

# 木聚糖酶与单壁碳纳米管的 吸附分子动力学模拟

王四华, 黄可君, 张光亚

(华侨大学 化工学院, 福建 厦门 361021)

**摘要:** 通过分子动力学模拟的方法,从原子尺度研究木聚糖酶与单壁碳纳米管(SWNTs)相互吸附的动力学过程和酶分子特性.通过观察动力学轨迹和定量分析,发现 SWNTs 和酶分子逐渐靠近最后稳定的吸附在一起,且酶分子的不同部位与 SWNTs 吸附动力学过程存在差异. SWNTs 表面的原子构象在吸附过程中经历了不同程度的调整,且蛋白质整体构象因受到 SWNTs 的影响也有所改变. CNT1 体系中芳香族氨基酸 TRP120 和 TYR122 的芳香环正好与 SWNTs 表面平行, CNT2 体系中蛋白质的 C 端最终吸附在 SWNTs 表面,使得酶和 SWNTs 结合的更加稳定.综合考虑认为 CNT2 体系为最佳吸附体系.

**关键词:** 碳纳米管; 固定化; 纳米技术; 分子动力学; 木聚糖酶; 物理吸附

**中图分类号:** TM 344.1

**文献标志码:** A

自 1991 年日本的 Iijima 教授在高分辨率透射电镜下发现碳纳米管(CNTs)以来<sup>[1]</sup>,CNTs 凭借其独特的结构和优良的机械、电学、光学、热力学、形态学特性及良好的生物相容性而备受人们的关注<sup>[2-3]</sup>.近年来,CNTs 在纳米电子学、纳米生物技术、生物传感器、生物大分子载体、生物医学器件、药物运载系统等方面的潜在应用更是受到了广大研究人员的青睐<sup>[4-8]</sup>.为了提高酶的催化活性及稳定性,通常将酶固定在固体基质上<sup>[9]</sup>.这样不仅可以提高酶的催化活性及稳定性,还可以将酶回收再利用<sup>[10-12]</sup>.其他大体积的固体材料相比,CNTs 特殊的中空管状结构具有较大的比表面积,且其强的吸附能力和高机械稳定性而成为一种理想的固定化酶材料.近年来,利用 CNTs 来固定化酶已逐渐成为一个热门的研究领域<sup>[13-21]</sup>.但由于受到实验方法的限制,发生在原子水平的动力学机制仍不明确.例如,蛋白质与 CNTs 物理吸附过程中,蛋白质的功能、构象、空间定向及再定向、不同氨基酸的特性和分子内氢键等具体细节是用实验的方法无法实现的,而这些信息对更好地利用 CNTs 来固定化酶和设计有功能的酶-CNTs 复合物是至关重要的<sup>[22]</sup>.在这种情况下,已有人利用分子动力学模拟的方法研究了 CNTs 与 DNA<sup>[23]</sup>、单个蛋白区域<sup>[20]</sup>和肽链<sup>[24]</sup>的相互作用,但有关采用分子动力学的模拟方法研究蛋白质与 CNTs 相互作用的报道却很少.本文利用分子动力学模拟的方法来研究木聚糖酶与 CNTs 相互作用,从原子层面来阐明木聚糖酶与 CNTs 物理吸附的动力学机制.

## 1 模型和模拟方法

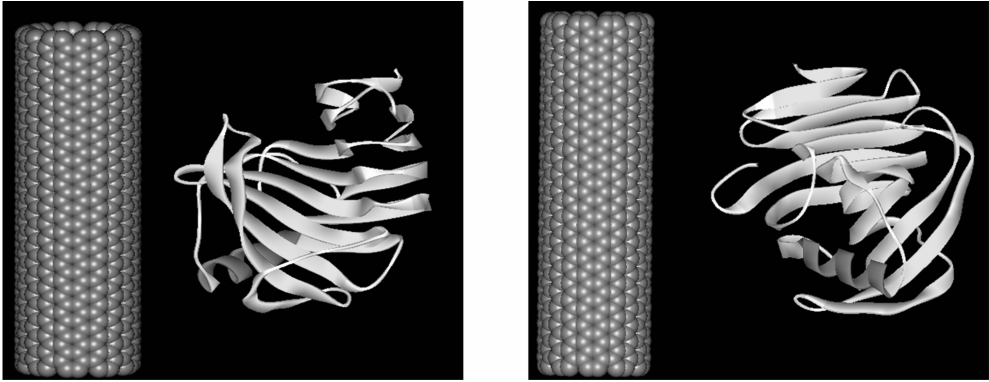
文中所使用的分子动力学模拟软件为 NAMD<sup>[25]</sup>,并采用 VMD 软件<sup>[26]</sup>进行轨迹分析和可视化操作,使用 CHARMM27 格式的力场<sup>[27]</sup>.模拟所使用的 Armchair 型单壁碳纳米管(SWNTs)由 VMD 软件生成,其中 C—C 键长 0.142 nm,管径和管长分别为 1.36,4.96 nm.碳纳米管的力场参数参考文献<sup>[28]</sup>,CNTs 所有 C 原子设为电中性.

