

УДК 544.72.05

ДИНАМИЧЕСКИЕ ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА ВОДНЫХ ДИСПЕРСИЙ ФИБРИЛЛ ОВАЛЬБУМИНА

© 2025 г. А.В. Акентьев¹, *, В.А. Шегай¹, Giuseppe Loglio², Reinhard Miller³, Б.А. Носков¹

¹ *Институт химии, Санкт-Петербургской государственной университет,
Университетский проспект, Санкт-Петербург, 198504, Россия*

² *Institute of Condensed Matter Chemistry and Technologies for Energy, 16149 Genoa, Italy*

³ *Institute for Condensed Matter Physics, Technical University Darmstadt, 64289 Darmstadt,
Germany*

*e-mail: a.akentiev@spbu.ru

Поступила в редакцию 17.10.2025 г.

После доработки 12.11.2025 г.

Принята к публикации 12.11.2025 г.

Методами поверхностной реологии и тензометрии определены поверхностные свойства водных дисперсий червеобразных фибрилл овальбумина на межфазной границе вода/воздух. Примеси полипептидов с высокой поверхностной активностью, образующиеся в ходе синтеза фибрилл, влияют на результаты измерений. Очистка дисперсий от примесей приводит к более медленным изменениям поверхностных свойств по сравнению с растворами нативного белка. В то же время стационарная поверхностная упругость примерно в полтора раза ниже, а поверхностное натяжение выше, чем соответствующие значения для растворов нативного овальбумина, что свидетельствует об образовании на поверхности дисперсии непрерывного рыхлого адсорбционного слоя фибрилл. Выводы, сделанные на основе данных поверхностной реологии и тензометрии, подтверждены методом атомно-силовой микроскопии.

Ключевые слова: фибриллы овальбумина; адсорбционные слои; дилатационная динамическая поверхностная упругость; поверхностное натяжение; атомно-силовая микроскопия

DYNAMIC SURFACE PROPERTIES OF AQUEOUS DISPERSIONS OF OVALBUMIN FIBRILS

© 2025 г. A.V. Akentiev, V.A. Shegay, G. Logliob, R. Miller, B.A. Noskov

The surface properties of aqueous dispersions of worm-like ovalbumin fibrils were determined at the water/air interface by the methods of surface rheology and tensiometry. These properties depend strongly on the degree of purification and elimination of the peptides of high surface activity. Purified dispersions are characterized by slower changes of the surface properties compared to native protein solutions. At the same time, the steady-state values of the surface elasticity of dispersions turn out to be approximately one and a half times lower and the surface tension is higher than the corresponding values for native protein solutions, indicating the formation of a continuous loose adsorption layer of ovalbumin fibrils on the dispersion surface. The conclusions from the data of surface rheology and tensiometry are confirmed by atomic force microscopy.

Keywords: ovalbumin fibrils; adsorbed layers; dilational dynamic surface elasticity; surface tension; atomic force microscopy

ВВЕДЕНИЕ

В последние десятилетия амилоидные фибриллы привлекают все возрастающее внимание благодаря своим уникальным свойствам и многообразным применениям, в частности, в качестве эффективных загустителей, стабилизаторов пен и эмульсий, средств доставки лекарств, основ для биodeградируемых пластмасс и биосовместимых материалов [1–11]. Образование фибрилл, включающее стадии гидролиза белка и формирование надмолекулярной структуры, характерно практически для всех белков [11, 12], в частности, для таких модельных белков, как β -лактоглобулин (БЛГ) [7, 8], лизоцим [3], α -лактальбумин [5, 13], бычий сывороточный альбумин (БСА) [14, 15], овальбумин (ОВА) [16–18]. Размер, форма и свойства фибрилл зависят от первичной структуры белка и от условий синтеза, например, от pH, ионной силы, температуры, добавок других компонентов. Фибриллы БЛГ и лизоцима обычно характеризуются относительно высокой персистентной длиной и длиной контура [3, 8], в то время как БСА образует выющиеся короткие червеобразные фибриллы с относительно большим числом α -спиралей, которые, по-видимому, препятствуют появлению толстых и длинных фибрилл [14]. В кислых растворах ОВА при низкой ионной силе могут быть получены одновременно три типа фибрилл: длинные фибриллы с высокой длиной контура, короткие червеобразные фибриллы и фибриллы промежуточного типа [17]. Синтез фибрилл при низком pH и высокой ионной силе приводит к образованию только червеобразных фибрилл овальбумина [17], в то время как фибриллы с большой длиной контура образуются при нейтральном pH [18–20].

Белки и их фибриллы часто используются в качестве стабилизаторов пен и эмульсий. Они снижают поверхностное и межфазное натяжение, образуя прочные вязкоупругие слои вокруг капель масла в воде и пузырьков воздуха в пене, тем самым предотвращая коалесценцию [11, 21]. В то же время, для эффективной стабилизации пен и

эмульсий часто требуются относительно высокие концентрации нативных белков. Использование фибрилл позволяет снизить общую концентрацию белка в системе и, таким образом, уменьшить стоимость получаемых продуктов [11, 22]. Определение поверхностных свойств, в частности межфазного натяжения и поверхностной вязкоупругости, дает информацию о структуре адсорбционного слоя и способствует созданию эффективных стабилизаторов пен и эмульсий.

