

УДК 630.86

UDC 630.86

4.3.1. Технологии, машины и оборудование для агропромышленного комплекса (технические науки)

4.3.1. Technologies, machinery and equipment for the agro-industrial complex (technical sciences)

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ИЗВЛЕЧЕНИЯ САЛИЦИЛАТОВ ИЗ КОРЫ ИВЫ С УЛЬТРАЗВУКОВОЙ ИНТЕНСИФИКАЦИЕЙ

INVESTIGATION OF THE PROCESS OF EXTRACTION OF SALICYLATES FROM WILLOW BARK WITH ULTRASONIC INTENSIFICATION

Валеев Кирилл Валерьевич
к.т.н, доцент

Valeev Kirill Valerievich
Cand.Tech.Sci., Associate Professor

Хабибуллина Альмира Ражеповна
к.т.н, доцент

Habibullina Almira Razhepovna
Cand.Tech.Sci., Associate Professor

Краснова Ксения Робертовна
магистрант

Krasnova Ksenia Robertovna
Master's student

Хасанова Аделина Равилевна
бакалавр

Khasanova Adelina Ravilevna
Bachelor's Degree

Камалетдинова Камилла Робертовна
бакалавр
Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия

Kamaletdinova Kamilla Robertovna
Bachelor's Degree
Kazan National Research Technological University, Kazan, Russia

Разработана ультразвуковая технология извлечения салицилатов из коры ивы, включающая предварительное увлажнение сырья до 65%, охлаждение до $-6,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ (52 мин), УЗ-экстракцию водой (35 кГц, $65\text{ }^{\circ}\text{C}$, гидромодуль 1:17, 27 мин), осаждение (гидромодуль 1:1) и вакуум-осциллирующую сушку ($62\text{ }^{\circ}\text{C}$, 2,0 кПа). Выход сухого экстракта составил 8,1%, содержание салицилатов – 63,8% (51,66 г/кг сырья). Сравнение с традиционной экстракцией (без УЗ, 90 мин) показало сокращение времени в 3,3 раза и увеличение выхода салицилатов в 1,48 раза

An ultrasonic technology for extracting salicylates from willow bark has been developed, which includes pre-moistening of the raw material to 65%, cooling to $-6.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ (52 min), ultrasonic extraction with water (35 kHz, $65\text{ }^{\circ}\text{C}$, solvent-to-solid ratio 1:17, 27 min), precipitation (solvent-to-solid ratio 1:1), and vacuum oscillating drying ($62\text{ }^{\circ}\text{C}$, 2.0 kPa). The yield of dry extract was 8.1%, and the content of salicylates was 63.8% (51.66 g/kg of raw material). Compared to traditional extraction (without ultrasound, 90 minutes), the time was reduced by 3.3 times, and the yield of salicylates increased by 1.48 times

Ключевые слова: КОРА ИВЫ, САЛИЦИЛАТЫ, УЛЬТРАЗВУКОВАЯ ЭКСТРАКЦИЯ, ВЛАГОСОДЕРЖАНИЕ, КРИОГЕННОЕ ОХЛАЖДЕНИЕ

Keywords: WILLOW BARK, SALICYLATES, ULTRASONIC EXTRACTION, MOISTURE CONTENT, CRYOGENIC COOLING

<http://dx.doi.org/10.21515/1990-4665-219-003>

Введение. Салицилаты – группа природных фенольных гликозидов, содержащихся в коре и листьях ивы (*Salix spp.*) [1]. В отличие от синтетической ацетилсалициловой кислоты, фитосалицилаты реже вызывают эрозивно-язвенные поражения желудочно-кишечного тракта и не оказывают гепатотоксического действия при длительном применении,

<http://ej.kubagro.ru/2026/05/pdf/03.pdf>

что делает их перспективной основой для мягких противовоспалительных препаратов и биологически активных добавок [2].

Традиционные методы извлечения салицилатов из растительного сырья основаны на мацерации, перколяции или горячей экстракции водой или водно-этанольными смесями. Однако эти способы имеют существенные недостатки: длительность (от 2 до 6 ч и более), низкую селективность (одновременное извлечение балластных веществ – пектинов, слизи, белков), а также значительные энергозатраты на нагрев и перемешивание [3]. Кроме того, экстракция органическими растворителями (этанол, ацетон) требует последующей их регенерации и создаёт дополнительные экологические риски.

