



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК
C11B 9/00 (2019.05)

(21)(22) Заявка: 2018143329, 06.12.2018

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
06.12.2018

Дата регистрации:
02.12.2019

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 06.12.2018

(45) Опубликовано: 02.12.2019 Бюл. № 34

Адрес для переписки:

308015, Белгородская обл., г. Белгород, ул.
Победы, 85, НИУ "БелГУ", ОИС, Цуриковой
Н.Д.

(72) Автор(ы):

Бойко Николай Николаевич (UA),
Жилякова Елена Теодоровна (RU),
Писарев Дмитрий Иванович (RU),
Новиков Олег Олегович (RU),
Нефедова Лилия Владимировна (UA)

(73) Патентообладатель(и):

федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего
образования "Белгородский государственный
национальный исследовательский
университет" (НИУ "БелГУ") (RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: Справочник технолога
эфиромасличного производства, под
ред. А.П. ЧИПИГИ, М., Легкая и пищевая
промышленность, 1981, стр. 74-75. RU 2542758
C2, 27.02.2015. US 20040105899 A1, 03.06.2004.
"Специализированная жидкость 3M NOVEC
7100 Engineered Fluid", www.3M.com/novec,
2009.

(54) Способ выделения эфирного масла из плодов аниса обыкновенного

(57) Реферат:

Изобретение относится к эфиромасличной промышленности. Способ включает измельчение плодов аниса, экстрагирование измельченного сырья органическим растворителем в аппарате «Сокслет», упаривание растворителя. В качестве органического растворителя используют легко кипящую жидкость - метиловый эфир перфторбутана при соотношении сырьё/растворитель 1:4,5-9,0 мас./мас., экстрагирование сырья осуществляют в течение 1-5 часов. Полученный экстракт упаривают до получения масляного экстракта, который обрабатывают

этанолом 96% об./об., при соотношении масляный экстракт/этанол 1:2 об./об., затем смесь масляного экстракта и этанола центрифугируют для отделения раствора эфирного масла в этаноле, который упаривают под вакуумом при 40 °С, до получения очищенного эфирного масла аниса. Изобретение позволяет разработать эффективный экологически чистый способ выделения эфирного масла аниса обыкновенного, который не требует специализированного и сложного оборудования. 1 ил., 3 табл., 3 пр.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC
C11B 9/00 (2019.05)

(21)(22) Application: **2018143329, 06.12.2018**

(24) Effective date for property rights:
06.12.2018

Registration date:
02.12.2019

Priority:

(22) Date of filing: **06.12.2018**

(45) Date of publication: **02.12.2019** Bull. № 34

Mail address:

**308015, Belgorodskaya obl., g. Belgorod, ul.
Pobedy, 85, NIU "BelGU", OIS, Tsurikovoj N.D.**

(72) Inventor(s):

**Bojko Nikolaj Nikolaevich (UA),
Zhilyakova Elena Teodorovna (RU),
Pisarev Dmitrij Ivanovich (RU),
Novikov Oleg Olegovich (RU),
Nefedova Liliya Vladimirovna (UA)**

(73) Proprietor(s):

**federalnoe gosudarstvennoe avtonomnoe
obrazovatelnoe uchrezhdenie vysshego
obrazovaniya "Belgorodskij gosudarstvennyj
natsionalnyj issledovatel'skij universitet" (NIU
"BelGU") (RU)**

(54) **METHOD FOR EXTRACTION OF ESSENTIAL OIL FROM ANISE FRUITS**

(57) Abstract:

FIELD: essential oils industry.

SUBSTANCE: invention relates to the essential oil industry. Method involves grinding anise fruits, extraction of ground raw material with an organic solvent in a Soxhlet apparatus and evaporation of the solvent. Organic solvent used is an easily boiling liquid – methyl ether of perfluorobutane at a raw material/solvent ratio of 1:4.5–9.0 wt/wt; extraction of the raw material is carried out for 1–5 hours. Obtained extract is evaporated to obtain an oil extract which is treated

with ethanol 96 % vol/vol, the ratio of oil extract/ethanol = 1:2 vol/vol, then mixture of oil extract and ethanol is centrifuged to separate solution of essential oil in ethanol, which is evaporated under vacuum at 40 °C to produce purified essential oil of anise.

EFFECT: invention allows to develop effective ecologically clean method for extraction of essential oil of anise, which does not require specialized and complex equipment.

1 cl, 1 dwg, 3 tbl, 3 ex

Способ выделения эфирного масла из плодов аниса обыкновенного

Изобретение относится к эфиромасличной, пищевой и химико-фармацевтической промышленности и может быть использовано для выделения эфирного масла из плодов аниса обыкновенного (*Pimpinella anisum* L.), семейства зонтичных- *Apiaceae* (*Umbelliferae*).

