

**Roman Wachowiak, Bogna Strach**

## Wartość dowodowa badań identyfikacyjnych materiałów stomatologicznych metodą spektrofotometrii IR w opiniodawstwie medycyny sądowej

### **Evidential value of dental materials identification by infrared spectroscopy in forensic medicine opinionating**

Z Katedry i Zakładu Medycyny Sądowej Uniwersytetu Medycznego im. K. Marcinkowskiego w Poznaniu  
Kierownik: prof. dr hab. med. Z. Przybylski

Możliwość uwolnienia wypełnienia stomatologicznego, względnie samoistnego ubytku fragmentu struktury zęba w procesie żucia, wymaga często wiarygodnej identyfikacji potwierdzającej jego pochodzenie. Nastęstwo przypadkowych uszkodzeń mechanicznych, z racji obecności niebezpiecznych fragmentów stałych, nabiera szczególnego znaczenia w przypadkach aktywnego używania gumy do żucia. Problem dotyczy rozróżnienia struktury fragmentu wypełniacza, odłamka zęba od obecności przypadkowych, stałych zanieczyszczeń gumy do żucia powstałych w procesie jej wytwarzania. Nastęstwa odkształceń mechanicznych czy narażenia na uszkodzenia struktury zębów podczas żucia jest przedmiotem licznych spraw roszczeniowych użytkownika i producenta gumy do żucia i wymaga odpowiednich badań identyfikacyjnych. Przeprowadzone badania dotyczyły wykorzystania spektrofotometrii w podczerwieni w fazie stałej (KBr) w zakresie 500-4000  $\text{cm}^{-1}$  dla celów szybkiej identyfikacji używanych wypełnień stomatologicznych. Wykonany katalog widm w podczerwieni powszechnie używanych wypełnień, stworzył systemowy układ identyfikacyjny, przydatny w roszczeniowych kwestiach interpretacyjnych.

The potential for a release of dental restoration material or a spontaneous loss of a tooth structure fragment in the course of mastication frequently requires a reliable identification of the lost fragment in order to confirm its origin. The consequences of incidental mechanical injuries – in view of the presence of dangerous solid fragments – become

particularly important in cases of using a chewing gum. The problem involves distinguishing between the structure of a fragment of restoration or a broken tooth structure and incidental contaminants of chewing gum produced in the process of gum manufacturing. The consequences of mechanical injuries or exposure to potential structural tooth damage in the course of gum chewing provide a subject for numerous litigations against manufacturer of chewing gum and require appropriate identification of the material. The studies were conducted using solid phase infrared spectroscopy in the range of 500-4000 wavelength ( $\text{cm}^{-1}$ ) for a quick identification of dental materials used in the dental practice. A database of infrared transmission spectra characteristic of commonly employed dental filling materials was prepared to provide a systemic reference system, useful in controversial interpretation cases.

**Słowa kluczowe:** materiały stomatologiczne, spektrofotometria w podczerwieni, identyfikacja struktury chemicznej zębów

**Key words:** dental materials, infrared spectroscopy, identification of chemical tooth structure

### **WPROWADZENIE**

Podczas aktywnego procesu żucia elastycznie odkształcalnych produktów spożywczych m.in. żucia gumy może nastąpić przypadkowe uwolnienie wypełnienia stomatologicznego, złogu kamienia

przyjębnego lub nawet utrata fragmentu naturalnej struktury zęba. W przypadku gdy staje się to podstawą procesu roszczeniowo-odszkodowawczego uwolniona struktura, jeżeli może stanowić zanieczyszczenie systemu produkcyjnego, musi zostać poddana badaniom, które w sposób wiarygodny i jednoznaczny potwierdzą jej tożsamość i pochodzenie. Obecnie sprawy dotyczące skutków odkształceń mechanicznych czy narażenie zdrowej struktury zęba na uszkodzenie, stały się przedmiotem licznych spraw roszczeniowych tak pomiędzy konsumentem a producentem, jak również w przypadku niektórych błędów w stomatologicznej praktyce lekarskiej. Dodatkowo chemiczna identyfikacja materiału stomatologicznego może stać się pomocna w badaniach sądowo-lekarskich w przypadku ustalenia tożsamości ofiar morderstw czy masowych katastrof.