Для дисперсий длинных фибрилл α -лактальбумина, лизоцима и БЛГ, их адсорбция на межфазной границе вода/воздух обычно приводит к образованию жесткого слоя с упругостью, превышающей значения для растворов нативных белков [13, 23], в то время как короткие червеобразные фибриллы БСА на поверхности водных дисперсий формируют более рыхлые адсорбционные слои [24]. Эти слои характеризуются упругостью, близкой к результатам для растворов нативного белка. Насколько известно, адсорбционные слои фибрилл овальбумина на межфазной границе воздух/жидкость еще не изучались. На границе вода/масло длинные фибриллы овальбумина образуют плотный и хрупкий адсорбционный слой [19]. Упругость слоя фибрилл примерно в два раза превышает поверхностную упругость растворов нативного белка. Ранее также была обнаружена относительно высокая поверхностная упругость слоев коротких и длинных фибрилл ОВА на межфазной границе вода/масло [25]. В то же время свойства адсорбционного слоя фибрилл овальбумина на границе вода/воздух, определяющие свойства пен, могут существенно отличаться от ранее изученных свойств межфазной границы вода/масло [19, 25].

В данной работе методы дилатационной поверхностной реологии и поверхностной тензометрии использованы для определения свойств адсорбционного слоя водных дисперсий червеобразных фибрилл овальбумина на межфазной границе вода/воздух. Полученные результаты сопоставлены с поверхностными свойствами дисперсий фибрилл

других белков с целью выяснения связи между характеристиками фибрилл и динамическими поверхностными свойствами их дисперсий.

ЭСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Овальбумин (SigmaAldrich, США, молекулярная масса 45 кДа) перед синтезом фибрилл растворяли в соляной кислоте при pH 2.0 и очищали диализом с использованием целлюлозной мембраны (14 кДа, SigmaAldrich, США) в течение четырех дней. После диализа раствор белка центрифугировали со скоростью 13500 об/мин в течение получаса и фильтровали через микрофильтр с диаметром пор 200 нм ("Владипор", Россия) для удаления нерастворимых частиц. Конечная концентрация раствора ОВА составляла 2.0 масс. %. Синтез амилоидных фибрилл проводили по методике, описанной в [17]. Водный раствор ОВА (pH 2.0) помещали в термостат на 24 ч при температуре 90°C и постоянном перемешивании со скоростью 250 об/мин. После синтеза колбу резко охлаждали, чтобы остановить реакцию. Полученную дисперсию очищали центрифугированием в течение трех часов со скоростью 13500 об/мин при температуре 4°C. Фибриллы растворяли в соляной кислоте при pH 2.0. После этого колбу с дисперсией вращали со скоростью 6 об/мин при температуре 4°C до образования однородной дисперсии. Все эксперименты с фибриллами проводились в течение одного месяца после их синтеза.

Для приготовления растворов использовался фосфатный буфер (компоненты буфера компании SigmaAldrich, США) с pH 5.5 и ионной силой 0.01 М. Растворы белков и дисперсии фибрилл готовили не более чем за 24 ч до начала измерений и помещали в холодильник при температуре 4°C. Во время приготовления растворов белка и дисперсий фибрилл требуемой концентрации их осторожно перемешивали с помощью магнитной

мешалки при комнатной температуре. Исходную концентрацию веществ определяли гравиметрически.

Поверхностное натяжение (γ) определялось методом пластинки Вильгельми, а динамическая поверхностная упругость – методом осциллирующего барьера с помощью межфазного реометра (Biolin Scientific, Финляндия). Измерения проводились во фторопластовой кювете, снабженной двумя фторопластовыми барьерами. Рабочая площадь поверхности жидкости A в кювете составляла 127.5 см^2 , частота осцилляций – 0.1 Гц , а амплитуда колебаний барьеров – 3% . Из отношения амплитуды возникавших колебаний поверхностного натяжения к амплитуде колебаний площади поверхности можно определить комплексную динамическую поверхностную упругость:

$$|\varepsilon| = \text{Re}(\varepsilon) + \text{Im}(\varepsilon) = A(\delta\gamma/\delta A)$$

Мнимая часть поверхностной упругости оказалась значительно ниже действительной части. Поэтому на рисунках ниже показан только модуль упругости с погрешностью около 5% .

Морфологию фибрилл определяли с помощью атомно-силовой микроскопии на приборе NTEGRA Spectra (НТ-МДТ, Россия) в полуконтактном режиме измерения. Дисперсию фибрилл разбавляли в 20 и 200 раз и наносили на свежесколотую поверхность слюдяной пластинки. Избыток жидкости удаляли фильтровальной бумагой. Пластинку со слоем фибрилл высушивали в течение нескольких дней в эксикаторе при температуре 4°C . Атомно-силовая микроскопия также использовалась для оценки микроморфологии слоев фибрилл после их переноса с поверхности жидкости на поверхность слюды методом Ленгмюра-Шеффера.

Все измерения проводились при температуре 23°C .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На Рис. 1 представлены АСМ-изображения фибрилл ОВА сразу после синтеза (Рис. 1а, 1б), а также после очистки дисперсии (Рис. 1в, 1г). На Рис 1а, 1б можно видеть два типа фибрилл: длинные, относительно толстые фибриллы с длиной контура более 1 мкм и короткие червеобразные фибриллы с длиной контура от 100 до 200 нм. Подобные АСМ-изображения фибрилл ОВА были также представлены в работе [17].

Рис.1. АСМ-изображения фибрилл овальбумина, полученные сразу после синтеза (а, б) и после очистки двукратным центрифугированием (в, г).

Двукратное центрифугирование приводит к исчезновению в дисперсии почти всех фибрилл с большой длиной контура (Рис. 1в, 1г). На рисунке можно наблюдать только фрагменты фибрилл этого типа и их скопления. По-видимому, этот тип фибрилл разрушается в процессе очистки. В этом случае в дисперсии остаются только короткие червеобразные фибриллы.

На Рис. 2 представлены кинетические зависимости поверхностного натяжения и динамической поверхностной упругости растворов нативного овальбумина и дисперсий фибрилл ОВА после однократной и двукратной очистки.

Рис. 2. Кинетические зависимости поверхностного натяжения (кружки) и динамической поверхностной упругости (квадраты) водных растворов нативного ОВА (красные символы) и дисперсий фибрилл ОВА после однократной (черные символы с точкой) и двукратной (зеленые символы с крестом) очистки. Концентрация веществ составляет 0.007 мг/мл, рН 5.5.

