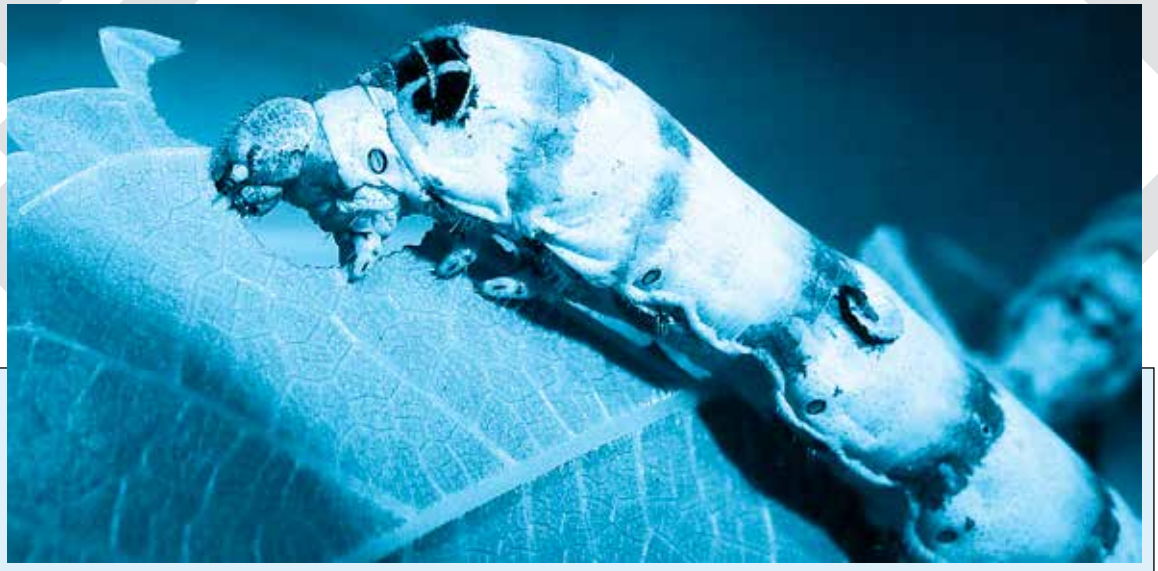
ابریشم؛ الیافی پروتئینی



سمیه باقری وانانی
کارشناسی ارشد شیمی آلی
و معلم شیمی صنایع شیمیایی اردل، چهارمحال و بختیاری

چکیده

ابریشم پلیمری طبیعی شامل ۱۸ آمینواسید است. پروتئین موجود در ابریشم که فیبری قوی، نرم و براق به نام فیبروئین است، از جمله پروتئین‌های ساختاری است که تقریبا به‌طور کامل از صفحه‌های بتای ناهمسو تشکیل شده است. امروزه الیاف ابریشم به‌دلیل تجزیه‌پذیری، سبکی، استحکام کششی و انعطاف‌پذیری بسیار بالا، در بسیاری از صنایع از جمله نساجی، پزشکی، مهندسی بافت و ... مورد استفاده قرار می‌گیرد.

کلیدواژه‌ها: ابریشم، پروتئین، فیبروئین، سریسین، صفحه‌های بتا

مقدمه

ابریشم پروتئین رشته‌ای حیوانی است که در طبیعت توسط انواع حشرات، از جمله عقرب و عنکبوت‌ها تولید می‌شود اما منبع اصلی تولید آن، کرم‌های ابریشم بومبیکس موری[1] هستند. بلندی الیاف ابریشم معمولاً به ۶۰۰ تا ۱۷۰۰ متر می‌رسد و قطر آن ۱۲ تا ۳۰ میکرومتر است. جدول ۱، برخی از ویژگی‌های فیزیکی الیاف ابریشم را نشان می‌دهد. گفتنی است که این مقدارها به سلامتی، رژیم غذایی و حالت تشکیل لارو وابسته‌اند و می‌توانند تغییر کنند. [۱]