5 На данный момент известно несколько различных способов выделения эфирного масла из данного растительного сырья: гидродистилляция - выделение эфирных масел с помощью водяного пара; экстракция с помощью микроволновой перегонки и экстракция с помощью сжиженных газов [Технология натуральных эфирных масел и синтетических душистых веществ / Сидоров И.И., Турышева Н.А., Фалеева Л.П.,
10 Яснюкевич Е.И. М.: Легкая и пищевая пром-сть, 1984. - 368 с. ; Vilcu R., Mocan M., Gainar I. Anise essential oil extraction by supercritical CO₂ // Analele Universitatii din Bucuresti - Chimie, Anul XII (serie noua), vol. I-II, pag. 297-302].

Наиболее близким к заявляемому техническому решению по технической сущности и достигаемому техническому результату является способ выделения эфирных масел
15 описанный в патенте US 2004/0105899, публ. 03.06.2004, в котором проводят экстракцию плодов аниса обыкновенного в специальной установке в течение 2 часов, с помощью сжиженного газа хладона 227 ea при температуре 50°C и давлении 15 атм. При этом, достигается выход маслянистого продукта 5,77% (ГХ-МС анализ показал содержание анетола в смеси летучих компонентов этого маслянистого продукта - 97,87%).

20 Описанный способ принят нами за прототип изобретения.

К основным недостаткам данного способа относятся: необходимость применения специального оборудования работающего под давлением, которое в пятнадцать раз превышает атмосферное, а также необходимость затраты энергии на операции упаривания экстракта и на операции конденсации паров растворителя в холодильной
25 установке.

Технической задачей изобретения является разработка более эффективного экологически чистого способа выделения эфирного масла из плодов аниса обыкновенного, простого в исполнении при котором не требуется специальное и сложное оборудование.

30 Поставленная задача решается с помощью предлагаемого способа выделения эфирного масла из плодов аниса обыкновенного (*Pimpinella anisum* L.), включающего измельчение плодов аниса обыкновенного, экстрагирование измельчённого сырья органическим растворителем в аппарате «Сокслет», упаривание растворителя, причем, в качестве органического растворителя используют легко кипящую жидкость -
35 метиловый эфир перфторбутана (далее Novac 7100 [<https://www.sigmaaldrich.com>]) при соотношении сырьё/растворитель 1:4,5-9,0 масс/масс, экстрагирование сырья осуществляют в течение 1-5 часов, полученный экстракт упаривают с конденсацией экстрагента до получения масляного экстракта, который обрабатывают этанолом 96% об/об, при соотношении масляный экстракт/этанол 1:2 об/об, затем смесь масляного
40 экстракта и этанола центрифугируют для отделения раствора эфирного масла в этаноле, который упаривают под вакуумом при 40°C, до получения очищенного эфирного масла. Сырьё, не извлекая из экстрактора, нагревают до 65°C, продувают воздухом до полного удаления и конденсации экстрагента. Регенерированный экстрагент объединяют с основной массой экстрагента и используют повторно для экстракции новой партии
45 сырья.

Диапазон соотношения сырьё/растворитель 1:4,5-9,0 масс/масс, обеспечивает эффективное извлечение компонентов эфирного масла из растительного сырья и является экономически целесообразным. Нижнее предельное значение 1:4,5 масс/масс,

обусловлено тем, что данное количество экстрагента позволяет покрыть насыпной
объем растительного сырья в экстракторе с небольшим избытком экстрагента
необходимого для возможности осуществления процесса его циркуляции в
экстракционном аппарате. Увеличение соотношения сырьё/растворитель более 1:9,0
5 масс/масс, не приводит к увеличению выхода компонентов эфирного масла и требует
неоправданно высоких энергозатрат и экстрагента.

Заявленный интервал времени экстракции 1-5 часов обеспечивает исчерпывающее
извлечение компонентов эфирного масла из сырья. Уменьшение времени экстракции
приводит к значительному недоизвлечению эфирного масла. Увеличение времени
10 экстракции является не целесообразным с экономической точки зрения, а также
энергозатрат, поскольку не приводит к значительному повышению выхода эфирного
масла.

Экспериментально было определено, что эффективной концентрацией этанола для
очищения первичного масляного экстракта от компонентов жирного масла является
15 96 % об/об этанол при соотношении масляный экстракт/этанол 1:2 об/об. При данных
условиях наблюдается максимальное растворение эфирного масла в этаноле и
происходит отделение его от компонентов жирного масла, которые при
центрифугировании в течение 30 минут при 3000 об/мин отделяются от раствора
эфирного масла в этаноле.