Зависимость поверхностных свойств растворов нативного белка от времени характеризуется отсутствием индукционного периода. Стационарные значения поверхностного натяжения не могут быть достигнуты даже в течение шести с половиной часов после образования поверхности, в то время как поверхностная упругость приближается к постоянным значениям примерно через три часа. Данные по поверхностному натяжению для растворов нативного белка несколько отличаются от результатов работы [26], где индукционный период наблюдался даже при более высоких концентрациях (> 0.02 мг/мл). Наблюдаемая разница может быть вызвана особенностями методик измерения. В частности, в работе [26] поверхностное натяжение измерялось в статических условиях, в то время как в данной работе динамическая поверхностная упругость измерялась одновременно с поверхностным натяжением при постоянных колебаниях площади поверхности жидкости. Перемещение барьера может вызвать конвекцию жидкости на межфазной границе, что приводит к ускорению переноса белка из объемной фазы к поверхности.

Поверхностные свойства дисперсий однократно очищенных фибрилл ОВА в течение первых двадцати минут после образования поверхности меняются медленнее, чем свойства растворов нативного белка (Рис. 2), возможно, вследствие более низкого коэффициента диффузии фибрилл. После этого поверхностное натяжение падает быстрее и достигает примерно 54 мН/м, что ниже, чем поверхностное натяжение растворов нативного белка. В этом случае поверхностная упругость достигает стационарных значений, близких к результатам для растворов нативного белка. Наблюдаемое относительно быстрое изменение поверхностных свойств дисперсий фибрилл после однократной очистки не характерно для фибрилл глобулярных белков и может быть вызвано влиянием незначительной примеси полипептидов, которую не удалось устранить после центрифугирования [19, 23, 24, 27, 28].

Для дисперсий очищенных фибрилл глобулярных белков адсорбция обычно протекает медленнее, чем для растворов нативного белка [13, 23, 24]. Если для дисперсий длинных фибрилл динамическая поверхностная упругость обычно превышает упругость растворов нативных белков [23], то для червеобразных фибрилл БСА упругость их дисперсий оказывается меньше значений для растворов нативного белка [24].

Однократного центрифугирования дисперсий овальбумина, по-видимому, недостаточно для их полной очистки, и в дисперсии осталась небольшая концентрация примеси, отразившаяся на кинетических зависимостях поверхностных свойств.

Очистка дисперсии фибрилл путем двукратного центрифугирования оказывает существенное влияние, как на кинетику изменения поверхностных свойств, так и на их стационарные значения (Рис. 2). В этом случае на кинетических зависимостях поверхностных свойств появляется относительно длительный индукционный период. Динамическая поверхностная упругость и поверхностное натяжение достигают стационарных значений примерно через пятнадцать часов после образования поверхности. Отметим, что аналогичные результаты были получены ранее для дисперсий фибрилл соевого белка на межфазной границе вода/воздух [29] и для дисперсий очищенных диализом фибрилл овальбумина на границе раздела вода/масло [19]. Стационарные значения поверхностного натяжения дисперсии двукратно очищенных фибрилл оказались выше (66 мН/м), чем в случае дисперсии однократно очищенных фибрилл (54 мН/м), а стационарные значения поверхностной упругости – в полтора раза ниже (49 мН/м по сравнению примерно с 75 мН/м). Подобная тенденция была отмечена ранее для дисперсий червеобразных фибрилл БСА [24], но для дисперсий овальбумина эти изменения более заметны. С другой стороны, зависимости поверхностной упругости от поверхностного давления (Рис. 3) одинаковы для всех исследуемых систем в широком диапазоне поверхностных давлений. При низком поверхностном давлении некоторые

различия могут быть объяснены большей погрешностью измерений из-за быстрого изменения поверхностных свойств в случае растворов нативного белка.

Рис. 3. Зависимости динамической поверхностной упругости от поверхностного давления водных растворов нативного овальбумина (красные квадраты) и дисперсий фибрилл овальбумина после однократной (черные круги) и двукратной (зеленые треугольники) очистки. Концентрация веществ составляет 0.007 мг/мл, рН 5.5.

После достижения стационарных значений поверхностных свойств адсорбционный слой был сжат в четыре раза со скоростью движения барьеров 5 мм/мин (Рис. 4).

Рис. 4. Изотермы сжатия адсорбционных слоев нативного овальбумина (красные кружки) и фибрилл овальбумина после двукратной очистки (зеленые треугольники) при концентрациях 0.007 мг/мл и рН 5.5, где A_0 – рабочая площадь поверхности жидкости в кювете до сжатия.

Как и в случае червеобразных фибрилл БСА [24], при сильном сжатии слоя полученные результаты указывают на возможное образование жесткой сети фибрилл на водной поверхности. В то же время, молекулы нативного белка могут легче переходить в подложку, что приводит к более низким значениям поверхностного давления при сильном сжатии слоя. На начальной стадии сжатия адсорбционного слоя при поверхностном давлении 6 мН/м он был перенесен с поверхности водной дисперсии на свежесколотую поверхность слюды методом Ленгмюра-Шеффера и исследован с помощью АСМ (Рис. 5).

Рис. 5. АСМ-изображение адсорбционного слоя на поверхности дисперсии двукратно очищенных фибрилл овальбумина на начальной стадии сжатия, перенесенном при поверхностном давлении 6 мН/м на слюду методом Ленгмюра-Шеффера.