**收稿日期:** 2013-02-18

**通信作者:** 张光亚(1975-),男,教授,主要从事的研究. E-mail:zhgyghh@hqu.edu.cn.

**基金项目:** 国家自然科学基金资助项目(20806031);福建省自然科学基金资助项目(2007J0360);福建省高校新世纪优秀人才支持计划项目(07176C02);华侨大学基本科研业务费专项基金资助项目(JB-GJ1006)

文中所研究的木聚糖酶来自一种嗜热菌(*Thermopolyspora flexuosa*),其晶体结构从蛋白质数据库(PDB)中获得, ID 号为 1M4W,属于典型的 G/11 家族,由一个  $\alpha$ -螺旋和一系列  $\beta$ -折叠构成,整体上形似右手半握的形状. 由于酶和 CNTs 之间的物理吸附是非特异性的且不同部位影响吸附动力学过程<sup>[29]</sup>,所以在 1M4W 上随机选取 2 个初始位置作为与 SWNTs 相互吸附方位,这样共产生 2 个酶与 SWNTs 组成的体系,分别称为 1M4W\_CNT\_1 和 1M4W\_CNT\_2(以下分别简称 CNT1 和 CNT2),如图 1 所示. 最后将它们分别放入尺寸为 7.93 nm $\times$ 6.19 nm $\times$ 7.99 nm 的 TIP3P 型立方水体中.



(a) 1M4W\_CNT\_1 (b) 1M4W\_CNT\_2

图 1 蛋白质和纳米管模拟前的初始构象

Fig. 1 Initial configuration of protein and the armchair CNT system before energy minimization and MD

模拟均在标准大气压和常温(310 K)下进行,且分别采用 Langevin Piston 和 Langevin Thermostat 方法控制压力和温度波动. 采用 PME<sup>[30]</sup> 计算长程静电引力,非键相互作用力采用势能截断,截断半径为 1.2 nm,对体系使用周期性边界条件,使用 SHAKE 算法使水分子保持刚性. 时间步长为 2 fs,每隔 1 ps 输出一次模拟结果. 所有模拟均在等温等压系综(NPT)下进行,体系最终为电中性. 体系经能量最小化后再进行 30 ns 的分子动力学模拟,同时还对纯木聚糖酶体系(不含 SWNTs,以下简称 1M4W 体系)进行分子动力学模拟,最后 3 个体系总模拟时间为 90 ns.

2 结果与讨论

2.1 吸附过程

观察整个分子动力学轨迹可以发现,木聚糖酶和 SWNTs 逐渐靠近并最终吸附在一起,有趣的是它们之间并不是沿着直线靠近. 在所有体系中均观察到吸附过程中伴随着蛋白质分子局部结构的调整. 蛋白质结构的局部调整是为了能更好地结合在 SWNTs 表面上. 图 2 定量表示了整个动力学过程中酶与 SWNTs 质心间的标准距离( $d/d_0$ ). 其中: $d_0$  为酶与 SWNTs 中心的初始距离; $d$  表示整个动力学过程中酶与 SWNTs 中心的实际距离.

从图 2 可知:两个体系中蛋白质与 SWNTs 逐渐靠近并最终达到一个稳定状态,两条曲线最后仍存在小幅波动,这表明蛋白质结构或 SWNTs 表面的氨基酸仍处在动态调整中. 从图 2 还可知:CNT1 体系大约在 2.5 ns 时,酶与 SWNTs 间的距离急剧减少,最后在一定范围内波动;而 CNT2 体系中二者间的距离则是慢慢减少,最后两体系中酶与 SWNTs 标准距离分别为 0.876 和 0.732.

