

**СЕРИЦИН НАТУРАЛЬНОГО ШЕЛКА: ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ
ГИДРОТЕРМИЧЕСКОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ
НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА**

Юлдошов Ш.А., Ярматов С.С., Гойибназаров И.Ш., Сарымсаков А.А.

Юлдошов Ш.А.

*Доктор химических наук, старший научный сотрудник
Институт химии и физики полимеров Академии наук
Республики Узбекистан
sherzodbek_y@mail.ru*

Ярматов С.С.

*Кандидат химическим наук, старший научный сотрудник
Институт химии и физики полимеров Академии наук
Республики Узбекистан,
sardor.yarmatov@yandex.com*

Гойибназаров И.Ш.

*Кандидат химическим наук, младший научный сотрудник
Институт химии и физики полимеров Академии наук
Республики Узбекистан,
igoibnazarov@bk.ru*

Сарымсаков А.А.

*Доктор технических наук, профессор Институт химии и физики полимеров Академии наук
Республики Узбекистан
sarimsakov1948@gmail.com*

В данной научной работе исследован процесс выделения серицина из волокнистых отходов натурального шелка путем гидротермальной обработки при воздействии повышенных температуры и давления. Процесс гидротермального гидролиза осуществляли при температурах 100 и 110°C в течении 2–24 часов, в результате чего из природного шелка были выделены образцы серицина с молекулярной массой 20–240 кДа с выходом продукта 10–29,9 %. Физико-химические свойства полученных образцов серицина были проанализированы с использованием современных методов исследования.

Ключевые слова: *натуральный шёлк, серицин, молекулярная масса, аминокислотный состав, вязкость*

SILK SERICIN FROM NATURAL SILK: INFLUENCE OF HYDROTHERMAL EXTRACTION CONDITIONS ON PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES

Yuldoshov Sh.A.

Doctor of Chemical Sciences, Senior Researcher Institute of Polymer Chemistry and Physics Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan
sherzodbek_y@mail.ru

Yarmatov S.S.

Candidate of Chemistry, Senior Researcher Institute of Polymer Chemistry and Physics Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan
sardor.yarmatov@yandex.com

Goyibnazarov I.Sh.

Candidate of Chemistry, Junior Researcher Institute of Polymer Chemistry and Physics, Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan,
igoyibnazarov@bk.ru

Sarymsakov A.A.

Doctor of Technical Sciences, Professor Institute of Polymer Chemistry and Physics, Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan
sarymsakov1948@gmail.com

In this work, the process of sericin extraction from fibrous waste of natural silk by hydrothermal treatment under high temperature and high pressure was investigated. Hydrothermal hydrolysis was carried out at temperatures of 100 and 110 °C for durations ranging from 2 to 24 hours, resulting in the isolation of sericin samples with molecular weights of 20–240 kDa with product yields of 10–29.9 %. The physicochemical properties of the obtained sericin samples were analyzed using modern analytical techniques.

Key words: *natural silk, sericin, molecular weight, amino content, viscosity*

Натуральный шёлк содержит два типа белковых веществ: фиброин, обладающий волокнистой структурой [1] и серицин — белок с глобулярной структурой. Серицин соединяет макромолекулы фиброина между собой посредством дисульфидных [2], связей обеспечивая тем самым высокую механическую прочность натурального шёлкового волокна [3]. Содержание серицина в составе натурального шёлка составляет до 25–30 % от сухой массы, при этом он включает смесь из 18 аминокислот [4]. Аминокислотный состав серицина характеризуется тем, что около 70 % (0,7 доли от сухой массы) аминокислот имеют гидрофильную природу [5], среди которых 32,3 % приходится на серин [6], 4 % — на лейцин, 3 % — на аргинин [7], 3,39 % — на метионин и 0,44 % — на цистин [8]. Благодаря сложному составу, представленному смесью различных аминокислот, серицин находит широкое применение в различных областях [9]. В частности, серицин с молекулярной массой менее 20 кДа используется в биоматериалах, косметической продукции и медицине, тогда как серицин с молекулярной массой более 20 кДа широко применяется в косметологии, биотехнологии и фармацевтике [10]. В

настоящее время активно проводятся исследования по использованию биоматериалов на основе серицина в кожной инженерии, направленные на регенерацию тканей и улучшение их функций [11]. Благодаря таким свойствам, как биосовместимость и биоразлагаемость, серицин применяется в различных областях медицины [12]. Кроме того, серицин используется в индустрии упаковки пищевых продуктов [13]. Пищевые продукты, обработанные с использованием серицина, характеризуются увеличенным сроком хранения и повышенной устойчивостью к воздействию внешних факторов, включая ферменты и окислительные процессы (антиоксидантную защиту) [12].