На АСМ-изображении видно, что скопления фибрилл овальбумина состоят из большого количества как отдельных, так и переплетенных фибрилл. При растворении фибрилл после второго центрифугирования (Рис. 1в, 1г) они не образуют значительных скоплений, которые присутствуют на Рис. 5. По-видимому, при адсорбции червеобразных фибрилл овальбумина образуется неоднородный рыхлый слой, состоящий как из скоплений фибрилл ОВА разного размера, так и из отдельных фибрилл. Это приводит к более низкой динамической поверхностной упругости по сравнению с растворами нативного белка и дисперсиями фибрилл после однократного центрифугирования. Снижение динамической поверхностной упругости в этом случае значительно сильнее по сравнению с соответствующими результатами для дисперсий фибрилл БСА близкой формы и растворов БСА [24].

Из полученных данных, а также из предыдущих результатов [13, 23, 24] следует, что форма и размер фибрилл оказывают заметное влияние на свойства и морфологию их адсорбционных слоев на межфазной границе вода/воздух. На поверхности дисперсий фибрилл БЛГ, лизоцима и α -лактальбумина, характеризующихся высокой персистентной длиной и длиной контура, образуются плотные слои с упругостью, превышающей значения для растворов соответствующих нативных белков. В дисперсиях же коротких червеобразных фибрилл овальбумина и БСА, отличающихся более низкой поверхностной упругостью по сравнению с растворами нативного белка, образуются рыхлые непрерывные слои.

Таким образом, ОВА принадлежит к группе относительно редких белков, для которых нативные молекулы могут быть лучшими стабилизаторами жидкофазных систем, чем фибриллы. В то же время можно предположить, что гибкие и относительно короткие фибриллы ОВА будут эффективно взаимодействовать с противоположно заряженными полиэлектролитами, приводя к образованию комплексов с высокой поверхностной активностью. В этом случае возможно образование толстых многослойных пленок [30], в частности, биodeградируемых материалов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные результаты позволяют установить связь между формой фибрилл и динамическими поверхностными свойствами дисперсий фибрилл. Несмотря на различие в некоторых поверхностных свойствах между дисперсиями вьющихся коротких фибрилл ОВА и БСА, динамическая поверхностная упругость в обоих случаях ниже, чем в случае растворов нативных белков, в отличие от результатов для дисперсий длинных и жестких фибрилл других белков. Короткие червеобразные фибриллы образуют на поверхности воды непрерывный рыхлый адсорбционный слой, состоящий как из скоплений фибрилл разного размера, так и из отдельных фибрилл. Примеси полипептидов, образующиеся в результате гидролиза белка при синтезе фибрилл, не могут быть полностью удалены путем однократной очистки дисперсии фибрилл овальбумина. Кроме того, центрифугирование и последующее редиспергирование дисперсии приводят к разрушению крупных фибрилл ОВА с высокой персистентной длиной и длиной контура. После двукратной очистки на кинетических зависимостях поверхностных свойств дисперсии появляется значительный индукционный период, после которого свойства меняются медленнее, чем в случае дисперсии однократно очищенных фибрилл и

растворов нативного белка вследствие увеличения среднего размера кинетических единиц в системе.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Санкт-Петербургского государственного университета (проект № 131065423).

СОБЛЮДЕНИЕ ЭТИЧЕСКИХ СТАНДАРТОВ

В данной работе отсутствуют исследования человека или животных.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность ресурсным центрам СПбГУ (Центру диагностики функциональных материалов для медицины, фармакологии и наноэлектроники и Центру микроскопии и микроанализа) за использование их оборудования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Koseki T., Fukuda T., Kitabatake N., Doi E.* Characterization of linear polymers induced by thermal denaturation of ovalbumin // *Food Hydrocoll.* 1989. V. 3. № 2. P. 135–148.
[https://doi.org/10.1016/S0268-005X\(89\)80023-2](https://doi.org/10.1016/S0268-005X(89)80023-2)
2. *Koseki T., Kitabatake N., Doi E.* Irreversible thermal denaturation and formation of linear aggregates of ovalbumin // *Food Hydrocoll.* 1989. V. 3. № 2. P. 123–134.
[https://doi.org/10.1016/S0268-005X\(89\)80022-0](https://doi.org/10.1016/S0268-005X(89)80022-0)
3. *Trexler A.J., Nilsson M.R.* The formation of amyloid fibrils from proteins in the lysozyme family // *Curr Protein Pept. Sci.* 2007. V. 8. № 6. P. 537–557.
<https://doi.org/10.2174/138920307783018659>
4. *Kurouski D., Lauro W., Lednev I.K.* Amyloid fibrils are “alive”: Spontaneous refolding from one polymorph to another // *Chem Commun.* 2010. V. 46. № 24. P. 4249–4251.
<https://doi.org/10.1039/b926758a>
5. *Mankar S., Anoop A., Sen S., Maji S.K.* Nanomaterials: amyloids reflect their brighter side // *Nano Rev.* 2011. V. 2. № 1. P. 6032.
<https://doi.org/10.3402/nano.v2i0.6032>
6. *Rühs P.A., Affolter C., Windhab E.J., Fischer P.* Shear and dilatational linear and nonlinear subphase controlled interfacial rheology of β -lactoglobulin fibrils and their derivatives // *J. Rheol.* 2013. V. 57. P. 1003–1022.
<https://doi.org/10.1122/1.4802051>
7. *Bolisetty S., Boddupalli C.S., Handschin S.* Amyloid fibrils enhance transport of metal nanoparticles in living cells and induced cytotoxicity // *Biomacromolecules.* 2014. V. 15. № 7. P. 2793–2799.
<https://doi.org/10.1021/bm500647n>
8. *Moayedzadeh S., Madadlou A., Asl A.K.* Formation mechanisms, handling and digestibility of

food protein nanofibrils // Trends Food Sci. Technol. 2015. V. 45. № 1. P. 50–59.

<https://doi.org/10.1016/j.tifs.2015.05.005>

9. Knowles T.P.J., Mezzenga R. Amyloid fibrils as building blocks for natural and artificial functional materials // Adv. Mater. 2016. V. 28. № 31. P. 6546–6561.

