

Chemistry and Technology of Advanced Polymers: I. A Review on Preparation Methods, Properties and Advanced Applications of Natural Spider Silk Fibers

Seyed Farzan Tajbakhsh¹ and Amin Abdollahi^{2*}

1. Department of Polymer and Color Engineering, Amirkabir University of Technology,
Tehran, Iran

2. Department of Chemistry, Institute for Advanced Studies in Basic Sciences (IASBS),
P.O. Box 45137-66731, Zanjan, Iran

Received: 2 February 2022, Accepted: 3 September 2022

Abstract

Silk is a natural fiber composed of proteins produced by some insects. Spiders produce protein macromolecules with different molecular structures for different applications. Spider web or other large protein structures are produced by the release of protein fibers from the spinning glands inside the spider's body, which act as a spinning machine. Spider natural silk has received a lot of attention, due to its unique mechanical and physical properties, thermal resistance, biocompatibility, and biodegradability. These exceptional properties have led to the potential applications of spider silk fibers in production of bulletproof vest, artificial vessels, sensors, and etc. The interesting mechanical and physicochemical properties of these fibers are due to the macromolecular structure of protein molecules as well as physical interactions between protein chains. On the other hand, the protein chains and specific mechanisms such as tension, pH adjusting, and ion exchange in spinnerets of spider. Due to the remarkable difficulties in natural production of spider silk, other advanced techniques like inserting spider DNA in animals or bacteria is employed, but fibers produced by these methods do not have mechanical and physicochemical properties of natural spider silk lower molecular weight of the protein chains. Spider silk fibers have potential applications in pharmaceutical and military industries and this study can open a new window to the future of these fibers.

Key Words

spider,
silk,
natural fibers,
spinning,
protein

(*) To whom correspondence should be addressed.
E-mail: amin.abdollahi@gmail.com

شیمی و فناوری پلیمرهای پیشرفته: ۱- مروری بر روش‌های تهیه، خواص و کاربردهای الیاف ابریشم عنکبوت طبیعی

بسیار ش
فصلنامه علمی
سال سیزدهم، شماره ۳،
صفحه ۴۹-۳۹، ۱۴۰۲
ISSN: 2252-0449

سید فرزانه تاج‌بخش^۱، امین عبدالهی^{۲*}

۱- تهران، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، دانشکده مهندسی پلیمر و رنگ

۲- زنجان، دانشگاه تحصیلات تکمیلی علوم پایه زنجان، دانشکده شیمی، کدپستی ۴۵۱۳۷-۶۶۷۳۱

دریافت: ۱۴۰۰/۱۱/۱۳، پذیرش: ۱۴۰۱/۶/۱۲

چکیده



سید فرزانه تاج‌بخش



امین عبدالهی

ابریشم دسته‌ای از الیاف طبیعی بوده که توسط برخی از حشرات خاص تولید می‌شود. عنکبوت‌ها، درشت‌مولکول‌های پروتئینی با ساختارهای مولکولی مختلف برای کاربردهای گوناگون تولید می‌کنند. تارهای عنکبوت یا سایر ساختارهای بزرگ پروتئینی با خروج رشته‌های پروتئینی از غدد ریسنده درون بدن عنکبوت تولید می‌شوند که این غدد مانند دستگاه ریسندگی عمل می‌کنند. ابریشم طبیعی عنکبوت در مقایسه با سایر الیاف طبیعی و مصنوعی به دلیل خواص مکانیکی و فیزیکی منحصر به فرد آن مورد توجه زیادی قرار گرفته است. این خواص استثنایی به کاربردهای بالقوه الیاف ابریشم عنکبوت برای استفاده در تولید جلیقه ضدگلوله، عروق مصنوعی، حسگرها و غیره منجر شده است. خواص مکانیکی و فیزیکی شیمیایی درخور توجه این الیاف ناشی از ساختار مولکولی درشت‌مولکول‌های پروتئینی و همچنین برهم‌کنش‌های فیزیکی بین زنجیرهای پروتئینی است. از سوی دیگر، سازوکارهای ویژه تولید تارهای عنکبوت مانند فرایندهای اعمال تنش، تنظیم pH، تبادل یون و در نهایت خروج از تارریس‌ها از دلایل خواص فوق‌العاده این الیاف است. به دلیل مشکلات درخور توجه در تولید طبیعی الیاف ابریشم توسط عنکبوت‌ها، تولید ابریشم عنکبوت در مقیاس بزرگ نیازمند روش‌های پیشرفته مانند قراردادن DNA عنکبوت در حیوانات و باکتری‌هاست. یادآور می‌شود، الیاف ابریشم عنکبوت تولیدشده با این روش‌ها، خواص مکانیکی و فیزیکی کاملاً مشابه ابریشم طبیعی عنکبوت را نداشته‌اند. الیاف ابریشم عنکبوت دارای کاربردهای بالقوه‌ای در صنایع پزشکی و نظامی بوده که این مطالعه می‌تواند دریچه جدیدی را به آینده این الیاف باز کند.

واژگان کلیدی

عنکبوت،
ابریشم،
الیاف طبیعی،
ریسندگی،
پروتئین

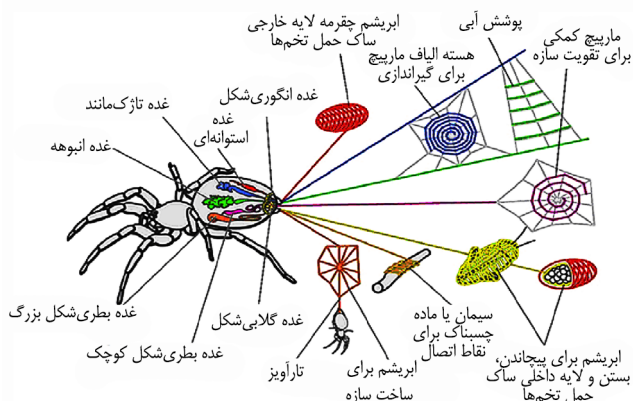
مقدمه

ابریشم دسته‌ای از الیاف طبیعی برپایه پروتئین بوده که قابلیت ریسندگی و تبدیل به منسوجات را داراست. الیاف پروتئینی ابریشم به وسیله حشرات خاصی تولید می‌شود که معروف‌ترین آن‌ها کرم ابریشم است. انسان‌ها هزاران سال از مواد ابریشمی برای انواع کاربردها از نساجی تا پانسمان زخم و کاربردهای نظامی استفاده کرده‌اند [۱]. سایر حشرات همچون هزارپا و عنکبوت نیز ابریشم تولید می‌کنند. عنکبوت با هدف محافظت از خود، تولید مثل و شکار، تار عنکبوت یا سازه‌های دیگری را تشکیل می‌دهد [۲]. عنکبوت‌ها به عنوان یکی از قدیمی‌ترین گونه‌های جهان ۴۰۰ میلیون سال است که روی زمین زندگی می‌کنند. آن‌ها در سراسر جهان به جز در قطب جنوب، یافت می‌شوند و با توجه به اقلیم هر منطقه انواع متفاوتی دارند. در حال حاضر، حدود ۳۰۰۰ گونه عنکبوت ثبت شده است [۳].

