

4. Усиление роли D:D взаимодействий в самосборке фибрина при окислении / М.А.Розенфельд [и др.] // Докл. Акад. Наук. – 2016. – Т. 466, №2 – С. 233–236.
5. Природа активных промежуточных частиц в процессах индуцированного озонном окисления фибриногена / М.А. Розенфельд [и др.] // Докл. Акад. Наук. – 2015. – Т. 461, №6 – С. 729–732.

## **ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ БЕЛКА С ШУНГИТОВЫМ УГЛЕРОДОМ В ВОДНЫХ НАНОДИСПЕРСИЯХ**

**Горюнов А.С., Рожков С.П., Суханова Г.А.**

*ФГБУН Институт биологии Карельского научного центра РАН,  
г.Петрозаводск, Россия*

Понимание фундаментальных взаимодействий новых ультратонких форм углерода с биологическими молекулами, тканевыми структурами и целыми организмами является первоочередным как с точки зрения биомедицинских приложений, так и охраны окружающей среды. В ряду углеродосодержащих материалов, которые преобладают среди наноматериалов, встречающихся в окружающей среде, шунгитовый наноуглерод (ShC) представляет собой один из ярких примеров [1], поскольку он весьма специфичен, довольно широко распространен и активно внедряется в различные биоактивные продукты не всегда с достаточным обоснованием. Важным обстоятельством, сложившимся в исследованиях ShC и его свойств в самое последнее время, является то, что все больше данных говорят о его принадлежности графеновому семейству [1]. Особенности механизма биоактивности ShC малоизучены и недостаточно понятны в отношении роли, которую играет наноуглерод, высвобождаемый непосредственно из шунгитовой породы в результате взаимодействия с водой. В связи с этим мы исследовали эффекты взаимодействия ShC с сывороточными альбуминами в водной нанодисперсии на предмет фракционного состава и структуры белка методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК).

Термодинамические свойства коммерческого необезжиренного сывороточного альбумина (СА) человека и быка изучались в водных нанодисперсиях ShC при концентрациях белка <1, 5 и 10 г/л с помощью микрокалориметра NanoDSC (TA-Instruments). Использовались полученные

от фирмы Карбон-релиз стабильные водные дисперсии наночастиц ShC (ShCNP) с концентрацией углерода  $\sim 0.1$  мг/мл, приготовленные согласно методике [2], охарактеризованные с помощью спектрофотометрии UV-Vis, рамановского рассеяния и динамического рассеяния света (ДРС). Размер ShCNP определяется максимумом кривой распределения интенсивности ДРС (Nanosizer NanoZS, Malvern) по размерам при 51 нм и полуширине 21 нм.

На рисунке показаны примеры термограмм СА в водном растворе и в нанодисперсии ShC и их деконволюции, которые показывают, что полученные термограммы могут быть описаны функцией, составленной из трех гауссовых слагаемых. Эти температурные зависимости парциальной молярной теплоемкости в целом подобны как по соотношению трех переходов, так и по их характеристикам, однако разрешенность переходов в присутствии ShC заметно повышается при всех исследованных концентрациях СА. Проявляется это как гораздо более выраженное низкотемпературное плечо термограммы. При этом существенно изменяется: разница температур 1-го и 2-го переходов, с одной стороны, и 3-го перехода – с другой; соотношение энтальпий переходов в пользу 1-го и 2-го переходов. Это может означать изменение внутримолекулярных межмолекулярных взаимодействий в белковых макромолекулах под влиянием межмолекулярных взаимодействий с ShCNP, но следует учесть соотношение поверхностей контакта белка и наночастиц. Так, даже при сравнимых концентрациях СА и ShC и размере наночастиц 50 нм, только малая доля процента всего белка в дисперсии оказывается в контакте с наночастицей. Это не позволяет ожидать, что даже большие изменения в структуре при таком контакте столь малой доли белка приведут к наблюдаемым значительным изменениям формы термограмм.

Другая возможность – это изменение соотношения фракций белка, различающихся по количеству и/или типу связанных жирных кислот (ЖК). Действительно, при неполном насыщении ЖК центров их связывания на белке, как в коммерческом необезжиренном или полученном из плазмы крови доноров СА, наблюдается раздвоение пика теплопоглощения, причем при снижении насыщения соотношение интенсивностей пиков существенно изменяется в пользу низкотемпературного пика [3]. Именно такого рода изменения формы термограмм в нанодисперсии ShC можно видеть на Рисунке. Это позволяет допустить, что повышение разрешенности пиков в присутствии ShC связано с изменением соотношения фракций белка с разным насыщением в сторону менее насыщенных жирными кислотами фракций, и, вероятно, с переносом ЖК с СА на ShCNP. Быстрый обмен, который имеет место между белковой «коро-

ной» наночастицы и белком в растворе [4], обеспечивает при этом участие в переносе значительной или большей доли белка в нанодисперсии ShC, что определяет и существенный характер изменений формы термограмм.