В последние десятилетия активно развиваются методы интенсификации экстракции: ультразвуковая (УЗ), микроволновая, сверхкритическая флюидная, импульсная электрическая и др. Ультразвуковое воздействие (частоты 20–100 кГц) вызывает акустическую кавитацию – образование и схлопывание микропузырьков, что создаёт локальные микроударные волны, разрушающие клеточные стенки и увеличивающие проницаемость тканей [4]. УЗ-экстракция позволяет сократить продолжительность процесса в 3–5 раз и повысить выход целевых компонентов на 30–60% по сравнению с традиционными методами [5].

Целью работы является экспериментальное исследование процесса извлечения салицилатов из коры ивы с применением предварительного увлажнения, криогенного охлаждения и ультразвуковой экстракции, а также сравнительная оценка эффективности данной технологии с традиционной экстракцией (без УЗ).

Методы и материалы исследования. В качестве сырья использовали кору ивы белой (*Salix alba*), заготовленную в период весеннего сокодвижения (март – апрель 2026). Сырьё очищали от

наружного пробкового слоя, высушивали при комнатной температуре до воздушно-сухого состояния (остаточная влажность не более 8–10 %) и измельчали на лабораторной мельнице до размера частиц 2–5 мм.

Измельчённую кору массой 1,00 кг увлажняли добавлением 0,65 л дистиллированной воды (температура 20 °С) при тщательном перемешивании. После 2-часовой выдержки в герметичном контейнере (для равномерного распределения влаги) масса сырья составила 1,65 кг, а влагосодержание – 65%. Полученную массу помещали в морозильную камеру с принудительной циркуляцией воздуха (температура в камере –18 °С). Контроль температуры в центре слоя осуществляли термопарой. За 52 мин температура сырья достигала – 6,5 °С, после чего сырьё извлекали и направляли на экстракцию.

Охлаждённое сырьё загружали в экстрактор с ультразвуковым излучателем. Добавляли дистиллированную воду, при гидромодуле 1:17. Процесс экстракции проводили при постоянной температуре 65 °С в течение 27 мин. По окончании экстракции горячий экстракт отделяли от шрота вакуумным фильтрованием через бумажный фильтр.

Для сравнительного анализа проводили экстракцию при тех же условиях, но без ультразвукового воздействия. Время экстракции было увеличено до 90 мин, поскольку предварительные кинетические эксперименты показали, что за 27 мин без УЗ выход салицилатов достигает лишь 65–70% от равновесного значения, а равновесие наступает примерно через 90 мин.

К полученному водному экстракту добавляли дистиллированную воду при перемешивании до достижения гидромодуля 1:1 (объём экстракта удваивали). Смесь выдерживали при комнатной температуре в течение 30 мин, в течение которых происходила коагуляция высокомолекулярных примесей (пектинов, слизистых веществ, белков). Осадок отделяли центрифугированием при 4000 об/мин в течение 15 мин.

Очищенный экстракт сушили в лабораторном вакуум-осциллирующем аппарате. Температура нагревающей поверхности составляла 62 °С, остаточное давление после сброса составляло 2,0 кПа. Сушку проводили до постоянной массы. Масса полученного сухого экстракта составила 81 г с 1 кг исходного сырья, что соответствует выходу 8,1%.

Содержание салицилатов в сухом экстракте определяли спектрофотометрическим методом после кислотного гидролиза. Навеску экстракта (0,100 г) гидролизовали в 10 мл 2 М HCl при 100 °С в течение 30 мин, затем экстрагировали освободившуюся салициловую кислоту диэтиловым эфиром. Эфирную вытяжку упаривали, остаток растворяли в 96% этаноле и измеряли оптическую плотность при длине волны 296 нм (максимум поглощения салициловой кислоты) на спектрофотометре Shimadzu UV-1800. Калибровку проводили по стандартным растворам салициловой кислоты (Sigma-Aldrich, чистота 99,5%). Содержание салицилатов (в пересчёте на салицин) рассчитывали по коэффициенту пересчёта 1,37 (молекулярная масса салициловой кислоты 138,12, салицина – 286,28). В сухом экстракте массой 81 г было определено 51,66 г салицилатов, что соответствует содержанию 63,8%.