<https://doi.org/10.1002/adma.201505961>

10. Cao Y., Mezzenga R. Food protein amyloid fibrils: Origin, structure, formation, characterization, applications and health implications // Adv. Colloid Interface Sci. 2019. V. 269. P. 334–356.

<https://doi.org/10.1016/j.cis.2019.05.002>

11. Chen Y., Liu Q., Yang F., Lysozyme amyloid fibril: Regulation, application, hazard analysis, and future perspectives // Int. J. Biol. Macromolecules. 2022. V. 200. P. 151–161.

<https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.12.163>

12. Goldschmidt L., Teng P.K., Riek R., Eisenberg D. Identifying the amyloids, proteins capable of forming amyloid-like fibrils // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 2010. V. 107. № 8. P. 3487–3492.

<https://doi.org/10.1073/pnas.0915166107>

13. Noskov B., Loglio G., Miller R. Dynamic surface properties of α -lactalbumin fibril dispersions // Polymers. 2010. V. 15. № 19. P. 3970.

<https://doi.org/10.3390/polym15193970>

14. Holm N.K., Jespersen S.K., Thomassen L.V. Aggregation and fibrillation of bovine serum albumin // Biochim Biophys Acta - Proteins Proteomics. 2007. V. 1774. № 9. P. 1128–1138.

<https://doi.org/10.1016/j.bbapap.2007.06.008>

15. Bhattacharya M., Jain N., Mukhopadhyay S. Insights into the mechanism of aggregation and fibril formation from bovine serum albumin // J. Phys. Chem. B. 2011. V. 115. № 14. P. 4195–4205.

<https://doi.org/10.1021/jp111528c>

16. *Veerman C., Schiffart G., Sagis L.M.C., van der Linden E.* Irreversible self-assembly of ovalbumin into fibrils and the resulting network rheology // *Int. J. Biol. Macromolecules* 2003. V. 33. № 1–3. P. 121–127.
[https://doi.org/10.1016/S0141-8130\(03\)00076-X](https://doi.org/10.1016/S0141-8130(03)00076-X)
17. *Lara C., Gourdin-Bertin S., Adamcik J.* Self-assembly of ovalbumin into amyloid and non-amyloid fibrils // *Biomacromolecules*. 2012. V. 13. № 12. P. 4213–4221.
<https://doi.org/10.1021/bm301481v>
18. *Huyst A.M.R., van der Meeren P., Housmans J.A.J.* Improved coalescence and creaming stability of structured oil-in-water emulsions and emulsion gels containing ovalbumin amyloid-like fibrils produced by heat and enzymatic treatments // *Food Hydrocoll.* 2023. V. 145. P. 109142.
<https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2023.109142>
19. *Huyst A.M.R., Luyckx T., Monge-Morera M.* Interfacial and oil-in-water emulsifying properties of ovalbumin enriched in amyloid-like fibrils and peptides // *Food Hydrocoll.* 2025. V. 166. P. 111367.
<https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2025.111367>
20. *Huyst A.M.R., Deleu L.J., Luyckx T.* Influence of hydrophobic interfaces and shear on ovalbumin amyloid-like fibril formation in oil-in-water emulsions // *Food Hydrocoll.* 2021. V. 111. P. 106327.
<https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2020.106327>
21. *Huyst A.M.R., Deleu L.J., Luyckx T.* Impact of heat and enzymatic treatment on ovalbumin amyloid-like fibril formation and enzyme-induced gelation // *Food Hydrocoll.* 2022. V. 131. P. 107784.
<https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2022.107784>
22. *Veerman C., Baptist H., Sagis L.M.C., van der Linden E.* A new multistep Ca^{2+} -induced

cold gelation process for β -lactoglobulin // J. Agric. Food Chem. 2003 V. 51. № 13. P. 3880–3885.

<https://doi.org/10.1021/jf0261396>

23. *Noskov B.A., Akentiev A.V., Bykov A.G.* Spread and adsorbed layers of protein fibrils at water – air interface // Colloids Surfaces. B Biointerfaces. 2022. V. 220. P. 112942.

<https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2022.112942>

24. *Akentiev A., Lin S.-Y., Loglio G., Noskov B.* 2023 Surface properties of aqueous dispersions of bovine serum albumin fibrils // Colloids and Interfaces. 2023. V. 7. № 3. P. 59.

<https://doi.org/10.3390/colloids7030059>

25. *Humblet-Hua N.P.K., van der Linden E., Sagis L.M.C.* Surface rheological properties of liquid-liquid interfaces stabilized by protein fibrillar aggregates and protein-polysaccharide complexes // Soft Matter. 2013 V. 9. № 7. P. 2154–2165.

<https://doi.org/10.1039/c2sm26627j>

26. *Pal P., Kamilya T., Mahato M., Talapatra G.B.* Protein monolayer formation at air-electrolyte interface: a langmuir-blodgett study // Surf. Rev. Lett. 2013. V. 18. № 6. P. 267–279.

<https://doi.org/10.1142/S0218625X11014758>

27. *Jung J., Gunes D.Z., Mezzenga R.* Interfacial activity and interfacial shear rheology of native β -lactoglobulin monomers and their heat-induced fibers // Langmuir. V. 26. № 19. P. 15366–15375.

<https://doi.org/10.1021/la102721m>

28. *Serfert Y., Lamprecht C., Tan C.P.* Characterisation and use of β -lactoglobulin fibrils for microencapsulation of lipophilic ingredients and oxidative stability thereof // J. Food. Eng. 2014 V. 143. P. 53–61.

<https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2014.06.026>

29. *Wan Z., Yang X., Sagis L.M.C.* Contribution of long fibrils and peptides to surface and foaming behavior of soy protein fibril system // *Langmuir*. 2016. V. 32. № 32. P. 8092–8101.

