качественной оценки изменений минерального и органического состава эмали при различных состояниях. Показано, что с помощью метода рамановской спектроскопии можно диагностировать пародонтит по изменению органического и минерального состава эмали и проводить оценку эмали после процедуры офисного отбеливания, что подтверждает высокую диагностическую эффективность метода при состояниях различной этиологии.

Ключевые слова: эмаль зубов, пародонтит, офисное отбеливание, органический состав, минеральный состав, рамановская спектроскопия, оптическая диагностика

Конфликт интересов: авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Для цитирования: Бажутова И.В., Магсумова О.А., Фролов О.О., Тимченко Е.В., Тимченко П.Е., Трунин Д.А., Комлев С.С., Полканова В.А. Оценка органического и минерального состава эмали зубов методом рамановской спектроскопии: экспериментальное нерандомизированное исследование. *Кубанский научный медицинский вестник*. 2021; 28(4): 118–132. <https://doi.org/10.25207/1608-6228-2021-28-4-118-132>

Поступила 29.04.2021

Принята после доработки 15.06.2021

Опубликована 27.08.2021

RAMAN SPECTROSCOPY ANALYSIS OF DENTAL ENAMEL ORGANIC AND MINERAL COMPOSITION: AN EXPERIMENTAL NON-RANDOMISED STUDY

Irina V. Bazhutova^{1,*}, Oksana A. Magsumova¹, Oleg O. Frolov², Elena V. Timchenko², Pavel E. Timchenko², Dimitry A. Trunin¹, Sergey S. Komlev¹, Victoria A. Polkanova¹

¹ Samara State Medical University
Chapaevskaya str., 89, Samara, 443099, Russia

² Samara National Research University named after academician S.P. Korolev (Samara University)
Moskovskoye highway, 34, Samara, 443086, Russia

ABSTRACT

Background. Contemporary dental diagnosis should supplement clinical examination with instrumental diagnostic techniques. Raman spectroscopy has become widely adopted due to high spatial resolution, non-invasiveness, the lack of strict requirements and ease of sample preparation.

Objectives. A qualitative assessment of enamel mineral and organic composition dynamics using Raman spectroscopy.

Methods. Raman spectroscopy was used as primary research method. The trial bench consisted of a Shamrocksr-303i high-resolution digital spectrometer with built-in DV420A-OE cooled optical detector (spectral range 200–1200 nm), RPB-785 optic fibre scattering probe integrated with LuxxMaster LML-785.0RB-04 laser source with wavelength 785 nm.

Software spectrum processing was performed with Wolfram Mathematica 9. Spectra were denoised with a median filter (5 points), the approximating line (fifth order polynomial) of autofluorescent component was determined in 700–2200 cm⁻¹ range using an iterative algorithm and then subtracted to receive isolated Raman spectra.

Linear discriminant analysis (LDA) of data was performed with the IBM SPSS Statistics package.

Results. The assay included 28 teeth, with 14 extracted for orthodontic indications and 14 — for chronic periodontitis. Spectral dental enamel dynamics has been established in periodontal disease and after the in-office bleaching procedure. The evidence obtained can be applicable in dental practice to verify patients at risk of periodontal disease by interpreting the tooth enamel spectral properties, as well as prior to in-office bleaching.

Conclusion. We demonstrate high efficiency of Raman spectroscopy for qualitative assessment of the mineral and organic enamel composition dynamics in various settings. Raman spectroscopy is confirmed effective and versatile in various aetiologies. It was successfully applied to diagnose periodontitis by changes in the organic and mineral enamel composition and evaluate enamel after in-office bleaching.

Keywords: dental enamel, periodontitis, in-office bleaching, organic composition, mineral composition, Raman spectroscopy, optical diagnosis

Conflict of interest: the authors declare no conflict of interest.

For citation: Bazhutova I.V., Magsumova O.A., Frolov O.O., Timchenko E.V., Timchenko P.E., Trunin D.A., Komlev S.S., Polkanova V.A. Raman spectroscopy analysis of dental enamel organic and mineral composition: an experimental non-randomised study. *Kubanskii Nauchnyi Meditsinskii Vestnik*. 2021; 28(4): 118–132. <https://doi.org/10.25207/1608-6228-2021-28-4-118-132>

Submitted 29.04.2021

Revised 15.06.2021

Published 27.08.2021

ВВЕДЕНИЕ

Современная стоматологическая диагностика должна включать в себя помимо клинического обследования пациента дополнительные методы исследования с использованием диагностических аппаратов [1]. Введение в практику врача-стоматолога новых методов позволяет обнаружить ранние изменения мягких и твердых тканей органов полости рта, характерные для различных заболеваний, и поставить диагноз, что является важным аспектом при составлении плана лечения пациента [2]. Диагностика стоматологических заболеваний существенно упрощается при использовании фиброоптической транслюминесценции, световой флуоресценции, а также спектроскопических методов, в том числе рамановской спектроскопии [3].

Рамановская спектроскопия широко используется в стоматологии, позволяя проводить исследования *in vitro* и *in vivo*, благодаря высокому пространственному разрешению, неинвазивности вмешательства, отсутствию высоких требований к образцу, а также простоте пробоподготовки [4]. Использование данного метода делает возможным проводить оценку колебаний неорганических компонентов в твердых тканях зубов, а также изменений белковой матрицы при различных заболеваниях полости рта, а также методах их лечения [5, 6].

Так, в работе авторов [6] проведена оценка минеральных компонентов эмали зубов после процедуры отбеливания и показано, что основ-

ные изменения в минеральном составе эмали после отбеливания обусловлены замещением карбонат-ионами, а также образования β-трикальцийфосфата.

В статье авторов [7] описано использование рамановской спектроскопии для анализа структуры зубов по сравнению с синтетическими апатитами. Обсуждаются спектральные линии, связанные с твердыми тканями зуба, которые предоставляют важные данные для понимания химических структурных свойств дентина и эмали.

Цель исследования — качественная оценка изменений минерального и органического состава эмали с помощью рамановской спектроскопии.

МЕТОДЫ

Дизайн исследования

Дизайн работы построен в виде экспериментального нерандомизированного исследования, проведенного на 28 предварительно удаленных зубах.

Критерии соответствия

В исследование включали зубы, удаленные по ортодонтическим показаниям и по поводу хронического пародонтита. Диагноз пародонтита ставился клинически и при анализе компьютерной конусно-лучевой томографии (КТ) (код заболевания по МКБ-10 — K05.3). Условием включения являлось сохранение целостности коронковой части зуба.

Условия проведения

Клиническая часть исследования проводилась на базе кафедры терапевтической стоматологии ФГБОУ ВО СамГМУ Минздрава России и стоматологической клиники «Центр восстановительной стоматологии» г. Самары.

Экспериментальные исследования с использованием рамановской спектроскопии были проведены на базе межвузовской научно-исследовательской лаборатории «Тканевая инженерия» и на кафедре лазерных и биотехнических систем Самарского университета.

Продолжительность исследования

Продолжительность сбора материала подготовки и проведения исследования составляла 1 год.

