УДК 544.72.023.2

Морфология многослойных пленок фибрилл глобулина овса и альгината натрия

А.Г. Быков*, Е.А. Цыганов, Б.А. Носков

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Российская Федерация

**E-mail: ag-bikov@mail.ru*

Поступила в редакцию 10.09.2026
После доработки 07.10.2026
Принята к публикации 14.10.2026

Аннотация. В настоящее время значительное количество исследований посвящено созданию биосовместимых и биомиметических материалов. В данной работе с помощью последовательной адсорбции на поверхности жидкости была сформирована многослойная пленка из фибрилл глобулина овса и альгината натрия. Динамические поверхностные свойства и толщина адсорбционной пленки определялись методами поверхностной реологии и эллипсометрии. Полученная пленка была перенесена с водной поверхности на твердую подложку, а ее морфология исследована методами оптической, флуоресцентной и сканирующей электронной микроскопии. Установлено, что взаимодействие альгината натрия с противоположно заряженными фибриллами приводит к увеличению их концентрации в адсорбционном слое и самоорганизации нанофибрилл глобулина овса в микроволокна.

Ключевые слова: фибриллы, альгинат натрия, многослойные пленки, адсорбционные слои, поверхностная упругость

Финансирование. Данная работа финансировалась за счет Российского Научного Фонда (грант № 24-13-00261).

Конфликт интересов. Авторы данной статьи заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Вклад авторов в публикацию. Концепция исследования — БАГ, НБА; анализ данных литературы и экспериментальных данных — БАГ, ЦЕА, НБА; подготовка оригинального текста — БАГ, ЦЕА; редактирование и рецензирование — БАГ, НБА.

Благодарности. Авторы признательны ресурсным центрам СПбГУ (Центр методов анализа состава вещества, Центр диагностики функциональных материалов для медицины, фармакологии и наноэлектроники, Центр оптических и лазерных

исследований, Центр развития молекулярных и клеточных технологий, Междисциплинарный ресурсный центр по направлению «Нанотехнологии») за использование их оборудования.

Morphology of multilayered films of oat globulin and sodium alginate

A.G. Bykov*, E.A. Tsyganov, B.A. Noskov

St. Petersburg State University, St. Petersburg, Russian Federation

**E-mail: ag-bikov@mail.ru*

Received September 10, 2026
Revised October 07, 2026
Accepted October 14, 2026

Abstract. A significant number of studies are currently focused on the development of biocompatible and biomimetic materials. In this work, a multilayer film composed of oat globulin fibrils and sodium alginate was formed at the air–water interface using a layer-by-layer assembly approach. The dynamic surface properties and the thickness of the adsorbed film were determined using surface rheology and ellipsometry. The resulting film was transferred from the water surface onto a solid substrate, and its morphology was characterized by optical, fluorescence, and scanning electron microscopy. It was demonstrated that the interaction of sodium alginate with oppositely charged fibrils leads to an increase in their concentration within the adsorption layer and promotes the self-organization of oat globulin nanofibrils into microfibers.

Keywords: fibrils, sodium alginate, multilayer films, adsorption layers, surface elasticity

Funding. The work was financially supported by the Russian Science Foundation (grant number 24-13-00261).

Conflict of interest. The authors of this article declare that they have no conflict of interest.

Authors' contributions. Research concept — BAG, NBA; analysis of literature data and experimental data — BAG, TEA, NBA; preparation of the original text — BAG, TEA; editing and peer review — BAG, NBA.

Acknowledgements. The authors are grateful to the resource centers of St. Petersburg State University (the Center for Methods of Analyzing the Composition of Substances, the Center for Diagnostics of Functional Materials for Medicine, Pharmacology, and Nanoelectronics, the Center for Optical and Laser Research, the Center for the Development of Molecular and Cellular Technologies, and the Interdisciplinary Resource Center in the field of "Nanotechnology") for the use of their equipment.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время большое количество исследований направлено на разработку методов получения биомиметических материалов, предназначенных для создания искусственных тканей и органов, тканевых адгезивов и шовных материалов [1–4]. Для этих целей можно использовать только биосовместимые компоненты, вызывающие минимальный иммунный ответ организма. На основе природного полисахарида альгината натрия в присутствии катионов кальция создаются гидрогели в форме волокон, пленок и других структур [5–8]. Особые полисахариды (гликозаминогликаны) способствуют объединению отдельных нитей фибриллярных белков (коллагена или эластина) при формировании соединительной ткани в организме животных [9, 10]. В связи с этим представляется актуальным изучение комплексов нитевидных агрегатов белков с полисахаридами и разработка подходов к управлению морфологией таких комплексов.

Нитевидные агрегаты способны формировать не только фибриллярные, но и глобулярные белки, которые при определенных условиях (например, при повышении температуры) образуют амилоидные фибриллы [11]. В настоящее время амилоидные фибриллы находят применение при создании различных функциональных материалов [12–16]. В частности, их используют в качестве эффективных стабилизаторов дисперсных систем в пищевой промышленности [17–19]. Использование растительных белков вместо белков животного происхождения для получения фибрилл позволяет снизить стоимость производства и уменьшить экологическую нагрузку [20, 21].

Свойства комплексов белков или фибрилл с полисахаридами в объеме раствора были детально изучены [22–27]. Добавление альгината к раствору фибриллярных агрегатов белков значительно улучшает механические свойства формирующихся гидрогелей [28, 29]. В то же время поверхностным свойствам растворов комплексов амилоидных фибрилл с полисахаридами посвящено сравнительно мало работ [30]. Ранее

было показано, что применяемая в коллоидной химии последовательная адсорбция противоположно заряженных компонентов позволяет формировать двумерные пленки из фибрилл и синтетического полиэлектролита как на твердой поверхности, так и на границе раздела фаз жидкость–воздух [31–34].

Данная работа посвящена исследованию морфологии и динамических свойств многослойной пленки, сформированной из амилоидных фибрилл глобулина овса и противоположно заряженного полиэлектролита — альгинат натрия. Последовательная замена компонентов в объеме раствора под адсорбционным слоем позволяла сформировать многослойную пленку с высокой концентрацией фибрилл и высокой механической прочностью, а также перенести ее на твердую подложку для изучения морфологии с помощью различных видов микроскопии.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Альгинат натрия (MACKLIN, Китай, M_w = 200 кДа) использовали без дополнительной очистки (рис. 1).

