



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК
C11B 9/00 (2019.05)

(21)(22) Заявка: 2018144904, 18.12.2018

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
18.12.2018

Дата регистрации:
01.08.2019

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 18.12.2018

(45) Опубликовано: 01.08.2019 Бюл. № 22

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),
Цветкова Зоя Евгеньевна (RU),
Новиков Олег Олегович (RU)

(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 укропа пахучего

(57) Реферат:

Изобретение относится к эфиромасличной промышленности. Способ включает измельчение плодов укропа, 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 1-4 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 укропа. Изобретение позволяет разработать эффективный экологически чистый способ выделения эфирного масла укропа 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: **2018144904, 18.12.2018**

(24) Effective date for property rights:
18.12.2018

Registration date:
01.08.2019

Priority:

(22) Date of filing: **18.12.2018**

(45) Date of publication: **01.08.2019** Bull. № 22

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),
Tsvetkova Zoya Evgenevna (RU),
Novikov Oleg Olegovich (RU)**

(73) Proprietor(s):

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

(54) **METHOD OF EXTRACTING ESSENTIAL OIL FROM DILL**

(57) Abstract:

FIELD: essential oils industry.

SUBSTANCE: invention relates to the essential oil industry. Method involves dill fruits grinding, extraction of ground raw material with an organic solvent in Soxhlet apparatus, 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 raw material is carried out for 1–4 hours, obtained extract is evaporated to obtain an oil extract, which is treated with ethanol 96 % vol/

vol, at an oil extract/ethanol ratio of 1:2 vol/vol, then the mixture of oil extract and ethanol is centrifuged to separate a solution of essential oil in ethanol, which is evaporated under vacuum at 40 °C to obtain purified essential oil of dill.

EFFECT: invention enables to develop an effective environmentally safe method of extracting common dill essential oil which does not require specialized and complex equipment.

1 cl, 1 dwg, 3 tbl, 3 ex

Изобретение относится к эфиромасличной, пищевой и химико-фармацевтической промышленности и может быть использовано для выделения эфирного масла из плодов укропа пахучего (*Anethum graveolens* L.), семейства зонтичных – *Apiaceae* (*Umbelliferae*).

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., Яснюкевич Е.И. М.: Легкая и пищевая пром-сть, 1984. – 368 с. ;

Nautiyal O.P., Tiwari K.K. Extraction of Dill seed oil (*Anethum sowa*) using supercritical carbon dioxide and comparison with hydrodistillation. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2011, 50 (9), pp 5723–5726. DOI: 10.1021/ie101852u].

Наиболее близким к заявляемому техническому решению по технической сущности и достигаемому техническому результату является способ выделения эфирных масел с помощью сжиженного газа, который описан в работе [Nenov N., Atanasova T., Stoilova I., Gochev V., Girova T., Stoyanova A. Low temperature extraction of essential oil bearing plants by liqueficate gases. 11. Dill (*Anethum graveolens* L.). *Scientific works. Volume LX. "Food science, engineering and technologies – 2013"*, 18-19 October 2013, Plovdiv.]. Данный способ предполагает измельчение, а затем экстракцию плодов укропа пахучего в специальной установке в течение 75 мин, с помощью сжиженного газа хладона 134a при температуре 18 °С и давлении 0,5 МПа. При этом достигается выход маслянистого продукта 0,65 % (ГХ-МС анализ показал содержание карвона в смеси летучих компонентов этого маслянистого продукта – 53,12 %). Описанный способ принят за прототип изобретения.

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

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

Поставленная задача решается с помощью предлагаемого способа выделения эфирного масла из плодов укропа пахучего, включающего измельчение плодов укропа пахучего (*Anethum graveolens* L.), экстрагирование измельчённого сырья органическим растворителем в аппарате «Соклет», упаривание растворителя, причем, в качестве органического растворителя используют легко кипящую жидкость - метиловый эфир перфторбутана (далее Novac 1230 [<https://www.sigmaaldrich.com>]), при соотношении сырьё/растворитель 1:4,5-9,0 масс/масс, экстрагирование сырья осуществляют в течение 1-4 часов, полученный экстракт упаривают до получения масляного экстракта, а экстрагент конденсируют. Масляный экстракт 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. Сырье, не извлекая из экстрактора, нагревают до 65 °С, продувают воздухом до полного удаления и конденсации экстрагента. Регенерированный экстрагент объединяют с основной массой экстрагента и используют повторно для экстракции новой партии 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 сырья/растворитель более 1:9,0 масс/масс, не приводит к увеличению выхода компонентов эфирного масла и требует неоправданно высоких энергозатрат и экстрагента.