Описание медицинского вмешательства

Удаление проводили согласно атравматическому протоколу удаления зубов. Образцы зубов предварительно были обработаны 3% раствором гипохлорита натрия, 3% перекисью водорода и распилены на 2 части алмазным бором с водяным охлаждением. Одна часть зуба была подвергнута процедуре офисного отбеливания, другая часть оставалась неизменной. Для отбеливания зубов был использован химический метод системой Opalescence XtraBOOST (Ultradent Products, Inc., США) с содержанием перекиси водорода 40%. Система имеет в своем составе 2 шприца с жидкостями, смешивающимися непосредственно перед использованием с помощью технологии «шприц в шприце». Один шприц содержит 40% перекись водорода, а второй — химический активатор, фторид натрия и нитрат калия.

Исходы исследования

Основной исход исследования

В результате исследования эмали зубов методом рамановской спектроскопии составлена модель дискриминации эмали зубов с учетом характерных изменений относительных интенсивностей линий комбинационного рассеяния КР. Регистрация спектров осуществлялась в интервале волновых чисел от 400 до 2200 см^{-1} . Проведен сравнительный анализ полученных результатов органического и минерального состава эмали зубов.

Дополнительные исходы исследования

Дополнительные исходы исследования не предусмотрены.

Анализ в группах

Во всех группах поверхность эмали была исследована в 7 областях зуба.

Методы регистрации исходов

В качестве основного метода исследований был использован метод рамановской спектроскопии, который был реализован с помощью станда (рис. 1), в состав которого входят диодный лазер LML-785.0RB-04 (PDL D Inc., США), оптический рамановский модуль PBL-785 (InPhotonics, США), спектрометр Sharmrock SR-303i (Andor Technology Ltd., Великобритания), цифровая охлаждаемая камера ANDOR DV-420A-OE (Andor Technology Ltd., Великобритания) и компьютер. Использование данного спектрометра обеспечивает разрешение 0,15 нм (1 см^{-1}) и низкий уровень шумов (для снижения уровня шумов матрица в камере охлаждается до $-60 \text{ }^\circ\text{C}$) [8].

Зонд КР фокусирует лазерное излучение на объекте (на расстоянии 7,5 мм от выходного окна с диаметром фокусного пятна около 0,15 мм) и собирает рассеянное назад излучение, которое затем направляется по оптоволокну в спектрометр. Регистрация спектров осуществляется в интервале волновых чисел от 400 до 2200 см^{-1} , так как данный спектральный диапазон характеризуется относительно большой глубиной проникновения излучения в твердые ткани зубов. Также вычислялась погрешность метода, которая составила 4% [8].

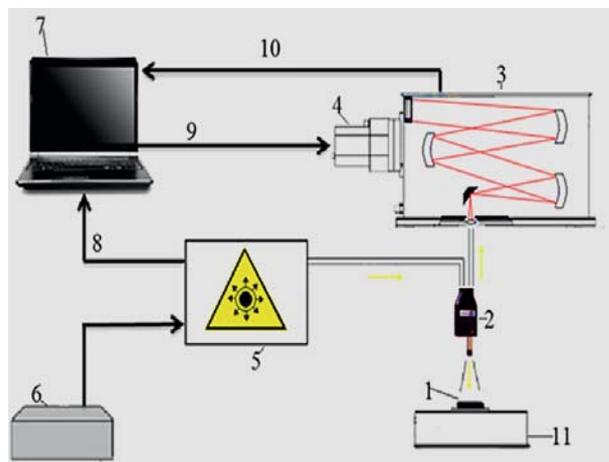


Рис. 1. Экспериментальный стенд. 1 — исследуемый объект, 2 — рамановский зонд RPB785, 3 — спектрометр Shamrock SR-303i, 4 — камера DV420A-OE, 5 — лазерный модуль Luxx Master Raman Boxx-785.0RB-04, 6 — источник питания лазерного модуля, 7 — компьютер, 8, 9, 10 — управляющие кабели, 11 — координатный стол.

Fig. 1. Experimental bench. 1 — sample, 2 — RPB785 Raman probe, 3 — Shamrock SR-303i spectrometer, 4 — DV420A-OE optical detector, 5 — Luxx Master Raman Boxx 785.0RB-04 laser source, 6 — laser power supply, 7 — computer, 8, 9, 10 — control cables, 11 — coordinate table.

Обработка спектров проводилась в программном пакете Wolfram Mathematica 10 (Wolfram Research, США). Исследуемый спектр при обработке очищался от шумов сглаживающим медианным фильтром (5 точек), на выбранном интервале 400–2200 см⁻¹ с применением итерационного алгоритма определялась аппроксимирующая линия (полином пятой степени) автофлуоресцентной составляющей с последующим вычитанием этой составляющей из спектра [8].

Статистический анализ

Принципы расчета статистической выборки

Предварительный расчет выборки не осуществлялся.

Методы статистического анализа данных

Анализ полученных данных произведен в программной среде IBM SPSS Statistics методом линейного дискриминантного анализа (LDA).

Для относительной количественной оценки компонентного состава исследуемых образцов были введены относительные коэффициенты k_i , а в качестве знаменателя использовалась линия КР амида I ~1664 см⁻¹:

$$k_i = \frac{I_i}{I_{1664}},$$

где I_i — значения интенсивности на спектральных линиях анализируемых компонентов.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Материалы исследования

Материалами исследования являлись 28 зубов, из которых 14 зубов были удалены по ортодонтическим показаниям, а другие 14 зубов удалены по поводу хронического пародонтита. Все образцы были условно разделены на следующие основные группы: эмаль зубов без патологии (контрольная группа), эмаль зубов с диагнозом «пародонтит» и эмаль зубов после отбеливания, схема проведения исследования представлена на рисунке 2.

Основные результаты исследования

На рисунке 3 приведены характерные усредненные нормированные спектры комбинационного рассеяния эмали зубов с диагнозом «пародонтит» (красная линия) и эмали зубов без патологии (синяя линия).

Анализ спектров тканей зубов без патологии и тканей зубов при пародонтите показывает, что основные спектральные различия тканей зубов при пародонтите проявляются в изменении амплитуды интенсивности линий органической составляющей 852, 873 см⁻¹ (C–C stretching, proline and hydroxyproline (collagen assignment)), 1664 см⁻¹ (Amide I), 1242 (Amide III) и 1446 см⁻¹ (Lipids and proteins), а также в изменении амплитуды интенсивности линии минеральной составляющей зуба 956 см⁻¹ (P–O симметричное валентное PO₄³⁻ (ν₁)).