<https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.6b01511>

30. *Bykov A., Loglio G., Miller R., A. Tsyganov E., Wan Z., Noskov B.* Mixed adsorption mono- and multilayers of β -lactoglobulin fibrils and sodium polystyrene sulfonate // *Colloids Interfaces*. 2024 V. 8. № 6. P. 61.

<https://doi.org/10.3390/colloids8060061>

ПОДПИСИ К РИСУНКАМ

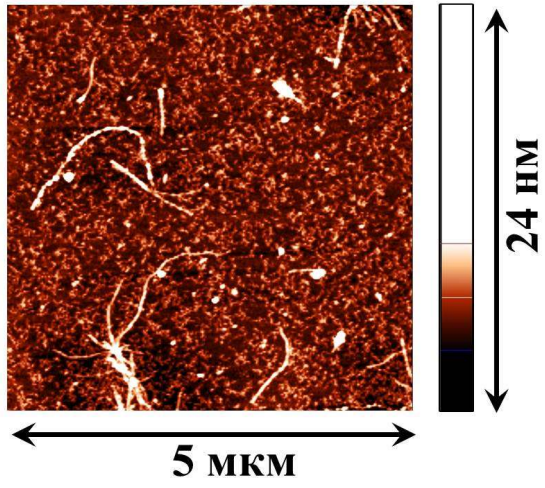
Рис.1. АСМ-изображения фибрилл овальбумина, полученные сразу после синтеза (а, б) и после очистки двукратным центрифугированием (в, г).

Рис. 2. Кинетические зависимости поверхностного натяжения (кружки) и динамической поверхностной упругости (квадраты) водных растворов нативного ОВА (красные символы) и дисперсий фибрилл ОВА после однократной (черные символы с точкой) и двукратной (зеленые символы с крестом) очистки. Концентрация веществ составляет 0.007 мг/мл, рН 5.5.

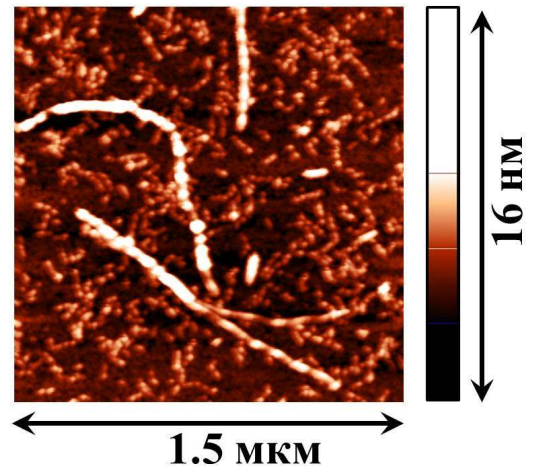
Рис. 3. Зависимости динамической поверхностной упругости от поверхностного давления водных растворов нативного овальбумина (красные квадраты) и дисперсий фибрилл овальбумина после однократной (черные круги) и двукратной (зеленые треугольники) очистки. Концентрация веществ составляет 0.007 мг/мл, рН 5.5.

Рис. 4. Изотермы сжатия адсорбционных слоев нативного овальбумина (красные кружки) и фибрилл овальбумина после двукратной очистки (зеленые треугольники) при концентрациях 0.007 мг/мл и рН 5.5, где A_0 – рабочая площадь поверхности жидкости в кювете до сжатия.

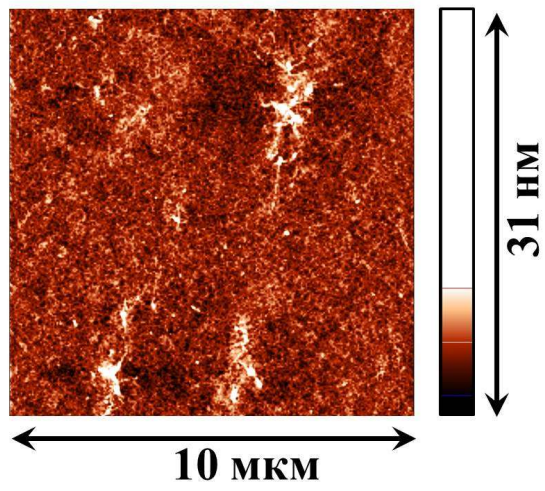
Рис. 5. АСМ-изображение адсорбционного слоя на поверхности дисперсии двукратно очищенных фибрилл овальбумина на начальной стадии сжатия, при поверхностном давлении 6 мН/м перенесенном на слюду методом Ленгмюра-Шеффера.



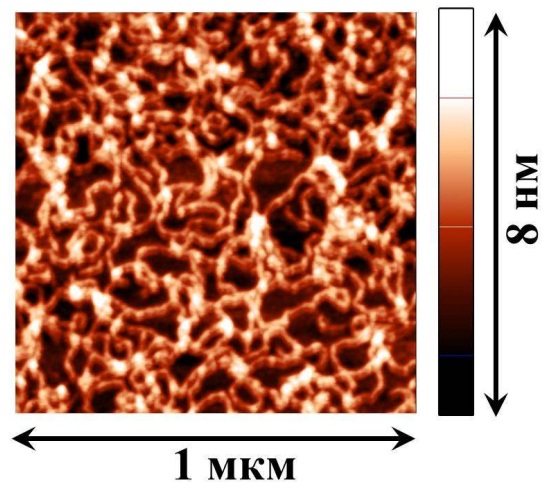
A)



Б)



В)



Г)