将吸附原子定义为离 SWNTs 表面 0.5 nm 以内的原子,并进一步统计吸附过程中吸附原子数目的变化情况,如图 3 所示. 从图 3 可以看出:随着时间的推移,两体系中吸附原子数目增加并最终保持基本稳定,原

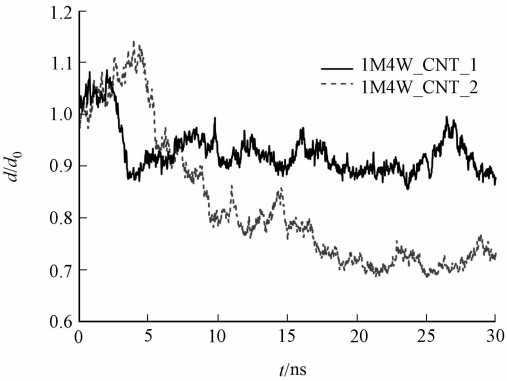


图 2 蛋白质与 SWNTs 质心间的标准距离

Fig. 2 Normalized distance of the center-of-mass for the protein to the tube wall of CNT

子变化曲线并非线性,而是阶梯式的. 这再次表明 SWNTs 表面的原子不断地调整自身结构,使其本身最大限度地与 SWNTs 相互作用,其中 CNT2 体系吸附原子数比 CNT1 体系要多.

为了进一步研究木聚糖酶与 SWNTs 相互吸附的动力学过程,计算了它们之间的相互作用能. 以模拟时间为函数的相互作用能变化曲线,如图 4 所示. 从图 4 可知:两个体系中蛋白质与 SWNTs 相互作用能随着时间变化均慢慢减小,且体系 CNT1 在 2.5 ns 时相互作用能曲线急剧下降. 这一趋势和图 2 中标准距离变化趋势相符. 约 1 ns 后,蛋白质和 SWNTs 相互作用达到一个平衡的状态;随后能量曲线出现大幅的波动,但整个能量曲线并非线性下降.

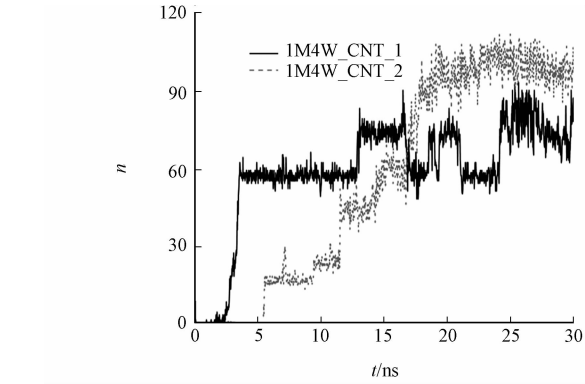


图 3 距 SWNTs 表面 0.5 nm 范围内的吸附原子数  
Fig. 3 Number of atoms of xylanase within 0.5 nm around the surface of SWNTs

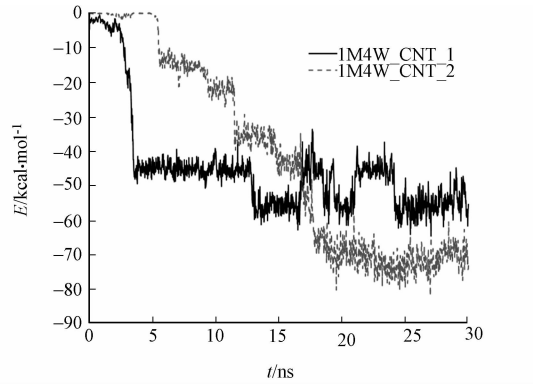


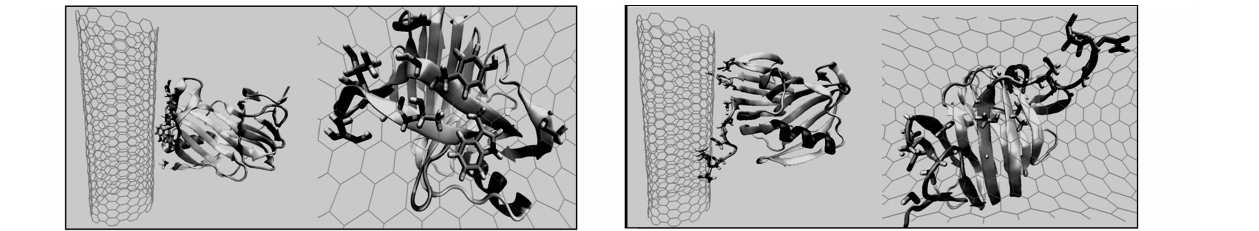
图 4 蛋白质与 SWNTs 随时间变化的相互作用能  
Fig. 4 Interactions between the protein and CNT as a function of the simulation time