تارها به عنکبوت اجازه می‌دهند تا بدون نیاز به صرف انرژی، طعمه خود را شکار کنند. این یک روش کارآمد برای جمع‌آوری غذا بوده، اما ساخت تار به دلیل نیاز به مقدار زیادی پروتئین، فرایندی سخت همراه با مصرف انرژی زیاد است. پس از مدتی، ابریشم چسبندگی خود را از دست می‌دهد، بنابراین در شکار طعمه کارایی مناسبی نشان نمی‌دهد. عنکبوت‌ها معمولاً با خوردن تارهای خود، بخشی از انرژی مصرفی را جبران می‌کنند. بدین ترتیب، پروتئین‌های ابریشم بازیافت می‌شوند [۴]. ابریشم عنکبوت طبیعی عمدتاً به دلیل مقاومت مکانیکی و دمایی، زیست‌سازگاری، خاصیت کشسانی عالی و مقاومت فوق‌العاده در مقایسه با سایر الیاف طبیعی و مصنوعی برتر است [۵]. در حال حاضر، پژوهش‌ها بیشتر درباره انواع عنکبوت‌های طلایی گردباف (*Nephila clavipes*)، باغی اروپایی (*Araneus diadematus*)، آرائوس و نتریکسوس (*Latrodectus hesperus*) است [۶].

الیاف تار عنکبوت

تار عنکبوت ساختاری از ابریشم عنکبوت بوده و نوعی پلیمر (درشت‌مولکول پروتئینی) است. این تار از تارریس عنکبوت خارج می‌شود که مانند یک اکسترودر یا دستگاه ریسندگی عمل می‌کند. ابریشم عنکبوت به وسیله غددی تولید می‌شود که درون تارریس‌ها و در زیر شکم عنکبوت واقع شده‌اند. هر غده، رشته خاصی را برای کاربرد ویژه‌ای تولید می‌کند. یک عنکبوت می‌تواند تا هفت نوع مختلف ابریشم برای استفاده‌های مختلف تولید کند. معمولاً عنکبوت‌ها دارای ۶ تارریس هستند و گاهی ۲، ۴ یا ۸



شکل ۱- انواع غدد عنکبوت و تارهای تولیدشده [۷].

تارریس هم می‌توانند داشته باشند. نکته مهم در اینجا زوج بودن تعداد تارریس‌هاست. هر تارریس با روش مجزا و مستقل همراه با سازوکار متفاوت عمل می‌کند (شکل ۱). ساختار تارریس بسیار پیچیده بوده و دارای چند خروجی میکروسکوپی است که چند رشته الیاف را تولید می‌کند. این سازوکار باعث ایجاد آرایش‌یافتگی مورد نیاز پروتئین‌ها می‌شود که بدون آن کارایی لازم را ندارد و ساختارهای ضعیف و غیرقابل استفاده‌ای را ایجاد می‌کند [۷].

خواص مکانیکی ابریشم عنکبوت

هر نوع ابریشم عنکبوت دارای مجموعه‌ای از خواص مکانیکی بوده که متناسب با عملکرد زیستی آن‌ها بهینه شده است. بیشتر ابریشم‌ها، به‌ویژه ابریشم تارآویز (*dragline*) دارای ویژگی‌های مکانیکی اختصاصی هستند. آن‌ها ترکیبی منحصر به فرد از استحکام کششی و انعطاف‌پذیری زیاد را به نمایش می‌گذارند. این خاصیت، به الیاف ابریشم قابلیت جذب مقدار زیادی انرژی را پیش از شکستن می‌دهد. استحکام انواع مختلف ابریشم (تنش لازم برای شکستن الیاف)، در محدوده ۰/۲ تا ۰/۵ GPa تا مقدار درخور توجه ۱/۷ GPa که حتی بیش از فولاد (حدود ۱/۵ GPa) است. همچنین، آن‌ها دارای ازدیاد طول ۱۰٪ تا ۵۰۰٪ هستند. چگالی ابریشم، که عمدتاً از پروتئین تشکیل شده، حدود یک ششم چگالی فولاد (۱/۳ g/cm³) است. ابریشم عنکبوت خاصیت کشسانی زیادی دارد، به‌طوری که ازدیاد طول تا پارگی آن کمی بیش از ابریشم و نایلون است. این ابریشم حتی می‌تواند به دو تا چهار برابر طول اولیه آن برسد که این مقدار بسیار بیش از فولاد و کولار است [۸، ۹].

همان‌طور که در جدول ۱ مشاهده می‌شود، ابریشم تارآویز عنکبوت استحکام بسیار خوبی دارد که از بسیاری از الیاف طبیعی بیشتر است و با فولاد برابری می‌کند. چقرمگی ابریشم تارآویز

جدول ۱- مقایسه خواص مکانیکی ابریشم عنکبوت با سایر مواد [۱۰].

مواد	استحکام (MPa)	سفتی (GPa)	چقرمگی (MJ.m^{-3})
ابریشم تارآویز عنکبوت	۱۴۰-۱۶۰۰	۳-۱۰	۱۶-۳۵۰
ابریشم کرم ابریشم	۵۰۰-۶۰۰	۷	۷۰
پشم (رطوبت نسبی ۱۰۰٪)	۲۰۰	۲-۳	۶۰
کولار	۳۶۰۰	۱۳۰	۶۰
نایلون ۶۶	۷۵۰-۹۵۰	۲/۶-۳	۸۰
فولاد با استحکام کششی زیاد	۱۶۵۰	۱۹۰-۲۱۰	۶
الیاف کربن	۴۰۰۰	۳۰۰	۲۵
الیاف شیشه نوع E	۲۲۰۰-۳۵۸۰	۶۳-۸۳	-

مشترک هستند که شامل یک هسته مرکزی بزرگ از واحدهای مدولار تکراری دارای حدود ۴۰ واحد تا ۲۰۰ واحد آمینواسید بوده و نواحی تکرارناپذیر آن، هسته را احاطه کرده است. نواحی انتهایی غیرتکراری دارای ساختار کروی همراه با تاخوردگی هستند و تقریباً از ۱۰۰ تا ۱۴۰ آمینواسید تشکیل شده‌اند (شکل ۲). توالی آن‌ها در انواع مختلف ابریشم عنکبوت‌ها متفاوت است. همچنین، نواحی انتهایی برای ذخیره اسپایدروئین در غدد ابریشم و تشکیل الیاف در مجرا ضروری است. درواقع داخل این مجراها، اسپایدروئین‌ها وارد مراحل مهم پیچیده‌ای می‌شوند که همراه با تغییرات محیطی مانند تغییرات pH و تبادل یون است [۱۵، ۱۴، ۱۰، ۶].