Рисунок 1. Акентьев

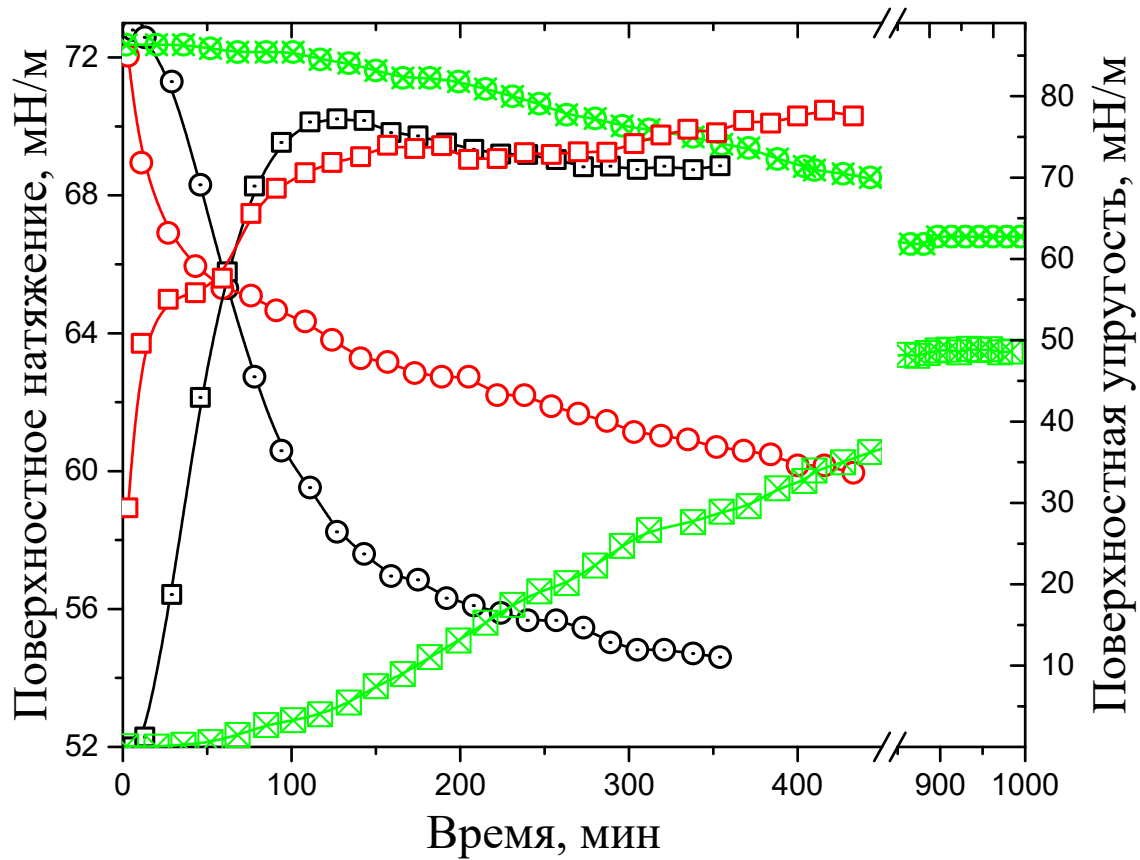


Рисунок 2. Акентьев

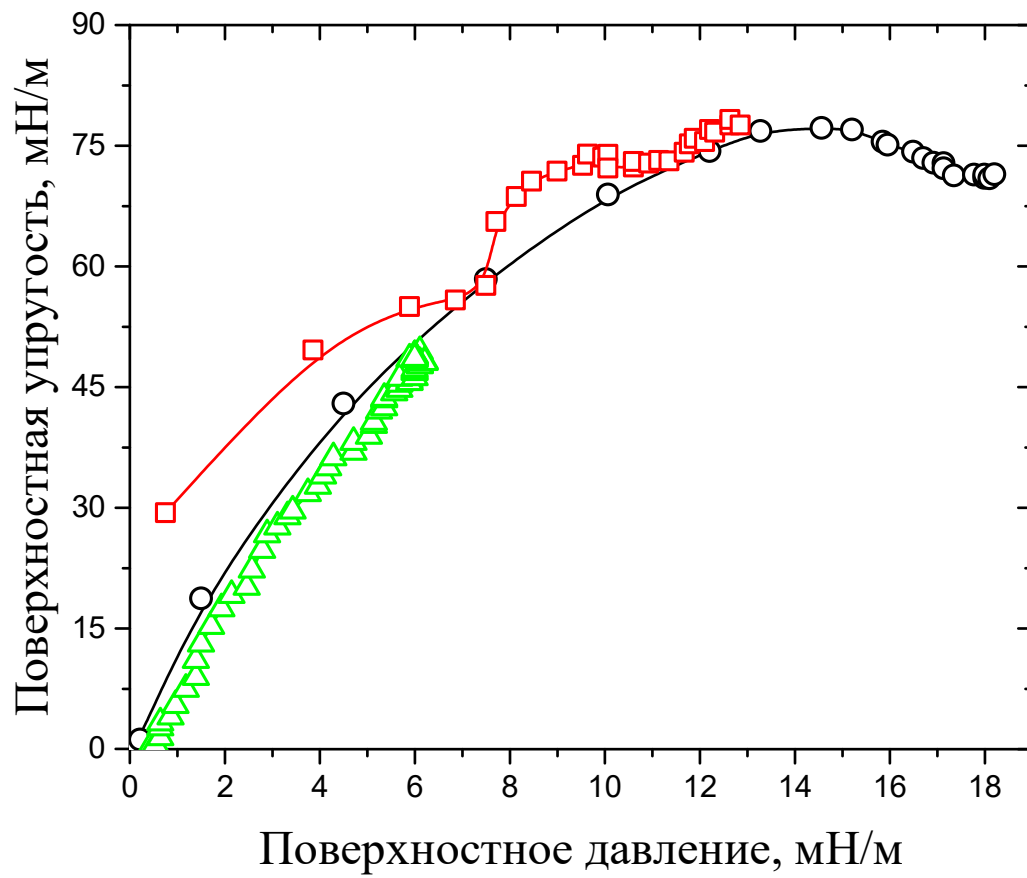