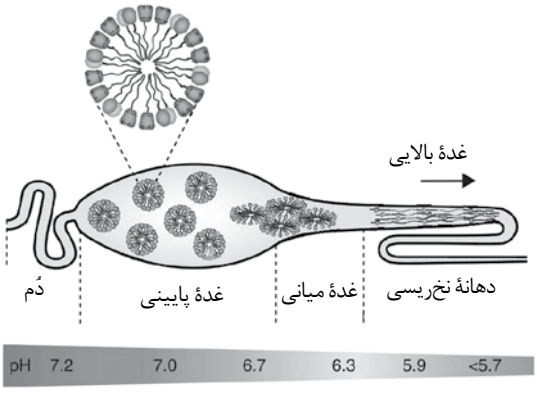
ابریشم رسانای ضعیف جریان الکتریکی است و تا دمای ۱۴۰ درجه سلسیوس را تحمل می‌کند ولی در دمای ۱۷۵° C تجزیه می‌شود. ابریشم هنگام سوختن بویی شبیه بوی پر سوخته می‌دهد و نسبت به نور، پرتوی فرابنفش و عوامل اکسنده حساس است. اسیدهای غلیظ مانند سولفوریک اسید و هیدروکلریک اسید بر الیاف ابریشم اثر می‌گذارند و نیتریک اسید غلیظ باعث تغییر رنگ ابریشم می‌شود. [۲]

جدول۱ ویژگی الیاف ابریشم

جذب رطوبت	٪۱
آب‌رفتگی	٪۰/۹
وزن مخصوص	۱/۳
سختی	۵ گرم بر دنیر
افزایش طول در خشکی	٪۱۷-٪۲۵
افزایش طول در رطوبت	٪۳۰
مدول سختی	۲/۵

چرخهٔ زندگی کرم ابریشم را می‌توان به چهار مرحله به این شرح تقسیم کرد:

- **مرحلهٔ۱** تخم‌های پروانه روی برگ‌های توت قرار داده می‌شود . ده روز طول می‌کشد تا این تخم‌ها به لارو کرم ابریشم



▲ شکل ۱ غده‌های کرم ابریشم و مقدار pH در هر یک

تبدیل شوند.

- **مرحلهٔ ۲** لاروها بزرگ می‌شوند و از برگ‌های توت تغذیه می‌کنند.

- **مرحلهٔ ۳** پس از ۴ تا ۶ هفته، لاروها شروع به تولید نخ‌های ابریشمی می‌کنند و به کمک آن، خود را می‌پوشانند. این فرایند سه تا هشت روز طول می‌کشد تا یک پیله تشکیل شود.

- **مرحلهٔ ٤** لاروها ۱۶ روز در پیله خود می‌مانند. سپس به شکل پروانه از پیله خارج می‌شوند.

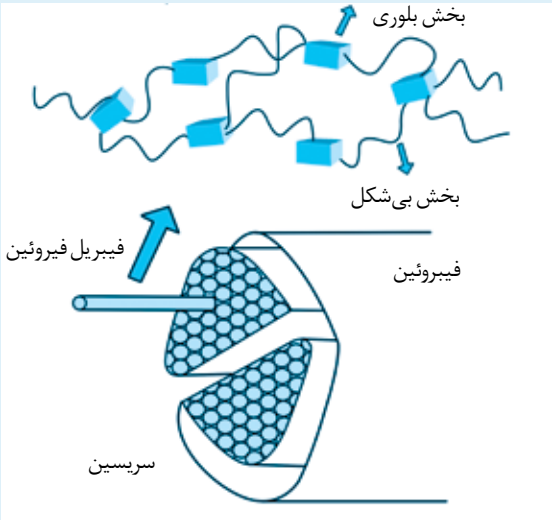
پیلهٔ کرم ابریشم تخم‌مرغی شکل است. کرم ابریشم هنگام تولید پیله، دو لایه ابریشم جدا از هم را کنار یکدیگر قرار می‌دهد و آن‌ها را با یک لایه صمغ می‌پوشاند. [۳]

پروتئین‌های ابریشم در غده‌های ابریشمی ساخته می‌شوند. لاروها دارای یک جفت غده ابریشمی، با ساختار لوله‌ای درازی هستند که به‌طور موازی در دستگاه گوارش قرار دارند اما قسمت پشتی‌ها آن بلندتر و مارپیچی است. از دید ساختار و عملکرد، غده‌های ابریشمی از سه بخش بالایی، پایینی و میانی تشکیل می‌شود. پروتئین فیبروئین[۲] و سریسین[۳] به ترتیب در سلول‌های پایینی و میانی ابریشمی ساخته می‌شوند. دو غدهٔ بالایی که نزدیک حفره دهانی به هم می‌رسند به‌عنوان مجرا عمل می‌کنند و تار ابریشمی به‌صورت الیاف ترشح می‌شود.