结合原子运动轨迹,发现 SWNTs 表面的氨基酸经历了构象的重排. 氨基酸构象的调整使蛋白质与 SWNTs 结合得更紧密,这一现象和人血清蛋白(HSA)与 SWNTs 相互作用的过程相符<sup>[20]</sup>. HSA 分子在和 SWNTs 吸附的过程中,SWNTs 表面的氨基酸也经历了构象重排. 和 CNT1 体系不同,CNT2 体系的相互作用能整体上随着时间慢慢减少,但在约 16 ns 时,能量曲线开始显著下降,并最终维持在一个稳定的状态. 虽然 CNT2 体系吸附过程较为缓和,但是酶分子和 SWNTs 相互作用更强烈,结合得更紧密,最后时刻两体系中二者相互作用能分别为  $-235.7$ ,  $-317.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . 最终,两体系中与 SWNTs 相互作用的原子均处于离 SWNTs 表面 0.5 nm 范围内. 由于吸附部位的不同,最终导致 CNT1 和 CNT2 体系的整个吸附动力学过程和结果存在很大的差异,这和文献报道的溶菌酶(lysozyme)所处方位不同影响和疏水基质吸附过程相符<sup>[30]</sup>.

从上述的木聚糖酶与 SWNTs 间的距离、吸附原子数目和相互作用能的变化趋势可以知道,蛋白质分子与 SWNTs 间确实存在相互吸附的动力学过程,而且随着时间变化,其相互作用越来越紧密,最后能达到一个稳定的状态.

## 2.2 与纳米管表面相互作用的氨基酸特性

根据文献<sup>[31]</sup>的报道,距 SWNTs 表面 0.5 nm 以内的原子视为和 SWNTs 存在相互吸附作用. 蛋白质分子及与 SWNTs 表面相互作用的氨基酸最终构象,如图 5 所示. 图 5 中:蛋白质用卡通显示法显示,吸附的氨基酸用甘草模型显示. 为了方便观察,水分子被略去,同时为了清楚地看出与 SWNTs 表



(a) 1M4W\_CNT\_1 (b) 1M4W\_CNT\_2  
图 5 30 ns 后 CNT1 和 CNT2 体系最终快照及吸附部位的放大图  
Fig. 5 Snapshots of CNT1 and CNT2 systems after 30 ns MD simulations

面相互作用的残基,用 Icorice 模型显示 SWNTs 表面 0.5 nm 以内的残基. CNT2 体系中与 SWNTs 表面相互作用的残基数目更多,这也是 CNT2 体系中蛋白质与 SWNTs 相互作用较 CNT1 体系更为紧密的一个原因. 和初始状态相比,动力学过程中靠近 SWNTs 表面的残基构象存在明显的调整.

CNT1 和 CNT2 体系中,每个氨基酸残基与 SWNTs 表面相互作用能( $E$ ),如表 1 所示. 从表 1 可知: CNT1 体系中吸附在 SWNTs 表面的残基有 THR102, TRP120, TYR122, ASN123, THR130, ARG131 和 THR132. 由于 SWNTs 不带电荷,因此氨基酸和 SWNTs 之间的相互作用主要是依靠疏水作用力和范德华力; TRP120 和 TYR122 残基与 SWNTs 相互作用能比其他残基明显要高很多. 除了这两残基与 SWNTs 表面存在疏水相互作用力外,结合图 5 还发现, CNT1 体系中 TRP120 和 TYR122 这两个芳香族氨基酸的芳香环和 SWNTs 表面正好相平行. 在这种情况下,芳香族氨基酸的苯环和 SWNTs 表面接触面积最大.