Tak więc zaistniały problem badawczy wymaga często rozróżnienia stałych struktur zęba czy wypełnienia stomatologicznego od innych przypadkowych zanieczyszczeń zwłaszcza produkcyjnych. Od 2002 roku Katedra i Zakład Medycyny Sądowej w Poznaniu wykonuje rocznie na zlecenie firmy Wrigley Poland Ltd. około 15 badań identyfikacyjnych struktury zęba bądź wypełnień stomatologicznych uwalnianych na skutek aktywnego procesu żucia gumy, których wynik stanowi często podstawę procesu odszkodowawczego w prowadzonych postępowaniach cywilnych.

Do szybkiej identyfikacji materiałów stomatologicznych proponowane są różne metody, jednymi z najprostszych i powszechnie dostępnych są metody spektroskopowe takie jak np. spektrofotometria podczerwieni (IR), spektrofotometria w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR) [2, 5] czy spektroskopia Ramanowska [1, 4, 6, 7, 10, 11, 12]. Szczególnie ta ostatnia jest proponowana do badania tkanek organizmów żywych [1, 4]. Dyskutowany jest także problem zastosowania spektrofotometrii IR do szybkiej i nieinwazyjnej diagnostyki niektórych schorzeń, z wykorzystaniem do badań odśloniętych powierzchni ciała takich jak skóra, paznokcie czy zęby [4].

Do szybkiej identyfikacji materiałów stomatologicznych, jak również stałych struktur zęba wykorzystano metodę spektrofotometrii w podczerwieni (IR), w fazie stałej (tabletki KBr), w zakresie długości fali od 400 do 4000  $\text{cm}^{-1}$ .

Opracowany system identyfikacji dotyczył wykonania widm zróżnicowanych struktur naturalnego zęba ludzkiego oraz najczęściej używanych w praktyce stomatologicznej wypełnień stomatologicznych o zróżnicowanej budowie chemicznej.

## MATERIAŁ I METODY

Materiał do badań stanowiła grupa 30 najczęściej obecnie używanych wypełnień stomatologicznych o charakterze nieorganicznym i organicznym. Spośród wypełnień nieorganicznych do badań wykorzystano: porcelanę stomatologiczną (IPS Classic – Ivoclar Vivadent, Liechtenstein), materiał ceramiczny systemu Cercon (DeguDent, Hanau, Germany), amalgamat (Ardent Futura TopCap – AB Ardent, Arlandastad, Sweeden). Kolejną grupą były typowe materiały organiczne tzw. tworzywa akrylowe – Duracyl (Spofa Dental, Dental a.s., Prague, Czech Republic), Villacryl H Plus (Zhermapol, Warszawa, Poland) czy polimer akrylowy (Dentex, Zduńska Wola, Poland). Trzecią grupę stanowiły najczęściej stosowane materiały stomatologiczne o charakterze polimerów organicznych z nieorganicznymi wypełniaczami:

1. Materiały kompozytowe: Ariston (Charisma and Venus (Heraeus Kulzer, Hanau, Germany), Filtek (3M ESPE, Seefeld, Germany), XRV Herculite Prodigy (Kerr, Orange, USA), Tetric Ceram, Tetric Flow (Ivoclar Vivadent, Schaan, Liechtenstein), Valux Plus (3M ESPE, Seefeld, Germany).
2. Kompomery-Compoglass F (Ivoclar Vivadent, Schaan, Liechtenstein), Dyract X (Densply DeTrey, Konstanz, Germany), Hytac (ESPE, Seefeld, Germany), Twinky Star (VOCO, Cuxhaven, Germany).
3. Glasjonometry-GC Fuji IX (GC Europe N.V., Leuven, Belgium), Ketac-Molar (ESPE, Seefeld, Germany), Vitremer (3M, St. Paul, MN, USA), fissure sealants – Conseal f (SDI, Victoria, Australia), Helioseal F (Ivoclar Vivadent, Schaan, Liechtenstein).

Dla celów porównawczych wykonano także widma naturalnych stałych struktur zębów (szkliwo, zębina i kamień nazębny) uzyskanych od osobników w różnym wieku (ząb mleczny oraz zęby trzonowe od osobników w wieku lat 8, 25, 45). Dodatkowo wykonano także widma IR związków nieorganicznych stanowiących podstawowy składnik wielu materiałów stomatologicznych takich jak:  $\text{SiO}_2 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  – Cerasorb, Cursan, Kleinostheim, Germany).