غدد مهم و اصلی‌تر آمپولیت اصلی (major ampullate)، آمپولیت فرعی (minor ampullate) و پرچم‌دار (flagelliform) بوده که واحدهای مدولار آن‌ها عمدتاً از آمینواسیدهای آلانین (Ala)، گلیسین (Gly) و پرولین (Pro) هستند. همچنین، توالی‌های آن‌ها عمدتاً به شکل $(\text{GlyAla})_n$ ، $(\text{Ala})_{4-16}$ ، GlyPro- و GlyGlyX بوده که X نشانگر سایر آمینواسیدهاست. نوع، تعداد و نحوه قرارگیری این توالی‌ها بر خواص مکانیکی این الیاف بسیار اثرگذار است. برخلاف نواحی انتهایی، ناحیه مدولار هسته ذاتاً فاقد تاخوردگی است و این حالت تا زمانی است که درون غدد ذخیره شده باشند [۱۴، ۱۰].

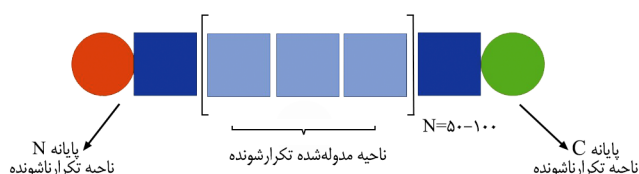
الیاف درگلانین، نه تنها از نظر خواص مکانیکی بهترین ابریشم

عنکبوت بسیار زیاد و بیش از تمام مواد است. براساس ویژگی‌های گزارش شده در جدول ۱، الیاف ابریشم عنکبوت می‌تواند در برابر فشار و ضربه زیاد مقاومت کند که در مقایسه با سایر مواد مصنوعی و طبیعی از این نظر برتر است. همچنین الیاف مزبور، افزون بر خواص مکانیکی بسیار عالی، پایداری گرمایی بسیار عالی نیز دارد. بنابراین، ابریشم عنکبوت یکی از بهترین مواد تولیدشده در طبیعت است. عملکرد بسیار مناسب ابریشم عنکبوت در تمام ابعاد باعث می‌شود تا به عنوان ماده ایده‌آلی در تولید چترهای پرش از ارتفاع یا زره‌های پوششی بدن استفاده شوند. افزون بر این، تجزیه پذیری و زیست سازگاری ابریشم عنکبوت باعث می‌شود که این الیاف دارای کاربردهای پزشکی نیز باشند. از جمله آن‌ها می‌توان به تاندون‌ها و رباط‌های مصنوعی، مواد ترمیم کننده بافت، الیاف بخیه استفاده شده در جراحی و سایر موارد اشاره کرد [۱۲-۱۰].

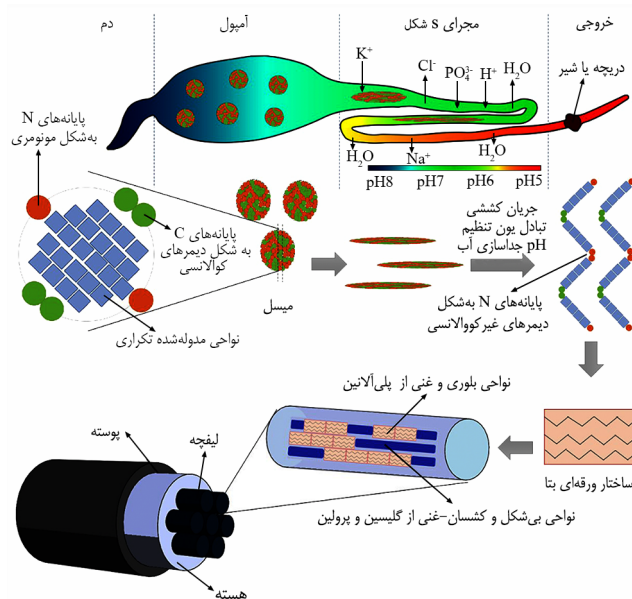
همان‌طور که گفته شد، ابریشم عنکبوت پایداری گرمایی بسیار خوبی دارد. نتایج آزمون وزن سنجی گرمایی و سایر آزمون‌های مکانیکی به ویژه در دماهای بسیار کم نشان داده است، ابریشم عنکبوت در دماهای بسیار کم (-40°C) قابلیت کشسانی خود را حفظ می‌کند. همچنین تا دمای 200°C پایدار است که باعث می‌شود، گزینه مناسبی برای کاربردهای خاص باشد که نیاز به پایداری در محدوده دمایی گسترده دارند [۱۳].

نحوه تولید ابریشم در عنکبوت

تمام رشته‌های ابریشم عنکبوت از یک یا چند پروتئین تشکیل شده است که اسپایدروئین (spidroin) نام دارد و درشت مولکول‌هایی با وزن مولکولی در حدود ۲۵۰ kDa تا حدود ۳۵۰ kDa را شامل می‌شود. همه اسپایدروئین‌ها دارای الگوی ساختاری اولیه پروتئینی



شکل ۲- ساختار کلی یک اسپایدروئین [۵].



شکل ۳- ساختار غده آمبولیت اصلی و تغییرات صورت گرفته در اسپایدروئین‌ها و ساختار الیاف ابریشم عنکبوت [۵].

عنکبوت بوده، بلکه از نظر ساختار نیز دارای اهمیت است. برخلاف سایر ابریشم‌های عنکبوتی، این الیاف را می‌توان از پرورش عنکبوت به دست آورد. الیاف تارآویز دارای ساختار هسته و پوسته است. پوسته نازک بوده و از زیست مولکول‌هایی چون لیبیداها، گلیکوپروتئین‌ها و سایر پروتئین‌های ابریشم تشکیل شده است [۱۵] (شکل ۳).