Установлено, что биологическая, в частности антибактериальная активность серицина изменяется в зависимости от условий его получения. В частности, серицин, выделенный из натурального шёлка под воздействием карбонатных солей и давления, проявляет активность против бактерий *E. coli* и *S. aureus* [14]. Кроме того, образцы серицина с молекулярной массой менее 29 кДа также демонстрируют антибактериальные свойства [15].

Одним из важных свойств серицина является его антиоксидантная активность. Полярные функциональные группы, входящие в состав серицина, способны инактивировать различные свободные радикалы и тем самым предотвращать нарушения клеточного метаболизма. В частности, карбоксильные и гидроксильные группы в структуре серицина нейтрализуют неспаренные электроны свободных радикалов, что приводит к снижению их реакционной способности и утрате биологической активности [16].

В данном процессе также показана возможность использования хелатных комплексов серицина с металлами. Кроме того, серицин применяется при различных воспалительных заболеваниях, в замедлении процессов старения кожи, а также в составе пищевых продуктов для содействия расщеплению избыточного количества жиров [17].

Широкий спектр применения серицина и высокая эффективность его воздействия непосредственно зависят от его физико-химических свойств, а также условий выделения из состава натурального шёлка. В настоящее время серицин может быть получен с использованием физических методов. Преимуществом данного подхода является возможность выделения серицина без применения различных химических реагентов и дополнительных солей. Однако данный метод имеет ряд недостатков: процесс выделения серицина требует значительного времени и характеризуется низким выходом продукта [18].

Целью данной работы служит выделение серицина с различной молекулярной массой из натурального шёлка в условиях высоких температур и давления, а также изучение его физико-химических свойств.

Натуральный шёлк состоит из 65–75 % фиброина, 17–30 % серицина, а также 3–5 % органических и неорганических веществ. Степень чистоты фиброина, очищенного от жировосковых и минеральных примесей, была определена с помощью энергодисперсионного элементного анализатора рентгеновского спектрометра. По результатам энергодисперсионного спектрального анализа установ-

лено, что содержание элементов С, N и O, составляющих основу аминокислотного состава натурального шёлка, равно $59,27 \pm 1,33$, $10,99 \pm 1,81$ и $29,73 \pm 2,03$ мг/г (%) соответственно.

Серицин, являющийся одним из основных структурных компонентов натуральных шёлковых волокон, был выделен методом гидротермального гидролиза в водной среде. Установлено, что с повышением температуры и продолжительности гидролиза молекулярная масса выделяемого серицина снижается, тогда как содержание первичных аминогрупп ($-\text{NH}_2$) и карбоксильных групп ($-\text{COOH}$) в его составе возрастает.

При проведении гидротермального гидролиза при температуре 100°C в течение 2 часов молекулярная масса серицина составила 240 кДа, а выход продукта на данном этапе — 10 %. С увеличением продолжительности гидролиза молекулярная масса серицина резко снижалась: через 12 часов она составила 50 кДа, а через 24 часа — 30 кДа. Одновременно было установлено, что содержание свободных аминогрупп ($-\text{NH}_2$) в составе серицина возросло с 0,3 % до 5,8 %, а карбоксильных групп ($-\text{COOH}$) — с 0,1 % до 4,2 %. Данная закономерность объясняется глубокой деструкцией молекулярных цепей и образованием свободных функциональных групп.

При повышении температуры гидротермального гидролиза до 110°C была зафиксирована существенно более высокая скорость деструкции серицина. В ходе данного процесса молекулярная масса через 2 часа составила 200 кДа, а к 24-му часу снизилась до 20 кДа. Соответственно, содержание свободных групп $-\text{NH}_2$ и $-\text{COOH}$ возросло до 6,2 % и 4,8 % соответственно. При этом выход серицина в процессе гидролиза оказался достаточно высоким и к 24-му часу достиг 29,9 %.