Widma IR opisanych powyżej materiałów wykonano w fazie stałej (tabletki KBr), mieszając 2-5 mg badanego materiału z 250 mg KBr. Po sprasowaniu tabletki badano na aparacie JR Brucker IFS 113 (Ettlinger, Germany) w zakresie liczb falowych od 400 do 4000  $\text{cm}^{-1}$ .

## OMÓWIENIE WYNIKÓW I DYSKUSJA

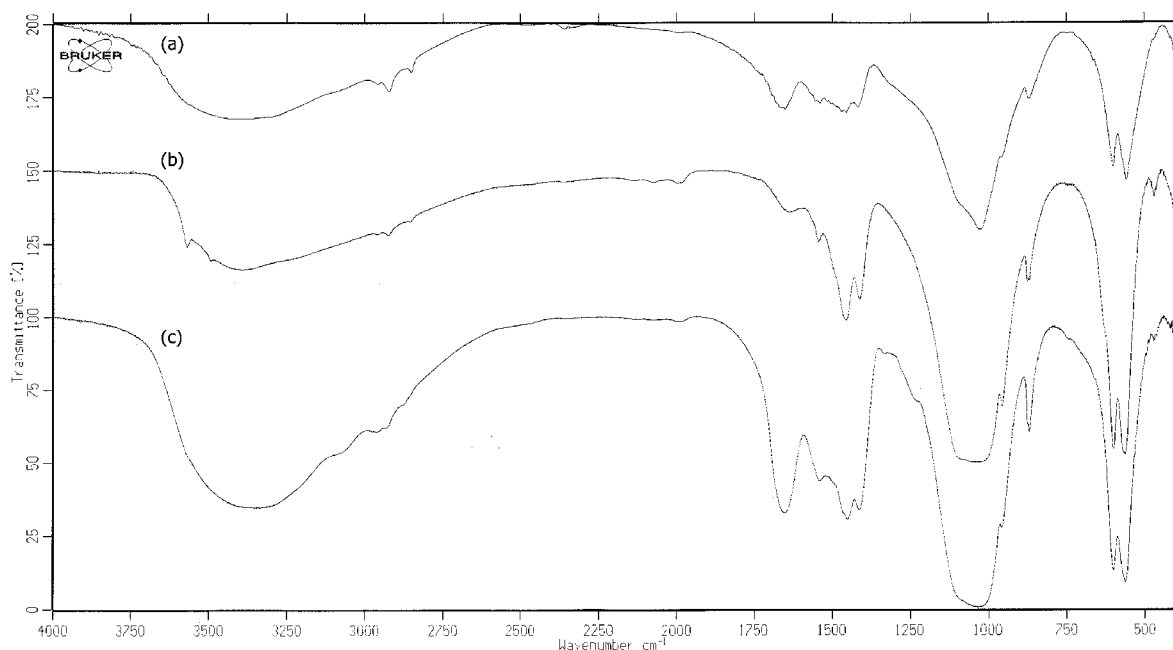
Opracowany zbiór widm w podczerwieni wybranych struktur stałych naturalnego zęba ludzkiego i najczęściej stosowanych obecnie w praktyce stomatologicznej wypełnień organicznych, stworzył systemowy układ identyfikacyjny, przydatny do ich rozróżnienia w sprawach interpretacyjno-rozszcze- niowych.

Podstawowym układem porównawczym struktury chemiczne budowy naturalnej zębów o charakte- rze nieorganicznym do ewentualnych fragmentów

sztucznych ujawnionych w jamie ustnej podczas procesu żucia, a pochodzących z uzupełnień lecz- niczych, była ich analiza spektrofotometryczna w podczerwieni, w fazie stałej (tabletki KBr) w zakresie liczby falowej 400-4000  $\text{cm}^{-1}$ . Uwzględniając możliwość zróżnicowanego składu chemicznego poszczególnych fragmentów zęba w badaniach IR, analizie poddano stałe fragmenty powierzchni zęba – szkliwo, głębsze warstwy zębiny oraz uwolnione struktury kamienia nazębnego. Uzyskane widma podczerwieni w fazie stałej bromku potasowego (KBr) dla zróżnicowanych typowych fragmentów zęba przedstawia ryc. 1

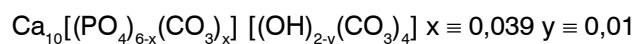
Ryc. 1. Widma w podczerwieni naturalnych struktur zębów: a) kamień nazębny, b) szkliwo, c) zębina.