Как было нами ранее показано в работе [8], данные спектральные изменения проявляются

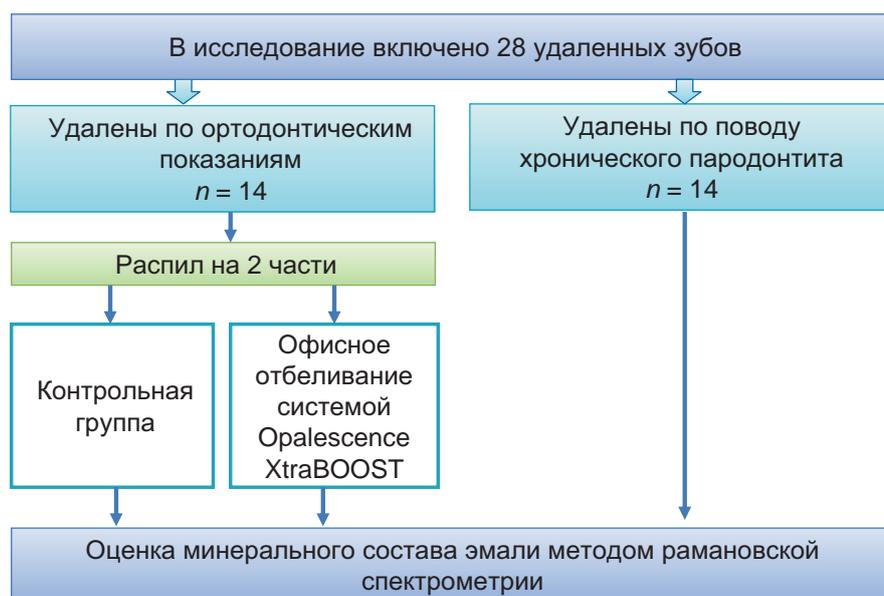


Рис. 2. Схема дизайна проведенного исследования.
Fig. 2. Study design flowchart.

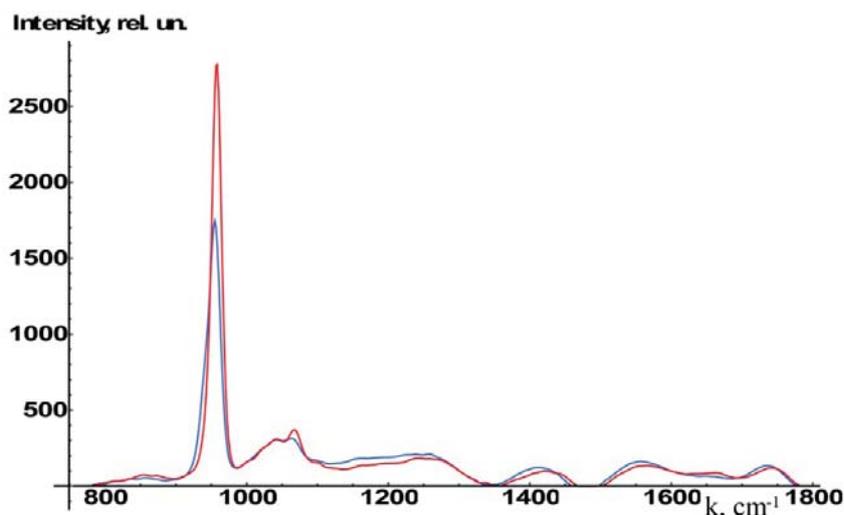


Рис. 3. Усредненные рамановские спектры, нормированные на среднее значение интенсивности, исследуемых образцов: красный — эмаль зубов с диагнозом «пародонтит», синий — эмаль без патологии.
Fig. 3. Averaged Raman spectra normalised for mean sample intensity: red — dental enamel in periodontitis, blue — intact enamel.

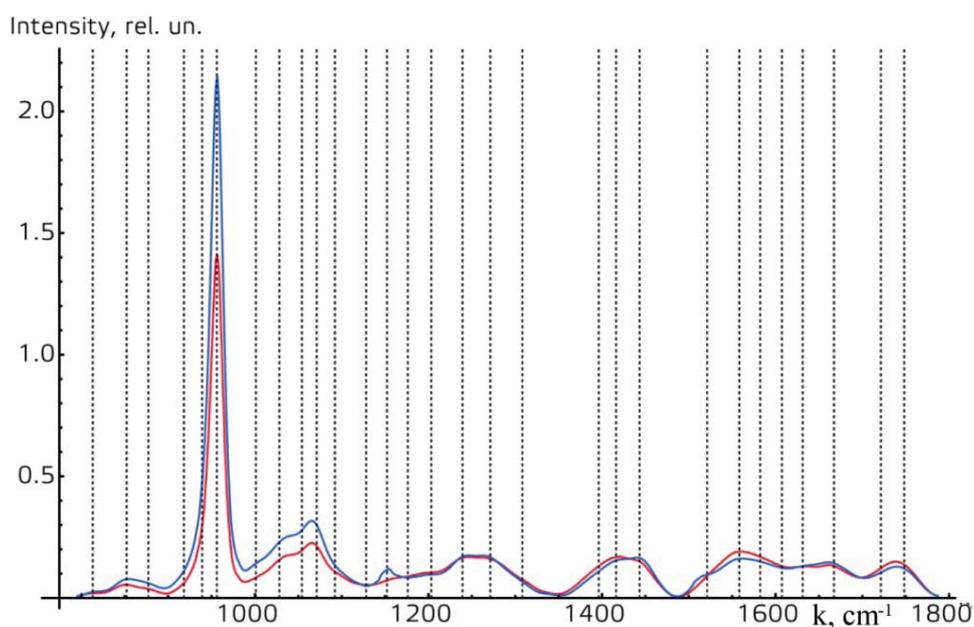


Рис. 4. Усредненные рамановские спектры эмали: красный — до отбеливания, синий — после отбеливания.
Fig. 4. Averaged enamel Raman spectra: red — before bleaching, blue — after bleaching.

преимущественно на тех же линиях комбинационного рассеяния, что и линии комбинационного рассеяния, соответствующие зубному камню. Микротвердость эмали при прогрессировании пародонтита также была отмечена в работе других авторов [9].

Данные спектральные проявления обусловлены биохимическими процессами, происходящими во время появления поверхностных образований зубов при пародонтите (зубные камни, бляшки и т.д.), что также отражается на эмали зубов.

Далее на рисунке 4 приведены усредненные рамановские спектры эмали зубов без патологии и после отбеливания.

Как видно из рисунка 3, значительные изменения наблюдаются на линиях, соответствующих органическим составляющим: 852 cm^{-1} (пролин), 877 cm^{-1} (гидроксипролин), 1000 и 1030 cm^{-1} (Phenylalanine). В рамановских спектрах эмали зубов после отбеливания также появляется линия 1152 cm^{-1} (proline). Спектральные изменения, связанные с изменением органических

компонентов зубов, обусловлены структурными изменениями коллагена, входящего в состав эмали. Данные изменения приводят к окислению коллагеновой матрицы, происходящему в результате химической реакции между пероксидом хромогена с остатками аминокислот с образованием оснований Шиффа, дисульфидов, цистеинсульфеновой-сульфиновой или -сульфоновой кислот [10].

Для повышения информативности полученных рамановских спектров и детальной оценки изменений органоминеральной составляющей эмали зубов был произведен нелинейный регрессионный анализ спектров, состоящий в их разложении на спектральные линии. Состав спектральных линий определен на основе анализа литературы и многоитерационного моделирования 280 спектров КР в программной среде MagicPlotPro. При моделировании спектрального контура у линий, используемых как шаблон, фиксировалось положение χ_0 и ширина линии (HWHM) dx . При моделировании подбирались лишь интенсивность линии. Это позволяло добиться высокой стабильности результатов при моделировании контура. Критериальной переменной являлась амплитуда линий a , которая зависит от значений независимых регрессоров dx и χ_0 , определяющих начальные условия анализа.