Количественный анализ транс-анетола в экстрактах проводили с помощью обратно-
фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) с использованием
хроматографа фирмы «Agilent Technologies», серии «Agilent 1200 Infinity», производства
США, при следующих условиях: подвижная фаза (А) - 1% водный раствор муравьиной
кислоты, подвижная фаза (В) - этанол в линейном градиентном режиме подачи;
25 хроматографическая колонка - Supelco Ascentis express C18, размеры колонки 100 мм
× 4,6 мм, размер частиц 2,7 мкм; скорость подвижной фазы - 0,5 мл/мин; температура
хроматографической колонки +35°C; объем образца - 1 мкл. Перед количественным
анализом точную навеску первичного экстракта смешивали с точно взвешенным
этанолом 70 % об., и центрифугировали при 13000 об/мин в течение 5 мин. Этанольный
30 раствор сливали и анализировали.

Качественный анализ экстрактов проводили с помощью газожидкостной
хроматографии с использованием метода внутренней нормировки по сумме площадей.
ГЖХ анализ проводили на приборе хромато-масс-спектрометр модели GCMS-QP2010
Ultra, фирма-изготовитель «Shimadzu», Япония. Разделение проводили на колонке:
35 Zebtron ZB-5MS 30 mL × 0,25 mm ID × 0,25 μm df; жидкая фаза: 5%-polysilarylene-
95polydimethylsiloxane; температурные пределы: от 70°C до 325/350 °C. Условия
хроматографирования: газ-носитель - гелий с постоянным потоком - 3,0 мл/мин; анализ
осуществлялся в изотермическом режиме. Температура колонки - 70 C° (изотерма 2
мин) - 200 C° (изотерма 5 мин), скорость подъема температуры 5 град/мин. Температура
40 испарителя - 210 C°; температура ионного источника - 250 C°; температура интерфейса
- 250 C°; режим ввода пробы - без деления потока - 1 мин; напряжение на детекторе -
0,84 кВ; поток эмиссии - 60 μА; объём вводимой пробы - 1 μl. Детектирование
осуществляли в режиме полного ионного тока (SCAN) в диапазоне m/z 30 -500 Da, со
скоростью сканирования 1000 и результирующим временем 0,5 сек. Перед анализом
45 первичный экстракт растворяли в н-гексане и при необходимости фильтровали через
фильтр с размером пор 0,45 мкм.

Пример 1.

Навеску измельченных плодов аниса обыкновенного массой 5,00 г, помещают в

циркуляционный экстрактор типа «Соклет». Заливают сырье экстрагентом 1:7,6 масс/масс, 37,9 г (25,0 мл) и начинают процесс циркуляционной экстракции в течение 2 часов. Полученный экстракт упаривают под вакуумом до получения маслянистого продукта, а экстрагент конденсируют.

5 Полученный первичный маслянистый экстракт для выделения из него транс-анетола растворяют в этаноле 96 % об/об, при соотношении 1:2 об/об, центрифугируют при 3000 об/мин в течение 30 мин. Отделенный этанольный раствор упаривают под вакуумом при 40°C до получения очищенного эфирного масла.

10 Сырье не извлекая из экстрактора, нагревают до 65°C, продувают воздухом до полного удаления и конденсации экстрагента. Регенерированный экстрагент объединяют с основной массой экстрагента и используют повторно для экстракции новой партии сырья.

Некоторые физико-химические, экологические и токсические показатели фреона 227ea и жидкости Noves 7100 для сравнения приведены в табл.1.

15 Таблица 1. Основные физико-химические, экологические и токсические показатели фреона 227ea и жидкости Noves 7100.

Показатель	Фреон 227ea	Noves 7100
Брутто-формула	C ₃ F ₇ H	C ₄ F ₉ OCH ₃
Молекулярная масса, г/моль	170	250
20 Давление 20°C, МПа	0,391	0,10
Плотность при 20°C, кг/м ³	1407	1510
Температура кипения, °C	-16,4	61
Теплоемкость, Дж/(кг·K)	1184	1183
Теплота испарения, кДж/кг	133	112
25 Потенциал глобального потепления (GWP)	3300	320
Озоноразрушающий потенциал (ODP)	0	0
Горючесть	-	-
Токсичность, ppm	1000	750
Ориентировочная стоимость, долл./кг	22	87

30 Как видно из данных табл. 1, легкокипящая жидкость Noves 7100 имеет ряд преимуществ при прочих равных условиях по сравнению с аналогичными показателями фреона 227ea, а именно температура кипения Noves 7100 равна 61°C, т.е. при обычных условиях это жидкость, теплота испарения на 16 % меньше по сравнению с фреоном 227 ea (112<133 кДж/кг), потенциал глобального потепления в 10 раз меньше фреона 227 ea (320<3300 GWP).