Fig. 1. IR spectra of the natural tooth structures: a) dental calculus, b) enamel, c) dentin.



Widma w podczerwieni badanych fragmentów stałych zęba, jak i kamienia przyzębnego, wykazały charakterystyczne pasma absorpcyjne typowe dla jonu fosforanowego –  $\text{PO}_4^{3-}$ ; 566  $\text{cm}^{-1}$ , 603  $\text{cm}^{-1}$  oraz 1028  $\text{cm}^{-1}$  (bardzo intensywne pasmo). W obrębie szerokiego pasma absorpcji 1028  $\text{cm}^{-1}$  występuje charakterystyczne pasmo 872  $\text{cm}^{-1}$ , które przypisuje się jonowi węglanowemu –  $\text{CO}_3^{2-}$ . Intensywność tego pasma jest zdecydowanie najwyższa we frag- mencie zębiny oraz mniejsza we fragmencie szkliwa i struktury kamienia nazębnego. Intensywność pasm absorpcji w podczerwieni jest determinowana za- wartością hydroksyapatytu ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ), która jest zróżnicowana i stanowi w szkliwie od 95 do 97%, a w zębiny od 70 do 75%. Procesy biolo- gicznej mineralizacji prowadzą do utworzenia w sieci krystalicznej hydroksyapatytu, obok struk- tury fosforanowej i hydroksylowej również jonów

węglanowych typowych dla poniższego układu strukturalnego [6, 8]:



Uwzględniając wpływ postępujących procesów remineralizacji, inicjowanych obecnością egzogen- nych jonów fluorkowych, w strukturze chemicznej szkliwa występuje zawsze obok hydroksyapatytu jego najmniej rozpuszczalna postać fluorohydro- ksyapatyt, o bliżej nie ustalonej zdolności absorbo- wania w zakresie IR z racji trudności z otrzymaniem odpowiedniego wzorca porównawczego [11].

Obserwowane różnice absorpcji IR struktury krystalicznej hydroksyapatytu dotyczą również to- warzyszącemu naturalnemu układowi wodno orga- nicznemu żelu polipeptydowego, którego obecność jest przypisywana pasmom absorpcji: 1415  $\text{cm}^{-1}$

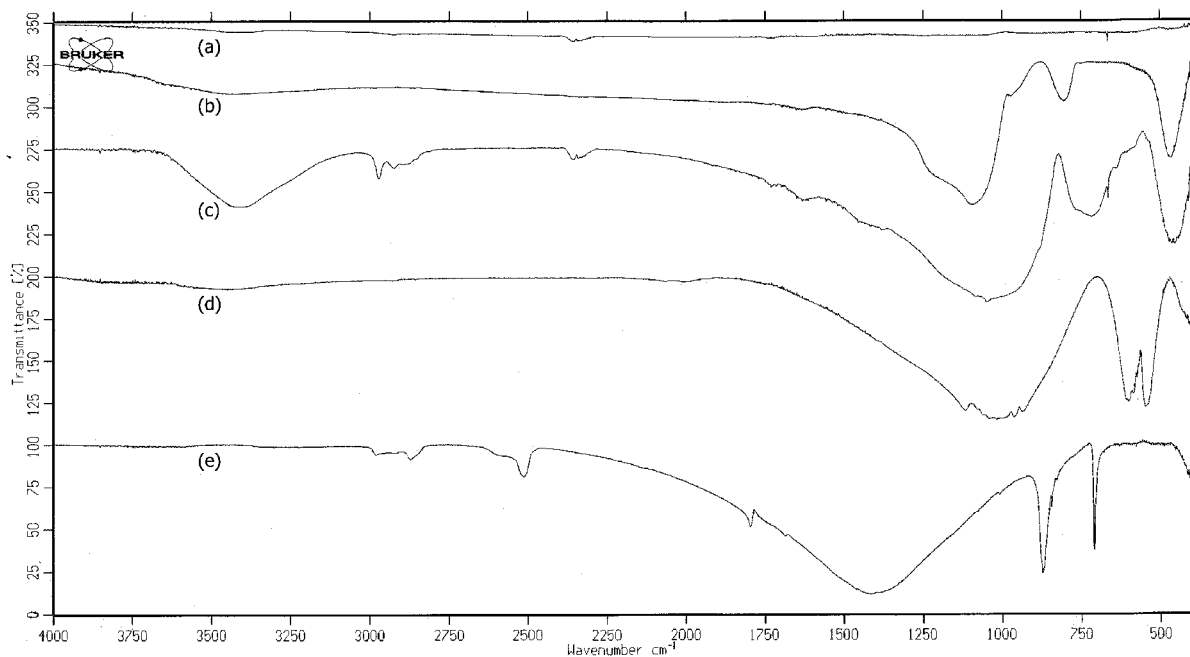
i  $1457\text{ cm}^{-1}$  ( $-\text{CH}_2-$ ),  $1547\text{ cm}^{-1}$  (amid II  $-\text{CO}-\text{NH}-$ ) czy  $1640$  (Amid I  $-\text{CO}-\text{NH}_2-$ ). Ten zakres absorpcji jest zdecydowanie bardziej intensywnie zaznaczony w strukturze zębiny, w której udział substancji organicznych i wody stanowi  $\pm 30\%$  i słabnie znacząco w strukturze szkliwa czy kamienia nazębnego [1, 3, 9]. Różnice struktury krystalicznej, wynikające z wieku osobniczego, znajdują odzwierciedlenie w widmach IR. Przebieg wykonanych widm jest podobny w zakresie  $400-4000\text{ cm}^{-1}$  a różnice dotyczą intensywności pasm absorpcji w zakresie  $1415-1641\text{ cm}^{-1}$ , w którym przypisuje się oddziaływania organicznych polipeptydów będących integralnymi składnikami krystalicznej struktury zęba. Wśród zauważalnych różnic w intensywności wyróżnionych