Среднее значение коэффициента детерминации результирующего спектра от исходного в области $400\text{--}2200\text{ см}^{-1}$ составило $R^2 = 0,98$, относительная погрешность определения интенсивности спектральных линий a не превышает 8%, усредненное стандартное отклонение координаты линии χ_0 составляет $1,4\text{ см}^{-1}$, усредненное стандартное отклонение ширины линии (HWHM) Гаусса dx составило $2,3\text{ см}^{-1}$.

Для относительной количественной оценки компонентного состава использовались отношения интенсивности линий КР к интенсивности линии амида I.

Для дальнейшего анализа полученных после разделения спектральных линий исследуемых объектов был выбран метод линейного дискриминантного анализа в программной среде IBM SPSS Statistics (LDA).

На рисунке 5а представлены результаты LDA сравнения двух групп образцов. Проанализированы 28 спектров эмали зубов (14 до отбеливания и 14 после отбеливания). Дискриминантная функция LD-1 описывает дисперсию на 100%. Положительные значения LD-1 характерны для спектров КР, полученных из отбеленных материалов. Области групп не имеют пересечений.

На рисунке 5b представлены результаты LDA сравнения эмали без патологии и эмали зубов с пародонтитом. Проанализированы 14 спектров эмали зубов с пародонтитом и 14 рамановских спектров эмали зубов без патологии. Дискриминантная функция LD-1 описывает дисперсию на 100%. Положительные значения LD-1 характерны для спектров КР, полученных для образцов эмали без патологии (среднее значение LD-1 группы = 1,95, стандартное отклонение = 0,912), и наоборот, отрицательные — группы образцов эмали с патологией (среднее значение LD-1 группы = -1,25, СКО = 1,052). Области групп имеют незначительное пересечение в интервале LD-1 = $\{-0,25; 2,25\}$.

Далее на рисунке 6 представлены коэффициенты матрицы факторной структуры, являющиеся корреляциями между переменными в модели и дискриминирующей функцией. В анализе эти коэффициенты корреляции рассмотрены как факторные нагрузки переменных на каждую дискриминантную функцию. Чем выше по модулю значение LD-1 для переменной, тем в большей степени она определяет разницу в дискриминационной модели между группами образцов.

На рисунке 6 показано, что чем выше абсолютное значение LD-1 для переменной, тем в большей степени она определяет различие между группами образцов в полученной модели дискриминантного анализа. Так, например, на рисунке 5b значения введенных коэффициентов k_{873} , k_{956} , k_{1000} , k_{1039} , k_{1044} , k_{1067} , k_{1091} выше в группе образцов эмали с пародонтитом, что указывает на увеличение относительной интенсивности соответствующих линий при пародонтите.

В результате дискриминантного анализа составлена модель дискриминации эмали зубов без патологии и эмали зубов с диагнозом «пародонтит» с учетом характерных изменений относительных интенсивностей линий КР. Сравнительный анализ полученных результатов органического и минерального состава эмали зубов без патологии, зубов после отбеливания и при пародонтите показывает разные спектральные изменения.

Так, при пародонтите в эмали зубов происходит увеличение относительной интенсивности линий гидроксиапатита 956 (P-O симметричное валентное PO_4^{3-} (ν_1)), ~ 1046 (PO_4^{3-} (ν_3)) (P-O асимметричное валентное), 1067 (C-O плоскостное валентное CO_3^{2-} (ν_1)) замещение B-типа) и 1091 см^{-1} (C-O плоскостное валентное CO_3^{2-} (ν_1)) замещение A-типа) по сравнению с эмалью зубов без патологии, что может быть связано с нарушени-

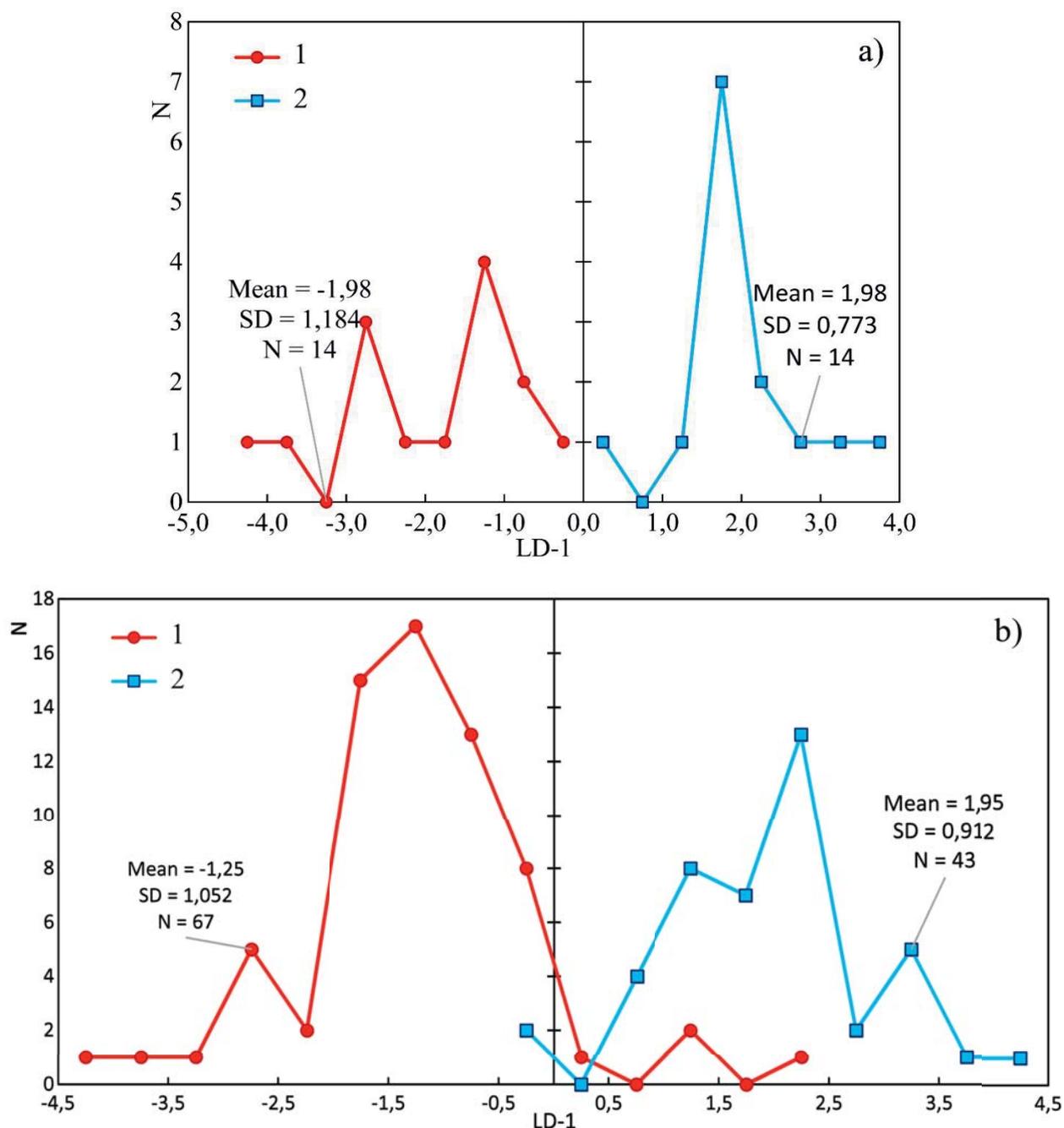


Рис. 5. Графики значений линейной дискриминантной функции для образцов эмали зубов: а) до и после офисного отбеливания (1 — до отбеливания, 2 — после отбеливания), б) без патологии и при пародонтите (1 — эмаль зубов при пародонтите (поврежденная эмаль); 2 — эмаль зубов без патологии)
Fig. 5. Linear discriminant function plots for dental enamel samples: a) before (1) and after (2) in-office bleaching, b) periodontic lesion (1) and intact enamel (2).