表 1 体系中氨基酸残基与 SWNTs 表面的相互作用能

Tab. 1 Adsorbed residues and the interaction between the protein and SWNTs in CNT1 systems

CNT1 体系			CNT2 体系		
残基	$E/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	残基	$E/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	残基	$E/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
102 THR	-20.1	ASN 13	-35.2	GLY 191	-17.6
120 TRP	-55.3	GLY 14	-13.8	GLY 192	-13.8
122 TYR	-46.9	TYR 15	-21.3	ASN 193	-31.0
123 ASN	-20.5	SER 33	-22.2	PRO 194	-13.0
130 THR	-18.0	GLY 34	-14.7	GLY 195	-19.7
131 ARG	-38.5	THR 62	-13.4	ASN 196	-31.8
132 THR	-23.9	SER 189	-27.6	PRO 197	-17.6
		GLU 190	-14.2		

根据文献[15,21]的报道,蛋白质与 SWNTs 间的相互作用除了疏水作用力外,某些芳香族氨基酸的芳香环与 SWNTs 的六元环之间还存在的  $\pi$ - $\pi$  堆叠是另外一种作用形式. 这正好验证了文献的说法,也是这两个残基与 SWNTs 相互作用能比其他残基更显著的原因. 另外,除了上述 2 个芳香族氨基酸,其他氨基酸(THR102, ASN123, THR130, ARG131, THR132)与 SWNTs 表面的吸附则是依靠范德华力,其中 ARG131 对蛋白质与 SWNTs 相互作用能贡献最大.

从表 1 可知: CNT2 体系中与 SWNTs 相互作用氨基酸明显较 CNT1 体系多,共有 16 个,且发现 ASN 13, ASN 193, ASN 196 对能量上的贡献尤为显著. 这是由于它们自身大部分原子均处在离 SWNTs 表面 0.5 nm 范围内,其中 TYR15 和 PRO197 为疏水氨基酸,且 TYR15 为芳香族氨基酸,但其苯环并未和 SWNTs 表面相平行,从而使得其在能量上的贡献远不及 CNT1 体系中的 TYR122.

综上所述,酶分子的不同部位及 SWNTs 表面氨基酸的特性影响吸附动力学过程和结果,且相互作用能和吸附的原子数目成正比.

2.3 纳米管对蛋白质整体结构的影响

参考文献[32]的结果,可知木聚糖酶与 CNTs 相互吸附时仍能维持很高的活性,达到 92%. 在整个分子动力学过程中, CNT1 和 CNT2 体系的蛋白质分子均方根偏差(RMSD)变化趋势(以 1M4W 体系中蛋白质作为参照),如图 6 所示. 从图 6 可知: CNT1 和 CNT2 体系中蛋白质分子的 RMSD 值比 1M4W 体系中的要大,说明蛋白质分子空间结构在吸附过程中因受 SWNTs 的影响发生了构象调整; CNT2 体系中蛋白质分子的 RMSD 值在约 16 ns 时开始显著上升,这一趋势正好和图 4 所示的能量变化趋势相吻合.

通过观察图 5 可发现, CNT2 体系中蛋白质分子的 C 端吸附在 SWNTs 表面; 而结合动力学轨迹可发现, 在模拟时间约 16 ns 时, 蛋白质 C 端正好开始向 SWNTs 表面靠近, 最终完全依附在 SWNTs 表

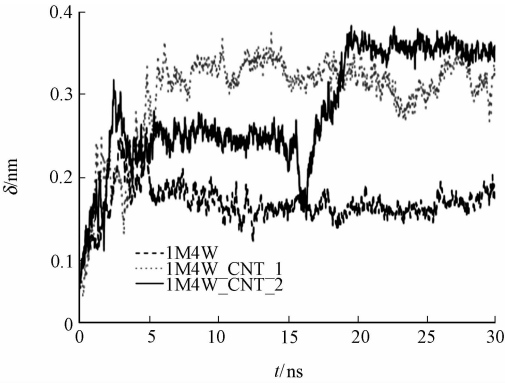


图 6 蛋白质分子的 RMSD 值  
Fig. 6 RMSD of protein molecules

面. 为了能和 SWNTs 结合更紧密, 蛋白质 C 端离开原来的部位向 SWNTs 表面靠近. 正是这一原因使得 CNT2 体系中蛋白质分子 RMSD 值在 16 ns 时开始显著上升, 从而导致蛋白质整体构象发生改变.

从图 6 的 CNT1 体系蛋白质曲线可以发现: 在 2.5 ns 时, 蛋白质 RMSD 值开始显著上升, 这点仍和图 4 中对应的能量曲线图相吻合. 纵观 CNT1 和 CNT2 体系蛋白质 RMSD 曲线图, 在模拟时间约 18 ns 时, CNT1 体系蛋白质 RMSD 值比 CNT2 体系的要大, 而 18 ns 后, CNT2 体系蛋白质 RMSD 值超过 CNT1 体系. 对比图 4 中能量变化曲线可以发现: 约 17.5 ns 时, CNT2 体系中酶与 SWNTs 相互作用能超过 CNT1 体系, 这基本上和 RMSD 值变化趋势相符. 由此可推断酶与 SWNTs 相互作用能越大 (即越剧烈), 酶分子空间结构改变越大.