pasm zwrócono uwagę na sukcesywnie obniżające się pasmo  $872\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{CO}_3^{2-}$ ), które było najwyraźniej zaznaczone w widmie zęba mlecznego (8 lat) i stopniowo malało w widmach IR zębów zabezpieczonych od osobników o różnym przedziale wiekowym a odpowiadające oddziaływaniu komponentów struktury organicznych, polipeptydowych z pasmami przy  $1415\text{ cm}^{-1}$  i  $1457\text{ cm}^{-1}$  ( $-\text{CH}_2-$ ),  $1547\text{ cm}^{-1}$  (amid II  $-\text{CO}-\text{NH}-$ ),  $1640$  (Amid I  $-\text{CO}-\text{NH}_2-$ ).

Widma IR sztucznych materiałów stomatologicznych o charakterze nieorganicznym, dotyczące wybranych wypełnień (porcelany, amalgamatu) czy komponentów ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Ca}_3\text{PO}_4$ ) przedstawiono na ryc. 2.

Ryc. 2. Widma w podczerwieni wybranych materiałów stomatologicznych o charakterze nieorganicznym: a) amalgamat, b) tlenek krzemu  $\text{SiO}_2 \times 18$ , c) porcelana, d) cerasorb  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , e) węglan wapnia  $\text{CaCO}_3$ .

Fig. 2. IR spectra of selected inorganic materials: a) amalgam, b) silicon oxide  $\text{SiO}_2 \times 18$ , c) porcelain, d) cerasorb  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , e) calcium carbonate  $\text{CaCO}_3$ .



Uzyskane widma wykazują brak absorpcji w badanym zakresie liczb falowych dla amalgamatu i potwierdzają typowe pasma absorpcji dla jonu  $-\text{PO}_4^{3-}$  ( $940-1119\text{ cm}^{-1}$ ,  $551\text{ cm}^{-1}$ ,  $605\text{ cm}^{-1}$ ). Widma porcelany i żelu krzemionkowego ( $\text{SiO}_2$ ) wykazują podobieństwo przy  $459-465\text{ cm}^{-1}$ ,  $668-720\text{ cm}^{-1}$  oraz  $1050\text{ cm}^{-1}$ , natomiast wyróżniane jest szerokie pasmo absorpcji przy  $3410\text{ cm}^{-1}$  w przypadku porcelany, które można przypisać oddziaływaniu grupy OH. Widmo IR typowych nieorganicznych fragmentów materiałów stomatologicznych pozbawione jest oczywiście pasm absorpcji oddziaływań organicznych polipeptydowych, które w zakresie

$1415-1657\text{ cm}^{-1}$  były charakterystyczne dla struktury naturalnych zębów.

Widma IR materiałów stomatologicznych o charakterze organicznym wykazują obecność typowych grup funkcyjnych takich jak: estrowe, aminowe, amidowe [9]. W widmach IR materiałów o charakterze organicznym z nieorganicznymi wypełniaczami pojawiają się dodatkowo pasma absorpcji charakterystyczne dla tych ostatnich.