ем водно-минерального обмена в тканях зубов при пародонтите и, в свою очередь, приводит к интенсивному замещению гидроксид-иона OH⁻ в структуре апатита ионами CO₃²⁻. Также наблюдается снижение в тканях зубов по сравнению с зубами без патологии относительной интенсивности линий: ~1742 (фосфолипиды), ~1556 (амид II Parallel/Antiparallel β-sheestruktura), 1200–1300 (амид III), ~1418 и ~1446 см⁻¹

(CH₂scissoring&CH₃bending колебания липидов и белков). Данный эффект может быть вызван дегидратацией пептидных групп амидов, которые чувствительны к структурным изменениям в молекулах коллагена [8].

После процедуры офисного отбеливания зубов спектральные изменения проявляются в основном на линиях 956 см⁻¹ PO₄³⁻ (ν₁) (P-O symmetric

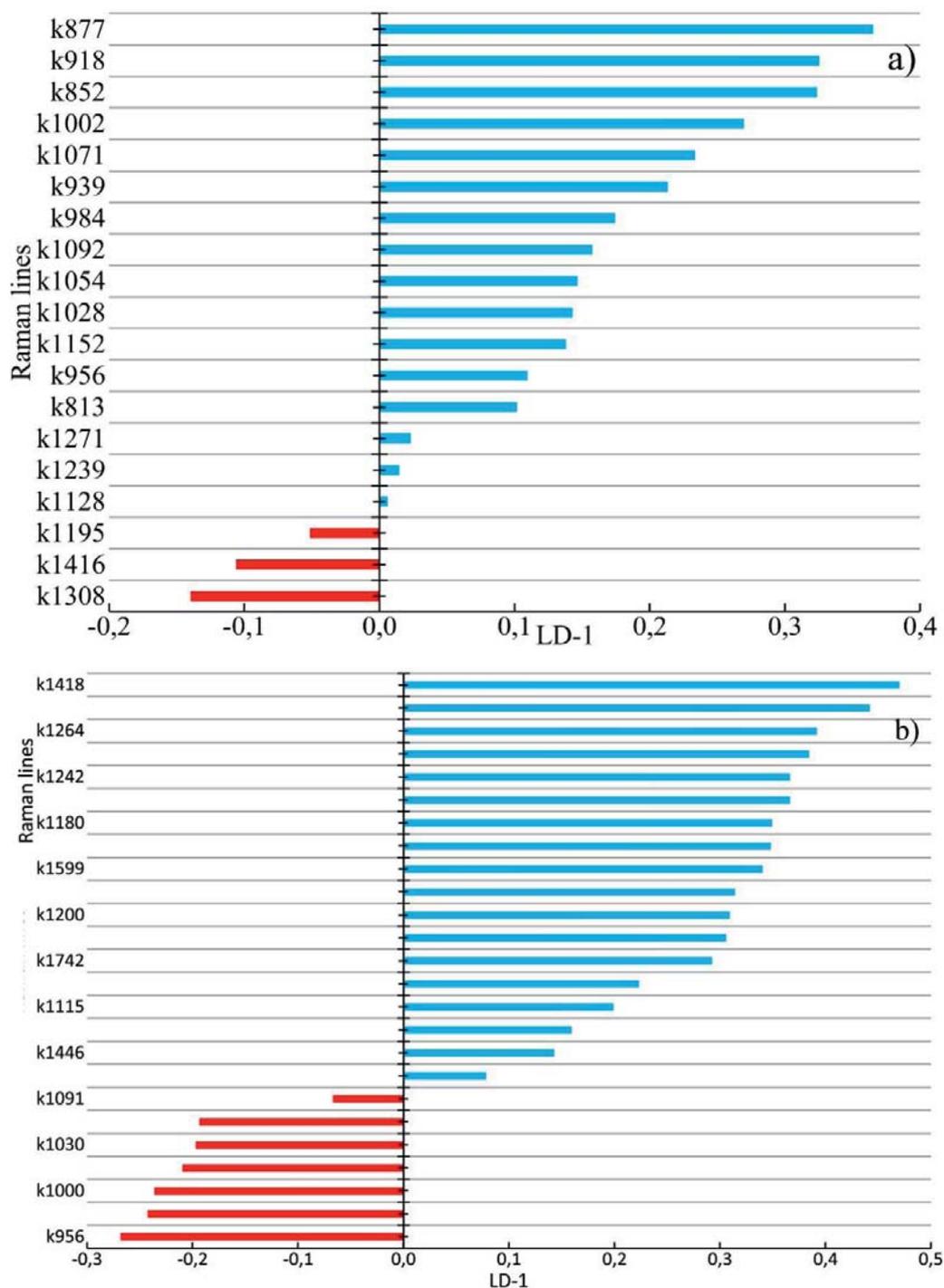


Рис. 6. Значения коэффициентов факторной структуры для образцов эмали зубов: а) до и после отбеливания, б) без патологии и с диагнозом «пародонтит».
 Fig. 6. Factor structure coefficients for dental enamel samples: a) before and after bleaching, b) intact and in periodontitis.

stretch)), 1000 и 1030 cm^{-1} (phenylalanine), 852 cm^{-1} (proline), 877 cm^{-1} (hydroxyproline), 1152 cm^{-1} (proline) и связаны с уменьшением органических компонентов эмали зубов по отношению к минеральным компонентам, что обусловлено окислением коллагеновой матрицы в процессе отбеливания.

ОБСУЖДЕНИЕ

Резюме основного результата исследования

Показано, что с помощью метода рамановской спектроскопии можно диагностировать пародонтит по изменению органического и минерального

состава эмали и проводить оценку эмали после процедуры офисного отбеливания.

Обсуждение основного результата исследования

Важнейшим компонентом стоматологического здоровья остается профилактика, и поэтому активно ведется разработка методов диагностики, которые дают возможность выявить признаки поражения тканей и органов полости рта на начальных стадиях [11]. Поражения твердых тканей зубов включают в себя множество нозологических форм, схожих между собой по картине проявления и патогенезу. Также особенностью стоматологической заболеваемости на современном этапе является высокая распространенность и интенсивность заболеваний пародонта и слизистой оболочки полости рта [12–15]. Существующие в настоящее время методики выявления начальных стадий стоматологических заболеваний несовершенны, и проблема требует решения. Одним из методов, используемых для ранней диагностики, может стать рамановская спектроскопия. В результате исследования подтверждена высокая эффективность рамановской спектроскопии для качественной оценки изменений минерального и органического состава эмали при различных состояниях.