عوامل مؤثر در شکل‌گیری فیبر ابریشم در غده‌ها عبارتند از: تغییرات pH، غلظت یون‌های Ca^{2+}, K^{+}, Cu^{2+}، غلظت پروتئین، میزان آب و برش[۴]. آنزیم کربنیک انیدریداز که در غده بالایی و میانی کرم ابریشم وجود دارد بنابه این واکنش مسئول کنترل pH در غده کرم ابریشم است. [۶]

$$CO_2 + H_2O \xrightarrow{\text{کربنیک‌انیدریداز}} H^+ + HCO_3^-$$

برای تعیین pH لومینال غده‌های ابریشم بومبیکس موری، از میکروالکترودهای انتخابی یونی هم مرکز[۵] استفاده شد که شیب تغییرات pH درغده ابریشم را در غده بالایی از ۸/۲ تا ۷/۲ و در طول غده ابریشم میانی pH برابر ۷ اندازه‌گیری کرد. در ابتدای



▲ شکل ۲ فیبر ابریشم

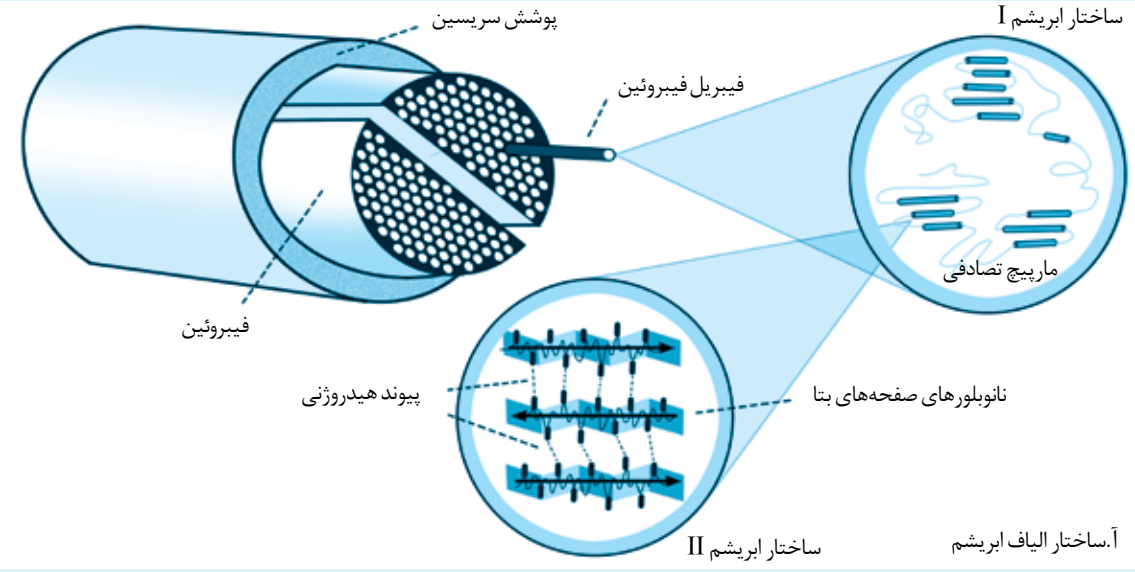
کرم ابریشم هنگام تولید پیله دو لایه ابریشم جدا از هم را کنار یکدیگر قرار می‌دهد و آن‌ها را با یک لایه صمغ می‌پوشاند

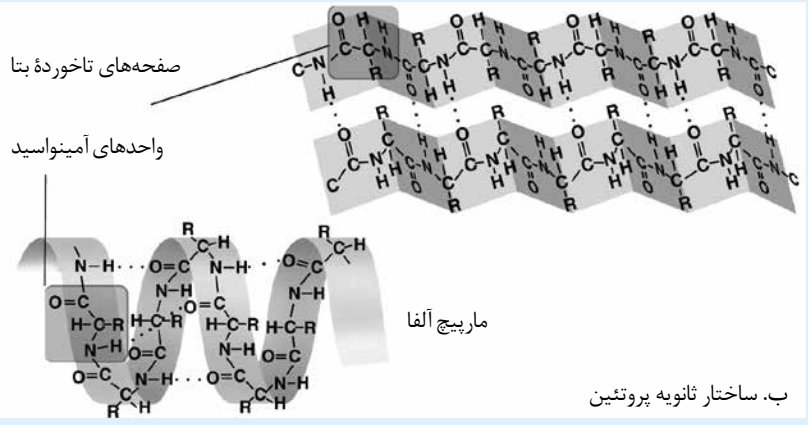
فیبرین ابریشم که هسته الیاف را تشکیل داده است یک پروتئین فیبردار با ساختار نیمه بلوری است که سختی و قدرت الیاف را فراهم می‌کند

غده بالایی که در آن ابریشم به الیاف تبدیل می‌شود pH از ۶/۲ تا ۶/۸ تغییر می‌کند، شکل ۱.