Рис. 1. Структурная формула альгината натрия

Fig. 1. Structural formula of sodium alginate

Фибриллы овсяного глобулина (ФОГ) получали из белковой фракции, выделенной из предварительно измельченной и обезжиренной овсяной крупы [35]. Субъединицы 12S-глобулина овса характеризуются различными изоэлектрическими точками (pI): для α-полипептидов она составляет 4–5, а для β-полипептидов — 7—8 [36, 37]. Выделенный белок очищали методом диализа с последующей лиофилизацией. ФОГ формировали

методом кислотно-термической обработки белка. Для этого pH водного раствора нативного глобулина овса доводили до 2.0 добавлением раствора соляной кислоты, после чего раствор выдерживали при температуре 90℃ в условиях непрерывного перемешивания в течение 18 ч. Очистку ФОГ от примесей пептидов не проводили, а конечную концентрацию определяли гравиметрически. Полученные дисперсии хранили в холодильнике не более одного месяца. Стандартный тест с тиофлавином Т позволил обнаружить значительное увеличение флуоресценции на длине волны около 480 нм в полученной дисперсии, что подтверждает образование фибрилл (рис. 2а). Спектры флуоресценции регистрировали в диапазоне длин волн 460–650 нм при возбуждении на длине волны 448 нм с помощью флуоресцентного спектрофотометра Fluoromax Plus (Horiba, Киото, Япония). Ширина щели для возбуждения и испускания составляла 1 нм. Данные атомно-силовой микроскопии (АСМ) показали, что ФОГ имеют нитевидную морфологию с длиной в несколько микрон и высотой профиля 2–3 нм (рис. 2б и 2в). Изображения АСМ получали на сканирующем зондовом микроскопе Ntegra Spectra (NT-MDT, Москва, Россия) в полуконтактном режиме.

Рис. 2. (а) Спектры флуоресценции дисперсии ФОГ ($5 \cdot 10^{-6}$ М) без добавки (пунктирная линия) и с добавление тиофлавина Т ($2 \cdot 10^{-5}$ М, сплошная линия) при возбуждении на длине волны 448 нм. (б) АСМ-изображение ФОГ, перенесенных на поверхность слюды из объема дисперсии фибрилл. (в) Профиль высоты, соответствующий синей полосе на рис. 2б; по оси абсцисс приведено расстояние (нм), по оси ординат — высота (нм)

Fig. 2. (a) Fluorescence spectra of OGF dispersion ($5 \cdot 10^{-6}$ M) without (dashed line) and with (solid line) the addition of Thioflavin T ($2 \cdot 10^{-5}$ M) at an excitation wavelength of 448 nm. (б) AFM image of OGF deposited onto a mica surface from the fibril dispersion. (в) Height profile

corresponding to the blue line in Fig. 2б; the *x*-axis represents distance (nm) and the *y*-axis represents height (nm)

Рабочие дисперсии ФОГ и растворы альгината натрия готовили из концентрированных растворов путем разбавления раствором соляной кислоты с pH 3.0. Концентрация рабочих растворов фибрилл составляла 0.017 масс. %, а альгината натрия — 0.02 масс. %. К рабочим растворам альгината натрия добавляли хлорид кальция (0.25 мМ) с целью связывания примерно четверти мономерных звеньев полисахарида. Образование агрегатов альгината при добавлении катионов кальция способствует увеличению его адсорбции на поверхности ФОГ, поскольку в этом случае взаимодействие происходит не с отдельными макромолекулами альгината, а с его агрегатами [34].

Поверхностное натяжение измеряли методом пластины Вильгельми с использованием шероховатой платиновой пластины. При длительных измерениях и изменении уровня жидкости в ванне Ленгмюра пластину Вильгельми отрывали и заново приводили в контакт с поверхностью. Динамическую поверхностную упругость измеряли методом осциллирующего барьера на установке ISR (KSV NIMA, Финляндия), как было описано ранее [32]. Два тефлоновых барьера совершали периодические колебания вдоль краев тефлоновой кюветы Ленгмюра с частотой 0.03 Гц и амплитудой относительной деформации площади поверхности 4%. Поскольку действительная составляющая поверхностной упругости существенно превышала мнимую, в дальнейшем анализе рассматривали преимущественно действительную часть.

Толщину адсорбционных слоев на границе раздела фаз воздух–жидкость оценивали с помощью эллипсометра Optrel-GBR (Германия), оснащенного He–Ne лазером с длиной волны излучения 623.8 нм. В процессе формирования многослойной пленки

регистрировали изменения эллипсометрических углов Δ и Ψ, что позволяло рассчитать толщину поверхностного слоя по методу де Фейтера [38].

Морфологию многослойных пленок, перенесенных на твердую кремниевую подложку, исследовали методами оптической, флуоресцентной и сканирующей электронной микроскопии. Изображения оптической микроскопии были получены с использованием микроскопа BX-51 (Olympus, Япония), оснащенного системой наблюдения в проходящем и отраженном свете и цветной цифровой CCD-камерой с разрешением 3.2 Мп. Изображения флуоресцентной микроскопии получали с использованием микроскопа Nikon Ti2-E (Nikon, Япония), оснащенном конфокальной сканирующей системой и спектральным модулем. В качестве флуоресцентных меток для фибрилл использовали тиофлавин Т и конго красный. Концентрация каждого красителя составляла $3 \cdot 10^{-5}$ М. Возбуждение флуоресценции осуществляли лазерным излучением с длинами волн 405 и 561.4 нм. Флуоресцентный сигнал регистрировали в спектральных каналах с центральными длинами волны 450 и 595 нм соответственно. При возбуждении излучением с длиной волны 561.4 нм регистрировалась преимущественно флуоресценция конго красного, связанного с фибриллами, что позволяло визуализировать структуру многослойной пленки. Возбуждение при длине волны 405 нм использовали преимущественно для регистрации флуоресценции тиофлавина Т. Для исследования морфологии пленок с высоким пространственным разрешением применяли сканирующую электронную микроскопию. Изображения получали с помощью сканирующего электронного микроскопа Zeiss Merlin (Aalen, Германия).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Многослойные пленки формировали на границе раздела фаз жидкость–воздух в тефлоновой ванне Ленгмюра путем последовательной адсорбции ФОГ и альгината натрия. Для этого в кювету сначала вносили дисперсию ФОГ с концентрацией 0.017 масс. % и pH 3. Формирование адсорбционного слоя ФОГ завершалось в течение первых нескольких минут с момента образования чистой поверхности раздела фаз за счет раздвижения барьеров кюветы. Эллипсометрический угол Δ увеличивался примерно до 2° в течение первых нескольких секунд, после чего практически не менялся. Эллипсометрический угол Ψ оставался близким к 6.6°, как и для чистой воды, что указывает на малую толщину адсорбционного слоя, которая составляет несколько нанометров (рис. 3). Поверхностное натяжение при адсорбции ФОГ снижалось до 55 мН/м, а поверхностная упругость увеличивалась примерно до 48 мН/м (рис. 4), что согласуется с результатами предыдущих исследований [34, 39].