蛋白质分子构象的调整一方面是为了更好地与 SWNTs 相结合, 但如果二者相互作用太剧烈, 必然导致蛋白质空间结构发生重大改变, 从而改变其催化活性. 因此, 可以通过一些技术手段在保证酶和 SWNTs 结合稳定的前提下, 尽量使它们间的相互作用更加温和, 从而降低酶因结构的改变而导致催化活性丧失. 综上, 虽然 CNT2 体系中酶分子 RMSD 变化最大, 但主要是由于 C 端所引起的, 同时该体系中酶与 SWNTs 结合最稳定. 因此, 理论上可以认为该体系为最佳吸附体系.

计算整个模拟过程中 CNT1 和 CNT2 体系蛋白质二级结构的保持情况, 以及 1M4W 体系中酶的二级结构的保持情况, 如图 7 所示. 比较图 7 可以发现: 两个体系中蛋白质二级结构并未发生改变.

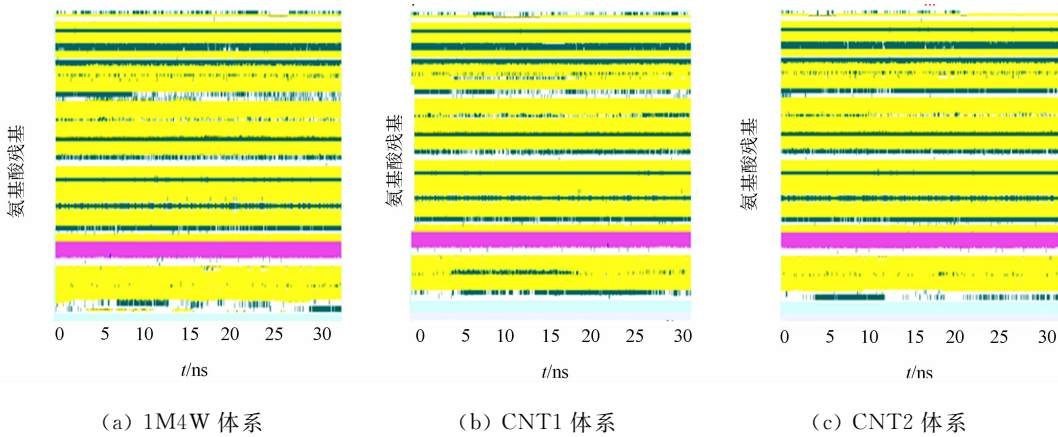


图 7 二级结构变化图

Fig. 7 Evolution in time of the secondary structure of the residues

### 3 结论

通过分子动力学模拟的方法, 研究了木聚糖酶不同部位与 SWNTs 相互吸附的动力学过程和酶分子特性. 通过分析酶与 SWNTs 中心间的标准距离、吸附原子数及二者的相互作用能, 证实了酶和 SWNTs 之间存在相互吸附的动力学行为, 且酶分子上不同部位导致吸附过程和结果有很大差异. 通过观察轨迹文件和定量分析, 发现整个吸附过程中蛋白质分子经历了一定程度的构象调整, 同时 SWNTs 表面的氨基酸为了与 SWNTs 结合的更紧密, 其构象也发生不同程度的改变.

在 CNT1 体系中, 蛋白质分子的 TRP120 和 TYR122 残基的苯环和 SWNTs 表面相平行; 而 CNT2 体系中, 蛋白质的 C 端最终依附在 SWNTs 表面. 这在很大程度上加强了酶与 SWNTs 的相互作用. 比较 CNT1 和 CNT2 体系发现, 酶与 SWNTs 相互作用越强烈, 其整体构象受到 SWNTs 的影响也越大. 从这可以看出, 在实际的固定化酶实验中, 酶与碳纳米管相互作用不宜过于强烈, 否则容易导致酶结构发生较大的改变而导致酶催化效率下降, 甚至活性丧失. 考虑吸附的稳定性及酶结构等因素, 最终认为 CNT2 体系为最佳吸附体系.