В УФ-Вид спектре раствора серицина, полученного методом гидротермальной обработки при температуре 110°C и давлении 0,143 МПа в течение 24 часов, в диапазоне $\sim 215\text{--}225$ нм наблюдался интенсивный пик поглощения, характерный для ароматических аминокислот, таких как тирозин и фенилаланин. Слабый пик в области $250\text{--}280$ нм может свидетельствовать о наличии незначительных конформационных особенностей или окисленных боковых цепей. Отсутствие заметного поглощения выше 300 нм подтверждает прозрачность белка в видимой области спектра и отсутствие хромофорных примесей. Совокупность полученных результатов подтверждает белковую природу и высокую степень чистоты гидролизата серицина. В рамках настоящего исследования было изучено влияние различных методов выделения серицина из раствора на его физико-химические свойства: термического высушивания, осаждения с использованием органических растворителей, а также сублимационного высушивания с применением лиофильной сушилки.

Интенсивности поглощения, соответствующие функциональным группам в составе полученных образцов серицина, были проанализированы методом ИК-спектроскопии. В образцах, высушенных сублимационным методом с использованием лиофильной сушилки, в области поглощения $1630\text{--}1650$ cm^{-1} , характерной для амида I ($\text{C}=\text{O}$), наблюдалась меньшая ширина полос поглощения по сравнению с образцами, полученными термическим методом. Это может

свидетельствовать о меньшем количестве водородных связей между сильными электроотрицательными группами в данных образцах. При высушивании образцов термическим методом в области поглощения $1630\text{--}1650\text{ см}^{-1}$, характерной для карбоксильных групп, и в области $3200\text{--}3500\text{ см}^{-1}$, характерной для гидроксильных групп, наблюдалось уширение полос вследствие увеличения числа водородных связей. Помимо этого, в области поглощения $1520\text{--}1540\text{ см}^{-1}$ были зафиксированы колебания функциональных групп амида II (вторичная N–H связь), а в области $1230\text{--}1270\text{ см}^{-1}$ — колебания амида III (C–N и N–H связи). В частности, были зафиксированы интенсивности поглощения, характерные для белковых структур: амид I — при 1650 см^{-1} и 1630 см^{-1} , амид II — при 1540 см^{-1} и 1520 см^{-1} , амид III — при 1270 см^{-1} и 1230 см^{-1} . Функциональные группы C=O, формирующие вторичную структуру серицина и характерные для амида I, проявляли интенсивности поглощения в области $1600\text{--}1700\text{ см}^{-1}$. По результатам ИК-спектроскопического анализа установлено, что под воздействием температуры сильноэлектроотрицательные элементы в составе серицина, образуя водородные связи, претерпевают конформационный переход от α -структуры к β -структуре.

При количественном анализе аминокислотного состава полученных образцов было установлено, что содержание серина составило 211,79 мг/г, аспарагина — 135,67 мг/г, глицина — 104,84 мг/г, аргинина — 82,019 мг/г, треонина — 75,050 мг/г, глутаминовой кислоты — 57,24 мг/г.

Изучены реологические свойства (вязко-текучее поведение) образцов серицина, выделенных из натурального шёлка (рис. 1).