Установлены спектральные особенности изменения эмали зубов при пародонтите, которые связаны с нарушением водно-минерального обмена в тканях зубов (интенсивное замещение гидроксид-иона OH^- в структуре апатита ионами CO_3^{2-}) и нарушении синтеза коллагена.

Выявлены спектральные изменения в эмали зубов после процедуры офисного отбеливания, которые связаны с уменьшением в ней органических компонентов по отношению к минеральным, что обусловлено окислением коллагеновой матрицы в процессе отбеливания.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зюлькина Л.А., Фролова К.Е., Ефремова А.В., Акимова С.А. Современное состояние вопроса диагностики основных стоматологических заболеваний. *Современная наука: актуальные проблемы теории и практики. Серия: естественные и технические науки*. 2020; 6: 188–193. DOI: 10.37882/2223-2966.2020.06.13
2. Магсумова О.А., Ткач Т.М., Постников М.А., Рыскина Е.А., Корчагина М.С., Дудина С.Е., Полканова В.А., Однолеткова И.И. Этиопатогенетические аспекты возникновения дисколорита зубов. *Клиническая стоматология*. 2021; 1(97): 22–29. DOI: 10.37988/1811-153X_2021_1_22
3. Gonchukov S., Sukhinina A., Bakhmutov D., Minaeva S. Raman spectroscopy of saliva as a perspective method for periodontitis diagnostics. *Laser Physics Letters*. 2012; 9(1): 73–77. DOI: 10.1002/lapl.201110095
4. Минаева С.А., Михайловский А.А., Бухарова Т.Б., Антонов Е.Н., Гольдштейн Д.В., Попов В.К., Волков А.В. Морфологическое исследование твердых тканей лицевого скелета с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния. *Российская стоматология*. 2015; 8(1): 3–10. DOI: 10.17116/rosstomat2015813-10
5. Gatin E., Nagy P., Paun I., Dubok O., Bucur V., Windisch P. Raman Spectroscopy: Application in Peri-

Ограничения исследования

Исследование проводилось только на удаленных зубах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные результаты могут являться предпосылкой для использования рамановской спектроскопии в стоматологической практике, что позволит верифицировать пациентов с диагнозом «пародонтит» и приводить его в стадию ремиссии. Такая экспресс-диагностика с помощью рамановской спектроскопии позволит после ряда дальнейших исследований определить показания и противопоказания к процедуре отбеливания зубов у пациентов с диагнозом «пародонтит».

СООТВЕТСТВИЕ ПРИНЦИПАМ ЭТИКИ

Проведенное исследование соответствует стандартам Хельсинкской декларации, одобрено Комитетом по этике федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Самарский государственный медицинский университет» Министерства здравоохранения Российской Федерации (ул. Чапаевская, д. 89, г. Самара, Россия), протокол № 207 от 20.05.2020 г.

COMPLIANCE WITH ETHICAL STANDARDS

The study complies with the standards of the Declaration of Helsinki and was approved by the Committee for Ethics of Samara State Medical University, Ministry of Health of the Russian Federation (Chapaevskaya str., 89, Samara, Russia), Minutes No. 207 of 20.05.2020.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Авторы заявляют об отсутствии спонсорской поддержки при проведении исследования.

FINANCING SOURCE

The authors declare that no funding was received for this study.

- odontal and Oral Regenerative Surgery for Bone Evaluation. *IRBM*. 2019; 40(5): 279–285. DOI: 10.1016/j.irbm.2019.05.002
6. Ramakrishnaiah R., ur Rehman G., Basavarajappa S., Al Khuraif A.A., Durgesh B.H., Khan A.S., Rehman I. Applications of Raman Spectroscopy in Dentistry: Analysis of Tooth Structure. *Applied Spectroscopy Reviews*. 2014; 50(4): 332–350. DOI: 10.1080/05704928.2014.986734
 7. Camerlingo C., d'Apuzzo F., Grassia V., Perillo L., Lepore M. Micro-Raman spectroscopy for monitoring changes in periodontal ligaments and gingival crevicular fluid. *Sensors (Basel)*. 2014; 14(12): 22552–22563. DOI: 10.3390/s141222552
 8. Timchenko E., Timchenko P., Volova L., Frolov O., Zibin M., Bazhutova I. Raman Spectroscopy of Changes in the Tissues of Teeth with Periodontitis. *Diagnostics (Basel)*. 2020; 10(11): 876. DOI: 10.3390/diagnostics10110876
 9. Ярова С.П., Заболотная И.И. Анализ показателей микротвердости эмали при различном состоянии твердых тканей и глубины микротрещин. *Запорожский медицинский журнал*. 2013; 4(79): 117–120. DOI: 10.14739/2310-1210.2013.4.16916
 10. Григорьев С.С., Кудинов П.Н., Бисярина Л.И. Оценка влияния отбеливающей внутрикоронковой системы на физико-химические свойства дентина. *Журнал научных статей Здоровье и Образование в XXI веке*. 2017; 19(10): 76–80. DOI: 10.26787/nydha-2226-7425-2017-19-10-76-80
 11. Perillo L., d'Apuzzo F., Illario M., Laino L., Spigna GD, Lepore M, Camerlingo C. Monitoring Biochemical and Structural Changes in Human Periodontal Ligaments during Orthodontic Treatment by Means of Micro-Raman Spectroscopy. *Sensors (Basel)*. 2020; 20(2): 497. DOI: 10.3390/s20020497
 12. Сувырина М.Б., Юркевич А.В. Оценка распространенности некариозных поражений твердых тканей зубов у взрослого населения (на примере Амурской области). *Вестник Волгоградского государственного медицинского университета*. 2017; 64(4): 96–98. DOI: 10.19163/1994-9480-2017-4(64)-96-98
 13. Shah F.A. Micro-Raman Spectroscopy Reveals the Presence of Octacalcium Phosphate and Whitlockite in Association with Bacteria-Free Zones Within the Mineralized Dental Biofilm. *Microsc. Microanal.* 2019; 25(1): 129–134. DOI: 10.1017/S1431927618015659
 14. Sa Y., Feng X., Lei C., Yu Y., Jiang T., Wang Y. Evaluation of the effectiveness of micro-Raman spectroscopy in monitoring the mineral contents change of human enamel in vitro. *Lasers. Med. Sci.* 2017; 32(5): 985–991. DOI: 10.1007/s10103-017-2197-7
 15. Shah F.A., Ruscsák K., Palmquist A. Mapping Bone Surface Composition Using Real-Time Surface Tracked Micro-Raman Spectroscopy. *Cells Tissues Organs*. 2020; 209(4–6): 266–275. DOI: 10.1159/000511079

