

**СПОСОБЫ ВЫДЕЛЕНИЯ СЕРИЦИНА ИЗ ОТХОДОВ
НАТУРАЛЬНОГО ШЕЛКА**

ХОЖАНИЯЗОВ АЗАМАТ РУЗИМБАЕВИЧ

Ассистент кафедры фармации ТМА Ургенчского филиала

Логин: x.azamat1992@gmail.com

АТАДЖАНОВА ЗАМИРА ЮСУПОВНА

Ассистент кафедры фармации ТМА Ургенчского филиала

Логин: zamira06111979@gmail.com

БАЛТАЕВА МУХАББАТ МАТНАЗАРОВНА

*Доцент, кандидат химических наук кафедры химии факультета
естественных и сельскохозяйственных наук Ургенчского
государственного университета*

АННОТАЦИЯ: Существенным фактором в повышении технологической эффективности шелковой промышленности является улучшение переработки коконного сырья, особенно увеличение выхода шелка-сырца. Но не меньшее значение имеет комплексное использование отходов производства натурального шелка, так как в настоящее время количество отходов на 1 кг выработанного шелка-сырца превышает 1 кг. Из общего количества образующихся волокнистых отходов натурального шелка лишь треть используют для выработки шелковой пряжи. Основная же масса отходов из-за отсутствия рациональной технологии по их утилизации, а также недостатка производственных мощностей экспортируется за рубеж. Это обуславливает технико экономическую и научную целесообразность дальнейшего развития работ в области комплексного использования отходов, в том числе получение биологически активных веществ, новых белковых и небелковых продуктов из отходов натурального шелка и использование их в различных отраслях народного

хозяйства, что представляется перспективным направлением и предопределяет актуальность выбранной темы исследования. В статье представлены методы выделения серицина из коконов тутового шелкопряда. Приведены три способа выделения: этиловым спиртом, солями сернистого аммония и изоэлектрическим методом. Проведен анализ элементарного состава серицина. Установлено, что серицин состоит из 5 химических элементов: углерода, водорода, кислорода, азота и серы. Определены основные продукты гидролиза серицина, проведенных в коконах породы Л-46 и Л-28. Изучено содержание аминокрупп после гидролиза серицина внутренних и наружных слоев оболочки. Проведен анализ элементарного состава серицина. Установлено влияние различных факторов на количественное содержание серицина.

ABSTRACT: *An essential factor in increasing the technological efficiency of the silk industry is the improvement of the processing of cocoon raw materials, especially the increase in the yield of raw silk. But no less important is the integrated use of waste from the production of natural silk, since at present the amount of waste per 1 kg of produced raw silk exceeds 1 kg. Of the total amount of fibrous waste generated from natural silk, only a third is used to make silk yarn. The bulk of the waste is exported abroad due to the lack of rational technology for their disposal, as well as the lack of production capacity. This determines the technical, economic and scientific feasibility of further development of work in the field of integrated waste management, including the production of biologically active substances, new protein and nonprotein products from natural silk waste and their use in various sectors of the national economy, which seems to be a promising direction and predetermines the relevance selected research topic.*

Ключевые слова: *серицин, кокон, наружный слой, гидролиз, шелковица, состав, глицин, отходы натурального шелка.*

Keywords: *sericin, cocoon, outer layer, hydrolysis, mulberry, composition, glycine, waste of natural silk.*