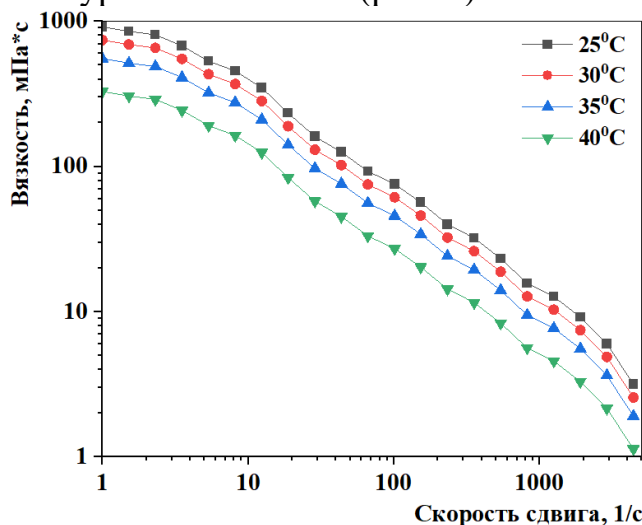


Рис. 1. Изменение вязкости раствора серицина

Установлено, что вязкость раствора серицина снижается с повышением температуры. Это объясняется тем, что при увеличении температуры возрастает подвижность макромолекул серицина и уменьшаются внутренние сопротивления. В результате при возрастании сдвигового напряжения полимерные растворы легче переходят в текучее состояние. Таким образом, в диапазоне температур от 25°C до 40°C наблюдается постепенное снижение вязкости раствора серицина.

Модули накопления (G') и потерь (G'') являются важными характеристиками полимерных растворов, позволяющими оценить изменение их вязкоупругого поведения во времени. В связи с этим были проанализированы значения модулей накопления и потерь раствора серицина при различных температурах.

В соответствии с вязко-текучим поведением установлено, что с повышением температуры значения модулей G' и G'' уменьшаются. Это связано с уменьшением внутреннего трения в растворе серицина при повышении температуры, что приводит к снижению указанных модулей. Однако также отмечено, что при увеличении температуры кривые зависимостей G' и G'' снижаются равномерно и со временем остаются практически неизменными.

Заключение. Из натурального шёлка были выделены образцы серицина с молекулярной массой 20–200 кДа при обработке в условиях 100–110°C в течение 2–24 часов с выходом 10–29,9 %. Установлено, что содержание первичных аминных и карбоксильных групп в составе серицина варьирует в пределах 0,5–6,2 % и 0,3–4,8 % соответственно.

Показано, что в процессе термической сушки структура серицина переходит из α -структуры в β -структуру, тогда как при сублимационной (лиофильной) сушке сохраняется молекулярная конформация серицина.

На последующих этапах исследования планируется получение биологически активных добавок на основе выделенного серицина, направленных на профилактику и лечение сахарного диабета II типа, а также разработка полисахарид-белковых биоматериалов с лечебными свойствами против воспалительных заболеваний кожи с использованием образцов серицина различной молекулярной массы.

*Данное исследование выполнено в рамках узбекско-белорусского международного совместного фундаментального проекта Инновационного агентства развития при Министерстве высшего образования, науки и инноваций Республики Узбекистан на 2025–2027 годы по теме FL-8824063220 «Научные основы создания биологически активных добавок на основе олигопептидов *Bombyx mori* для профилактики сахарного диабета II типа», а также в рамках проекта AL-9224093626-R2 «Получение бактерицидных препаратов в полимерной форме, содержащих биметаллические наночастицы, для применения против онкологических заболеваний».*

Список литературы

1. A. A. Sarymsakov, S. S. Yarmatov, and K. E. Yunusov, "Physicochemical, Sorption, and Morphological Characteristics of *Bombyx Mori* Silkworm Cocoon Fibroin and a Multifunctional Hemosorbent Obtained on Its Basis," *Med. Polym.*, vol. 65, no. 3, pp. 256–263, 2023, doi: 10.1134/S0965545X23700906.
2. A. A. Sarymsakov, M. M. Baltaeva, and K. O. Eshchanov, "Preparation and study of properties of sorbents based on the fibrous waste of '*Bombyx mori*' natural silk," *Lat. Am. Appl. Res.*, vol. 54, no. 4, pp. 531–538, 2024, doi: 10.52292/J.LAAR.2024.3298.
3. X. Dong, S. X. Zhao, X. L. Yin, H. Y. Wang, Z. G. Wei, and Y. Q. Zhang, "Silk sericin has significantly hypoglycaemic effect in type 2 diabetic mice via anti-oxidation and anti-

inflammation,” *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 150, pp. 1061–1071, 2020, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2019.10.111.

4. T.-T. Cao and Y.-Q. Zhang, “Processing and characterization of silk sericin from *Bombyx mori* and its application in biomaterials and biomedicines,” *Mater. Sci. Eng., C*, vol. 61, p. 940, 2016.