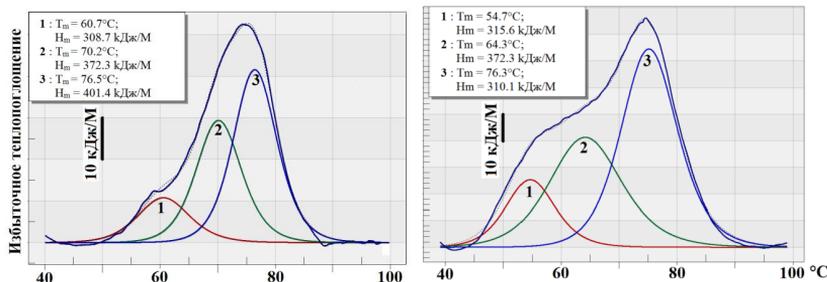


Рисунок - Термограммы сывороточного альбумина человека (САЧ) (0,5 г/л; рН 5,5) (асимметричные кривые). Симметричные кривые и пунктир – гауссовы составляющие и их сумма. Слева – раствор САЧ, справа – САЧ в водной нанодисперсии шунгитового углерода ShC.

Очевидно, здесь проявляется эффект, который используется в процедуре очистки СА от ЖК с помощью активированного угля, однако в данном случае имеет место совершенно иное соотношение концентраций: с преобладанием белка, а не углерода как при очистке. Это делает такой эффект значимым с точки зрения его влияния на связывание лигандов, а, значит, и с физиологической точки зрения, если иметь в виду, например, транспортную функцию СА.

### Литература

1. Rozhkova N.N. Natural graphene-based shungite nanocarbon / N.N. Rozhkova, S.P. Rozhkov, A.S. Goryunov // Carbon Nanomaterials Sourcebook: Graphene, Fullerenes, Nanotubes, and Nanodiamonds. Vol.1. / Ed. K.D.Sattler, Boca Raton. - London, New York: CRC Press Inc. (Taylor & Francis Group), 2016. – P.151–174.
2. Рожкова Н.Н. Наноглерод шунгитов. - Петрозаводск: Карельский научный центр РАН. – 2011. – 100 с.
3. Степура И. И. Исследование тепловой денатурации сывороточного альбумина человека в водно-спиртовых и водно-солевых растворах в присутствии органических лигандов / И.И. Степура, Е.А. Лапшина, Н.А. Чайковская // Молекулярная биология. – 1991. – Т.25. – С.337-347.

4. Gossman R. Comparative examination of adsorption of serum proteins on HSA- and PLGA-based nanoparticles using SDS-PAGE and LC-MS / R. Gossman, E. Fahrländer, M. Hummel [et al.] // Eur. J. Pharm. Biopharm. - 2015. – V.93. – P.80-87.

## УСИЛЕНИЕ ГАЛОГЕНМЕТАНАМИ ФОТОСЕНСИБИЛИЗИРУЕМЫХ ТРИПТОФАНом ПОВРЕЖДЕНИЙ БИОЛОГИЧЕСКИХ СИСТЕМ

**Гуринович В.В.<sup>1</sup>, Воробей А.В.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> *Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь*

<sup>2</sup> *Институт физики Национальной академии наук Беларуси,  
Минск, Беларусь*

Значительное усиление индуцируемого УФ-светом разрушения триптофана в растворе и белках в присутствии хлороформа и других галогенорганических соединений сопровождается образованием новых фотопродуктов, спектры поглощения которых локализуются в длинноволновой УФ-области спектра [1]. Увеличение интенсивности достигающей поверхности Земли солнечной УФ-радиации и появление в заметных дозах излучения в области длин волн короче 300 нм остро ставит задачу исследования возможных его неблагоприятных медико-биологических эффектов.

В связи с этим результаты исследований по влиянию на фотонику индольного хромофора в растворе, белках и биологических мембранах галогенорганических соединений – особо опасных загрязнителей окружающей среды, продукты распада которых обладают канцерогенным, мутагенным и эмбриотропным действием, вызывают поражение печени, почек, ЦНС и других органов является весьма актуальным. Галогенорганические соединения не поглощают УФ-излучение экологического диапазона, но оказывают влияние на фотонику различных хромофоров, как при непосредственной диссоциации, так и с помощью физической или химической сенсibilизации [2].

В настоящей работе исследована возможность образования донорно-акцепторных систем на основе триптофана и галогенметанов в клеточных мембранах, реализующих фотоиндуцируемый перенос электронов с синглетно-возбужденных молекул продуктов разрушения триптофана на молекулы галогенорганических соединений с образованием ак-