Рис. 3. Кинетические зависимости изменения толщины поверхностного слоя для первого, третьего, пятого, седьмого и девятого слоев ФОГ, а также второго, четвертого, шестого и восьмого слоев альгината натрия

Fig. 3. Kinetic dependences of the change in surface layer thickness for the first, third, fifth, seventh, and ninth OGF layers, as well as the second, fourth, sixth, and eighth sodium alginate layers

Рис. 4. Зависимость поверхностной упругости от номера слоя для многослойной адсорбционной пленки ФОГ и альгината натрия на поверхности жидкость–воздух

Fig. 4. Surface elasticity as a function of the layer number for a multilayer adsorption film composed of OGF and sodium alginate at the air–solution interface

После формирования адсорбционного слоя фибриллы из объема раствора удаляли путем пропускания через кювету раствора соляной кислоты с pH 3. Для полного удаления неадсорбированных фибрилл через кювету пропускали объем раствора, в восемь раз превышающего объем самой кюветы. При этом значения поверхностного натяжения, поверхностной упругости и эллипсометрических углов оставались неизменными, что указывает на необратимость адсорбции макромолекул и агрегатов на границе раздела фаз жидкость–воздух [40]. Затем через кювету пропускали раствор альгината натрия, объем которого в три раза превышал объем кюветы, в результате чего концентрация альгината в подслое составляла 0.02 масс. %. При pH 3 ФОГ несут положительный заряд, тогда как макромолекулы альгината обладают слабым отрицательным зарядом [36, 37, 41]. Поэтому альгинат, не обладающий собственной поверхностной активностью, начинает адсорбироваться на предварительно сформированном слое ФОГ за счет как электростатических, так и гидрофобных взаимодействий или водородных связей. При этом эллипсометрический угол Δ увеличивался примерно до 2.5°, поверхностное натяжение снижалось до 53 мН/м, а поверхностная упругость возрастала до 60 мН/м (рис. 4).

Последовательное повторение стадий замены состава раствора в объемной фазе под адсорбционным слоем приводило к постепенному увеличению поверхностной упругости и толщины адсорбционного слоя (рис. 3 и 4). После девяти стадий замены подложки результаты эллипсометрических измерений указывали на то, что толщина адсорбционного слоя достигала примерно 50 нм. После шести стадий замены растворов поверхностная упругость адсорбционного слоя превышала 100 мН/м. Небольшое снижение поверхностной упругости на восьмом и девятом слоях может быть связано с ростом погрешности измерений методом осциллирующего барьера при увеличении

толщины адсорбционного слоя из-за роста коэффициента затухания поверхностных продольных волн [42].

При формировании многослойных пленок на границе раздела фаз жидкость–воздух в девятый адсорбционный слой ФОГ вводили флуоресцентный компонент, который встраивался в структуру фибрилл. В одной ванне Ленгмюра многослойная пленка ФОГ и альгината содержала тиофлавин Т, а в другой ванне такая же пленка содержала конго красный. Затем неадсорбировавшиеся ФОГ и флуоресцирующий агент удаляли из раствора пропусканием водного раствора с pH 3. В результате в двух ваннах Ленгмюра на поверхности жидкости были получены пленки из ФОГ и альгината натрия толщиной около 50 нм, отличающиеся друг от друга только присутствием разных флуоресцирующих агентов. Кроме того, эти пленки оказались устойчивыми к механическому воздействию, что позволяло перенести их с на твердую подложку без существенного нарушения морфологии. Для этого кремниевую подложку помещали в объемную фазу под сформированной пленкой, после чего медленно поднимали вертикально сквозь границу раздела фаз. Для создания составного образца на одну и ту же подложку последовательно переносили две независимо сформированные девятислойные пленки, содержащие разные флуоресцентные красители. После переноса первой многослойной пленки образец высушивали, после чего проводили перенос второй многослойной пленки. Перенос осуществляли таким образом, чтобы последующая многослойная пленка не покрывала всю поверхность предыдущей. Изображения первого образца, полученные с помощью флуоресцентного микроскопа (рис. 5а), демонстрируют четкие границы перенесенных на твердую подложку пленок. При возбуждении на длине волны 405 нм наблюдается свечение практически всей площади образца, покрытой пленкой с добавкой тиофлавина Т (рис. 5а слева). При этом, помимо синего свечения, наблюдается небольшое красноватое свечение, которое возникает из-за вторичного возбуждения конго красного в результате

переноса энергии от тиофлавина Т [43]. При возбуждении излучением с длиной волны 561.4 нм красное свечение наблюдается только в той части образца, которая содержит конго красный (рис. 5а справа). На рис. 5б представлено изображение второго образца, в котором нижняя пленка с конго красным покрывает всю поверхность подложки, а верхний слой с тиофлавином Т — лишь ее часть. Таким образом, используемый в данной работе подход позволяет формировать на твердой подложке многослойную пленку из комплексов фибрилл и полисахаридов, где каждый слой с толщиной около 50 нм может отличаться по составу и свойствам.

