



(51) МПК
A61K 36/45 (2006.01)
A61K 135/00 (2006.01)
B01D 11/02 (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК
A61K 36/45 (2022.08); B01D 11/02 (2022.08)

(21)(22) Заявка: 2021138199, 23.12.2021

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
 23.12.2021

Дата регистрации:
 24.01.2023

Приоритет(ы):
 (22) Дата подачи заявки: 23.12.2021

(45) Опубликовано: 24.01.2023 Бюл. № 3

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

(72) Автор(ы):

Жилякова Елена Теодоровна (RU),
 Бурханов Савелий Вячеславович (RU),
 Марцева Диана Сергеевна (RU),
 Безуглая Наталья Владимировна (RU),
 Бойко Николай Николаевич (RU),
 Никулин Александр Владимирович (RU),
 Горяинов Сергей Владимирович (RU),
 Новиков Олег Олегович (RU),
 Абрамович Римма Александровна (RU),
 Потанина Ольга Георгиевна (RU),
 Окунева Марина Васильевна (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: RU 2696134 C1, 01.08.2019. RU
 2697097 C1, 12.08.2019. МИРОВИЧ В.М. и др.
 Компонентный состав эфирного масла
 рододендронов адамса и мелколистного,
 произрастающих в Восточной Сибири // *Сибирский медицинский журнал*, 2008, N 1,
 стр.79-82. ROGACHEV A. D. et al. Comparative
 analysis of essential oil compositions from leaves
 and stems of *Rhododendron* (см. прод.)

(54) Способ выделения эфирного масла из побегов рододендрона адамса

(57) Реферат:

Изобретение относится к эфиромасличной, пищевой и химико-фармацевтической промышленности, а именно к способу выделения эфирного масла из побегов рододендрона адамса. Способ выделения эфирного масла из побегов рододендрона адамса, включающий измельчение побегов рододендрона адамса, экстрагирование измельченного сырья органическим растворителем в аппарате «Сокслет», упаривание

растворителя, в котором в качестве органического растворителя используют легкокипящую жидкость – Фторкетон-5-1-12 Novac 1230 при соотношении сырья/растворитель 1:5,6-9,6 мас./мас., экстрагирование сырья осуществляют в течение 1,5-3,5 часов, полученный экстракт упаривают до получения эфирного масла рододендрона адамса. Вышеописанный способ является более энергоэффективным

способом выделения эфирного масла из рододендрона адамса, обеспечивает получение эфирного масла, которое обогащено

сесквитерпеноидами (C₁₅H₂₄), такими как транс-альфа-фарнезен, транс-бета-фарнезен, 3,7(11)-селинадиен. 3 ил., 2 табл.

(56) (продолжение):

adamsii, *R. aureum*, and *R. dauricum*. // *Chemistry of Natural Compounds*, 2006, Vol. 42, No 4, pp. 426-430. CN 105907473 A, 31.08.2016. CN 113403147 A, 17.09.2021.

R U 2 7 8 8 7 2 4 C 1

R U 2 7 8 8 7 2 4 C 1



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
A61K 36/45 (2006.01)
A61K 135/00 (2006.01)
B01D 11/02 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC
A61K 36/45 (2022.08); B01D 11/02 (2022.08)

(21)(22) Application: **2021138199, 23.12.2021**

(24) Effective date for property rights:
23.12.2021

Registration date:
24.01.2023

Priority:

(22) Date of filing: **23.12.2021**

(45) Date of publication: **24.01.2023** Bull. № 3

Mail address:

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

(72) Inventor(s):

**Zhilyakova Elena Teodorovna (RU),
Burkhanov Savelij Vyacheslavovich (RU),
Martseva Diana Sergeevna (RU),
Bezuglaya Natalya Vladimirovna (RU),
Bojko Nikolaj Nikolaevich (RU),
Nikulin Aleksandr Vladimirovich (RU),
Goryainov Sergej Vladimirovich (RU),
Novikov Oleg Olegovich (RU),
Abramovich Rimma Aleksandrovna (RU),
Potanina Olga Georgievna (RU),
Okuneva Marina Vasilevna (RU)**

(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 RHODODENDRON ADAMSII SHOOTS**

(57) Abstract:

FIELD: essential oil industry; food industry; chemical and pharmaceutical industry.