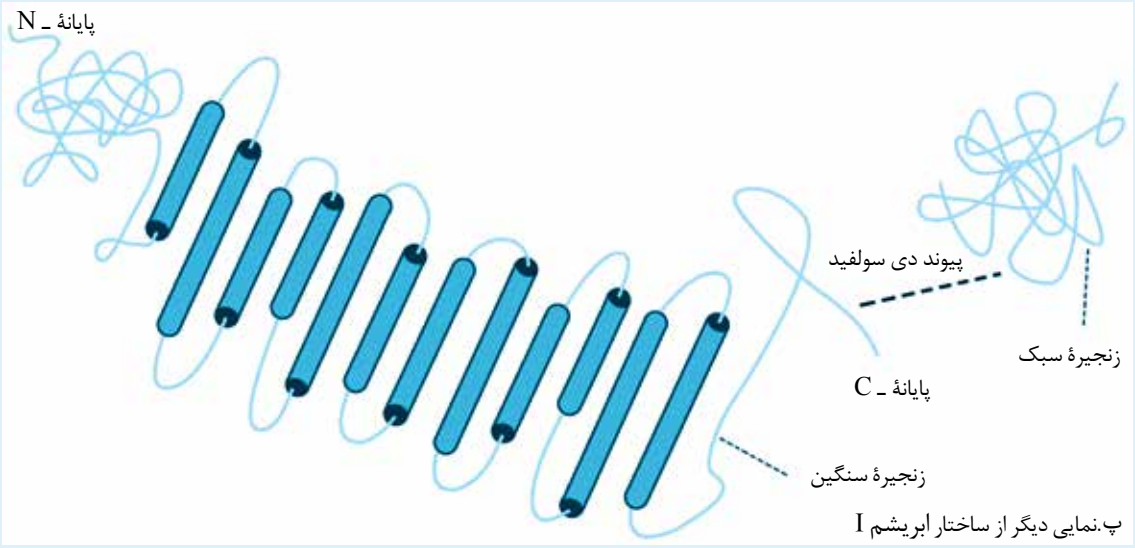
مواد ترشح‌شده با قرار گرفتن در برابر هوا سخت می‌شوند و رشته‌های دوقلو از پروتئین فیبرین را تشکیل می‌دهند در حالی‌که پروتئین سریسین آن‌ها را به هم پیوند می‌دهد. [۴ و ۵] همین ساختارمثلثی تشکیل شده، ظاهر درخشانی به فیبر ابریشم می‌دهد، شکل ۲. این ساختار در پارچه‌های ابریشمی نورهای ورودی را در زاویه‌های مختلف عبور می‌دهد و در نتیجه رنگ‌های مختلف تولید می‌شوند.

پروتئین‌های الیاف ابریشم معمولاً از نوعی ساختمان دوم تکراری ساده تشکیل شده‌اند و زنجیره‌های پلی‌پپتیدی آن‌ها تقریباً موازی با یک محور فرضی، به‌صورت رشته‌های بلند یا صفحه‌های پهن آرایش می‌یابند. الیاف ابریشم از دو پروتئین عمده تشکیل شده است؛ فیبروئین به مقدار ۷۵ درصد و سریسین به مقدار ۲۵ درصد. همراه با این دو در ابریشم خام ناخالصی‌های طبیعی دیگر مانند چربی، واکس نمک‌های معدنی و مواد رنگی نیز وجود دارند. پروتئین سریسین در ابریشم خام به طور موازی در سراسر سطح دو فیبرین فیبروئین قرار دارد و آن‌ها را به هم





▲ شکل۳



پ.نمایی دیگر از ساختار ابریشم I

پیوند می‌دهد. پروتئین سریسین از دو جزء II,I تشکیل شده است. فیبریل ابریشم که هسته الیاف را تشکیل داده است یک پروتئین فیبردار با ساختار نیمه بلوری است که سختی و قدرت الیاف را فراهم می‌کند. سریسین پروتئینی بی‌شکل است که بخشی شامل صفحه‌های بتا را دربر دارد و مانند چسب، الیاف فیبروئین را در برمی‌گیرد و آن‌ها را به هم می‌چسباند.