Рис. 5. Флуоресцентные изображения адсорбционной пленки, состоящей из девяти адсорбционных слоев ФОГ с альгинатом натрия и перенесенной на твердую подложку. Для первого образца (а) нижняя пленка содержит тиофлавин Т, а верхняя — конго красный; для второго образца (б) пленки были перенесены в обратной последовательности. Изображения получены при возбуждении лазером с длиной волны 561.4 (слева) и 405 нм (справа) и при одновременном возбуждении обоими лазерами (в центре)

Fig. 5. Fluorescence images of a nine-layer OGF/sodium alginate adsorption film transferred onto a solid substrate. For the first sample (a), the lower film contained Thioflavin T, whereas the upper film contained Congo red; for the second sample (б), the films were transferred in the reverse order. Images were acquired upon excitation at 561.4 (left) and 405 nm (right), and simultaneous excitation at both wavelengths (center)

На рис. 5б видна тонкая полоса, которая остается черной при возбуждении лазерным излучением с длиной волны в 405 и 561.4 нм. Эта полоса соответствует трещине в пленке и служит реперной точкой для сопоставления изображений, полученных с

помощью различных видов микроскопии (рис. 6). Граница между различными пленками, перенесенными на твердую подложку, наблюдается не только с помощью флуоресцентной, но и с помощью оптической и сканирующей электронной микроскопии. Все три вида микроскопии демонстрируют, что адсорбционные пленки имеют неоднородности на микроскопическом масштабе. Отдельные фрагменты выглядят более темными на оптической микрофотографии и одновременно более светлыми на изображении, полученном методом сканирующей электронной микроскопии. Эти фрагменты соответствуют вытянутым агрегатам, которые имеют более плотную структуру и большую высоту по сравнению с окружающей их пленкой. Ширина таких агрегатов составляет сотни микрон, а длина достигает порядка 1 мм, что позволяет отнести их к макроскопическим объектам. Флуоресцентная микроскопия выявляет яркое свечение этих агрегатов, что указывает на их преимущественное состояние из фибриллярных нитей. Таким образом, послойная адсорбция ФОГ на ранице раздела фаз жидкость–воздух при последовательной замене компонентов в объемной фазе приводит не только к накоплению фибрилл в адсорбционном слое, но и к их самоорганизации в макроскопические агрегаты. Ранее объединение нитей в микроскопические агрегаты наблюдалось в адсорбционной пленке фибриллярного белка фибриногена под действием тромбина, способствующего формированию дополнительных сшивок между фибриллами [44]. В этой работе природный полисахарид (альгинат натрия) способствует объединению нитей амилоидных фибрилл глобулина овса в волокна, аналогично тому, как гликозаминогликаны обеспечивают объединение фибриллярных нитей коллагена в соединительных тканях животных.

Рис. 6. Изображения адсорбционной пленки, состоящей из девяти адсорбционных слоев ФОГ с альгинатом натрия и перенесенной на твердую подложку, полученные

методами: (а) оптической, (б) флуоресцентной, (в) сканирующей электронной микроскопии и (г) их наложения. Флуоресцентное изображение получено при одновременном возбуждении лазерами с длинами волн 405 и 561.4 нм

Fig. 6. Images of a nine-layer OGF/sodium alginate adsorption film transferred onto a solid substrate obtained using (а) optical, (б) fluorescence, and (в) scanning electron microscopy, and (г) an overlay of the corresponding images. The fluorescence image was acquired under simultaneous excitation at 405 and 561.4 nm

На рис. 7 представлены изображения, полученные методом сканирующей электронной микроскопии, которые позволяют оценить морфологию и толщину пленок на нанометровом масштабе. При переходе от поверхности чистого кремния к поверхности пленки, состоящей из девяти слоев ФОГ и альгината натрия, высота профиля меняется приблизительно на 65 нм. Это согласуется с данными эллипсометрии, согласно которым толщина адсорбционной пленки на границе раздела фаз жидкость–воздух составляла около 50 нм (рис. 3). Кроме того, вся пленка, как в области макроскопических агрегатов, так и между ними, состоит из нитевидных агрегатов толщиной в несколько микрон. Эти микроскопические нити, в свою очередь, состоят из нитей амилоидных фибрилл толщиной в несколько нанометров. Таким образом, последовательная адсорбция ФОГ и альгината натрия приводит к самоорганизации амилоидных фибрилл и формированию микроскопических и макроскопических нитевидных агрегатов, вероятно, за счет электростатических и гидрофобных взаимодействий или за счет водородных связей между компонентами. Предполагается, что именно такая иерархическая структура адсорбционного слоя придает дополнительную механическую прочность пленке при средней толщине около 50 нм, что позволяет переносить ее с границы раздела фаз на твердую подложку практически без разрушения. Послойный перенос таких

адсорбционных слоев, способных различаться по составу и свойствам, на твердую поверхность и образование материала со структурой «слоеного пирога» открывают широкие перспективы для создания биосовместимых пленок, тканей и функциональных покрытий из природных растительных компонентов.

Рис. 7. Изображения сканирующей электронной микроскопии, полученные с различной степенью увеличения и для различных участков пленки, состоящей из девяти адсорбционных слоев ФОГ с альгинатом натрия и перенесенной на твердую подложку

Fig. 7. Scanning electron microscopy images obtained at various magnifications and for different areas of a film consisting of nine adsorption layers of OGF/sodium alginate, transferred onto a solid substrate

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Были исследованы структура и свойства адсорбционных слоев комплексов полиэлектролита (альгината натрия) и амилоидных фибрилл глобулина овса, полученных из растительных источников. При pH 3 эти компоненты несут противоположные заряды, что позволяет за счет их последовательной адсорбции формировать многослойные адсорбционные пленки на поверхности раствора. По мере увеличения числа слоев толщина пленки достигала 50 нм, а поверхностная упругость превышала 100 мН/м. Исследование морфологии адсорбционных слоев методами оптической, флуоресцентной и сканирующей электронной микроскопии показало, что при взаимодействии с альгинатом натрия фибриллы глобулина овса объединяются в макроскопические агрегаты, формируя волокна микронной толщины и миллиметровой длины. Такая иерархическая структура придает адсорбционной пленке дополнительную механическую прочность, позволяющую

переносить ее на твердую подложку без разрушения. Полученные результаты открывают широкие перспективы для создания биосовместимых и биоподобных пленок или покрытий.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES

1. Pisani S., Mauri V., Negrello E. et al. Assessment of different manufacturing techniques for the production of bioartificial scaffolds as soft organ transplant substitutes. *Front. Bioeng. Biotechnol.* 2023. Vol. 11. P. 1186351. https://doi.org/10.3389/fbioe.2023.1186351

2. Wawszczak A., Kocki J., Kołodyńska D. Alginate as a sustainable and biodegradable material for medical and environmental applications—The case studies. *J. Biomed. Mater. Res. B: Appl. Biomater.* 2024. Vol. 112. no. 9. P. e35475. https://doi.org/10.1002/jbm.b.35475