REFERENCES

1. Ziulkina L., Frolova K., Efremova A., Akimova S. Current state of the issue of diagnosis of major dental diseases. *Sovremennaya Nauka: Aktual'nye Problemy-Teorii i Praktiki. Seriya: Estestvennye i Tekhnicheskie Nauki*. 2020; 6: 188–193 (In Russ., English abstract). DOI: 10.37882/2223-2966.2020.06.13
2. Magsumova O.A., Tkach T.M., Postnikov M.A., Ryskina E.A., Korzhagina M.S., Dudina S.E., Polkanova V.A., Odnoletkova I.I. Etiopathogenetic aspects of the occurrence of dental discolouration. *Clinical Dentistry (Russia)*. 2021; 1(97): 22–29 (In Russ., English abstract). DOI: 10.37988/1811-153X_2021_1_22
3. Gonchukov S., Sukhinina A., Bakhmutov D., Minaeva S. Raman spectroscopy of saliva as a perspective method for periodontitis diagnostics. *Laser Physics Letters*. 2012; 9(1): 73–77. DOI: 10.1002/lapl.201110095
4. Minaeva S.A., Mikhailovskii A.A., Bukharova T.B., Antonov E.N., Gol'dshtein D.V., Popov V.K., Volkov A.V. The morphological investigation of the hard tissues of the facial skeleton with the use of combined scattering spectroscopy. *Rossiiskaya Stomatologiya*. 2015; 8(1): 3–10 (In Russ., English abstract). DOI: 10.17116/rossomat2015813-10
5. Gatin E., Nagy P., Paun I., Dubok O., Bucur V., Windisch P. Raman Spectroscopy: Application in Periodontal and Oral Regenerative Surgery for Bone Evaluation. *IRBM*. 2019; 40(5): 279–285. DOI: 10.1016/j.irbm.2019.05.002
6. Ramakrishnaiah R., ur Rehman G., Basavarajappa S., Al Khuraif A.A., Durgesh B.H., Khan A.S., Rehman I. Applications of Raman Spectroscopy in Dentistry: Analysis of Tooth Structure. *Applied Spectroscopy Reviews*. 2014; 50(4): 332–350. DOI: 10.1080/05704928.2014.986734
7. Camerlingo C., d'Apuzzo F., Grassia V., Perillo L., Lepore M. Micro-Raman spectroscopy for monitoring changes in periodontal ligaments and gingival crevicular fluid. *Sensors (Basel)*. 2014; 14(12): 22552–22563. DOI: 10.3390/s141222552
8. Timchenko E., Timchenko P., Volova L., Frolov O., Zibin M., Bazhutova I. Raman Spectroscopy of Changes in the Tissues of Teeth with Periodontitis. *Diagnostics (Basel)*. 2020; 10(11): 876. DOI: 10.3390/diagnostics10110876
9. Yarova S.P., Zabolotnaya I.I. Analysis of enamel microhardness at various hard tissue states and depth of the microfi ssures. *Zaporozhskii Meditsinskii Zhur-*

- nal. 2013; 4(79): 117–120 (In Russ., English abstract). DOI: 10.14739/2310-1210.2013.4.16916
10. Grigoriev S.S., Kudinov P.N., Bisyarina L.I. Assessing the impact of bleaching system opalescence endo on the physicochemical properties of the dentin. *The Journal of scientific articles "Health and Education millennium"*. 2017; 19(10): 76–80 (In Russ., English abstract). DOI: 10.26787/nydha-2226-7425-2017-19-10-76-80
11. Perillo L, d'Apuzzo F, Illario M, Laino L, Spigna GD, Lepore M, Camerlingo C. Monitoring Biochemical and Structural Changes in Human Periodontal Ligaments during Orthodontic Treatment by Means of Micro-Raman Spectroscopy. *Sensors (Basel)*. 2020; 20(2): 497. DOI: 10.3390/s20020497
12. Suvirina M.B., Iurkevich A.V. Assessment of prevalence of not carious defects of solid tissues of teeth that adult population (on the example of Amur region). *Journal of Volgograd State Medical University*. 2017; 64(4): 96–98 (In Russ., English abstract). DOI: 10.19163/1994-9480-2017-4(64)-96-98
13. Shah F.A. Micro-Raman Spectroscopy Reveals the Presence of Octacalcium Phosphate and Whitlockite in Association with Bacteria-Free Zones Within the Mineralized Dental Biofilm. *Microsc. Microanal.* 2019; 25(1): 129–134. DOI: 10.1017/S1431927618015659
14. Sa Y., Feng X., Lei C., Yu Y., Jiang T., Wang Y. Evaluation of the effectiveness of micro-Raman spectroscopy in monitoring the mineral contents change of human enamel in vitro. *Lasers. Med. Sci.* 2017; 32(5): 985–991. DOI: 10.1007/s10103-017-2197-7
15. Shah F.A., Ruscsák K., Palmquist A. Mapping Bone Surface Composition Using Real-Time Surface Tracked Micro-Raman Spectroscopy. *Cells Tissues Organs*. 2020; 209(4–6): 266–275. DOI: 10.1159/000511079

ВКЛАДАВТОРОВ

Бажутова И.В.

Разработка концепции — формирование идеи.

Проведение исследования — анализ и интерпретация полученных данных.

Подготовка и редактирование текста — подготовка и создание опубликованной работы.

Утверждение окончательного варианта статьи — принятие ответственности за все аспекты работы, целостность всех частей статьи и ее окончательный вариант.

Визуализация — подготовка, создание и презентация опубликованной работы в части визуализации данных.

Магсумова О.А.

Разработка концепции — формирование идеи.

Проведение исследования — проведение исследований, в частности, проведение экспериментов.

Подготовка и редактирование текста — подготовка и создание опубликованной работы.

Утверждение окончательного варианта статьи — принятие ответственности за все аспекты работы, целостность всех частей статьи и ее окончательный вариант.

Ресурсное обеспечение исследования — предоставление лабораторных образцов для анализа.

Фролов О.О.

Разработка концепции — формулировка целей и задач.

Проведение исследования — проведение исследований, в частности, проведение экспериментов.

Подготовка и редактирование текста — участие в научном дизайне.

Утверждение окончательного варианта статьи — принятие ответственности за все аспекты работы, целостность всех частей статьи и ее окончательный вариант.

Тимченко Е.В.

Разработка концепции — формирование идеи.

Проведение исследования — проведение исследований, в частности, проведение экспериментов.

Подготовка и редактирование текста — составление черновика рукописи.

Утверждение окончательного варианта статьи — принятие ответственности за все аспекты работы, целостность всех частей статьи и ее окончательный вариант.

Визуализация — подготовка, создание и презентация опубликованной работы в части визуализации данных.

Тимченко П.Е.

Разработка концепции — формулировка целей и задач.

Проведение исследования — проведение исследований, в частности, проведение экспериментов.

Подготовка и редактирование текста — составление черновика рукописи.

Утверждение окончательного варианта статьи — принятие ответственности за все аспекты работы, целостность всех частей статьи и ее окончательный вариант.

Визуализация — подготовка, создание и презентация опубликованной работы в части визуализации данных.

Трунин Д.А.

Разработка концепции — формирование идеи.

Проведение исследования — анализ и интерпретация полученных данных.

Подготовка и редактирование текста — подготовка и создание опубликованной работы.

Утверждение окончательного варианта статьи — принятие ответственности за все аспекты работы, целостность всех частей статьи и ее окончательный вариант.

Комлев С.С.