文中的研究不仅可以从原子水平理解酶与 CNTS 的相互用机理, 为今后用物理吸附法固定化酶提供理论基础, 而且有助于 CNTS 在生物材料、生物传感器、生物医学装置和药物传递等方面的研究. CNTS 的曲率及酶分子结构特性<sup>[33]</sup> 等因素均可影响吸附机制, 对此将做进一步研究. 同时, 今后的研究应增加模拟时间, 以进一步提高模拟的精确性.

## 参考文献:

- [1] IJIMA S. Helical microtubes of graphitic carbon[J]. *Nature*, 1991, 354: 56-58.
- [2] SHIM M, KAM N W, CHEN R J. Functionalization of carbon nanotubes for biocompatibility and biomolecular recognition[J]. *Nano Lett*, 2002, 2(4): 285-288.
- [3] ZHANG P, HENTHORN D B. Synthesis of PEGylated single wall carbon nanotubes by a photoinitiated graft from polymerization[J]. *AIChE J*, 2010, 56(6): 1610-1615.
- [4] CHEN R J, BANGSARURTIP S, DROUVALAKIS K A. Noncovalent functionalization of carbon nanotubes for highly specific electronic biosensors[J]. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2003, 100(9): 4984-4989.
- [5] ZHANG Y B, KANUNGO M, HO A J, et al. Functionalized carbon nanotubes for detecting viral proteins[J]. *Nano Lett*, 2007, 7(10): 3086-3091.
- [6] BAUGHMAN R H, CUI C X, ZAKHIDOV A A. Carbon nanotube actuators[J]. *Science*, 1999, 284(5418): 1340-1344.
- [7] KAM N W S, JESSOP T C, WENDER P A, et al. Nanotube molecular transporters: internalization of carbon nanotube-protein conjugates into mammalian cells[J]. *J Am Chem Soc*, 2004, 126(22): 6850-6851.
- [8] KAM N W S, LIU Z, DAI H. Functionalization of carbon nanotubes via cleavable disulfide bonds for efficient intracellular delivery of siRNA and potent gene silencing[J]. *J Am Chem Soc*, 2005, 127(36): 12492-12493.
- [9] LAURENT N, HADDOUB R, FLITSCH S L. Enzyme catalysis on solid surfaces[J]. *Trends Biotechnol*, 2008, 26(6): 328-337.
- [10] KIM J B, GRATE J W, WANG P. Nanostructures for enzyme stabilization[J]. *Chem Eng Sci*, 2006, 61(3): 1017-1026.
- [11] BAI S, GUO Z, LIU W, et al. Resolution of ( $\pm$ )-menthol by immobilized *Candida rugosa* lipase on superparamagnetic nanoparticles[J]. *Food Chem*, 2006, 96(1): 1-7.
- [12] DYAL A, LOOS K, NOTO M. Activity of *Candida rugosa* lipase immobilized on gamma-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> magnetic nanoparticles[J]. *J Am Chem Soc*, 2003, 125(7): 1684-1685.
- [13] HUIZHAN Tan, WEI Feng, JI Pei-jun. Lipase immobilized on magnetic multi-walled carbon nanotubes[J]. *Biore-source Technology*, 2012, 115: 172-176.
- [14] KIM J, GRATE J W, WANG P. Nanobiocatalysis and its potential applications[J]. *Trends Biotechnol*, 2008, 26(11): 639-646.
- [15] GAI Y, KYRATZIS I. Covalent immobilization of proteins on carbon nanotubes using the cross-linker 1-ethy-3-(3-dimethylaminopropyl) carbodiimide: a critical assessment[J]. *Bioconjugat Chem*, 2008, 19(10): 1945-1950.
- [16] KARAJANAGI S S, VERTEGEL A A, KANE R S, et al. Structure and function of enzymes adsorbed onto single-walled carbon nanotubes[J]. *Langmuir*, 2004, 20(26): 11594-11599.
- [17] CANG-RONG J T, PASTORIN G. The influence of carbon nanotubes on enzyme activity and structure: investigation of different immobilization procedures through enzyme kinetics and circular dichroism studies[J]. *Nanotechnology*, 2009, 20(25): 255102.
- [18] BOMBOI F, BONINCONTRO A, LA-MESA C, et al. Interactions between single-walled carbon nanotubes and lysozyme[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2011, 355(2): 342-347.
- [19] GOPALAKRISHNAN R, BALAMURUGAN K. Ettayapuram ramaprasa azhagiya singam adsorption of collagen onto single walled carbon nanotubes: A molecular dynamics investigation[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2011, 13(28): 13046-13057.
- [20] SHEN Jia-Wei, WY Tao, WANG Qi. Induced stepwise conformational change of human serum albumin on carbon nanotube surfaces[J]. *Biomaterials*, 2008, 29(28): 3847-3855.
- [21] MATSUURA K, SAITO T, OKAZAKI T. Selectivity of water-soluble proteins in single-walled carbon nanotube dispersions[J]. *Chem Phys Lett*, 2006, 429(4): 497-502.
- [22] ASURI P, KARAJANAGI S S, SELLITTO E, et al. Water-soluble carbon nanotube-enzyme conjugates as functional biocatalytic formulations[J]. *Biotechnol Bioeng*, 2006, 95(5): 804-811.
- [23] JOHNSON R R, KOHLMEYER A, JOHNSON A T C. Free energy landscape of a DNA-carbon nanotube hybrid using replica exchange molecular dynamics[J]. *Nano Lett*, 2009, 9(2): 537-541.
- [24] FRILING S R, NOTMAN R, WALSH T R. Probing diameter-selective solubilisation of carbon nanotubes by re-