5. K. Yakul *et al.*, “Enzymatic valorization process of yellow cocoon waste for production of antioxidative sericin and fibroin film,” *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, vol. 96, no. 4, pp. 953–962, Apr. 2021, doi: 10.1002/jctb.6604.

6. J.-H. Kim, B.-S. Shin, K.-G. Lee, J.-H. Yeo, and H.-Y. Kweon, “Sericinjam Sericin: Structural and Thermal Properties,” *Int. J. Ind. Entomol.*, vol. 19, no. 2, pp. 255–258, 2009.

7. I. S. Goyibnazarov *et al.*, “Physico-chemical characteristics of dialdehyde carboxymethylcellulose/sericin graft copolymer,” *J. Polym. Res.*, vol. 32, no. 205, pp. 2–18, 2025, doi: <https://doi.org/10.1007/s10965-025-04437-6>.

8. M. Pan, Y. Jin, Y. Ye, W. Jiang, L. Zhu, and W. Lu, “An efficient and eco-friendly method for removing sericin using microwave-assisted steam degumming,” *Environ. Technol. Innov.*, vol. 35, no. March, p. 103674, 2024, doi: 10.1016/j.eti.2024.103674.

9. N. Sahu *et al.*, “Non-Mulberry and Mulberry Silk Protein Sericins as Potential Media Supplement for Animal Cell Culture,” *Biomed Res. Int.*, vol. 2016, 2016, doi: 10.1155/2016/7461041.

10. [10] Q. Zhang, L. Cui, P. Wang, C. Deng, Q. Wang, and X. Fan, “Improving properties of silk sericin membranes via enzymatic oxidation with laccase and TEMPO,” *Biotechnol. Appl. Biochem.*, vol. 65, no. 3, pp. 372–380, 2018, doi: 10.1002/bab.1609.

11. A. S. Silva *et al.*, “Silk Sericin: A Promising Sustainable Biomaterial for Biomedical and Pharmaceutical Applications,” Nov. 01, 2022, *MDPI*. doi: 10.3390/polym14224931.

12. S. Tengattini *et al.*, “Chromatographic profiling of silk sericin for biomedical and cosmetic use by complementary hydrophylic, reversed phase and size exclusion chromatographic methods,” *J. Pharm. Biomed. Anal.*, vol. 186, no. March, p. 113291, 2020, doi: 10.1016/j.jpba.2020.113291.

13. S. J. Seo, G. Das, H. S. Shin, and J. K. Patra, “Silk Sericin Protein Materials: Characteristics and Applications in Food-Sector Industries,” Mar. 01, 2023, *Multidisciplinary Digital Publishing Institute (MDPI)*. doi: 10.3390/ijms24054951.

14. D. Gupta, A. Agrawal, and A. Rangi, “Extraction and characterization of silk sericin,” *Indian J. Fibre Text. Res.*, vol. 39, no. 4, pp. 364–372, 2014.

15. A. A. Sarymsakov, S. S. Yarmatov, and K. E. Yunusov, “Extraction of Sericin from Cocoons of the Silkworm *Bombyx Mori*, Its Characteristics, and a Dietary Supplement on Its Basis to Prevent Diabetes Mellitus,” *Polym. Sci. Ser. B*, pp. 1–8, 2024, doi: 10.1134/S1560090424600268.

16. R. Wang, Y. Zhu, Z. Shi, W. Jiang, X. Liu, and Q. Q. Ni, “Degumming of raw silk via steam treatment,” *J. Clean. Prod.*, vol. 203, pp. 492–497, 2018, doi: 10.1016/j.jclepro.2018.08.286.

17. H. Teramoto, A. Kakazu, K. Yamauchi, and T. Asakura, “Role of hydroxyl side chains in *Bombyx mori* silk sericin in stabilizing its solid structure,” *Macromolecules*, vol. 40, no. 5, pp. 1562–1569, 2007, doi: 10.1021/ma062604e.

18. P. Wang *et al.*, “Cross-linking of dialdehyde carboxymethyl cellulose with silk sericin to reinforce sericin film for potential biomedical application,” *Carbohydr. Polym.*, vol. 212, pp. 403–411, 2019, doi: 10.1016/j.carbpol.2019.02.069.