

(pH = 7.00±0.05). Установлено, что при увеличении содержания ионов Mg^{2+} происходит изменение фазового состава осадка. При физиологической концентрации ($C = 0.4$ моль/л) твердая фаза представляет собой гидроксилapatит, при трехкратном избытке магния – смесь гидроксилapatита и брушита, при пятикратном избытке – только брушит. Это указывает на ингибирующее влияние добавок ионов магния.

Таким образом, в результате проведенной работы было установлено, что присутствие органических веществ (белок, глюкоза) и ионов магния в ротовой жидкости оказывает влияние на структуру и состав гидроксилapatита, а также на сроки его образования. Кристаллизация в присутствии белка протекает медленнее и окристаллизованность осадка хуже, чем это наблюдалось в случае присутствия глюкозы. Следовательно, можно говорить об ингибирующем действии белка и ионов магния а также о промотирующей роли глюкозы при анализе процесса формирования минерального компонента зубного камня.

В целом, при изучении процесса кристаллизации фосфатов кальция в исследованных нами системах установлено, что состав твердой фазы, образующейся на первой стадии осаждения, и дальнейшие этапы ее трансформации особенно зависят от величины pH раствора, концентрации ионов Mg^{2+} , Ca^{2+} и PO_4^{3-} , а также от присутствия в растворе некоторых органических соединений. Следует также отметить, что кристаллизация фаз, особенно на первоначальных этапах, в значительно большей степени контролируется кинетическими факторами.

RMS DPI 2007-1-82-0

**РЕНТГЕНОВСКАЯ ТОПОГРАФИЯ БЕЛКА ЛИЗОЦИМА
X-RAY TOPOGRAPHY OF LYSOZYME PROTEIN**

Волошин А.Э.*, **Ковалёв С.И.***, **Мухамеджанов Э.Х.****
Voloshin A.E.*, **Kovalyov S.I.***, **Muhamedzhanov E.H.****

*Shubnikov Institute of Crystallography of RAS, Moscow, Russia

**RSC "Kurchatov Institute", Moscow, Russia,
absol@ns.crys.ras.ru; tel.

Lysozyme crystals up to 3Ч3Ч1 mm were grown. Growth kinetics and (110) face morphology were studied by laser interferometry in situ. Successful X-ray topography of the crystals was taken using synchrotron radiation at RSC "Kurchatov Institute".

Проведены эксперименты по выращиванию кристаллов лизоцима из сырья различной степени чистоты на основе буфера разного состава. Получены кристаллы моноклинной, орторомбической и тетрагональной сингоний размером до 3×3×1 мм. При этом время роста кристалла с линейным размером около 3 мм составляло около 2.5 месяцев. В процессе экспериментов наглядно продемонстрировано влияние чистоты исходного сырья и состава буфера на зарождение, скорость роста и

устойчивость роста кристаллов.

Проведено выращивание кристалла лизоцима при in situ наблюдении в лазерном интерферометре. На основе интерференционных картин была измерена зависимость скорости роста лизоцима от пересыщения, построен профиль вицинального холмика роста на поверхности растущего кристалла.

Проведены съёмки рентгеновских топограмм кристаллов лизоцима на монохроматическом источнике синхротронного излучения ($\lambda = 0.7$ Э) в РНЦ "Курчатовский институт", оптимальное время экспозиции составило 2 часа. Результаты съёмок показывают, что уровень упругих напряжений в кристаллах достаточно высок – на топограммах присутствуют обширные области почернения. Вместе с тем, правильный выбор экспозиции позволяет визуализировать также и другие дефекты, например, зонарную неоднородность и секториальные границы.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 05-02-17301-а).

RMS DPI 2007-1-83-0

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕТОДОМ ЭПР СТЕПЕНИ МИНЕРАЛИЗАЦИИ
АТЕРОСКЛЕРОТИЧЕСКОЙ БЛЯШКИ
DETERMINATION OF MINERALIZATION DEGREE OF
ATHEROSCLEROTIC PLAQUE BY ESR METHOD**

Галевич А.С.***, **Изотов В.Г.***, **Мамин Г.В.***, **Орлинский С.Б.***,
Родионов А.А.*, **Салахов М.Х.***, **Силкин Н.И.***, **Ситдикова Л.М.****,
Хайруллин Р.Н.***, **Чельшев Ю.А.*****

Galjovich A.S.***, **Izotov V.G.***, **Mamin G.V.***, **Orlinskii S.B.***, **Rodionov A.A.***, **Salahov M.H.***, **Silkin N.I.***, **Sitdikova L.M.***, **Hairullin R.N.*****,
Chelyshev Yu.A.***

*Kazan State University, Federal Center of Physical and Chemical Measurements,
Kazan, Russia. Nikolai.Silkin@ksu.ru

**Kazan State Medical University

***Interregional Climodiagnostic Center, Kazan, Russia

The EPR signal of free radicals in atherosclerotic samples was attributed as CO_2 radicals of hydroxyapatite $Ca_{10}[(PO_4)_{6x}(CO_3)_x][(OH)_{2-2y}(CO_3)_y]$. Three samples of atherosclerotic plaque with various mineralization degree was studied. The shape of the EPR lines and T_1 relaxation times depends on mineralization degree.