SUBSTANCE: invention relates to essential oil, food, and chemical and pharmaceutical industries, namely to a method for extraction of essential oil from Rhododendron adamsii shoots. The method for extraction of essential oil from Rhododendron adamsii shoots includes grinding of Rhododendron adamsii shoots, extraction of ground raw materials with an organic solvent in "Soxhlet" device, evaporation of the solvent, where, as an organic solvent, light-boiling liquid – fluorinated ketone-5-1-12 Novec 1230 is used,

at the ratio of raw materials/solvent of 1:5.6-9.6 wt./wt. Extraction of raw materials is carried out for 1.5-3.5 hours, the resulting extract is evaporated to obtain essential oil of Rhododendron adamsii.

EFFECT: above-described method is a more energy-efficient method for extraction of essential oil from Rhododendron adamsii, provides obtainment of essential oil, which is enriched with sesquiterpenoids (C₁₅H₂₄), such as trans-alpha-farnesene, trans-beta-farnesene, 3,7(11)-selinadiene.

1 cl, 3 dwg, 2 tbl

Изобретение относится к эфиромасличной, пищевой и химико-фармацевтической промышленности и может быть использовано для выделения эфирного масла из побегов рододендрона адамса (*Rhododendron adamsii* R.), семейства вересковые – Ericaceae.

На данный момент в литературе описан один способ выделения эфирного масла из данного вида растительного сырья: гидродистилляция – выделение эфирных масел с помощью водяного пара (Rogachev A. D., Fomenko V. V., Sal'nikova O. I., Pokrovskii L. M., Salakhutdinov N. F. Comparative analysis of essential oil compositions from leaves and stems of *Rhododendron adamsii*, *R. aureum*, and *R. dauricum*. Chemistry of Natural Compounds, 2006, Vol. 42, No 4, pp 426-430. DOI:10.1007/s10600-006-0172-9).

Основным недостатком данного способа выделения эфирного масла является затрата значительного количества тепла на нагрев и испарение воды.

Технической задачей изобретения является разработка более энергоэффективного способа выделения эфирного масла из рододендрона адамса.

Поставленная задача решается с помощью предлагаемого способа выделения эфирного масла из побегов рододендрона адамса, включающего измельчение побегов рододендрона адамса, экстрагирование измельчённого сырья органическим растворителем в аппарате «Соклет», упариванием растворителя, причем, в качестве органического растворителя используют легко кипящую жидкость – Фторкетон-5-1-12 (далее Novac 1230 (www.3mrussia.ru/3M/ru_RU/novac-ru/applications/fire-suppression/)), при соотношении сырьё/растворитель 1:5,6-9,6 масс./масс., экстрагирование сырья осуществляют в течение 1,5-3,5 часов полученный экстракт упаривают с конденсацией экстрагента до получения эфирного масла. Сырьё, не извлекая из экстрактора, нагревают до 50 °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 1:5,6-9,6 масс./масс., обеспечивает эффективное извлечение компонентов эфирного масла из растительного сырья и является экономически целесообразным. Нижнее предельное значение 1:5,6 масс./масс., обусловлено тем, что данное количество экстрагента позволяет покрыть насыпной объём растительного сырья в экстракторе с небольшим избытком экстрагента необходимого для возможности осуществления процесса его циркуляции в экстракционном аппарате. Увеличение соотношения сырьё/растворитель более 1:9,6 масс./масс., не приводит к значительному увеличению выхода компонентов эфирного масла и требует неоправданно высоких энергозатрат и экстрагента.

Заявленный интервал времени экстракции 1,5-3,5 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.

Изобретение поясняется чертежами.

На Фиг. 1 - Хроматограмма эфирного масла полученного с помощью Novac 1230. Y ось – общий ионный ток (TIC); X ось – время выхода вещества, мин.;

На Фиг. 2 - Хроматограмма эфирного масла полученного с помощью гидродистилляции. Y ось – общий ионный ток (TIC); X ось – время выхода вещества, мин.;

На Фиг. 3 - Динамика выхода экстракта полученного с помощью Novac 1230.

Идентификацию компонентов эфирного масла полученного с помощью

предлагаемого способа 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: Zebron 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 подъёма температуры 5 град/мин. Температура 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 10 мкл эфирного масла растворяли в 1,0 мл этилацетата и переносили в хроматографическую вialsу.