Растворимость сухого экстракта оценивали по времени полного растворения навески 1,0 г в 100 мл дистиллированной воды при 20 °С и постоянном перемешивании магнитной мешалкой (100 об/мин). Растворимость составила 11 мин для УЗ-экстракта и 14 мин для традиционного.

Все эксперименты проводили в трёх повторностях. Результаты в таблице 1 представлены как среднее арифметическое стандартное отклонение. Статистическую обработку выполняли с использованием программного обеспечения MS Excel 2019.

Результаты и обсуждение. Экспериментально установлено, что влагосодержание увлажнённого сырья 65% является оптимальным. При менее 50% после охлаждения образуется недостаточное количество кристаллов льда, и эффект механического разрушения клеток выражен слабо. При больших более 75% сырьё становится переувлажнённым, увеличивается его теплоёмкость, время выхода на $-6,5$ °C возрастает с 52 до 70–80 мин, а также снижается концентрация экстракта, что ухудшает последующее осаждение балластных веществ.

Температура охлаждения $-6,5$ °C выбрана как компромисс между эффективностью кристаллизации и энергозатратами. При температурах выше -3 °C замерзает лишь поверхностная влага, при температурах ниже -10 °C резко возрастает хрупкость сырья (образуется много пылевидных фракций), а время охлаждения превышает 90 мин. За 52 мин при охлаждении до $-6,5$ °C достигается равномерное промораживание всей массы: первые 30 мин температура падает до $-2,5$ °C (основная кристаллизация), затем за 22 мин – до $-6,5$ °C. Последующий нагрев до 65 °C в экстракторе вызывает таяние льда, причём объёмное расширение при замерзании и последующее сжатие при оттаивании создают микротрещины в клеточных стенках. В контрольных опытах без стадии охлаждения (экстракция сразу после увлажнения) выход салицилатов был на 22–25% ниже как при УЗ, так и при традиционной экстракции.

Таблица 1. Сравнительная эффективность ультразвуковой и традиционной экстракции салицилатов из коры ивы

Параметры	Ультразвуковая экстракция	Традиционная экстракция (без УЗ)
Время экстракции, мин	27	90
Масса сухого экстракта, г/кг сырья	$81 \pm 2,0$	$55 \pm 2,0$
Выход сухого экстракта, %	$8,1 \pm 0,2$	$5,5 \pm 0,2$
Масса салицилатов, г/кг сырья	$51,66 \pm 21,20$	$35,0 \pm 1,0$
Содержание салицилатов в экстракте, %	$63,8 \pm 1,0$	$63,6 \pm 1,0$
Растворимость, мин	$11 \pm 1,0$	$14 \pm 1,0$

Как видно из таблицы, применение ультразвука позволяет сократить время экстракции в 3,3 раза (с 90 до 27 мин) при одновременном увеличении массы сухого экстракта в 1,47 раза и массы салицилатов в 1,48 раза. Содержание салицилатов в сухом экстракте практически не изменилось, что говорит о том, что УЗ не снижает селективность процесса. Растворимость сухого экстракта улучшилась с 14 до 11 мин, что может быть связано с более тонким диспергированием частиц под действием кавитации.

Добавление воды до гидромодуля 1:1 снижает ионную силу и способствует коагуляции коллоидных примесей, что позволяет повысить чистоту экстракта с исходных 45–50% (сразу после экстракции) до 63,6–63,8 % после осаждения. Вакуум-осциллирующая сушка при 62 °С и остаточном давлении 2,0 кПа обеспечивает кипение воды при температуре около 18 °С, что исключает термическую деструкцию салицилатов. Осцилляции давления (периодический сброс вакуума) создают эффект «микровскипания» и предотвращают образование плотной корки, благодаря чему достигается высокая скорость сушки и хорошая растворимость конечного продукта.

Выводы. Оптимальные параметры предварительной подготовки и УЗ-экстракции: влагосодержание сырья 65%, охлаждение до – 6,5 °С в течение 52 мин, ультразвуковая экстракция водой при 35 кГц, 65 °С, гидромодуле 1:17 и времени 27 мин обеспечивают максимальное извлечение салицилатов.

По сравнению с экстракцией без УЗ применение ультразвука сокращает время процесса в 3,3 раза, увеличивает выход сухого экстракта в 1,47 раза, а выход салицилатов – в 1,48 раза, при этом содержание целевого компонента не снижается.