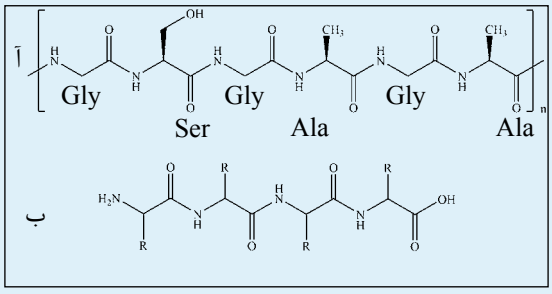
فرایند صمغ‌زدایی

فرایندی که در نتیجه آن سریسین محلول از فیبروئین جدا می‌شود فرایند صمغ‌زدایی[۶] نام دارد. در این فرایند، نخست پیله‌های ابریشم را درون آبی که در حال جوشیدن است می‌ریزند. سریسین در آب سرد، نامحلول و در آب گرم، محلول است. پس در آب جوش پیله‌ها، به حال شناور در می‌آیند. گاهی به آب جوش نمک یا ماده پاک‌کننده می‌افزایند تا بازده افزایش یابد. [۷]

چنان‌که از شکل ۳ بر می‌آید در ساختار الیاف ابریشم صفحه‌های بتا، مارپیچ آلفا و مارپیچ تصادفی به‌طور اتفاقی قرار دارند که از بین آن‌ها صفحه‌های غیرموازی بتا ساختار ثانویهٔ بنیادی در الیاف ابریشم است. [۸]

در صفحه‌های بتا، محل تشکیل پیوند هیدروژنی میان قطعه‌های مجاور زنجیره پلی‌پپتید، موجب ایجاد صفحه زیگزاگی می‌شود. در این صفحه‌ها، گروه‌های R در جهت‌های مخالف، بالا و پایین صفحه بتا هستند و الگویی متناوب را ایجاد می‌کنند. پروتئین‌های ابریشم چهره‌بندی بتای ناهمسو دارند یعنی زنجیره‌ای که دارای گروه آمین است به کمک یک قوس یا پیچ، با گروه کربوکسیل پیوند دارد. به‌دلیل پیوند هیدروژنی محکم‌تر در چهره‌بندی ناهمسو، این صفحه‌ها نسبت به چهره‌بندی همسو پایدارترند. بنابراین در ساختار صفحه‌های بتا، عمدتاً آمینواسیدهای کوچک مانند گلیسین و آلانین شرکت می‌کنند. [۹]

فیبروئین ابریشم از دو زنجیره سنگین به جرم تقریباً ۳۹۰ کیلو دالتون، و زنجیره سبک به جرم تقریباً ۲۶ کیلو دالتون تشکیل شده است. زنجیره سبک فیبروئین از واحدهای غیرتکراری و آبدوست با توالی گلیسین، آلانین، گلیسین، آلانین، گلیسین، سرین تشکیل شده است. پیوند ساده دی‌سولفیدی انتهای زنجیره را با قسمت سنگین زنجیره ـ که شامل توالی تکرارپذیر و آبگریز دی‌پپتیدهای گلیسین با یکی از سه آمینواسید آلانین، سرین یا تیروزین است ـ پیوند می‌دهد، شکل ۴ ـ ب. گلیکوپروتئین P۲۵- به جرم تقریباً ۲۶ کیلو دالتون- نیز با یک پیوند غیرکوالانسی با زنجیره سبک و سنگین در ارتباط است و نسبت زنجیره سنگین، زنجیره سبک وگلیکوپروتئین P۲۵ در نسبت ۶ : ۶ : ۱ باعث تشکیل الیاف ابریشمی می‌شود. ترکیب الگوی

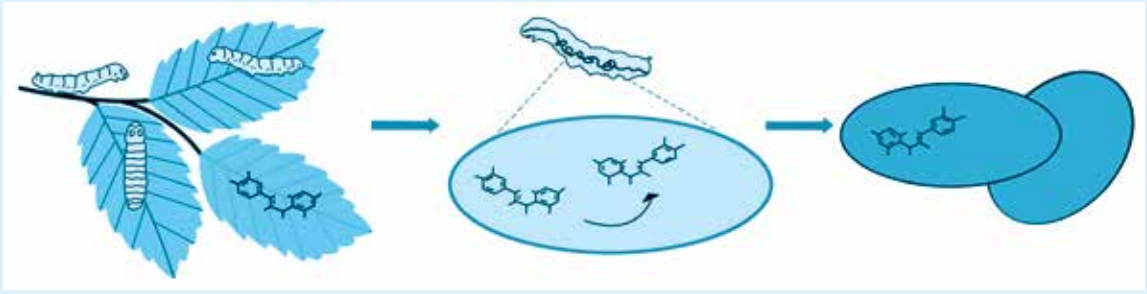


▲ شکل ۴ توالی آمینواسیدها در پروتئین‌های آ. فیبروئین و ب. سریسین

آبگریز و آبدوست متوالی باعث افزایش کشسانی فیبروئین ابریشم می‌شود. [۱۰ و ۱۱ و ۱۲]