- versible cyclic peptides using molecular dynamics simulations[J]. *Nanoscale*, 2010, 2: 98-106.
- [25] PHILLIPS J C, BRAUN R, WANG W. Scalable molecular dynamic with NAMD[J]. *Comput Chem*, 2005, 26(16): 1781-1802.
- [26] HUMPHREY W, DALKE A, SCHULTEN K. VMD: Visual molecular dynamics[J]. *J Mol Graphics*, 1996, 14(1): 33-38.
- [27] MACKARREL J, ASHFORD A D, BELLOT D. All atom empirical potential for molecular modeling and dynamics studies of proteins[J]. *J Phys Chem*, 1998, 102(18): 3586-3616.
- [28] WALTHER J H, JAFFE R, HALICIOGLU T, et al. Carbon nanotubes in water: Structural characteristics and energetics[J]. *J Phys Chem B*, 2001, 105(41): 9980-9987.
- [29] WEI Tao, MARCELO A, SZLEIFER C I. Molecular dynamics simulation of lysozyme adsorption/desorption on hydrophobic surfaces[J]. *J Phys Chem B*, 2012, 116(34): 10189-10194.
- [30] DARDEN T, YORK D, PEDERSEN L. Particle mesh ewald: An  $N$ -log  $N$  method for ewald sums in large systems [J]. *J ChemPhys*, 1993, 98(12): 10089-10092.
- [31] RAFFAINI G, GANAZZOLI F. Molecular dynamics simulation of the adsorption of a fibronectin module on a graphite surface[J]. *Langmuir*, 2004, 20(18): 3371-3378.
- [32] GE Cui-cui, DU Jiang-feng, ZHAO Li-na, et al. Binding of blood proteins to carbon nanotubes reduces cytotoxicity *PNAS*, 2011, 108(41): 16968-16973.
- [33] SHWETA S, MUNISHWAR N G. Simultaneous refolding, purification and immobilization of xylanase with multi-walled carbon nanotubes[J]. *Biochimica et Biophysica Acta*, 2008, 1784(2): 363-367.

## A Molecular Dynamics Simulation of Xylanase Adsorption onto Single-Walled Carbon Nanotubes

WANG Si-hua, HUANG Ke-jun, ZHANG Guang-ya

(College of Chemical Engineering, Huaqiao Univeisity, Xiamen 361021, China)

**Abstract:** By using molecular dynamics simulation method, we investigated the adsorption dynamics process of xylanase and single-walled carbon nanotubes (SWNT) and the features of enzyme at the atomic level. By observing the dynamics trajectory and quantitative analyses, we found xylanase and SWNTs closed to each other and adsorbed together in the end, and the adsorption dynamics process were different when different position of enzyme interacted with SWNTs. The conformation of the atom near the SWNTs surfaces were changed with different extents during the adsorption process, and SWNTs also induced conformational rearrangement of the protein. The aromatic ring of TRP120 and TYR122 were paralleled with the surface of SWNTs in the CNT1 system, and the C-end of the enzyme finally attached at the surface of SWNTs in CNT2 system, which can make the enzyme combine more stable with the SWNTs. As analyzed above, we think the CNT2 system is the best adsorption system.

**Keywords:** carbon nanotubes; enzyme immobilization; nanotechnology; molecular dynamics simulation; xylanase; physical adsorption

(责任编辑: 陈志贤      英文审校: 刘源岗)