Библиографический список

1. Kammerer B., Kahlich R., Biegert C., et al. HPLC-MS/MS analysis of willow bark extracts // *Phytochemical Analysis*. – 2005. – Vol. 16. – P. 470–478. DOI: 10.1002/pca.862
2. Инженерная методика расчета установки извлечения бетулина из бересты березы / А. В. Сафина, Д. Ф. Зиятдинова, Л. Р. Назипова [и др.] // *Известия высших учебных заведений. Лесной журнал*. – 2024. – № 1(397). – С. 195-207. – DOI 10.37482/0536-1036-2024-1-195-207.
3. Обзор исследований по производству облепихового сока / Р. Г. Сафин, Е. Н. Ахметханова, А. В. Сафина [и др.] // *Системы. Методы. Технологии*. – 2022. – № 3(55). – С. 116-122. – DOI 10.18324/2077-5415-2022-3-116-122.
4. Актуальное состояние отрасли комплексной переработки лиственницы / А. В. Сафина, Р. Г. Сафин, А. Р. Хайрутдинова [и др.] // *Деревообрабатывающая промышленность*. – 2018. – № 1. – С. 83-91.
5. Mason T.J., Chemat F. *Ultrasound in Food Processing*. – 2nd ed. – Wiley, 2021. – 512 p. DOI: 10.1002/9781119967156.
6. European Pharmacopoeia 11.0. – Monograph 04/2022:2586 – Willow bark (*Salicis cortex*). – Strasbourg: EDQM, 2022. – P. 1589–1591.
7. Комплексная переработка отходов древесины лиственницы / З. Г. Саттарова, К. В. Валеев, А. Р. Хайрутдинова, Д. М. Сайфутдинов // *Деревообрабатывающая промышленность*. – 2017. – № 3. – С. 36-40.
8. Комплексная переработка биомассы березы / А. В. Сафина, Д. М. Сайфутдинов, А. Р. Хайрутдинова, К. В. Валеев // *Деревообрабатывающая промышленность*. – 2017. – № 4. – С. 11-17.

References

1. Kammerer B., Kahlich R., Biegert C., et al. HPLC-MS/MS analysis of willow bark extracts // *Phytochemical Analysis*. – 2005. – Vol. 16. – P. 470–478. DOI: 10.1002/pca.862
2. Inzhenernaja metodika rascheta ustanovki izvlechenija betulina iz beresty berezy / A. V. Safina, D. F. Ziatdinova, L. R. Nazipova [i dr.] // *Izvestija vysshih uchebnyh zavedenij. Lesnoj zhurnal*. – 2024. – № 1(397). – S. 195-207. – DOI 10.37482/0536-1036-2024-1-195-207.
3. Obzor issledovanij po proizvodstvu oblepihovogo soka / R. G. Safin, E. N. Ahmethanova, A. V. Safina [i dr.] // *Sistemy. Metody. Tehnologii*. – 2022. – № 3(55). – S. 116-122. – DOI 10.18324/2077-5415-2022-3-116-122.
4. Aktual'noe sostojanie otrasli kompleksnoj pererabotki listvennicy / A. V. Safina, R. G. Safin, A. R. Hajrutdinova [i dr.] // *Derevoobrabatyvajushhaja promyshlennost'*. – 2018. – № 1. – S. 83-91.
5. Mason T.J., Chemat F. *Ultrasound in Food Processing*. – 2nd ed. – Wiley, 2021. – 512 p. DOI: 10.1002/9781119967156.
6. European Pharmacopoeia 11.0. – Monograph 04/2022:2586 – Willow bark (*Salicis cortex*). – Strasbourg: EDQM, 2022. – P. 1589–1591.
7. Kompleksnaja pererabotka othodov drevesiny listvennicy / Z. G. Sattarova, K. V. Valeev, A. R. Hajrutdinova, D. M. Sajfutdinov // *Derevoobrabatyvajushhaja promyshlennost'*. – 2017. – № 3. – S. 36-40.
8. Kompleksnaja pererabotka biomassy berezy / A. V. Safina, D. M. Sajfutdinov, A. R. Hajrutdinova, K. V. Valeev // *Derevoobrabatyvajushhaja promyshlennost'*. – 2017. – № 4. – S. 11-17.