Введение. В настоящее время в плане решения задач, связанных с утилизацией отходов кокономотания и созданием безотходной технологии переработки коконов, нами проведены исследования по получению биологически активных веществ из отходов кокономотального производства [1-5]. Цель работы – комплексное использование всех компонентов коконного сырья, на производство которого до настоящего времени затрачиваются весьма значительные материальные и трудовые средства, создание ресурсосберегающих и безотходных технологий, разработка способа выделения биологически активных веществ из отходов кокономотального производства и исследование применения их в медицине. Теоретические исследования. Кокон состоит из пяти слоев. Каждый слой сплетен из двойной шелковой нити (70-80%), скрепленной шелковым клеем (20-25%). Еще 2-3% кокона приходится на воски (0,4-0,8 %), углеводы (1,2-1,6 %), пигменты (0,2-0,4%). Двойная шелковая нить (шелковина) состоит из нерастворимого в воде белка фиброина, структура которого уже хорошо изучена. Что же касается “клея”, то до недавнего времени представления о его химическом строении были весьма туманны. Было точно известно, что это вещество белковой породы. Ему даже дали название серицин. Серицин покрывает тонким слоем поверхность нитей натурального шелка и представляет собой высокомолекулярное соединение – биополимер, относящийся к белкам β – структуры. В отличие от фиброина, серицин легко растворяется в воде. Высокое содержание полярных групп, способных гидратироваться, и малая упорядоченность в расположении цепей со слабым межмолекулярным воздействием придают серицину свойства, сходные с животным клеем, поэтому его называли шелковым клеем. Первоначально, в момент выделения железами червя нитей шелка, образуется фибриллярный серицин. Но в дальнейшем под влиянием секреции, большого

количества соединений калия и под действием воздуха, влаги, а также изменения давления, происходит разрушение его тонкого поверхностного слоя. Этому способствует наличие большого количества активных групп аминокислот и напоминает образование поверхностного слоя аморфного покрытия коры деревьев, состоящего из коротких фибрилл. Аморфное покрытие шелковой нити настолько тонкое и рыхлое, что даже при обычных температурах происходит, хотя и медленно, его растворение в воде. Во всех случаях в обработанных и необработанных коконах изменения в основном происходят в верхней серициновой части и не затрагивают внутренние фибриллярные части, а также не влияют на упорядоченную структуру. Серициновый компонент находится на поверхности нитей, макромолекулы его менее волокнисты, чем макромолекулы фиброина. Вследствии этого при разделении серицин удаляется легко и почти без разрушения фиброина [6]. Биополимеры шёлка широко представлены и находят применение в фармацевтике, медицине и электронике, включая создание носителей лекарственных веществ, искусственных тканей, гибкие электронные диагностические устройства и имплантируемые оптические системы [7,8]. Известны работы [9-14], которые направлены, на утилизацию шелковых отходов, для получения из них порошка серицина путём экстрагирования при высокой температуре, где в качестве растворителей применяется щелочь или кислота. В лаборатории Ташкентского отделения Узбекского научно-исследовательского института натуральных волокон проводятся ряд исследований по выделению и использованию серицина тутового шелкопряда [15-17]. Экспериментальное исследование. Полное выделение серицина из коконных оболочек представляет значительные трудности, потому что при выделении серицина, фиброин также может раствориться. Химические свойства фиброина и серицина очень сходны. В результате удаления серицина разными способами, свойства шелка изменяются.

При размотке коконов для получения шелка-сырца белки их, имеющие высокую способность поглощать воду и разбухать, а также дисперсные белки (т.е. серицин) растворяются и удаляются, в тоже время неорганические вещества и пигменты также растворяются, превращаясь в коллоидные растворы. Серицин, полученный в результате обесклеивания шелка, не индивидуален, а представляет смесь по крайней мере двух веществ, которые можно разделить фракционированным осаждением. Разделение растворов серицина на фракции осуществляется либо высаливанием сернокислым аммонием, либо осаждением спиртом, либо подкислением растворов до изоэлектрической точки серицина. Структура серицина до сих пор еще не полностью изучена и ожидает своего дальнейшего изучения. Знание структуры серицина необходимо для шелкоперерабатывающего производства. Например, для того, чтобы окончательно решить вопросы размотки коконов, обработки и размотки шелка-сырца, прежде всего необходимо исследовать степень растворения серицина, изоэлектрическую точку серицина, изменения, которым подвергается серицин, и другие вопросы. Только в этом случае возможно продолжение рациональной запарки коконов и размотки нитей, что даст возможность добиться оптимального протекания процессов шелкообрабатывающего производства. Полное удаление серицина из отходов кокономотального производства представляет значительные трудности, потому что при выделении серицина фиброин так же может раствориться. Химические свойства фиброина и серицина очень сходны. В результате выделения серицина разными способами, свойства шелка изменяются. При кипячении отходов белки их, имеющие высокую способность поглощать воду и разбухать, а также дисперсные белки (т.е. серицин) растворяются и удаляются. Неорганические вещества и пигменты также растворяются, превращаясь в коллоидные растворы. Ниже приводится несколько