هسته الیاف تارآویز عمدتاً از دو نوع پروتئین اسپایدروئین ۱ (MASp1) و اسپایدروئین ۲ (MASp2) تشکیل شده است که به وسیله غدد آمبولیت اصلی تولید می‌شود. یک واحد مدولار MASp1، معمولاً از یک دسته پلی آلانین و چند توالی گلیسین-گلیسین تشکیل شده است. در MASp2 به جای توالی‌های گلیسین، توالی‌های گلیسین-پرولین-گلیسین قرار گرفته‌اند که باعث می‌شود، میزان پرولین افزایش یابد. چند ده واحد از این مدولارها در کنار هم، هسته اسپایدروئین الیاف تارآویز را تشکیل می‌دهند [۱۶].

توالی‌های پلی آلانین، نانوبلورهای دارای ساختار ورقه بتا هستند. آن‌ها به دلیل پیوندهای هیدروژنی بسیار قوی فشرده شده‌اند که مانند پیوندهای عرضی غیر کووالانسی عمل می‌کنند. توالی‌های گلیسین-گلیسین MASp1 ساختار بی شکل دارند. توالی‌های گلیسین-پرولین-گلیسین مربوط به MASp2 به دلیل بخش‌های پرولین و ساختار پتاپپتیدی آن، باعث ایجاد چرخش‌های بتا می‌شود و ساختار مارپیچی (مانند ساختار پیشنهاد شده برای پروتئین الاستین

با قابلیت کشسانی زیاد) ایجاد می‌کند [۱۶] (شکل ۳).

اسپایدروئین‌های مربوط به MASp2 آب دوست بوده و همچنین قابلیت برگشت پذیری کشسانی دارند. بر این اساس، وجود یک جفت آب گریز (MASp1) و آب دوست در کنار هم مطلوب است. ساختار اولیه اسپایدروئین‌ها به طور کامل خواص منحصر به فرد الیاف تارآویز را توجیه نمی‌کند. هیچ یک از الیاف حاصل از ریسندگی محلول در غدد عنکبوت یا انحلال دوباره ابریشم عنکبوت درون حلال‌های شیمیایی خواص تار عنکبوت را ندارند، در نتیجه فرایند ریسندگی عنکبوت دارای اهمیت ویژه‌ای است [۱۴، ۶].

فرایند ریسندگی عنکبوت را می‌توان به چهار بخش تقسیم کرد. بخش اول شامل دم است که اسپایدروئین‌ها از سلول‌های آن ترشح می‌شوند. بخش دوم، شامل کیسه است که اسپایدروئین‌ها در آن ذخیره می‌شوند. همچنین، ترکیبات تشکیل دهنده پوسته الیاف نیز در این بخش تشکیل می‌شوند. غلظت پروتئین در حین نگهداری در کیسه می‌تواند تا ۵۰٪ wt برسد [۱۴]. این غلظت بسیار زیاد است، زیرا بیشتر پروتئین‌ها در چنین شرایطی به طور برگشت ناپذیر گردایش می‌یابند (تشکیل کلوخه‌ها). برای جلوگیری از کلوخه‌ای شدن، اسپایدروئین‌ها ساختارهایی شبیه میسل را تشکیل می‌دهند که با خاصیت آب گریزی آن‌ها و انتهای غیر تکراری کنترل می‌شود [۱۷]. اسپایدروئین‌های ذخیره شده دارای فاز بلور مایع هستند. در بخش سوم در مجرای شکل، سیال بلور مایع تحت جریان کششی ثابت قرار می‌گیرد. خاصیت بلور مایع سیال اجازه می‌دهد تا مولکول‌ها به روشی از پیش آرایش یابند. آن‌ها جریان یافته و در طول عبور از مجرا بیشتر در امتداد محور جریان آرایش می‌یابند [۱۵]. به دلیل شکل مخروطی مجرا، نیروهای برشی در امتداد آن افزایش می‌یابند که به تشکیل بلورهایی با آرایش ورقه بتا منجر می‌شود. تنش برشی به دلیل بیرون کشیدن الیاف از روزنه افزایش می‌یابد و نیروهای کششی به برخی تغییرات ساختاری در اسپایدروئین‌ها (به ویژه نواحی انتهایی آن‌ها) منجر می‌شود [۱۸]. همراه با قرارگیری مناطق آب گریز در فاز بیرونی و به دنبال آن جداسازی فازی بین حلال (آب) و اسپایدروئین‌ها، تنش به کمک سازوکارهای زیستی حذف می‌شود. تغییرات ساختاری در نواحی انتهایی باعث تغییر آرایش درون هسته مرکزی میسل شکل می‌شوند و همراه با نیروهای مکانیکی از جداسازی فاز و وصل شدن اسپایدروئین به یکدیگر پشتیبانی می‌کنند [۶].

در کنار آثار مکانیکی مجرا، تغییرات شیمیایی به ویژه در مجرای شکل که در آن تبادل یون‌های سدیم، کلرید، پتاسیم و فسفات به روش کسموتروپیک (kosmotropic) نسبی صورت می‌گیرد

نیز باعث تغییرات ساختاری می شوند. این مسئله باعث می شود تا نواحی انتهایی C در معرض بخش های آب گریز قرار گیرند. با کاهش pH از ۷ متمایل به قلیایی به ۶، نواحی انتهایی آمینی به حالت دیمر درمی آیند. آن ها پیوندهای فیزیکی عرضی ایجاد کرده و اسپایدروئین ها را به هم وصل می کنند [۱۹، ۱۴].

پیش از اینکه الیاف از روزنه خارج شوند، از بخش به اصطلاح دریچه یا شیر عبور می کنند. این بخش، پس از پارگی الیاف با چرخاندن کانال به عقب و جلو سبب می شود که انتهای الیاف پاره شده به داخل دریچه باز شده منتقل و روند ریسندگی مجدداً شروع شود. وقتی الیاف خارج شدند، عنکبوت الیاف را می کشد و در نتیجه تحت کشش قرارگیری الیاف به تبخیر بیشتر آب و آرایش یافتگی مولکول های درون رشته منجر می شود [۱۰]. تمام سازوکارهای این فرایند ریسندگی بسیار پیچیده، عنکبوت را قادر می سازد تا در شرایط ملایم، الیاف بسیار محکمی را تولید کند [۶].