3. Kadimaliev D.A., Shemyakov S.E., Syusin I.V. et al. Biodegradable films based on gelatin and alginate crosslinked with transglutaminase: Characteristics and optimization of production conditions. *Appl. Biochem. Microbiol.* 2026. Vol. 62. no. 3. Pp. 533–540. https://doi.org/10.1134/S0003683826600193

4. Kadimaliev D.A., Devyataeva A.A., Grunyushkin I.P. et al. Influence of bacterial cellulose gel film modification on its mechanical properties and ability to covalently bind enzymes. *Polym. Sci. Ser. B.* 2021. Vol. 63. no. 3. Pp. 232–238. https://doi.org/10.1134/S1560090421030088

5. Songxia Ke, Xiaohui Sun, Jing Qian et al. The experimental study of double-layer heterogeneous CA scaffold in promoting the surface shape recovery and internal osteogenesis of alveolar bone. *Biotechnol. J.* 2025. Vol. 20. no. 2. P. e202400603. https://doi.org/10.1002/biot.202400603

6. Avadanei-Luca S., Nacu I., Avadanei A.N. et al. Tissue regeneration of radiation-induced skin damages using protein/polysaccharide-based bioengineered scaffolds and adipose-derived stem cells: A review. *Int. J. Mol. Sci.* 2025. Vol. 26. no. 13. P. 6469. https://doi.org/10.3390/ijms26136469

7. Shuang Wang, Junping Ju, Shuxian Wu et al. Electrospinning of biocompatible alginate-based nanofiber membranes via tailoring chain flexibility. *Carbohydr. Polym.* 2020. Vol. 230. P. 115665.
https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.115665

8. Tongyao Zhao, Xiaoyan Li, Yumei Gong et al. Study on polysaccharide polyelectrolyte complex and fabrication of alginate/chitosan derivative composite fibers. *Int. J. Biol. Macromol.* 2021. Vol. 184. Pp. 181–187.
https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.05.150

9. Mattson J.M., Yunjie Wang, Yanhang Zhang. Contributions of glycosaminoglycans to collagen fiber recruitment in constitutive modeling of arterial mechanics. *J. Biomech.* 2019. Vol. 82. Pp. 211–219.
https://doi.org/10.1016/j.jbiomech.2018.10.031

10. Scott J.E. Elasticity in extracellular matrix ‘shape modules’ of tendon, cartilage, etc. A sliding proteoglycan-filament model. *J. Physiol.* 2003. Vol. 553. no. 2. Pp. 335–343.
https://doi.org/10.1113/jphysiol.2003.050179

11. Kyle R.A. Amyloidosis: A convoluted story. *Br. J. Haematol.* 2001. Vol. 114. no. 3. Pp. 529–538.
https://doi.org/10.1046/j.1365-2141.2001.02999.x

12. Knowles T.P.J., Mezzenga R. Amyloid fibrils as building blocks for natural and artificial functional materials. *Adv. Mater.* 2016. Vol. 28. no. 31. Pp. 6546–6561.
https://doi.org/10.1002/adma.201505961

13. Yangyang Han, Yiping Cao, Jiangtao Zhou et al. Interfacial electrostatic self-assembly of amyloid fibrils into multifunctional protein films. *Adv. Sci.* 2023. Vol. 10. no. 9. P. 2206867.
https://doi.org/10.1002/advs.202206867

14. John T., Martin L.L., Abel B. Peptide self-assembly into amyloid fibrils at hard and soft interfaces-From corona formation to membrane activity. *Macromol. Biosci.* 2023. Vol. 23. no. 6. P. 2200576.
https://doi.org/10.1002/mabi.202200576

15. Yusheng Yuan, Solin N. Water processable bioplastic films from functionalized protein fibrils. *Adv. Mater. Interfaces.* 2022. Vol. 9. no. 27. P. 2200926.
https://doi.org/10.1002/admi.202200926

16. Lendel C., Solin N. Protein nanofibrils and their use as building blocks of sustainable materials. *RSC Adv.* 2021. Vol. 11. no. 62. Pp. 39188–39215.
https://doi.org/10.1039/D1RA06878D

17. Yameng Han, Ling Zhu, Karrar E. et al. Pickering foams stabilized by protein-based particles: A review of characterization, stabilization, and application. *Trends Food Sci. Technol.* 2023. Vol. 133. Pp. 148–159.
https://doi.org/10.1016/j.tifs.2023.01.020

18. Yiping Cao, Mezzenga R. Food protein amyloid fibrils: Origin, structure, formation, characterization, applications and health implications. *Adv. Colloid Interface Sci.* 2019. Vol. 269. Pp. 334–356.
https://doi.org/10.1016/j.cis.2019.05.002

19. Yuan Meng, Zihao Wei, Changhu Xue. Protein fibrils from different food sources: A review of fibrillation conditions, properties, applications and research trends. *Trends Food Sci. Technol.* 2022. Vol. 121. P. 59–75.
https://doi.org/10.1016/j.tifs.2022.01.031

20. Yan Wang, Shuang Zhang, Li Zheng. Soy protein-based protein composite system: Gelation, application, and challenges—A review. *Eur. Food Res. Technol.* 2025. Vol. 251. no. 3. Pp. 311–325.

https://doi.org/10.1007/s00217-024-04623-8

21. Thakur S., Pandey A.K., Verma K. et al. Plant-based protein as an alternative to animal proteins: A review of sources, extraction methods and applications. *Int. J. Food Sci. Technol.* 2024. Vol. 59. no. 1. Pp. 488–497.

https://doi.org/10.1111/ijfs.16663

22. Haiyang Liu, Ojha B., Morris C. et al. Positively charged chitosan and *N*-trimethyl chitosan inhibit Aβ40 fibrillogenesis. *Biomacromolecules.* 2015. Vol. 16. no. 8. Pp. 2363–2373.

https://doi.org/10.1021/acs.biomac.5b00603

23. Evstafyeva D.B., Izumrudov V.A., Muronetz V.I. et al. Tightly bound polyelectrolytes enhance enzyme proteolysis and destroy amyloid aggregates. *Soft Matter.* 2018. Vol. 14. no. 19. Pp. 3768–3773.

https://doi.org/10.1039/C8SM00101D

24. Makshakova O., Bogdanova L., Faizullin D. et al. The ability of some polysaccharides to disaggregate lysozyme amyloid fibrils and renature the protein. *Pharmaceutics.* 2023. Vol. 15. no. 2. P. 624.