способов выделения серицина. Метод выделения этиловым спиртом. Волокнистые отходы кокономотального производства кипятятся в дистиллированной воде 60 мин. при модуле 1:50. В раствор серицина слоев оболочки кокона постепенно добавляют этиловый спирт и при этом порознь осаждаются два разных вида серицина. Один, который имеет сравнительно большую степень растворимости в воде, в основном, находящийся в наружных слоях оболочки кокона, называется серицин «А». Другой, имеющий сравнительно меньшую степень растворимости в воде, и, в основном находящийся во внутренних слоях оболочки кокона, называется серицин «Б». Принцип выделения основан на разной степени растворимости в спирте этих двух видов серицина. Метод выделения солями сернистого аммония. В раствор серицина добавляют твердый сернистый аммоний в количестве 15% от веса раствора серицина и выделенный при этом серицин называется серицин «А». Затем в профильтрованный раствор снова добавляют сернистый аммоний, и выделенный серицин называется серицином «Б». Берут 4-6 грамм волокнистых отходов кокономотального производства и помещают их в 200 мл дистиллированной воды и, используя установку с обратным методом охлаждения воды, в целях предотвращения уменьшения количества воды, кипятят их в течение 30 минут, а затем отфильтровывают. В этот момент в профильтрованном растворе, кроме разбросанных мицелл серицина имеются еще небольшое количество электролитов, пигментов и других органических соединений. Еще до полного охлаждения раствора по стенкам сосуда медленно добавляют в одинаковом объеме насыщенный раствор сернистого аммония. Когда насыщение достигает примерно 50%, то в этот момент серицин «А» свертывается раньше и будет плавать на поверхности раствора, а серицин «Б» будет постепенно высаливаться и последовательно выпадет в виде осадка на дно сосуда. После отстоя в течение десяти часов можно увидеть очень

четко сепарированные два вида серицина. Эти два вида серицина можно отделить исходя из формы осадка и

места сосредоточения. Серицин «А» по внешнему виду немного прозрачный, с большой полимеризацией, имеет крупную форму осадка в виде кусочков, плавающих на поверхности раствора. Серицин «Б» представляет белый порошок, осажденный на дно. В случае надобности выбрать порознь эти два вида серицина, можно в раствор добавить насыщенный раствор сернистого аммония до насыщения 1/3. Свернувшийся в этот момент серицин будет серицином «А». Если после фильтрации продолжать добавлять насыщенный раствор сернистого аммония, то появляется другой осадок, значительная часть которого будет представлять серицин «Б». Затем промывают в серном эфире и метилкарбаноле. серным эфиром и сушат в вакуумной низкотемпературной сушилке. Изоэлектрический метод выделения серицина. В раствор серицина по каплям добавляют уксусную кислоту до тех пор, пока величина рН не достигает 4,1. В этот момент серицин «Б» сгущается и выпадает. После концентрации профильтрованного раствора добавляют 50% - спирт и сгустившийся серицин будет серицином «А». Определены химический состав полученного серицина. Серицин состоит из пяти химических элементов: углерода, водорода, кислорода, азота и серы. Однако до настоящего времени еще не установлена его молекулярная формула. Результаты анализов, приведенные в таблице 1 дали неодинаковый молекулярный состав. Эти расхождения вызываются неоднократностью коконов и большей трудностью получить чистый серицин.

Таблица 1.