تجاری سازی

عنکبوت ها جانوران گوشت خوار با خوی تهاجمی هستند و دوست ندارند به طور گروهی زندگی کنند. در نتیجه، میزان بقای آن ها طی پرورش بسیار کم است. پرورش عنکبوت در مقایسه با کرم ابریشم در مقیاس زیاد دشوارتر است. ابریشم عنکبوت طبیعی با جمع آوری تارهای عنکبوت یا به طور دستی از غده ابریشم عنکبوت گرفته می شود، اما بازدهی آن بسیار کم است و نمی تواند جوابگوی نیازها باشد. غدد سازنده ابریشم در عنکبوت ها زیاد بوده و ویژگی های ابریشم تولید شده به وسیله غدد مختلف متفاوت است. از این رو، جمع آوری ابریشم عنکبوت با عملکرد کاملاً یکنواخت دشوار و زمان بر است [۲۱، ۲۰]. البته اگر نوع دیگری از ابریشم به غیر از تار آویز مدنظر باشد، این فرایند سخت تر می شود. به دلیل تفاوت میان انواع عنکبوت ها، محیط زندگی، حالت زنده ماندن، قابلیت خودکتنرلی و شرایط تشکیل ابریشم بر کیفیت ابریشم عنکبوت اثرگذار است. بنابراین، هیچ عملکرد استاندارد یکسانی برای ابریشم عنکبوت طبیعی وجود ندارد. افزون بر این، فراورش ابریشم عنکبوت طبیعی بسیار دشوار و شکل دهی آن به سایر اشکال خاص سخت تر است. فناوری بیونیک (bionic) روش مؤثری برای تولید ابریشم عنکبوت است که از زیست شناسی کاربردی الهام می گیرد و از ارزش کاربردی زیادی برخوردار است. ابریشم عنکبوت در زمینه هایی مانند پزشکی، ساخت و ساز، صنعت خودروسازی و هوافضا استفاده شده و دامنه استفاده آن در حال گسترش است [۱۴، ۱۱، ۶، ۲].

مهندسی ژنتیک تنها راه تولید ابریشم عنکبوت به روش صنعتی است. مدت ها است که توالی DNA پروتئین های ابریشم عنکبوتی مشخص شده است. DNA مدنظر از میزبان (غده تولیدکننده اسپایدروئین های عنکبوت) برداشته می شود و در یک مهمان قرار می گیرد. به عنوان مثال، ژن های عنکبوت به کرم های ابریشم یا سایر حیوانات، گیاهان و ریزاندامگان منتقل می شوند تا با استفاده از فناوری تراریخته مقدار زیادی پروتئین ابریشم عنکبوت تولید شود. باکتری *Escherichia coli* میزبان خوبی برای تولید پروتئین در مقیاس صنعتی است و تولید سریع تر و قابل توسعه را امکان پذیر می سازد. زمان شروع فرایند تا پایان مرحله خالص سازی پروتئین ۳ تا ۴ روز به طول می انجامد، اما باز هم این روش، بازدهی کمی دارد [۶]. یکی از مشکلات تولید این ابریشم، کم بودن وزن مولکولی درشت مولکول ها است که در بازه ۳۰ kDa تا ۱۱۰ kDa است در صورتی که اسپایدروئین های طبیعی ۳۰۰ kDa تا ۳۵۰ kDa وزن دارند [۱۰].

تا به حال سازوکار ریسندگی که همانند عنکبوت، پروتئین ها را به هم وصل و آرایش دهد وجود نداشته است. اما ابریشم های عنکبوت مصنوعی تولید شده را می توان به شکل های مختلف چون گوی، کپسول، فیلم و الیاف نفاخته یا هیدروژل ها درآورد که از کارایی زیادی برخوردار هستند [۲۲، ۲۱].

اشکال ابریشم پیش گفته را می توان به عنوان حامل در دارورسانی یا داربست در مهندسی بافت استفاده کرد. زیرا ابریشم های طبیعی زیست سازگار (سازگاری با سلول های مختلف، ایمنی زایی کم، زیست تخریب پذیری و سمیت کم) هستند. پروتئین های ابریشم نوترکیب، سازگاری مشابهی با ابریشم های طبیعی دارند و برای کاربردهای زیست پزشکی مناسب است [۲۱].

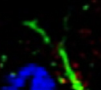
سازه های ابریشمی عنکبوتی نوترکیب، افزون بر زیست سازگاری دارای ویژگی های دیگری مانند سطح صاف بوده که آن ها را برای سایر کاربردهای فنی مناسب می سازد. از این ویژگی ها می توان در کاربردهایی همچون الیاف نفاخته به عنوان صافی هوا یا افزودنی های مواد آرایشی استفاده کرد که احساس صاف گونه ابریشمی به محصول می بخشد [۶].

کاربردهای نوین ابریشم عنکبوت

با توجه به خواص مکانیکی و گرمایی درخور توجه ابریشم عنکبوت، زیست سازگاری و زیست تخریب پذیری آن نیز باعث کاربردهای گسترده این الیاف شده است. این ابریشم، قابلیت جایگزینی بسیاری از مواد را در صنایع گوناگون دارد. در ادامه به معرفی و بررسی تعدادی از این نوآوری ها پرداخته می شود [۲۳].

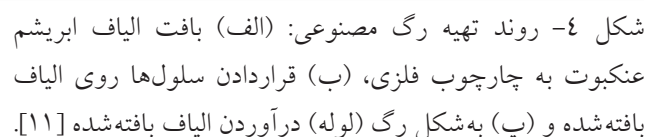
کرم‌های حامل دارو

بخیه جراحی ضد میکروب

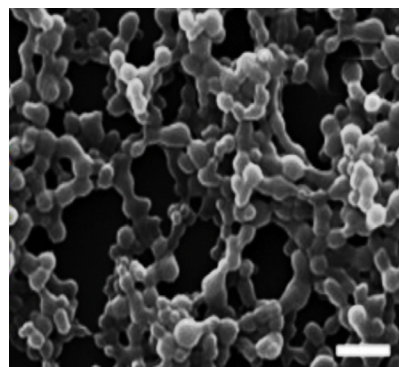


Fluorescence micrograph showing a cluster of cells with blue nuclei and red cytoplasmic staining. A scale bar is present in the bottom right corner.