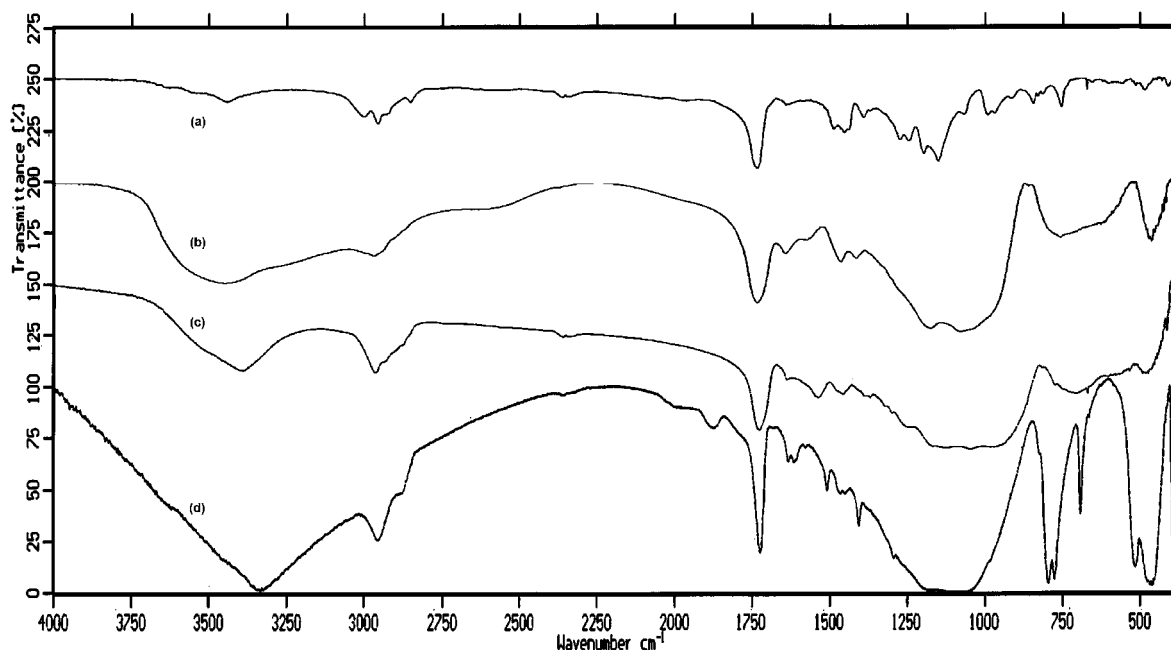
Widma IR materiałów stomatologicznych z grupy kompozytów z matrycą polimerową ze znaczącym udziałem aromatycznych diakrylowych oligomerów z dodatkiem nieorganicznych wypełniaczy wykazu-

ją pasma absorpcyjne charakterystyczne dla grup estrowych ( $1725-1727\text{ cm}^{-1}$ ) oraz nieorganicznych wypełniaczy ( $466\text{ cm}^{-1}$ ,  $1084\text{ cm}^{-1}$  –  $\text{SiO}_2$ ,  $3420\text{ cm}^{-1}$  – OH). Widmo IR czystego polimetylometakrylanu (tworzywo akrylowe) pozbawione jest pasm absorpcji typowych dla składników nieorganicznych. W widmach IR materiałów stomatologicznych zawierających obok nieorganicznych wypełniaczy (np. glinokrzemianów sodu i wapnia) matrycę organiczną

o charakterze polimetylometakrylanu wywodzącego się z monomeru bis-gma i szkła jonomerowego (tzw. Glasjonomery) czy polimetakrylouretylu, występują pasma absorpcji charakterystyczne dla ugrupowania estrowego ( $1726-1728\text{ cm}^{-1}$ ,  $1630-1703\text{ cm}^{-1}$ ) oraz pasma związane ze strukturami nieorganicznymi ( $1055-1114\text{ cm}^{-1}$ ,  $657-747\text{ cm}^{-1}$ ,  $452-474\text{ cm}^{-1}$ ). Widma IR przykładowych wypełnień stomatologicznych o charakterze organicznym przedstawiono na ryc. 3.