https://doi.org/10.3390/pharmaceutics15020624

25. Kayitmazer A.B., Seeman D., Minsky B.B. et al. Protein–polyelectrolyte interactions. *Soft Matter.* 2013. Vol. 9. no. 9. Pp. 2553–2583.

https://doi.org/10.1039/C2SM27002A

26. Comert F., Dubin P.L. Liquid–liquid and liquid–solid phase separation in protein–polyelectrolyte systems. *Adv. Colloid Interface Sci.* 2017. Vol. 239. Pp. 213–217.

https://doi.org/10.1016/j.cis.2016.08.005

27. Blocher W.C., Perry S.L. Complex coacervate-based materials for biomedicine. *WIREs Nanomed. Nanobiotechnol.* 2017. Vol. 9. no. 4. P. e1442.

https://doi.org/10.1002/wnan.1442

28. Usuelli M., Germerdonk T., Yiping Cao et al. Polysaccharide-reinforced amyloid fibril hydrogels and aerogels. *Nanoscale.* 2021. Vol. 13. no. 29. Pp. 12534–12545. https://doi.org/10.1039/D1NR03133C

29. Yeyang Zhang, Yingqun Nian, Qixin Shi et al. Protein fibrillation and hybridization with polysaccharides enhance strength, toughness, and gas selectivity of bioplastic packaging. *J. Mater. Chem. A.* 2023. Vol. 11. no. 18. Pp. 9884–9901. https://doi.org/10.1039/D3TA00446E

30. Noskov B.A., Bykov A.G., Gochev G. et al. Adsorption layer formation in dispersions of protein aggregates. *Adv. Colloid Interface Sci.* 2020. Vol. 276. P. 102086. https://doi.org/10.1016/j.cis.2019.102086

31. de Moraes M.A., Crouzier T., Rubner M. et al. Factors controlling the deposition of silk fibroin nanofibrils during layer-by-layer assembly. *Biomacromolecules.* 2015. Vol. 16. no. 1. P. 97–104. https://doi.org/10.1021/bm5012135

32. Bykov A.G., Loglio G., Miller R. et al. Mixed adsorption mono- and multilayers of β-lactoglobulin fibrils and sodium polystyrene sulfonate. *Colloids Interfaces.* 2024. Vol. 8. no. 6. P. 61. https://doi.org/10.3390/colloids8060061

33. Noskov B.A., Bykov A.G., Khrebina A.D. et al. Influence of sodium polystyrene sulfonate on surface properties of dispersions of oat globulin fibrils. *Colloids Interfaces.* 2025. Vol. 9. no. 6. P. 89. https://doi.org/10.3390/colloids9060089

34. Bykov A.G., Tsyganov E.A., Milyaeva O.Yu. et al. Mixed multilayers of protein fibrils with sodium or calcium alginates. *J. Phys. Chem. B.* 2026. Vol. 130. no. 33. Pp. 8527–8534.
https://doi.org/10.1021/acs.jpcb.6c03255

35. Jiangtao Zhou, Ting Li, Peydayesh M. et al. Oat plant amyloids for sustainable functional materials. *Adv. Sci.* 2022. Vol. 9. no. 4. P. 2104445.
https://doi.org/10.1002/advs.202104445

36. Runnan Li, Youling Xiong. Ultrasound-induced structural modification and thermal properties of oat protein. *LWT.* 2021. Vol. 149. P. 111861.
https://doi.org/10.1016/j.lwt.2021.111861

37. Klose C., Arendt E.K. Proteins in oats; their synthesis and changes during germination: A review. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* 2012. Vol. 52. no. 7. Pp. 629–639.
https://doi.org/10.1080/10408398.2010.504902

38. De Feijter J.A., Benjamins J., Veer F.A. Ellipsometry as a tool to study the adsorption behavior of synthetic and biopolymers at the air–water interface. *Biopolymers.* 1978. Vol. 17. no. 7. Pp. 1759–1772.
https://doi.org/10.1002/bip.1978.360170711

39. Khrebina A.D., Akentiev A.V., Zhili Wan et al. Dynamic surface properties of oat protein dispersions. *Mendeleev Commun.* 2025. Vol. 35. no. 2. Pp. 202–204.
https://doi.org/10.71267/mencom.7597

40. Perriman A.W., McGillivray D.J., White J.W. Reactions of isolated mono-molecular protein films. *Soft Matter.* 2008. Vol. 4. no. 11. Pp. 2192–2198.
https://doi.org/10.1039/B804711A

41. Brahmi M., Essifi K., Elbachiri A. et al. Adsorption of sodium alginate onto sodium montmorillonite. *Mater. Today Proc.* 2021. Vol. 45. pt. 8. P. 7789–7793.

https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.03.565

42. Bykov A.G., Milyaeva O.Yu., Rafikova A.R. et al. Influence of adsorption layer thickness on the damping of longitudinal surface waves. *Langmuir.* 2026. Vol. 42. no. 36. P. 26347–26356.

https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.6c02995

43. Girych M., Gorbenko G., Maliyov I. et al. Combined thioflavin T-Congo red fluorescence assay for amyloid fibril detection. *Methods Appl. Fluoresc.* 2016. Vol. 4. no. 3. P. 034010.

https://doi.org/10.1088/2050-6120/4/3/034010

44. Milyaeva O.Yu., Rafikova A.R. Dynamic surface properties of fibrin. *Colloid J.* 2023. Vol. 85. no. 3. Pp. 423–432.

https://doi.org/10.1134/S1061933X23600215

ПОДПИСИ К РИСУНКАМ

Рис. 1. Структурная формула альгината натрия

Fig. 1. Structural formula of sodium alginate

Рис. 2. (а) Спектры флуоресценции дисперсии ФОГ ($5 \cdot 10^{-6}$ М) без добавки (пунктирная линия) и с добавление тиофлавина Т ($2 \cdot 10^{-5}$ М, сплошная линия) при возбуждении на длине волны 448 нм. (б) АСМ-изображение ФОГ, перенесенных на поверхность слюды из объема дисперсии фибрилл. (в) Профиль высоты, соответствующий синей полосе на рис. 2б; по оси абсцисс приведено расстояние (нм), по оси ординат — высота (нм)

Fig. 2. (a) Fluorescence spectra of OGF dispersion ($5 \cdot 10^{-6}$ M) without (dashed line) and with (solid line) the addition of Thioflavin T ($2 \cdot 10^{-5}$ M) at an excitation wavelength of 448 nm. (б) AFM image of OGF deposited onto a mica surface from the fibril dispersion. (в) Height profile corresponding to the blue line in Fig. 2б; the *x*-axis represents distance (nm) and the *y*-axis represents height (nm)