(۷)

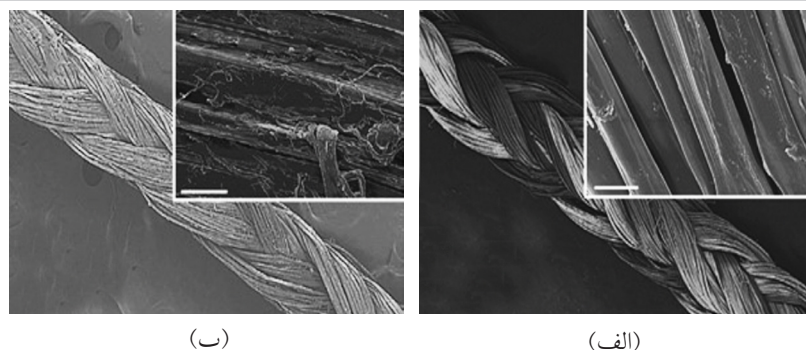


درمان بیماری‌های عروقی دارای پیچیدگی، عوارض و محدودیت‌هایی است که باعث تغییر شیوه زندگی افراد می‌شود و نیاز به استفاده مکرر از داروهای ضدانعقاد و امثال آن است. از پلیمرهای سنتزی مانند پلی‌تترافلوئورواتیلن در درمان بیماری‌های عروقی استفاده می‌شود. اما استفاده از این مواد به دلیل خواص مکانیکی ضعیف (انعطاف‌پذیری و مدول کم) و افزایش احتمال ایجاد لخته‌گی در خون دارای محدودیت‌هایی است. ابریشم عنکبوت با توجه به زیست‌تخریب‌پذیری، انعطاف‌پذیری، خواص مکانیکی عالی و زیست‌سازگاری [۲۳] به‌عنوان ماتریس به‌همراه سلول‌های زیستی برای ساخت رگ مصنوعی استفاده شده است. ابریشم عنکبوت به‌طور موازی در چارچوب‌های فولاد ضدزنگ با استفاده از سوزن مخصوص بافته می‌شود. سپس سلول‌ها و سایر مواد روی سطح این سازه‌های بافته‌شده قرار می‌گیرند تا در نهایت به شکل



(الف)

شکل ۵- (الف) تصویر SEM ذرات کروی حاوی دارو با نسبت وزنی ۸ به ۲ از MASp1 به MASp2 و (ب) تصویر میکروسکوپ هم‌کانون (confocal) از ذرات کروی قسمت (الف) و داروی ضدسرطان درون آن [۲۴].



شکل ۶- تصویر SEM الیاف بخیه با مقیاس $1 \mu m$: (الف) بخیه تجاری اصلاح نشده و (ب) بخیه اصلاح شده [۱۲].

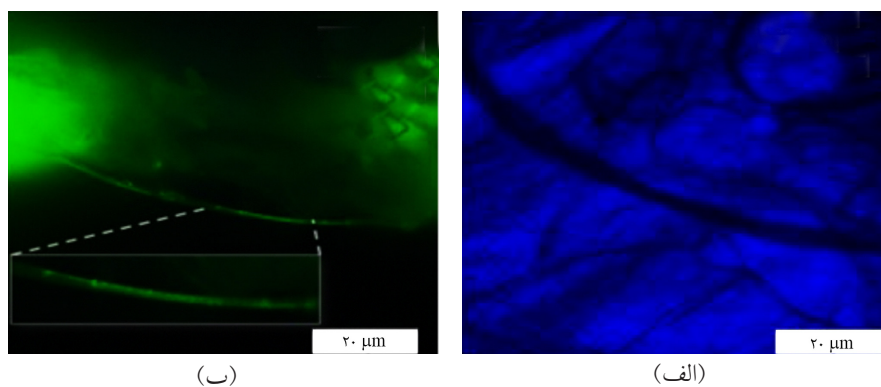
زیست سازگاری باشند تا زخم بدون ایجاد عفونت بهبود یابد [۲۳]. عفونت های میکروبی ناشی از عمل جراحی، مشکل جدی برای سلامتی است. امروزه پژوهش هایی درباره تولید مواد نوین فاقد دارو با خواص ضد میکروب برای جلوگیری از ایجاد عفونت انجام شده است. با کمک اصلاح ژنتیکی می توان ابریشم عنکبوت را با پپتیدهای ضد میکروب مهندسی و تولید کرد (شکل ۶). نتایج آزمایش ها نشان می دهد، بخیه های تولید شده، زنده مانده سلول ها را حفظ کرده است و با خون نیز سازگار بوده و بر خواص مکانیکی ابریشم عنکبوت اثری نداشته است [۱۲].