Рисунок 3. Акентьев

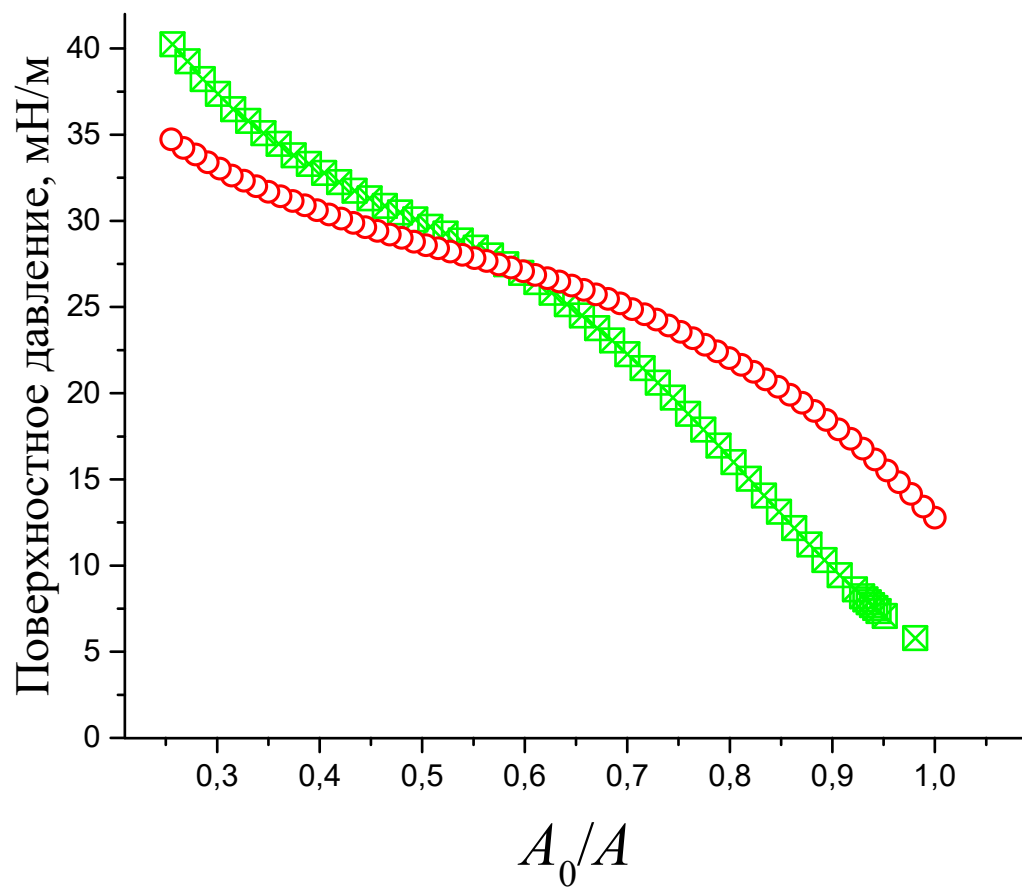


Рисунок 4. Акентьев

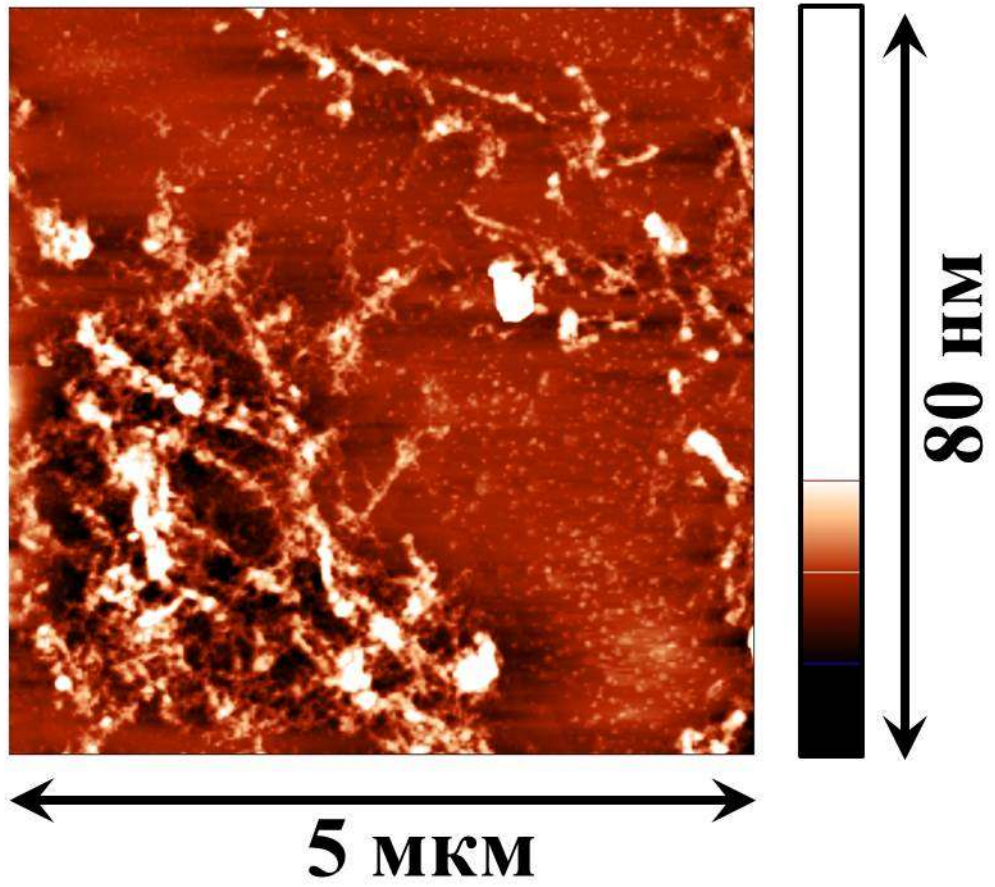


Рисунок 5. Акентьев