Химический состав серицина тутового шелкопряда

Modern education and development

Наименование элементов	Количество, %
Углерод	44,32 – 46,29
Водород	5,72 – 6,42
Азот	16,44 – 18,30
Кислород	30,35 – 32,50
Сера	0,15

До настоящего времени группа – аминокислот, полученная после гидролиза серицина, не была полностью одинаковой. В таблице 2 приводятся данные исследований, по определению состава аминокислот, проведенных в коконах породы Л-46 и Л-28. В коконах Л-46 в серицине отсутствует серный состав, а в фиброине он имеется, как например, наличие метиона. Однако в коконах Л-28 наоборот. Это расхождение вызвано разными сортами коконов.

Основные продукты гидролиза серицина

		Л-28 %	Вьетнамская порода %	Китайская порода %
Глицин	0,2	1,5	1,2	3,93
Аланин	5,0	9,2	9,2	3,53
Лейцин	-	4,8	5,0	0,40
Аспарагин	-	2,8	2,5	3,91
Пролин	-	3,0	2,5	0,35
Пропион	6,6	5,4	5,8	5,99
Глутамин	-	1,8	2,0	3,00
Тирозин	5,0	1,0	2,3	3,2
Фенилаланин	-	0,3	0,6	0,49
Аргинил	4,0	-	-	-

Гистидин	следы	-	-	-
----------	-------	---	---	---

Что касается основных продуктов гидролиза серицина разных сортов шелка-сырца, то здесь также имеются некоторые расхождения, которые указаны в таблице 2. На основании результатов анализа, указанных в таблице 2 можно видеть, что некоторая разница в содержании аминокислот вызвана разными сортами шелка-сырца или коконов. Даже при одном сорте коконов и то имеется разница в составе серицина наружных и внутренних слоев оболочки. В табл.3 показано содержание аминокислот после гидролиза серицина внутренних и наружных слоев оболочки.

Таблица 2

Сравнительные данные аминокислот, полученных после гидролиза

Наименование аминокислот	Количество аминокислот в серицине оболочки кокона, %	
	наружных слоев	внутренних слоев
Глицин	29,90	5,77
Аланин	9,21	8,49
Лейцин	2,30	0,73
Аспарагин	2,74	6,81
Глутамин	2,94	следы
Пропион	6,33	2,56
Фенилаланин	2,60	2,66
Тирозин	2,85	5,25

В серицине наружных слоев оболочки содержание глицина больше, чем в серицине внутренних слоев оболочки. Содержание серицина в слоях

оболочки кокона очень часто бывает неодинаковым в силу неоднородности сортов коконов в слоях оболочки. В шелке-сырце содержание серицина также бывает неодинаковым из-за разных способов размотки, запарки коконов. В основном меньше всего в китайских сортах, сравнительно много в наших, больше всего во Вьетнамских сортах. В дальнейших исследованиях изучено содержание серицина в наружных, внутренних и средних слоях оболочки кокона. Результаты экспериментов представлены в табл. 4.

Таблица 3

Влияние климата, вида корма на содержание серицина

Порода коконов	Район	Корм-шелковица	Содержание серицина в слоях оболочки кокона, %
Л-46	теплый	низко-срезанная	21,82
Китайская	холодный	высоко-срезанная	20,55
Вьетнамская	теплый	низко-срезанная	21,04

Из таблицы 5 видно, что коконы гусеницы, выкормленные низко подрезанной шелковицей, содержат больше серицина, чем коконы гусеницы, выкормленные высоко подрезанной шелковицей. У коконов гусениц, выращенных в теплых районах, серицина больше, чем у коконов гусениц, выращенных в холодных районах. Обобщая результаты всех вышеуказанных опытов, можно сделать следующие выводы. На количественное содержание серицина в отходах натурального шелка влияют следующие факторы:

- порода кокона;
- слой оболочки кокона. Количество серицина

постепенно уменьшается от наружных слоев к внутренним слоям оболочки;

- район выкармливания. Кокконы гусениц, выкармливаемых в теплых районах, содержат серицина больше, чем коконы гусениц, выкармливаемых в холодных районах;

- тип корма. Кокконы гусениц, выкармливаемых низкообрезанной шелковицей содержат обычно больше серицина, чем коконы гусениц, выкармливаемых высоко-подрезанной шелковицей.