Ryc. 3. Widma w podczerwieni wybranych organicznych materiałów stomatologicznych kompomerów: a) ząb akrylowy – Dentex, b) glasjonomer, c) kompomer aromatyczno diakrylowego oligomeru z nieorganicznym wypełniaczem, d) kompomer zawierający polimetakrylouretan i nieorganiczne wypełniacze.

Fig. 3. IR spectra of selected organic materials and compomers: a) acrylic tooth – Dentex, b) Campoglass, c) compomer of aromatic diacrylate oligomer with inorganic filler, d) compomer of urethane polimetacrylate with inorganic fillers.



Opracowany system szybkiej identyfikacji, oparty na bazie katalogowej 30 podstawowych materiałów stomatologicznych oraz porównawczego układu odniesienia naturalnych struktur zębów, znajduje zastosowanie w rutynowej ekspertyzie Zakładu Medycyny Sądowej UM w Poznaniu.

## WNIOSKI

- Wykonany katalog widm potwierdził przydatność metody spektrofotometrii w podczerwieni, w zakresie  $400-4000\text{ cm}^{-1}$ , dla celów szybkiej identyfikacji najczęściej używanych wypełnień stomatologicznych i stałych struktur zęba, pochodzących od osobników zróżnicowanych wiekowo.
- Widma w podczerwieni materiałów nieorganicznych są stosunkowo mało intensywne,

czym odróżniają się od widm materiałów organicznych, w przypadku których intensywne i bogate pasma absorpcji pozwalają na zidentyfikowanie podstawowych grup funkcyjnych w układzie polimeru.

- Widma IR stałych fragmentów zęba różnią się zasadniczo od widm typowych wypełnień stomatologicznych, co pozwala na ich pewną identyfikację i szybką kwalifikację niezbędną w opiniowaniu sądowo-odszkodowawczym.

## PIŚMIENNICTWO

1. Cardena, Moris M. D.: Application of vibrational spectroscopy to the study of mineralized tissues (review). *J. Biomed. Optics* 2005, 259-268.

2. Guerra R. M., Duran I., Ortiz P.: FTIR monomer conversion analysis of UDMA-based dental resin. *J. Oral. Rehabilitation* 1996, 23, 632-637.
3. Kakei M., Nakahara H., Kumegawa M., Yoshikawa M., Kunii S.: Demonstration of the central dark line in the crystals of dental calculus. *Biochem et Biophysica acta* 2000, 1524, 189-195.
4. Kalasinsky K., Kalasinski F.: Infrared and Raman microspectroscopy of foreign materials and tissue specimens. *Spectrochemica acta* 2005, 61, 1707-1713.
5. Paschalis E. P., DiCarlo E., Betts F., Sherman P., Mendelsohn R., Boskey A. L.: FTIR Microspectroscopic analysis of human osteonal bone. *Calcif Tissue Int* 1996, 59, 480-487.
6. G. Penel, G. Leroy, C. Rey, E. Bres: Micro-Raman spectral study of the  $\text{PO}_4$  and  $\text{CO}_3$  vibrational modes in synthetic and biological apatites. *Calcif Tissue Int* 1998, 63, 475-48.
7. Pezzotti G.: Raman piezo-spectroscopic analysis of natural and synthetic biomaterials. *Anal Bioanal Chem* 2005, 381, 577-590.
8. Romanyukha A. A., Desrosiers M. F., Regulla D. F.: Current issues on EPR dose reconstruction in tooth enamel. *Applied Radiation and Isotopes* 2000, 52, 1265-1273.
9. Sideridou I., Tserki V., Papanastasiou G.: Effect of chemical structure on degree of conversion in light-cured dimethacrylate-based dental resin. *Biomaterials* 2002, 23, 1819-1829.
10. Tsuda H., Jongebloed W. L., Stokroos I., Arends J.: Combined Raman and SEM study on  $\text{CaF}_2$  formed on/in enamel by APF treatments. *Caries Res.* 1993, 27, 445-454.
11. Tsuda H., Ruben J., Arends J.: Raman spectra of Human dentin mineral. *Eur. J. Oral Sci.* 1996, 104, 123-131.
12. Tsuda H., Arends J.: Raman spectroscopy in dental Research: A short review of recent studies. *Adv. Dent. Res.* 1997, 11, 539-547.

Praca sponsorowana  
przez firmę WRIGLEY  
POLAND Ltd.

Adres autora:  
Katedra i Zakład Medycyny Sądowej  
ul. Świącickiego 6  
60-781 Poznań