Рис. 3. Кинетические зависимости изменения толщины поверхностного слоя для первого, третьего, пятого, седьмого и девятого слоев ФОГ, а также второго, четвертого, шестого и восьмого слоев альгината натрия

Fig. 3. Kinetic dependences of the change in surface layer thickness for the first, third, fifth, seventh, and ninth OGF layers, as well as the second, fourth, sixth, and eighth sodium alginate layers

Рис. 4. Зависимость поверхностной упругости от номера слоя для многослойной адсорбционной пленки ФОГ и альгината натрия на поверхности жидкость–воздух

Fig. 4. Surface elasticity as a function of the layer number for a multilayer adsorption film composed of OGF and sodium alginate at the air–solution interface

Рис. 5. Флуоресцентные изображения адсорбционной пленки, состоящей из девяти адсорбционных слоев ФОГ с альгинатом натрия и перенесенной на твердую подложку. Для первого образца (а) нижняя пленка содержит тиофлавин Т, а верхняя — конго красный; для второго образца (б) пленки были перенесены в обратной последовательности. Изображения получены при возбуждении лазером с длиной волны 561.4 (слева) и 405 нм (справа) и при одновременном возбуждении обоими лазерами (в центре)

Fig. 5. Fluorescence images of a nine-layer OGF/sodium alginate adsorption film transferred onto a solid substrate. For the first sample (a), the lower film contained Thioflavin T, whereas the upper film contained Congo red; for the second sample (б), the films were transferred in the reverse order. Images were acquired upon excitation at 561.4 (left) and 405 nm (right), and simultaneous excitation at both wavelengths (center)

Рис. 6. Изображения адсорбционной пленки, состоящей из девяти адсорбционных слоев ФОГ с альгинатом натрия и перенесенной на твердую подложку, полученные методами: (а) оптической, (б) флуоресцентной, (в) сканирующей электронной микроскопии и (г) их наложения. Флуоресцентное изображение получено при одновременном возбуждении лазерами с длинами волн 405 и 561.4 нм

Fig. 6. Images of a nine-layer OGF/sodium alginate adsorption film transferred onto a solid substrate obtained using (a) optical, (б) fluorescence, and (в) scanning electron microscopy, and (г) an overlay of the corresponding images. The fluorescence image was acquired under simultaneous excitation at 405 and 561.4 nm

Рис. 7. Изображения сканирующей электронной микроскопии, полученные с различной степенью увеличения и для различных участков пленки, состоящей из девяти адсорбционных слоев ФОГ с альгинатом натрия и перенесенной на твердую подложку

Fig. 7. Scanning electron microscopy images obtained at various magnifications and for different areas of a film consisting of nine adsorption layers of OGF/sodium alginate, transferred onto a solid substrate

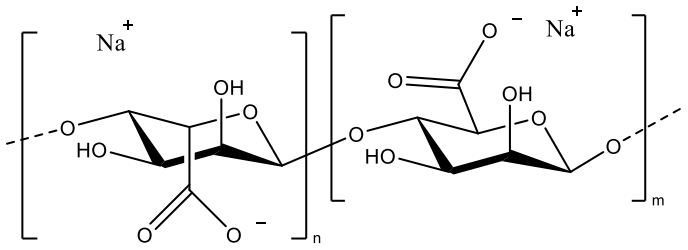


Рисунок 1. Быков

(а) (б) (в)

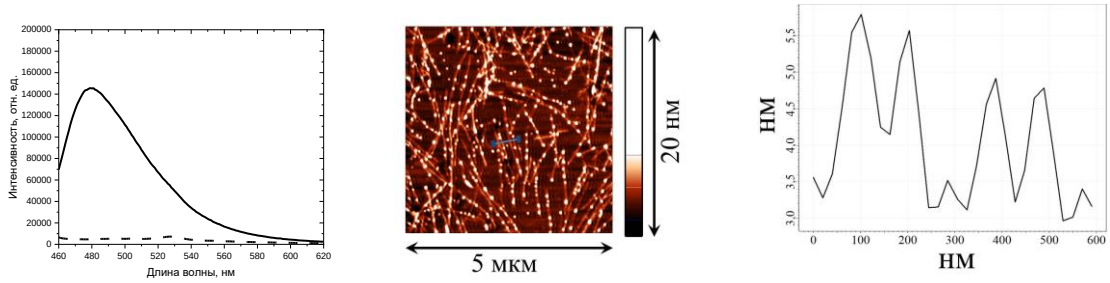


Рисунок 2. Быков

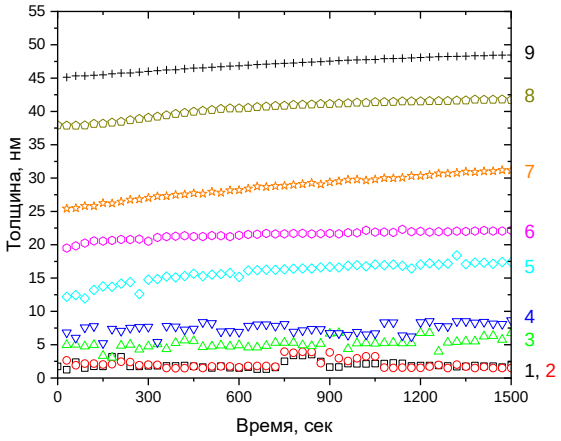


Рисунок 3. Быков

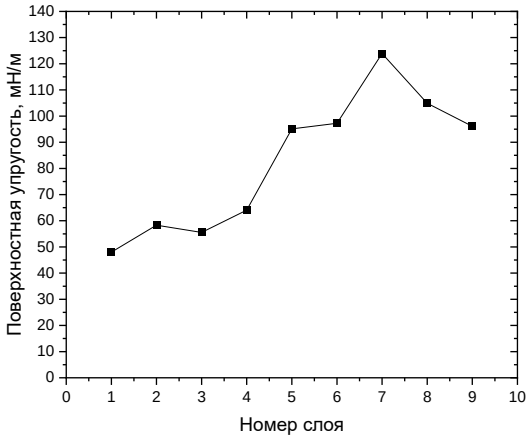
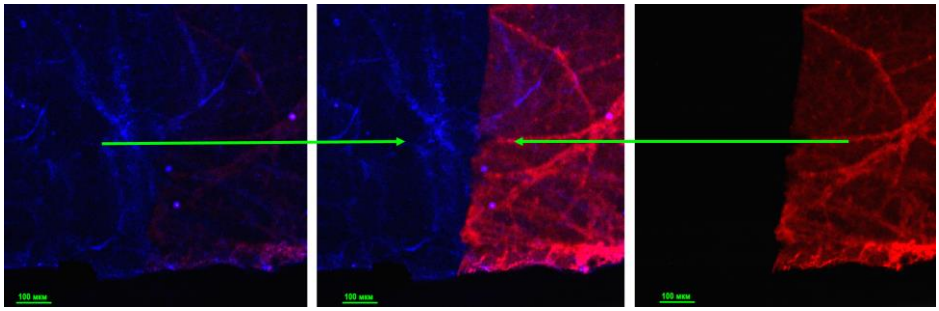