35 Результаты сравнения по основным признакам прототипа и новой технологии приведены в табл.2.

Таблица 2. Результаты сравнения по основным признакам прототипа и новой технологии.

40

45

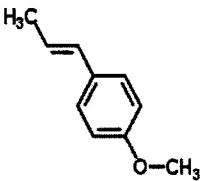
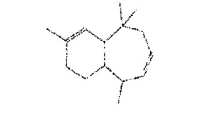
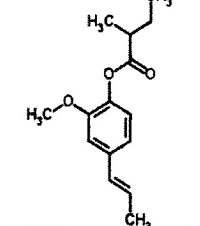
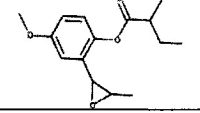
Сравнительные признаки	Фреон 227ea	Noves 7100
Циркуляционная экстракция с применением аппарата «Сокслет»	да	да
Наличие специального оборудования для работы под высоким давлением	необходимо	отсутствует
Затраты электроэнергии на конденсацию экстрагента	да	нет
Рабочее давление, бар (атм.)	15	1
Температура испарителя, °С	50	61-65
Температура конденсатора, °С	-10	20-30
Время экстракции, мин	120	120
Измельченность ЛРС, мм	не указано	0.1-0.5
Соотношение ЛРС:экстрагент, масс./масс.	1:8,3	1:7,6
Выход липофильных веществ по отношению к весу ЛРС, %	5,77	4,8±0,2
Выход транс-анетола по отношению к весу ЛРС, %	не указано	1,9±0,1
Выход очищенного транс-анетола по отношению к весу ЛРС, %	не указано	1,8±0,1
Содержание транс-анетола в ЛРС, %	не указано	2,0±0,1
Содержание липофильных веществ в ЛРС, %	не указано	14,0±0,7
Выход очищенного транс-анетола, %	не указано	90±3
Содержание транс-анетола в экстракте в пересчете на площадь пика, %	97.87	69,2±1,9

Как видно из данных табл. 2, результаты сравнения новой технологии перед технологией прототипа демонстрирует ее преимущества, а именно: отсутствие специального оборудования работающего под давлением, рабочее давление составляет 1 атм., температура конденсатора 20-30°С, отсутствие затрат электроэнергии на конденсацию паров экстрагента, меньшее соотношение ЛРС : экстрагент 1:7,6 масс/масс, при этом достигается выход из растительного сырья для очищенного транс-анетола на уровне 90 %.

Потери экстрагента составляют 1,5±0,2 г (1,0±0,1 мл), что эквивалентно 4 % от его первоначального количества.

Состав первичного экстракта полученного с помощью Noves 7100 приведен на рис. 1 и табл. 3.

Таблица 3. Состав легколетучей фракции экстракта полученного с помощью Noves 7100

Название	Время, мин	Процент площади в смеси легколетучих компонентов, %	Структурная формула
Транс-анетол	11,6	69,2	
<u>Цис-(-)-2,4а,5,6,9а-гексагидро-3,5,5,9-тетраметил-(1Н)-бензоциклопентен</u>	16,2	8,8	
Бутановой кислоты, 2-метил-, 2-метокси-4-(2-пропенил)-фениловый эфир	24,8	8,0	
Бутановой кислоты, 2-метил-, 4-метокси-2-(3-метилоксиранил)-фениловый эфир	26,0	5,4	

Пример 2.

Навеску измельченных плодов аниса обыкновенного массой 5,02 г, помещают в циркуляционный экстрактор «Сокслет». Заливают сырье экстрагентом 1:4,5 масс/масс, 22,4 г (14,9 мл) и начинают процесс экстракции в течение 60 минут. Полученный экстракт упаривают под вакуумом до получения маслянистого продукта, а экстрагент конденсируют.

Полученный первичный маслянистый экстракт для выделения из него анетола экстрагируется этанолом 96 % об в соотношении 1:2 об/об, центрифугируют при 3000 об./мин в течение 30 минут и упаривают под вакуумом при 40°C до получения очищенного эфирного масла обогащенного анетолом.

Выход липофильных веществ по отношению к весу ЛРС - 4,6±0,3 %.

Выход очищенного анетола по отношению к весу ЛРС - 1,20±0,05 %.