درصد آمینو اسیدها در فیبروئین ابریشم به این قرار است: ۴۳ درصد گلیسین، ۳۰ درصد آلانین و ۱۲ درصد سرین، با نسبت مولی ۳: ۲: ۱. تیروزین، والین، آسپارتیک‌اسید، گلوتامیک‌اسید و آمینواسیدهای دیگر، ۱۳ درصد باقی مانده را تشکیل می‌دهند. [۱۳] ساختار پروتئین‌های فیبروئین و سریسین در شکل ۴ نمایش داده شده است. [۱۳ و ۱۴]

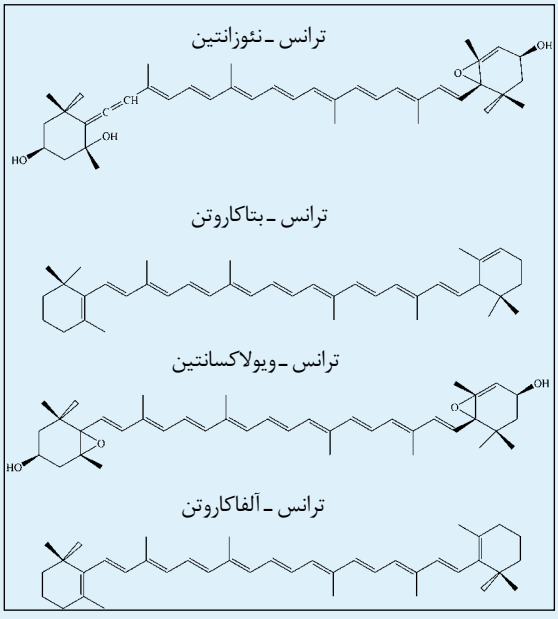
زیاد بودن مقدار کوچک‌ترین آمینواسید، یعنی گلیسین و



▲ شکل۵ رنگدانه زرد رنگ کورستین در گیاهان

تشکیل پیوندهای هیدروژنی بین زنجیرها و زنجیرهای جانبی منجر به پایداری صفحه‌های بتا و افزایش استحکام کششی فیبروئین می‌شود. هنگامی که الیاف کشیده می‌شود نیرو به این پیوندهای متعدد انتقال می‌یابد در نتیجه، این پیوندها به آسانی شکسته نمی‌شوند. [۱۵] وجود آنزیم پروتئولیتیک[۷] موجود در فیبروئین ویژگی زیست‌تخریب‌پذیری را به این پروتئین می‌بخشد.

فیبروئین ابریشم دارای سه ساختار ثانویه اصلی است که دو ساختار بلوری، معروف به ابریشم I و ابریشم II دارد. ساختار I که پیش از ریسندگی به دست می‌آید همان فیبروئین طبیعی است که توسط غده‌های ابریشم تولید می‌شود که در مکان‌های بلوری آن، مارپیچ تصادفی و بی‌نظم وجود دارد و در آب محلول است. اما ساختار II مربوط به فیبرها پس از ریسندگی است که بیشتر از صفحه‌های نامحلول و غیرموازی بتا ساخته شده است و بیشتر کاربردهای تجاری دارد، شکل۳ ـ آ. ساختار ابریشم I را به‌راحتی می‌توان به کمک متانول یا نمک پتاسیم فسفات به ابریشم II تبدیل کرد. [۱۱] در حضور محلولی از نمک‌های غلیظ یا متانول، برهم کنش میان پروتئین‌های فیبروئین به هم



▲ شکل۶ رنگدانه‌های زرد رنگ کارتنوییدی

می‌خورد. در واقع، متانول مولکول‌های آب فیبروئین ابریشم را مورد حمله قرار می‌دهد و از تجمع آمینواسیدهای آبگریز آلانین و گلیسین جلوگیری می‌کند. این آمینواسیدها بیشترین ترکیب‌های ناحیه بلوری هستند، بنابراین این کار باعث افزایش صفحه‌های نانوبلوری بتا و افزایش استحکام ساختاری سازه ابریشمی می‌شود.

ابریشم عنکبوت نسبت به کرم ابریشم دارای خواص مکانیکی بالاتری است که یکی از دلایل آن زیاد بودن تعداد آمینواسید گلیسین و آلانین در قسمت تکراری فیبروئین کرم ابریشم، نسبت به واحدهای تکراری آلانین موجود در اسپیدرون عنکبوت است که سبب ایجاد صفحه‌های بتای ضعیف‌تری در ابریشم حاصل از کرم ابریشم می‌شود و احتمالاً بر خواص کششی آن نیز اثر می‌گذارد ولی چون پرورش کرم ابریشم راحت و ارزان‌تر است استفاده از آن به طور چشمگیری افزایش یافته است. [۶ و ۲۱]