Рисунок 4. Быков

(а)



(б)

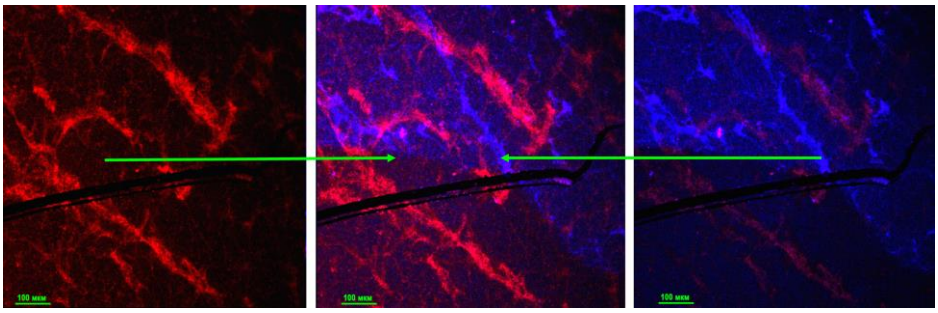


Рисунок 5. Быков

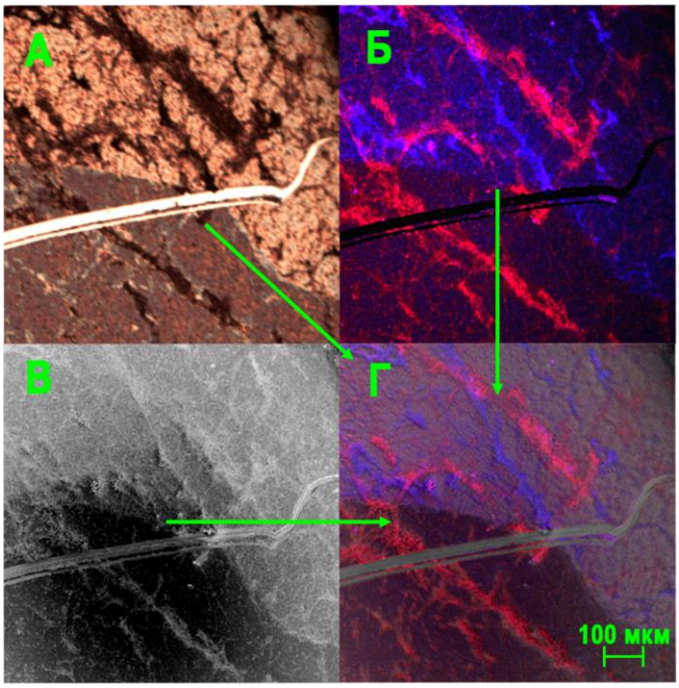


Рисунок 6. Быков

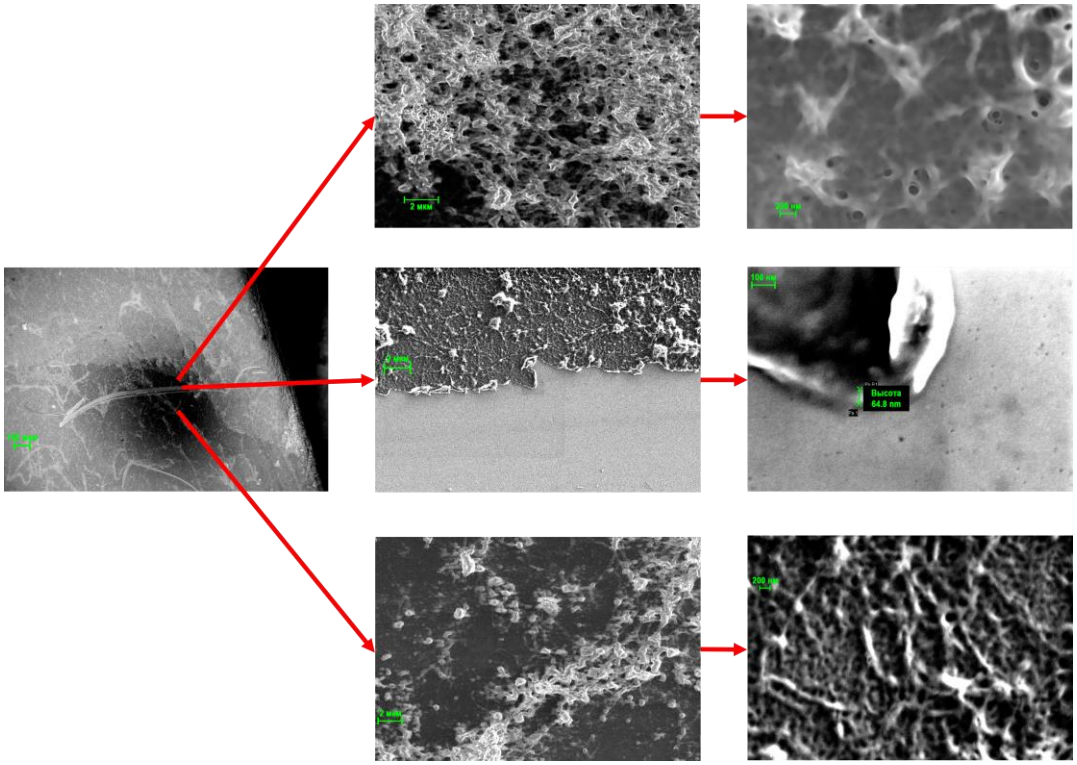


Рисунок 7. Быков