Выводы. В работе представлены методы выделения серицина из коконов тутового шелкопряда. Приведены три способа выделения: этиловым спиртом, солями сернистого аммония и изоэлектрическим методом. Проведен анализ элементарного состава серицина. Установлено влияние различных факторов на количественное содержание серицина

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. S.D. Komilova. Pillachilik sanoati chiqindilaridan kompleks foydalanish. J. Agro biznes inform. № 05/136. 2018 y. 28-29 b.
2. SH. Belgibaeva, Z.K. Galimova, S.D. Komilova. Kachestvo pechatlari na bumage, sodirjacey otxodlari kokonomotalnogo proizvodstva. Respublika ilmiy - amaliy anjumani maqolalar to'plami. TTESI, 2017 y. 12-13 dekabr. 345 b.
3. S.D. Komilova, A.S. Fedunina, S. Valiev, X. Yalgashev. The research on the extraction of fatty substances from non-textile residues of the cocoon milling production. International Journal of Academic Research and Development. Impact Faktor: RJIF 5.22. v.3, Issue 2, 2018. p. 1748-1749.
4. S.D. Komilova, B.S. Tulyaganov. Ipakchilik sanoatining rivojlanishi. J. Agro biznes inform. № 02/145. 2019 y. 26 b. 5. S.D.

Komilova. B.S. Tulyaganov. Tabiiy ipakning shifobaxsh xususiyatlari. J. Agro biznes inform. № 04/148. 2019 y. 20 b.

6. Takasu Y., Yamada H., Tsubouchi K. Isolation of three main sericin components from the cocoon of the silkworm.

Biochi. Biotechnol. Biochem. 2002, v 66..2715-2718.

7. Kundu B., Kurland N.E. Isolation and processing of silk proteins for biomedical applications. Int. JournalofBiol.

Macromolecules. 2014, v.70, pp. 70-74.

8. Ishmatov A.B. Vliyanie kolichestva ostatochnogo seritsina na kachestvo shelka-syrsa.-Izv. Vuzov. Texnologiya teks. promyshlennosti. 201yo2, № 3, s. 31-34.

9. Ishmatov A.B., Y Aminova Z.A. i dr. Obosnovanie rejimov polucheniya seritsina v vide poroshka dlya prigotovleniya shlihty.-Texnologiya tekstilnoy promyshlennosti. 2015. № 6, s. 79-80.

10. <http://www.findPatent.ru/patent/182/1826999/html>. Poluchenie poroshka iz naturalnogo shelka. Semenov N.I., YAnukovich V.P.

11. <http://findPatent/201/2011697.html>. Cposob polucheniya poroshka iz naturalnogo shelka. Karpov A.M., Kolinko S.I., Voronov V.I.

12. Terada S. et al. Preparation of silk protein sericin as mutagenic factor for better mammalian cell culture. J. Biosci. Bioeng. 2005.

13. Mooneu A.C., Robertson H.M., Wanner K.W. Neonate silkworm larvae are attracted to mulberry leaves with con-specific feeding damage. J.Chem. Ecol. 2009.

14. Yanagihara K, et al Effect of the silk protein sericin on the production of adenovirus-based gene-therapy vectors. BiotechnolApplBiochem. 2006.

15. Komilova S.D., Tashkenbekova M.J. Seritsin va uning xossalari. J.Agrobiznes . №3.2020.
16. Komilova S.D., Fedyunina A.S. Izuchenie sposoba sushki seritsina. “To‘qimachilik tolalarini chuqur qayta ishlashning muammolari va echimlari”. Respublika ilmiy-texnkaviy anjumani, Marg‘ilon, 19-20 oktyabr, 2020 yil. 34 b.
17. Komilova S.D., Fedyunina A.S. Izuchenie rastvorimosti seritsina. “To‘qimachilik tolalarini chuqur qayta ishlashning muammolari va yechimlari”. Respublika ilmiy-texnkaviy anjumani, Marg‘ilon, 19-20 oktyabr, 2020 yil. 36 b.