

УДК 573.6

СТРУКТУРА И ФУНКЦИИ МИКРОБИОМАТЕРИАЛА НА ПРИМЕРЕ ШЕЛКА ПАУКА

Люцко К.С.¹, Чижик С.А.^{1,2}

¹Белорусский национальный технический университет

²Институт тепло- и массообмена имени А.В. Лыкова НАН Беларуси
Минск, Республика Беларусь

Аннотация. В статье проведен анализ научной литературы по биоматериалам, часто превосходящим по своим свойствам искусственные материалы. Шелк паука – почти полностью состоящий из крупных белков волокнистый биоматериал, обладающий прочностью на растяжение, эластичностью. Является противомикробным, гипоаллергенным и полностью биоразлагаемым материалом. В данной работе рассматривается взаимосвязь структуры и функций натурального высокоэффективного волокна.

Ключевые слова: биоматериал, биомиметика, фолдинг белков, шелк паука.

STRUCTURE AND FUNCTIONS OF MICROBIOMATERIAL ON THE EXAMPLE OF SPIDER SILK

Liutsko K.S.¹, Chizhik S.A.^{1,2}

¹Belarusian National Technical University

²A.V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute of National Academy of Sciences of Belarus
Minsk, Republic of Belarus

Abstract. The article analyzes the scientific literature on biomaterials, often superior in their properties to artificial materials. Spider silk is a fibrous biomaterial almost entirely composed of large proteins, which has tensile strength and elasticity. It is antimicrobial, hypoallergenic and fully biodegradable. In this paper, the relationship between the structure and functions of natural high-performance fiber is considered.

Key words: biomaterial, biomimetics, protein folding, spider silk.

Адрес для переписки: Люцко К.С., пр. Независимости, 65, Минск 220113, Республика Беларусь
e-mail: liutsko@bntu.by

На протяжении тысячелетий паучий шелк привлекает внимание людей из-за своей пластичности и прочности, а также потому, что не вызывает воспалительных процессов и аллергических реакций.

В природе пауки используют свой шелк для нескольких целей: обертывание добычи, защита своего потомства, паутина, обеспечение безопасного бегства от хищников.

В отличие от насекомых, например, таких как шелкопряды, в основном использующих свой шелк для изготовления коконов, разнообразие его использования у пауков гораздо больше.

Для ловли добычи примерно 50 % различных видов пауков используют паутину, имеющую более 130 различных форм. Паутины-круги, состоящие из нескольких типов шелка – одна из наиболее изученных паутин.

Рассмотрим типы шелка на примере паука *Araeneus diademantus*. Каркас и радиусы полотна выполнены из достаточно жесткого и прочного шелка. Лежащие в основе белки вырабатываются в больших ампульных железах и называются МА-шелком. Он используется пауками в качестве веревочной нити для защиты от хищников. Только из одного типа белка состоит спираль захвата паутины круга, который вырабатывается во флаговой железе пауков. Флаговый шелк хорошо рассеивает энергию удара добычи и обладает высокой эластичностью (до 300 %). Имея диаметр 1–5 мкм, может выдержать удар насекомого с массой тела 120 мг и максимальной скоростью полета около 3,1 м/с и кинетической энергией около 0,55 мДж.

Пауки-кругопряды используют еще два вида шелка для создания паутины. В малой ампулярной железе вырабатываются белки для шелковых волокон, использующихся при построении вспомогательной спирали (стабилизирует тело полотна и служит шаблоном для захватной спирали). Прикрепление каркаса паутины к субстрату и соединительные соединения каркаса паутины выполнены из сложного шелкового цемента, состоящего из белков, вырабатываемых грушевидной железой.

Флаговый шелк не липкий, а для удержания добычи в паутине вокруг нитей захвата наносится дополнительный «клей». Специальное шелковое волокно – крибеллатный шелк, эволюционно является первым «клеем». Он обладает адгезивными свойствами, основанными в основном на большой сумме сил Ван-дер-Ваальса, обеспечиваемых огромной площадью поверхности, аналогично принципу адгезии лап геккона. У другого вида пауков выработалась иная стратегия склеивания. Водный слой, содержащий соли, жирные кислоты, органические молекулы и мелкие гликопротеины, вырабатывающиеся в агрегатной железе пауков, покрывает специфическую шелковую нить. В нем содержатся небольшие пептиды, действующие как хелаторы ионов металлов, способствующих ингибированию роста микробов на шелковых нитях. Мокрый «клей» по времени и энергии является более экономичным в сравнении с системой кибеллата и используется большинством современных пауков.