Для исследования степени минерализации тканевого матрикса при сердечно-сосудистых заболеваниях как эффективный метод исследования может использоваться метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) [1]. Для эффективного и корректного использования метод ЭПР должен применяться одновременно с другими методами, дающими информацию о морфологии исследуемых образцов и их химическом составе.

Настоящая работа посвящена изучению минерализации тканевого

матрикса в области атеросклеротической бляшки методами растровой электронной микроскопии, рентгено-флуоресцентного анализа и ЭПР.

Изучались образцы атеросклеротической бляшки со “слабой”, “средней” и “сильной” степенями минерализации.

Для получения парамагнитных центров образцы облучались рентгеновским излучением в течение 1 часа (Мо-антикатод, $U=55$ кВ, $I=10$ мА). Спектры ЭПР были исследованы с использованием СВ и импульсных методик детектирования спинового эха в W-диапазоне ($n=93.9$ ГГц). Анализ показал, что спектры обусловлены двумя типами парамагнитных центров. Первый тип имеет g -факторы $g_1=2.0015$, $g_2=2.000$ и $g_3=1.996$ и соответствует $ortho\text{-CO}_2^-$ -радикалу в гидроксипатите. Центры этого типа относятся к минеральной составляющей атеросклеротической бляшки.

Центры второго типа с $g=2.001$, предположительно, относятся к органической компоненте атеросклеротической бляшки. Соотношение концентраций органической и минеральной компонент меняется от слабой степени минерализации к более сильной. Времена электронной продольной релаксации минеральной компоненты уменьшаются по мере увеличения минерализации.

В контрольных образцах вне видимой атеросклеротической бляшки обнаружено присутствие ионов Mn^{2+} , в то время как в пределах бляшки характерный спектр ЭПР ионов Mn^{2+} отсутствовал. Не исключено, что этот факт свидетельствует о снижении уровня Mn -содержащих биомолекул в поврежденной ткани, что может быть связано с развитием атеросклеротического процесса.

В заключение отметим, что данные о содержании парамагнитных центров в атеросклеротической бляшке могут иметь важное значение для определения молекулярных механизмов минерализации бляшки.

Работа выполнена при поддержке гранта КГУ ДЗН 07-4

[1] Л.Г. Гилянская, Г.Н. Окунева, Ю.А. Власов. Исследование минеральных патогенных образований на сердечных клапанах человека. II. ЭПР спектроскопия // Журнал структурной химии, 2003. Т.44, №5, 882-889

RMS DPI 2007-1-84-0

**КРИСТАЛЛОГЕНЕЗИС ПАТОГЕННЫХ МИНЕРАЛОВ
В ОРГАНИЗМЕ ЧЕЛОВЕКА
CRYSTALGENESIS OF PATHOLOGY MINERALS
IN A HUMAN ORGANISM**

Голованова О.А.

Golovanova O.A.

SpbGU, St.Petersburg; OmGU, Omsk, golovaoa2000@mail.ru

Biological mineralization is an important biological process in living organism. It can be a normal phenomenon such as the formation of bone and teeth or

a pathological process such as the formation of renal stones. Thermodynamic calculation of conditions formation little solubility combination of stones has been presented. In our research we studied the specific of nucleation and growth crystals calcium oxalate and hydroxyapatite in aqueous solutions with presence amino acids which are components of solution where crystal is formed in human organism. In our analyses we worked under conditions (temperature, concentration of solutions) whenever possible to in vivo.

Ухудшение экологической обстановки в крупных промышленных мегаполисах приводит к постоянному росту заболеваний, связанных с камнеобразованием в организме человека, что обуславливает необходимость разработки новых методов лечения и профилактики этих болезней. В связи с этим последние 10–15 лет интерес к изучению патогенных агрегатов и условий их образования в организме человека существенно возрос. В настоящей работе исследование патогенного минералообразования в организме человека произведено с использованием комплекса методов.

Основные особенности патогенного минералообразования в организме человека заключаются в следующем:

1. Экспериментально установлено, что при переходе в патогенное состояние концентрация основных неорганических компонентов в биологических жидкостях повышается, а содержание белковых и других органических составляющих может как увеличиваться (желчь), так и уменьшаться (смешанная слюна). В процессе камнеобразования состав физиологических растворов претерпевает существенные, часто периодические, изменения, что проявляется в многофазности камней, их микрогетерогенности, зональности и в переменном составе большинства патогенных биоминералов. Особенности камнеобразующих сред определяли на основе изучения параметров патогенных жидкостей и соответствующих органо-минеральных ассоциаций (ОМА).
2. Показано, что патогенное фазообразование в организме человека крайне неравновесно; это доказано термодинамическими расчетами и модельными экспериментами и подтверждается широкой распространенностью метастабильных фаз оксалатов и фосфатов кальция в моче, зубных и слюнных камнях. Установлено, что основной фосфат кальция – апатит – наиболее стабилен и встречается практически во всех камнях, что свидетельствует о его особой роли при формировании камней. Закономерности патогенного фазообразования выявили путем сопоставления результатов термодинамических расчетов, экспериментов с прототипными биологическими жидкостями и данными о реальном фазовом составе ОМА. Впервые на основе термодинамических расчетов и экспериментов детально изучены условия фазообразования в моче и ротовой жидкости. Для описания фазовых состояний в таких сложных физиологических растворах, как моча и ротовая жидкость, впервые выполнено построение полей устойчивости. Доказано, что образование микроэлементами мочи (Fe, Al, Zn, Sr, Ti, Cu)