Выход очищенного анетола - 59±3 %.

Пример 3.

Навеску измельченных плодов аниса обыкновенного массой 5,01 г, помещают в циркуляционный экстрактор «Сокслет». Заливают сырье экстрагентом 1:9,0 масс/масс 45,1 г (29,9 мл) и начинают процесс экстракции в течение 300 минут. Полученный экстракт упаривают под вакуумом до получения маслянистого продукта, а экстрагент конденсируют.

Полученный первичный маслянистый экстракт для выделения из него анетола экстрагируется этанолом 96 % об в соотношении 1:2 об/об, центрифугируют при 3000 об./мин в течение 30 минут и упаривают под вакуумом при 40°C до получения очищенного эфирного масла обогащенного анетолом.

Выход липофильных веществ по отношению к весу ЛРС - 4,9±0,4 %.

Выход очищенного анетола по отношению к весу ЛРС - 1,82±0,05 %.

Выход очищенного анетола - 91±4 %.

Техническим результатом является эффективный и экологически чистый способ

выделения эфирного масла обогащенного транс-анетолом из плодов аниса обыкновенного простой в исполнении при обычных условиях, без специального и сложного оборудования.

Изобретение позволяет выделить эфирное масло, которое обогащено транс-анетолом из плодов аниса обыкновенного с помощью метилового эфира перфторбутана (Novac 7100) при минимальных энергозатратах, обычном давлении, с использованием стандартного оборудования характерного для химико-фармацевтических и/или эфиромасличных предприятий.

10 (57) Формула изобретения

Способ выделения эфирного масла из плодов аниса обыкновенного, включающий измельчение плодов аниса, экстрагирование измельчённого сырья органическим растворителем в аппарате «Сокслет», упаривание растворителя, отличающийся тем, что в качестве органического растворителя используют легко кипящую жидкость - метиловый эфир перфторбутана при соотношении сырьё/растворитель 1:4,5-9,0 мас./мас., экстрагирование сырья осуществляют в течение 1-5 часов, полученный экстракт упаривают до получения масляного экстракта, который обрабатывают этанолом 96% об./об., при соотношении масляный экстракт/этанол 1:2 об./об., затем смесь масляного экстракта и этанола центрифугируют для отделения раствора эфирного масла в этаноле, который упаривают под вакуумом при 40°C, до получения очищенного эфирного масла аниса.

15

20

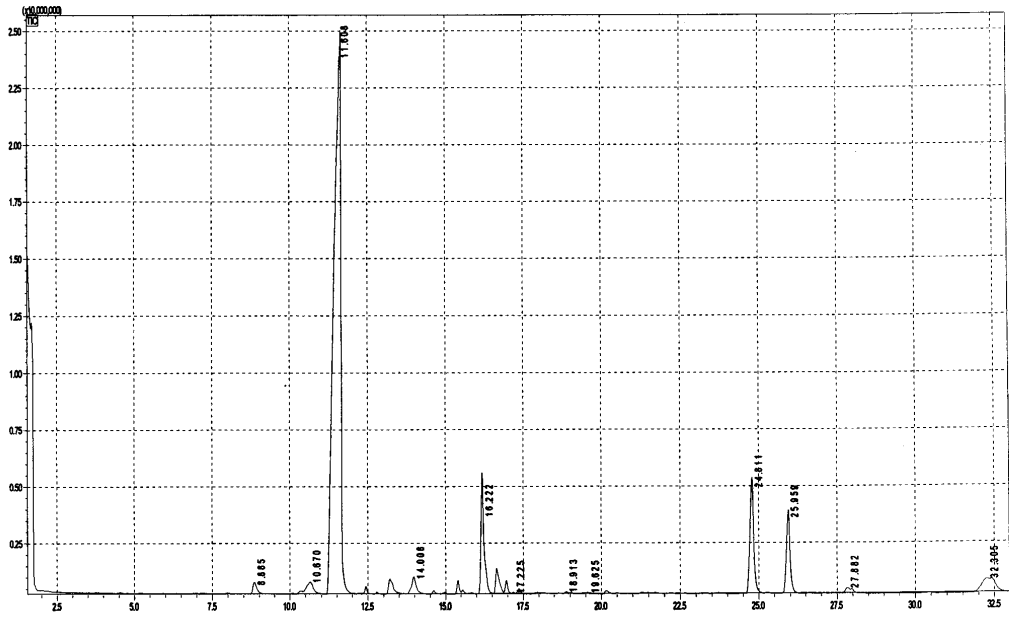
25

30

35

40

45



Фиг. 1