لیف نوری برای سنجش مواد شیمیایی

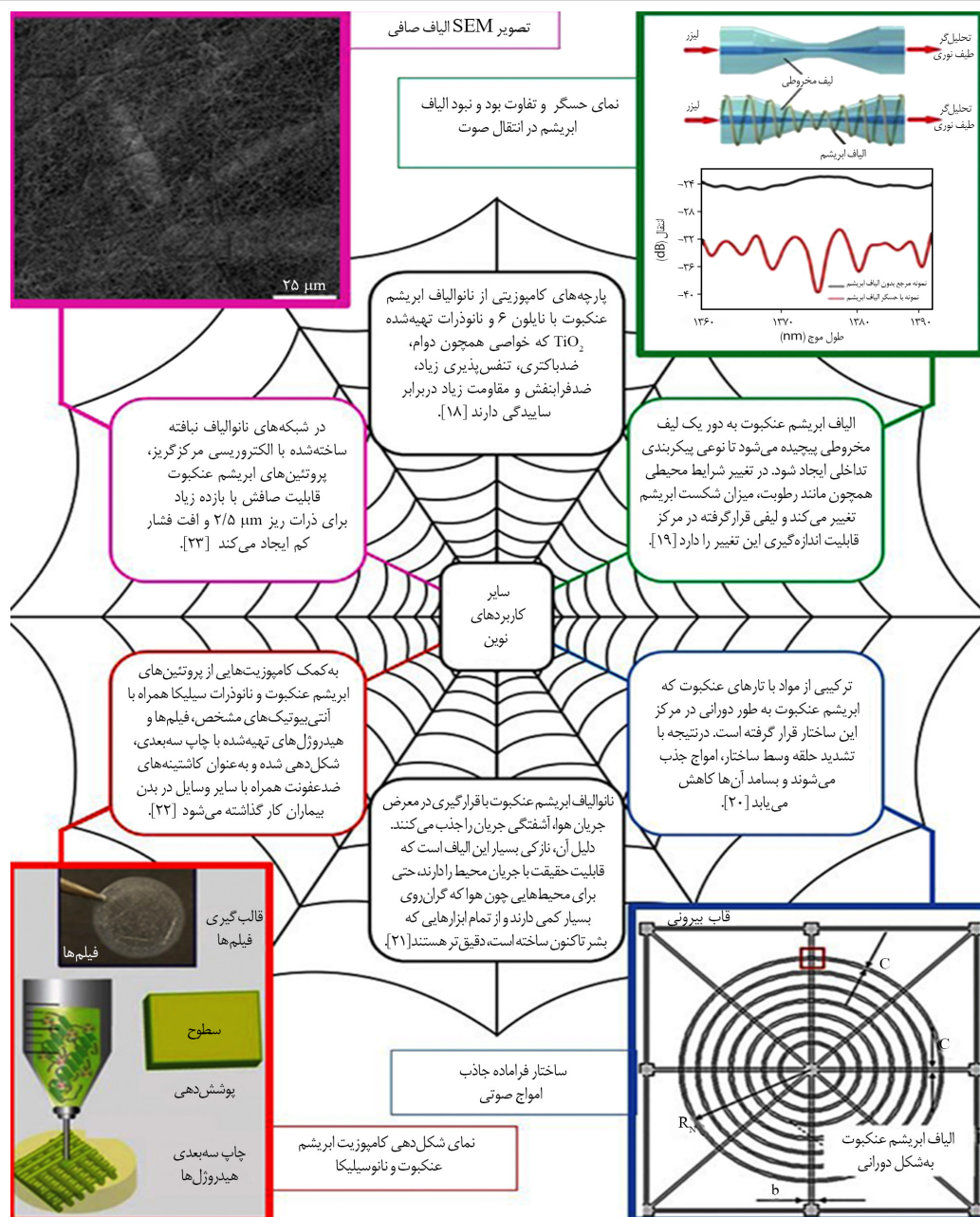
ابریشم عنکبوت معمولاً در مهندسی بافت، دارورسانی و صنایع نساجی استفاده شده است، اما این الیاف پروتئینی دارای خواص نوری برجسته ای هستند که می توانند به عنوان لیف نوری زیست تخریب پذیر نیز به کار برده شوند. این الیاف ذاتاً به ترکیبات شیمیایی حساس اند. با وجود ترکیبات شیمیایی همچون آمونیاک، اتانول، آلاینده ها و سایر مواد حتی در مقادیر کم باعث رخ دادن واکنش های انتخابی شده که به تغییراتی در خواص رسانندگی نوری در امتداد لیف ابریشم منجر می شود. الیاف شیشه معمولی حتی

مواد هیبریدی فعال نوری

ابریشم عنکبوت به طور گسترده به عنوان ماتریس برای کاربردهای بازسازی بافت مورد توجه قرار گرفته است. نظارت نوری بر رشد مجدد بافت از ابزارهای جذاب و کارآمد برای کنترل این فرایند است. در پژوهشی، الیاف ابریشم عنکبوت با نانوذرات معدنی زیرکونیم و هافنیم اصلاح شده که برای افزایش بازدهی با غلظت کمی از عناصر کمیاب ارییم و تربیم پوشش داده می شود و در نتیجه نانومواد ذاتاً نورتاب را تولید می کنند (شکل ۷). این مواد هیبریدی به دلیل انرژی کم فونون، بازده نوری و عبور



شکل ۷- تصاویر میکروسکوپی نورتابناکی تحت تابش لامپ جیوه ای: (الف) الیاف اصلاح نشده و (ب) الیاف اصلاح شده و تابناک [۲۷].



شکل ۸- سایر کاربردهای نوین ابریشم عنکبوت [۲۸-۳۳].

انبوه ابریشم عنکبوت و به کارگیری فناوری های نوین تولید است. با امکان پذیری تولید صنعتی پربهره ابریشم عنکبوت و همگام سازی آن ها با روش های نوین شکل دهی، قابلیت تجاری سازی پژوهش های یاد شده ایجاد می شود.

نتیجه گیری

ابریشم عنکبوت، درشت مولکول پروتئینی است که طی فرایندهایی

نور زیاد و خواص شیمیایی-فیزیکی پایدار کاربردهای زیستی بالقوه دارند. به جز کاربردهای پزشکی، این نوآوری قابلیت استفاده در ابزار دقیق محیط زیست یا ساخت لباس هایی با مقاومت مکانیکی و خواص نوری را دارند [۲۷].

در شکل ۸، سایر نوآوری های استفاده شده از ابریشم عنکبوت نشان داده شده است. تمام کاربردهای مزبور در سطح آزمایشگاهی نتایج امیدبخشی دارند و دریچه ای جدید برای استفاده از ابریشم عنکبوت به عنوان حسگر یا بافت بدن انسان گشوده اند. ولی برای به مرحله تجاری رساندن، نیاز به تلاش های زیاد دیگری برای تولید

عنکبوت را با ویژگی‌های ابریشم طبیعی آن ندارد که دلیل آن عدم امکان شبیه‌سازی فرایند ریسندگی عنکبوت است. ابریشم عنکبوت چه به‌شکل طبیعی یا مصنوعی، قابلیت استفاده در شکل‌های دیگر یا ترکیب با سایر مواد را دارد که مستعد به‌کارگیری در بسیاری از صنایع پزشکی و مهندسی است و می‌توان به‌عنوان جایگزین بسیار خوبی برای مواد به‌کاررفته در این زمینه‌ها باشد.