Заявленный интервал времени экстракции 1-4 часа обеспечивает исчерпывающее извлечение компонентов эфирного масла из сырья. Уменьшение времени экстракции приводит к значительному недоизвлечению эфирного масла. Увеличение времени 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 96 % об/об этанол при соотношении масляный экстракт/этанол 1:2 об/об. При данных условиях происходит максимальное растворение эфирного масла в этаноле и 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 карвона 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; 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 °С; 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 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: Zebtron ZB-5MS 30 mL × 0,25 mm ID × 0,25 μm df; жидкая фаза: 5%-polysilarylene-95polydimethylsiloxane; температурные пределы: от 70 С° до 325/350 °С. Условия хроматографирования: газ-носитель – гелий с постоянным потоком - 3,0 мл/мин; анализ осуществлялся в изотермическом режиме. Температура колонки – 70 С° (изотерма 2 мин) - 200 С° (изотерма 5 мин), скорость подъема температуры 5 град/мин. Температура испарителя – 210 С°; температура ионного источника – 250 С°; температура интерфейса – 250 С°; режим ввода пробы - без деления потока – 1 мин; напряжение на детекторе – 0,84 кВ; поток эмиссии – 60 μА; объем вводимой пробы – 1μl. 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 первичный экстракт растворяли в n-гексане и при необходимости фильтровали через фильтр с размером пор 0,45 мкм.

Пример 1.

Навеску измельченных плодов укропа пахучего массой 5,00 г, помещают в

циркуляционный экстрактор «Сокслет». Заливают сырье экстрагентом 1:7,5 масс/масс, 37,5 г (25,0 мл) и начинают процесс экстракции в течение 90 минут. Полученный экстракт упаривают под вакуумом до получения маслянистого продукта, а экстрагент конденсируют.

5 Полученный первичный маслянистый экстракт для выделения из него карвона 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 °С до получения очищенного эфирного масла обогащенного карвоном.

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

Для сравнения некоторые физико-химические, экологические и токсические показатели фреона 134а и жидкости Noves 7100 приведены в табл.1.

15 Таблица 1. Основные физико-химические, экологические и токсические показатели фреона 134а и жидкости Noves 7100.

Показатель	Фреон 134а	<u>Noves 7100</u>
20 Брутто-формула	C ₂ F ₄ H ₂	C ₄ F ₉ OCH ₃
Молекулярная масса, г/моль	102	250
Давление 20 °С, МПа	0,665	0,10
Плотность при 20 °С, кг/м ³	1207	1510
25 Температура кипения, °С	-26,1	61
Теплоемкость, Дж/(кг·К)	1425	1183
Теплота испарения, кДж/кг	217	112
Потенциал глобального потепления (GWP)	1300	320
Озоноразрушающий потенциал (ODP)	0	0
30 Горючесть	-	-
Токсичность, ррт	1000	750

Как видно из данных табл.1, легкокипящая жидкость Noves 7100 имеет ряд преимуществ при прочих равных условиях по сравнению с аналогичными показателями фреона 134а, а именно температура кипения Noves 7100 равна 61°С, т.е. при обычных условиях это жидкость, теплота испарения которой почти в два раза меньше по сравнению с фреоном 134а (112<217 кДж/кг), теплоемкость на 17 % меньше фреона 134а (1183<1425 кДж/(кг·К)), потенциал глобального потепления в 4 раз меньше фреона 134а (320<1300 GWP).