رنگدانه‌های موجود در پیله‌های کرم ابریشم عمدتاً فلاونوییدها و کاروتنوییدها هستند. این رنگدانه‌ها معمولاً در لایه سریسین ابریشم قرار دارند. رنگ زرد، طلایی زرد و صورتی از کاروتنویید تولید می‌شود در حالی‌که رنگ‌های سبز، نتیجه فلاونوییدها هستند. [۱۷]

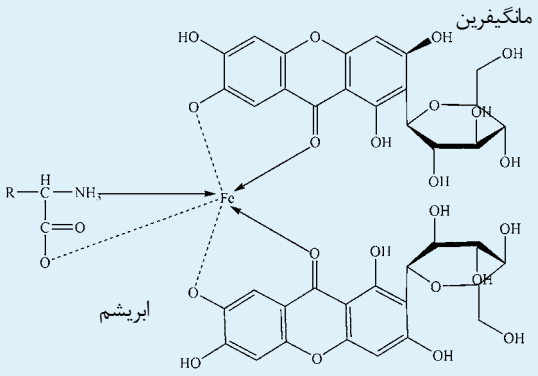
بنا به شکل۶، لارو کرم ابریشم کورستین[۸] ـ رنگدانه زرد بلوری موجود در گیاهان که به‌عنوان مکمل غذایی برای کاهش حساسیت‌ها یا افزایش ایمنی استفاده می‌شود ـ را پس از تغییر در روده خود، در سطح پیله قرار می‌دهد. [۱۸]

رنگدانه ابریشم طبیعی که به رنگ زرد جداسازی و ترکیب‌های آن با NMR شناسایی شد، بیشتر از شش کاروتنویید تشکیل شده است،شکل ۶.

ادین به کمک رنگ طبیعی و زیست‌تخریب‌پذیر مانگیفرین[۹] حاصل از مانگو و فروس سولفات، الیاف ابریشم را رنگ کردند، شکل ۷. سازوکار رنگرزی به وجود گروه‌های هیدروکسیل و یا کربونیل موجود در انتهای زنجیره پپتیدی ابریشم بستگی دارد که در حضور آب یون‌زدایی شده، امکان ایجاد پیوندهای یونی با یون‌های فعال موجود در ساختار مولکولی رنگزا را فراهم می‌کند. [۲۰]

هنگامی که سریسین از فیبروئین جدا می‌شود ساختاری نرم‌تر، سفید و درخشنده به‌دست می‌آید. فیبروئین را می‌توان جهت کاربردهای مختلف به صورت محلولی شفاف و یک‌دست

ابریشم عنکبوت نسبت به کرم ابریشم دارای خواص مکانیکی بالاتری است که یکی از دلایل آن زیاد بودن تعداد آمینواسید گلیسین و آلانین در قسمت تکراری فیبروئین کرم ابریشم، نسبت به واحدهای تکراری آلانین موجود در اسپیدرون عنکبوت است



▲ شکل ۷ تشکیل پیوند بین مانگیفرین، ابریشم و فروس سولفات

استخراج کرد. فیبروئین به دست آمده از این روش قابل شکل دادن به‌صورت‌های گوناگونی همانند فوم، فیلم، کپسول، ژل، داربست، گرد و اسفنج است و در کاربردهای غیرنساجی و زیست‌پزشکی از جمله تولید رگ‌های خونی مصنوعی، نخ‌های جراحی، پانسمان در بهبودی زخم و ایجاد داربست برای مهندسی بافت پیوندی مطرح است، مورد توجه قرار می‌گیرد. [۸ و ۲۱]

از جمله کاربردهای پروتئین سریسین جدا شده به روش صمغ‌زدایی می توان به این موارد اشاره کرد:

- **کاربرد خوراکی** شامل درمان یبوست، دسترسی و بهبود برخی از مواد معدنی مانند روی، منیزیم، آهن و کلسیم در بدن، پاداکسنده‌ها و مهارکننده‌های توده‌های روده بزرگ؛

- **تهیه مواد آرایشی و بهداشتی** برای مراقبت از پوست از راه افزایش قابلیت ارتجاعی پوست، ضد چین و چروک و ضدپیری، خواص مرطوب‌کننده و پاک‌کننده پوست، حفاظت از پوست در برابر پرتوی فرابنفش، مراقبت از ناخن با جلوگیری از ایجاد ترک و شکنندگی ناخن و افزایش رنگ ناخن، مراقبت از مو با ایجاد خواص نرم‌کنندگی، پاک‌کننده و جلوگیری از آسیب مو

- **کاربردهای پزشکی** شامل پیشگیری از سرطان، بهبود زخم و تحویل دارو .[۲۲]

نتیجه‌گیری

کرم ابریشم به‌عنوان اصلی‌ترین منبع تجاری ابریشم شناخته می‌شود و امروزه استفاده از پروتئین‌های ابریشم به دلیل زیست‌تخریب‌پذیری، غیرسمی بودن، خاصیت کشسانی و قدرت جذب بالای آب، کاربرد فراوانی در پزشکی، نساجی، مهندسی بافت، مواد آرایشی- بهداشتی، فناوری نانو و ... دارد.