مراجع

1. Agnarsson I., Kuntner M., and Sudhikumar A.V., Bioprospecting Finds the Toughest Biological Material: Extraordinary Silk from a Giant Riverine Orb Spider, *PLoS ONE*, **5**, 11234, 2010.
2. Mohanan Drisya-Mohan O., Kavyamol P., Plaza G., and Guinea G.V., Effect of Kleptoparasitic Ants on the Foraging Behavior of a Social Spider (*Stegodyphus sarasinorum* Karsch, 1891), *Zool. Stud.*, **58**, e3, 2019.
3. Spiess K., Lammel A., and Scheibel T., Recombinant Spider Silk Proteins for Applications in Biomaterials, *Macromol. Biosci.*, **10**, 998-1007, 2010.
4. Sutherland T.D., Young J.H., Weisman S., Hayashi C.Y., and Merritt D.J., Insect Silk: One Name, Many Materials, *Annu. Rev. Entomol.*, **55**, 171-188, 2010.
5. Eisoldt L., Smith A., and Scheibel T., Decoding the Secrets of Spider Silk, *Mater. Today*, **14**, 80-86, 2011.
6. Gu Y., Yu L., Mou J., Wu D., Zhou P., and Xu M., Mechanical Properties and Application Analysis of Spider Silk Bionic Material, *E-Polymers*, **20**, 443-457, 2020.
7. Pechmann M., Khadjeh S., Sprenger F., and Prpic N.M., Patterning Mechanisms and Morphological Diversity of Spider Appendages and their Importance for Spider Evolution, *Arthropod. Struct. Dev.*, **39**, 453-467, 2010.
8. Belbéoche C., Lejeune J., Vroman P., and Salaün F., Silkworm and Spider Silk Electrospinning: A Review, *Environ. Chem. Lett.*, **19**, 1737-1763, 2021.
9. Pan L., Wang F., Cheng Y., Leow W.R., Zhang Y.W., Wang M. et al., A Supertough Electro-Tendon Based on Spider Silk Composites, *Nat. Commun.*, **11**, 1332, 2020.
10. Yarger J.L., Cherry B.R., and van der Vaart A., Uncovering the Structure-Function Relationship in Spider Silk, *Nat. Rev. Mater.*, **3**, 18008, 2018.
11. Daştagir K., Daştagir N., Limbourg A., Reimers K., Strauß S., and Vogt P.M., In Vitro Construction of Artificial Blood Vessels Using Spider Silk as a Supporting Matrix, *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.*, **101**, 103436, 2020.
12. Franco A.R., Fernandes E.M., Rodrigues M.T., Rodrigues F.J., Gomes M.E., Leonor I.B. et al., Antimicrobial Coating of Spider Silk to Prevent Bacterial Attachment on Silk Surgical Sutures, *Acta Biomater.*, **99**, 236-246, 2019.
13. Liu X., Shi L., Wan X., Dai B., Yang M., Gu Z. et al., A Spider-Silk-Inspired Wet Adhesive with Supercold Tolerance, *Adv. Mater.*, **33**, 2007301, 2021.
14. Blamires S.J., Blackledge T.A., and Tso I.M., Physicochemical Property Variation in Spider Silk: Ecology, Evolution, and Synthetic Production, *Annu. Rev. Entomol.*, **62**, 443-460, 2017.
15. Kiseleva A.P., Krivoschapkin P.V., and Krivoschapkina E.F., Recent Advances in Development of Functional Spider Silk-Based Hybrid Materials, *Front. Chem.*, **8**, 2020.
16. Wang Z., Cang Y., Kremer F., Thomas E.L., and Fytas G., Determination of the Complete Elasticity of Nephila pilipes Spider Silk, *Biomacromolecules*, **21**, 1179-1185, 2020.
17. Whittall D.R., Baker K.V., Breitling R., and Takano E., Host Systems for the Production of Recombinant Spider Silk, *Trends. Biotechnol.*, **39**, 560-573, 2021.
18. Babb P.L., Lahens N.F., Correa-Garhwal S.M., Nicholson D.N., Kim E.J., Hogenesch J.B. et al., The Nephila clavipes Genome Highlights the Diversity of Spider Silk Genes and their Complex Expression, *Nat. Genet.*, **49**, 895-903, 2017.
19. Hagn F., Eisoldt L., Hardy J.G., Vendrely C., Coles M., Scheibel T. et al., A Conserved Spider Silk Domain Acts as a Molecular Switch that Controls Fibre Assembly, *Nature*, **465**, 239-242, 2010.
20. Gu L., Jiang Y., and Hu J., Scalable Spider-Silk-Like Supertough Fibers Using a Pseudoprotein Polymer, *Adv. Mater.*, **31**, 1904311, 2019.
21. Salehi S., Koeck K., and Scheibel T., Spider Silk for Tissue Engineering Applications, *Molecules*, **25**, 737, 2020.
22. DeSimone E., Schacht K., Pellert A., and Scheibel T., Recombinant Spider Silk-Based Bioinks, *Biofabrication*, **9**, 044104, 2017.
23. Bakhshandeh B., Nateghi S.S., Gazani M.M., Dehghani Z.,

- and Mohammadzadeh F., A Review on Advances in the Applications of Spider Silk in Biomedical Issues, *Int. J. Biol. Macromol.*, **192**, 258-271, 2021.
24. Florczak A., Jastrzebska K., Mackiewicz A., and Dams-Kozłowska H., Blending Two Bioengineered Spider Silks to Develop Cancer Targeting Spheres, *J. Mater. Chem. B*, **5**, 3000-3011, 2017.
25. Hey Tow K., Chow D.M., Vollrath F., Dicaire I., Gheysens T., and Thévenaz L., Exploring the Use of Native Spider Silk as an Optical Fiber for Chemical Sensing, *J. Light. Technol.*, **36**, 1138-1144, 2018.
26. Cohen N., Levin M., and Eisenbach C.D., On the Origin of Supercontraction in Spider Silk, *Biomacromolecules*, **22**, 993-1000, 2021.
27. Kiseleva A., Kiselev G., Kessler V., Seisenbaeva G., Gets D., Rumyantseva V. et al., Optically Active Hybrid Materials based on Natural Spider Silk, *ACS Appl. Mater. Interfaces.*, **11**, 22962-22972, 2019.
28. Pant H.R., Bajgai M.P., Nam K.T., Seo Y.A., Pandeya D.R., Hong S.T. et al., Electrospun Nylon-6 Spider-Net Like Nano-fiber Mat Containing TiO₂ Nanoparticles: A Multifunctional Nanocomposite Textile Material, *J. Hazard. Mater.*, **185**, 124-130, 2011.
29. Liu Z., Zhang M., Zhang Y., Xu Y., Zhang Y., Yang X. et al., Spider Silk-Based Tapered Optical Fiber for Humidity Sensing based on Multimode Interference, *Sens. Actuator A Phys.*, **313**, 112179, 2020.
30. Miniaci M., Krushynska A., Movchan A.B., Bosia F., and Pugno N.M., Spider Web-Inspired Acoustic Metamaterials, *Appl. Phys. Lett.*, **109**, 071905, 2016.
31. Zhou J. and Miles R.N., Sensing Fluctuating Airflow with Spider Silk, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **114**, 12120-12125, 2017.
32. Kumari S., Bargel H., and Scheibel T., Recombinant Spider Silk-Silica Hybrid Scaffolds with Drug-Releasing Properties for Tissue Engineering Applications, *Macromol. Rapid. Commun.*, **41**, 1900426, 2020.
33. Müller F., Zainuddin S., and Scheibel T., Roll-to-Roll Production of Spider Silk Nanofiber Nonwoven Meshes Using Centrifugal Electrospinning for Filtration Applications, *Molecules*, **25**, 5540, 2020.