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

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

Сравнительные признаки	Фреон 134а	Novex 7100
Наличие специального оборудования для работы под высоким давлением	необходимо	отсутствует
Затраты электроэнергии на конденсацию экстрагента	да	нет
Рабочее давление, МПа	0.5	0.1
Время экстракции, мин	75	90
Измельченность ЛРС, мм	не указано	0.1-0.5
Выход липофильных веществ по отношению к весу ЛРС, %	0.65	3.8±0.2
Выход карвона по отношению к весу ЛРС, %	не указано	1.41±0.07
Выход очищенного карвона по отношению к весу ЛРС, %	не указано	1.35±0.06
Содержание карвона в ЛРС, %	не указано	1.49±0.08
Содержание липофильных веществ в ЛРС, %	не указано	8.4±0.6
Выход очищенного карвона, %	не указано	90.6±2.6
Содержание карвона в первичном экстракте в пересчете на площадь пика, %	53.12	45.1±1.4

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., отсутствие затрат электроэнергии на конденсацию паров экстрагента, при этом достигается выход эфирного масла из растительного сырья на уровне для карвона на уровне 90 %.

Потери экстрагента составили 1.5±0.2 г (1.0±0.1 мл), что эквивалентно 4 % от его первоначального количества.

Состав легколетучей фракции первичного экстракта полученного с помощью Novex 7100 приведен на Фиг. 1 (Хроматограмма первичного экстракта полученного с помощью Novex 7100) и табл. 2.

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

Название	Время, мин	Процент площади в смеси легколетучих компонентов, %	Структурная формула
Лимонен	4.6	46.0	
Карвон	10.3	45.1	

Пример 2.

Навеску измельченных плодов укропа пахучего массой 5,00 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 карвона 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 °С до получения очищенного эфирного масла обогащенного карвоном.

5 Выход липофильных веществ по отношению к весу ЛРС – 3,6±0,2 %.

Выход карвона по отношению к весу ЛРС – 1,31±0,05 %.

Выход карвона – 88±4 %.

Пример 3.

10 Навеску измельченных плодов укропа пахучего массой 5,00 г, помещают в циркуляционный экстрактор «Сокслет». Заливают сырье экстрагентом 1:9,0 масс/масс 45,3 г (30,0 мл) и начинают процесс экстракции в течение 240 минут. Полученный экстракт упаривают под вакуумом до получения маслянистого продукта, а экстрагент конденсируют.

15 Полученный первичный маслянистый экстракт для выделения из него карвона 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 °С до получения очищенного эфирного масла обогащенного карвоном.

Выход липофильных веществ по отношению к весу ЛРС – 3,7±0,2 %.

Выход карвона по отношению к весу ЛРС – 1,36±0,05 %.

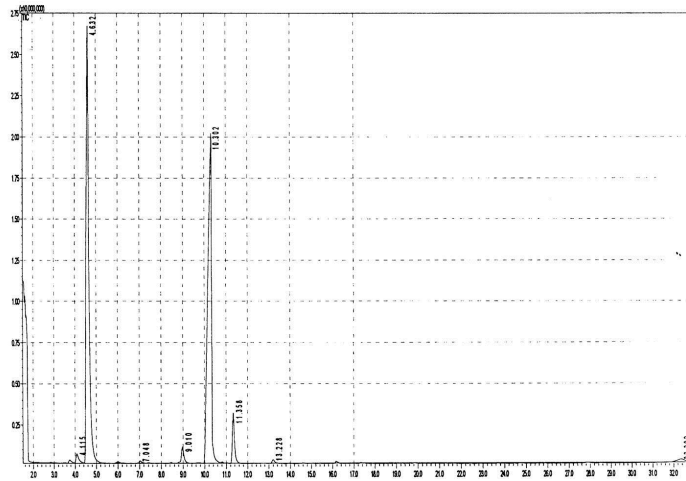
20 Выход карвона – 96±4 %.

Техническим результатом эффективный и экологически чистый способ выделения эфирного масла обогащенного карвоном из плодов укропа пахучего простой в исполнении при обычных условиях, без специального и сложного оборудования.

25 Изобретение позволяет выделить эфирное масло, которое обогащено карвоном из плодов укропа пахучего с помощью метилового эфира перфторбутана (Novac 7100) при минимальных энергозатратах, обычном давлении, с использованием стандартного оборудования характерного для химико-фармацевтических и/или эфирномасличных предприятий.

30 (57) Формула изобретения

Способ выделения эфирного масла из плодов укропа пахучего, включающий измельчение плодов укропа, 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 1-4 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, 40 который упаривают под вакуумом при 40°С, до получения очищенного эфирного масла укропа.



Фиг. 1