Сборка паучьего шелка в основном начинается с внутренне развернутыми белками в очень высоких концентрациях, а не с глобулярно свернутых белковых мономеров. Для достижения и поддержания высоких концентраций белков шелка (до 50 % вес/объем) в железе необходимы следующие механизмы: гликозилирование внешней поверхности свернутых белков шелка, фазовое разделение, индуцированное фосфолипидным поверхностно-активным веществом и лиотропную жидкую кристалличность. Белки шелка быстро собираются при прохождении через прядильный проток, в результате чего структура шелка становится нерастворимой в воде. Точный контроль условий окружающей среды и бистабильный фолдинг задействованного белка обеспечивают строго контролируемое поведение при сборке.

Успешная сборка шелка основана на удлинении, выравнивании и упаковке отдельных белков шелка в ламинарном потоке внутри прядильного канала. Гидрофобные остатки выравниваются при мультимеризации, инициируемой концевыми доменами и, кроме того, силами сдвига во вращающемся канале. Таким образом эти полиаланиновые сегменты обнажают все более гидрофобную поверхность, которая запускает образование В-складчатых структур с многочисленными внутрицепочечными и межцепочечными водородными связями.

Были предложены две теории механизма сборки шелковых волокон. Один основан на кристаллическом выравнивании нижележащих белков в ламинарном потоке внутри вращающегося канала. Мономеры или мультимеры с дисульфидной связью проходят по прядильному каналу в очень плохих концентрациях. Выравнивание в одном направлении вместе с высокой концентрацией приводит к жидкокристаллическому поведению прядильного раствора, являющегося основой для формирования межмолекулярных взаимодействий типа сил Ван-дер-Ваальса и водородных связей между соседними молекулами. При дальнейшей потере растворителя конформационное преобразование завершается, и шелковое волокно может быть вытянуто из прядильной трубы. Во второй модели белки шелка сначала собираются в небольшие мицеллы диаметром около 100–200 нм из-за их амфифильных свойств внутри прядильного раствора. Множество этих мицелл образуют глобулы диаметром в микрометровом диапазоне. Силы сдвига, возникающие при прохождении через вращающийся канал, заставляют эти глобулы принимать удлиненную форму, что в конечном итоге приводит к образованию волокон.

Основным механическим свойством паучьего шелка является его максимальная упругость.

Хорошо сбалансированное сочетание прочности и эластичности часто превосходит другие натуральные волокна, а также синтетические нити. МА-шелк демонстрирует память формы при кручении, предотвращающую скручивание и не требует дополнительных стимулов для полного восстановления после поворота из исходного положения. Из-за высокого коэффициента демпфирования почти не колеблется после скручивания. Паучий шелк показывает высокую скорость сокращения. Впитывание воды приводит к усадке и стягиванию нити. Этот процесс важен для обеспечения жесткости паутины в течение ее жизни и, как полагают, вызван организацией и расположением отдельных белков шелка.

Шелк паука часто сравнивают с шелком насекомых, предпочтительно взятым из *Bombix mori*. Имеющийся в продаже шелк тутового шелкопряда получают из коконов куколок гусениц. Этот процесс лишь незначительно оптимизировался на протяжении веков и является очень экономичным. Шелк паука можно получить, вручную вытянув шелковую нить из прядильной бородавки обездвиженных пауков. Однако этот процесс подходит только для МА-шелка, он требует много времени и очень дорог.

Различия между шелками насекомых и пауков очевидны на всех уровнях, от вовлечения молекул до структурного расположения белков и механических свойств нити. На молекулярном уровне шелк насекомых содержит большое количество белков серицина, которых нет в шелке пауков. Белки, ответственные за фибриллярную структуру, в отличие от спидроинов шелка пауков, состоят из аналогов легкой и тяжелой цепи. Механически шелк тутового шелкопряда намного слабее и менее растяжим по сравнению, например, с МА-шелком пауков. В зависимости от условий прядения шелк тутового шелкопряда бывает либо прочным, либо эластичным, тогда как шелк паука сочетает в себе оба свойства.

Хотя механические свойства обоих типов шелка в решающей степени зависят от условий прядения, реальную разницу в первую очередь имеют задействованные белки. Поэтому уже давно разрабатываются методы рекомбинантного производства и инженерии натуральных белков шелка пауков.

Пауки в основном используют шелк в качестве линейной нити. Однако белки шелка пауков обладают гораздо большим потенциалом, потому что они могут собираться во всех трех измерениях, создавая различные макроскопические структуры. В настоящее время предпринимается несколько попыток использовать протеины шелка в качестве биополимера для новых материалов.