بنابراین توسعه پرورش کرم ابریشم رونق بسیاری از صنایع را در کشور در پی خواهد داشت. این کار در بسیاری از استان‌های کشور، زمانی که درختان توت برگ می‌دهند رایج است ولی در استان‌های شمالی، ویژگی‌های منحصربه‌فرد و خاص اقلیمی این مناطق با هزینه‌های تولید کمتر و بهره‌وری بسیار بالاتر نسبت به نقاط دیگر همراه بوده است.

امید است با سرمایه‌گذاری بیشتر و استفاده از نژادهای مختلف کرم ابریشم و همچنین کرم‌های ابریشم مقاوم در برابر شرایط آب و هوایی و بیماری‌های نامطلوب در نقاط مناسب، شاهد افزایش رونق اقتصادی در کشور باشیم.

پی‌نوشت‌ها

1.Bombyx mori
2.fibroin
3. sericin
4. shear
5.Concentric ion selective microelec trode
6.degumming
7.proteolytic
8. quercetin
9. mangiferin

منابع

1.www.nptel.ac.in/courses/116102026/protein%20fiberm5/the%20silk%20polymer%20and%20its%20system.htm
2. Hossain,M.F."Study on cost effectiveness of silk dyeing with acid dyes and basic dyes"Project title. Department of Wet Process Engineering .Bangladesh University of Textiles,2014.
3.www.italki.com/entry/5413693.
4.www.textiletoday.com.bd/silk-and-its-degumming-process.4.
5.Domigan,L.J.; Andersson,M.; Alberti,K.A.; Chesler,M.; Xu,Q.; Johansson, J.; Rising, A.; Kaplan,D.L. Insect Biochem Mol Biol, 2015 , 65,100.
6. Andersson,M.; Johansson,J.; Rising,A. Int. J. Mol. Sci. 2016, 17, 1290.
7.]nptel.ac.in/courses/116102016/33
8. Duei,K.L." bombyx mori silk: from mechanical properties to functionalities" national university of Singapore. 2015. A thesis submitted for the degree of doctor of philosophy department of biomedical engineering national university of singpore.
9.www.doctortabriz.ir
10. Deptuch, T.; Dams-Kozlowska,H. Materials, 2017, 10, 1417.
11. Qi,Y.; Wang,H.;Wei, K.; Yang, Y. ; Zheng, R.Y.; Kim, I.S.; Zhang,K.Q. Int. J. Mol. Sci. 2017, 18, 237.
12. Cheng, J.; Lee,S.H. Frontiers in Materials, 2016, 2 , Article 74.
13.wwwchem.uwimona.edu.jm/courses/CHEM2402/Textiles/Animal_Fibres.html
14. ÇAPAR,G.; AYGÜN,S.S. Turk Hij Den Biyol Derg, 2015, 72(3), 219.
15.proteopedia.org/wiki/index.php/Fibroins
16.Kwak,H.W.; Ju,J.E.;. Shin,M.; Holland, C.; Lee",K.H. Sericin Promotes Fibroin Silk I Stabilization Across a Phase-Separation" Biomacromolecules XXXX, XXX, XXX−XXX. pubs.acs.org/Biomac.
17. Aramwit,P." flavonoids and carotenoids in silkworm coocons"chapter 5. Nova Science Publishers, Inc. ISBN: 978-1-62100-692-3. 2012 [19].
18. Bhargava , K.;Sarkar , S. ;Singh, S.K.; Das,M.scientific reports, 2013, 3, 3290 .
19. Ma,M.; Hussain,M.; Dong,S.; Zhou,W. Dyes and Pigments ,2016,124, 6e11.
20. Uddin,M.G.Textiles and Clothing Sustainability, 2015, 1, 7.
21. Liu,X.; Zhang,K.Q." Silk Fiber — Molecular Formation Mechanism, StructureProperty Relationship and Advanced Applications" Chapter 3. Oligomerization of Chemical and Biological Compounds.
22. Barajas-Gamboa,J.A.; Serpa-Guerra,A.M.; Restrepo-Osorio,A.; Álvarez-López,C. Ingenieríy Competitividad, 2016, 18(2) 193 .