Разработка концепции — формулировка целей и задач.

Проведение исследования — анализ и интерпретация полученных данных.

Подготовка и редактирование текста — участие в научном дизайне.

Утверждение окончательного варианта статьи — принятие ответственности за все аспекты работы,

целостность всех частей статьи и ее окончательный вариант.

Полканова В.А.

Разработка концепции — формулировка целей и задач.

Проведение исследования — проведение исследований, в частности, проведение экспериментов.

Подготовка и редактирование текста — участие в научном дизайне.

Утверждение окончательного варианта статьи — принятие ответственности за все аспекты работы, целостность всех частей статьи и ее окончательный вариант.

Ресурсное обеспечение исследования — предоставление лабораторных образцов для анализа.

AUTHOR CONTRIBUTIONS

Bazhutova I.V.

Conceptualisation — concept statement.

Conducting research — data analysis and interpretation.

Text preparation and editing — preparation and creation of final work.

Approval of the final manuscript — acceptance of responsibility for all aspects of the work, integrity of all parts of the article and its final version.

Visualisation — preparation, creation and presentation of published work with data visualisation.

Magsumova O.A.

Conceptualisation — concept statement.

Conducting research — conducting research, experimental work.

Text preparation and editing — preparation and creation of final work.

Approval of the final manuscript — acceptance of responsibility for all aspects of the work, integrity of all parts of the article and its final version.

Resource support of research — provision of laboratory samples for analyses.

Frolov O.O.

Conceptualisation — statement of goals and objectives.

Conducting research — conducting research, experimental work.

Text preparation and editing — contribution to scientific layout.

Approval of the final manuscript — acceptance of responsibility for all aspects of the work, integrity of all parts of the article and its final version.

Timchenko E.V.

Conceptualisation — concept statement.

Conducting research — conducting research, experimental work.

Text preparation and editing — drafting of the manuscript.

Approval of the final manuscript — acceptance of responsibility for all aspects of the work, integrity of all parts of the article and its final version.

Visualisation — preparation, creation and presentation of published work with data visualisation.

Timchenko P.E.

Conceptualisation — statement of goals and objectives.

Conducting research — conducting research, experimental work.

Text preparation and editing — drafting of the manuscript.

Approval of the final manuscript — acceptance of responsibility for all aspects of the work, integrity of all parts of the article and its final version.

Visualisation — preparation, creation and presentation of published work with data visualisation.

Trunin D.A.

Conceptualisation — concept statement.

Conducting research — data analysis and interpretation.

Text preparation and editing — preparation and creation of final work.

Approval of the final manuscript — acceptance of responsibility for all aspects of the work, integrity of all parts of the article and its final version.

Komlev S.S.

Conceptualisation — statement of goals and objectives.

Conducting research — data analysis and interpretation.

Text preparation and editing — contribution to scientific layout.

Approval of the final manuscript — acceptance of responsibility for all aspects of the work, integrity of all parts of the article and its final version.

Polkanova V.A.

Conceptualisation — statement of goals and objectives.

Conducting research — conducting research, experimental work.

Text preparation and editing — contribution to scientific layout.

Approval of the final manuscript — acceptance of responsibility for all aspects of the work, integrity of all parts of the article and its final version.

Resource support of research — provision of laboratory samples for analyses.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ / INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Бажутова Ирина Владимировна* — кандидат медицинских наук; ассистент кафедры стоматологии ИПО федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Самарский государственный медицинский университет» Министерства здравоохранения Российской Федерации.

<https://orcid.org/0000-0003-3200-5538>

Контактная информация: e-mail: docba@mail.ru; тел. +7 (909) 344-35-55;

ул. Ново-Вокзальная, д. 215, кв. 128, г. Самара, 443084, Россия.

Магсумова Оксана Александровна — ассистент кафедры терапевтической стоматологии федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Самарский государственный медицинский университет» Министерства здравоохранения Российской Федерации.

<https://orcid.org/0000-0002-0511-6550>

Фролов Олег Олегович — аспирант кафедры лазерных и биотехнических систем федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева».

<https://orcid.org/0000-0002-3225-8511>

Тимченко Елена Владимировна — кандидат физико-математических наук, доцент, доцент кафедры лазерных и биотехнических систем федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева».

<https://orcid.org/0000-0002-0539-7989>

Тимченко Павел Евгеньевич — кандидат физико-математических наук, доцент, доцент кафедры лазерных и биотехнических систем федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева».

<https://orcid.org/0000-0003-3089-7966>

Irina V. Bazhutova* — Cand. Sci. (Med.), Research Assistant, Chair of Dentistry, Faculty of Professional Education, Samara State Medical University.

<https://orcid.org/0000-0003-3200-5538>

Contact information: e-mail: docba@mail.ru; tel. +7 (909) 344-35-55;

Novo-Vokzalnaya str., 215, apt. 128, Samara, 443084, Russia.

Oksana A. Magsumova — Research Assistant, Chair of Therapeutic Dentistry, Samara State Medical University.

<https://orcid.org/0000-0002-0511-6550>

Oleg O. Frolov — Postgraduate Student, Chair of Laser and Biotechnical Systems, Samara National Research University named after academician S.P. Korolev (Samara University).

<https://orcid.org/0000-0002-3225-8511>

Elena V. Timchenko — Cand. Sci. (Phys.-Math.), Assoc. Prof., Chair of Laser and Biotechnical Systems, Samara National Research University named after academician S.P. Korolev (Samara University).

<https://orcid.org/0000-0002-0539-7989>

Pavel E. Timchenko — Cand. Sci. (Phys.-Math.), Assoc. Prof., Chair of Laser and Biotechnical Systems, Samara National Research University named after academician S.P. Korolev (Samara University).

<https://orcid.org/0000-0003-3089-7966>

Трунин Дмитрий Александрович — доктор медицинских наук, профессор, директор института стоматологии, заведующий кафедрой стоматологии ИПО федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Самарский государственный медицинский университет» Министерства здравоохранения Российской Федерации.

<https://orcid.org/0000-0002-7221-7976>

Комлев Сергей Сергеевич — доктор медицинских наук, доцент, доцент кафедры ортопедической стоматологии федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Самарский государственный медицинский университет» Министерства здравоохранения Российской Федерации.

<https://orcid.org/0000-0001-6491-4694>

Полканова Виктория Андреевна — студентка 5-го курса института стоматологии федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Самарский государственный медицинский университет» Министерства здравоохранения Российской Федерации.

<https://orcid.org/0000-002-9726-7726>

Dmitry A. Trunin — Dr. Sci. (Med.), Prof., Director, Institute of Dentistry; Head of the Chair of Dentistry, Faculty of Professional Education, Samara State Medical University.

<https://orcid.org/0000-0002-7221-7976>

Sergey S. Komlev — Dr. Sci. (Med.), Assoc. Prof., Chair of Orthopaedic Dentistry, Samara State Medical University.

<https://orcid.org/0000-0001-6491-4694>

Victoria A. Polkanova — Graduate Student (5th year), Institute of Dentistry, Samara State Medical University.

<https://orcid.org/0000-002-9726-7726>

* Автор, ответственный за переписку / Corresponding author