Идентификацию компонентов эфирного масла полученного с помощью гидродистилляции проводили с помощью газожидкостной хроматографии с использованием метода внутренней нормировки по сумме площадей. ГЖХ анализ проводили на приборе хромато-масс-спектрометре модели GCMS-QP2020, фирма-изготовитель «Shimadzu», Япония. Разделение проводили на колонке: SH-Rxi-5MS 30 m × 0,25 mm ID × 0,25 μm df; жидкая фаза: полидиметилсилоксан с добавкой 5% химически привитых полидифенилсилоксановых групп; температурные пределы: от 30 °C до 330/350 °C. Условия хроматографирования: газ-носитель – гелий с постоянным потоком – 1,5 мл/мин; анализ осуществлялся в градиентном режиме. Температура колонки – 40 °C (изотерма 1 мин) – 300 °C (изотерма 12 мин), скорость подъёма температуры 15 °C /мин. Общее время анализа – 30,5 мин. Температура испарителя – 280 °C; температура ионного источника – 200 °C; температура интерфейса – 280 °C °; режим ввода пробы – без деления потока – 1 мин; напряжение на детекторе – 0,84 кВ; поток эмиссии – 60 μА; объём вводимой пробы – 0,1 μl. Детектирование осуществляли в режиме полного ионного тока (SCAN) в диапазоне m/z 40 – 600 Da, со скоростью сканирования 1000 и результирующим временем 0,5 сек. Перед анализом 10 мкл эфирного масла растворяли в 1,0 мл хлороформа и переносили в хроматографическую вialsу.

Идентификацию компонентов эфирного масла проводили с использованием масс-спектральной базы данных NIST' 17.

Пример 1.

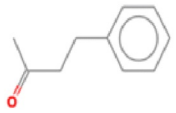
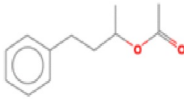
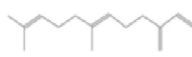
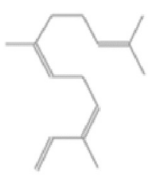
Навеску измельченных побегов рододендрона адамса массой 10,08 г, помещают в циркуляционный экстрактор «Сокслет». Заливают сырье экстрагентом Noves 1230 при соотношении 1:5,6 масс./масс., 56,0 г (35,0 мл) и начинают процесс циркуляционной экстракции в течение 2 часов. Полученный экстракт упаривают до получения эфирного масла при температуре 50 °C, а экстрагент конденсируют.

Сырье не извлекая из экстрактора, нагревают до 50 °C, продувают воздухом до полного удаления и конденсации экстрагента. Регенерированный экстрагент объединяют с основной массой экстрагента и используют повторно для экстракции новой партии сырья.

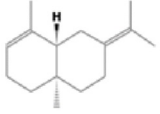
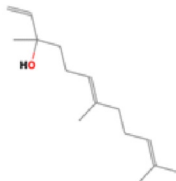
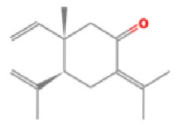
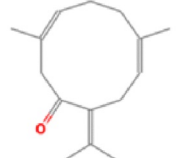
Состав основных компонентов легколетучей фракции экстракта полученного с помощью Noves 1230 и эфирного масла полученного с помощью гидродистилляции

представлен в Таблице 1.

Таблица 1

№	Название (Англ.)	Вероятность схожести с каталожным веществом, %	Время, мин	Процент площади в смеси легколетучих компонентов, %	Структурная формула (Брутто- формула)
1	<u>Бензилацетон</u> (Benzylacetone), ароматический кетон	95±4*	14,4±0,3	2,3±0,1	 (C ₁₀ H ₁₂ O)
		95±4	8,5±0,4	6,5±0,3	
2	4-фенил-2- бутилацетат (4-Phenyl- 2-butyl acetate), ароматический сложный эфир	90±3	18,3±0,3	2,1±0,1	 (C ₁₂ H ₁₆ O ₂)
		91±4	9,9±0,5	3,9±0,2	
3	<u>Транс- бета.-фарнезен</u> (trans-.beta.-Farnesene), <u>сесквитерпеноид</u>	94±4	19,8±0,4	22,6±1,1	 (C ₁₅ H ₂₄)
		90±4	10,4±0,5	14,4±0,7	
4	<u>Транс- альфа.- фарнезен</u> (trans-.alpha.- Farnesene), <u>сесквитерпеноид</u>	96±4	21,2±0,4	18,5±0,9	 (C ₁₅ H ₂₄)
		92±4	10,9±0,5	4,4±0,2	

Продолжение таблицы 1

5	3,7(11)-селинадиен (3,7(11)-Selinadiene), сесквитерпеноид	94±4	22,3±0,4	14,3±0,7	 (C ₁₅ H ₂₄)
		84±4	11,3±0,5	5,7±0,3	
6	Транс-неролидол (trans-Nerolidol), кислородсодержащий сесквитерпеноид	97±4	22,7±0,4	10,5±0,5	 (C ₁₅ H ₂₆ O)
		91±4	11,4±0,5	26,3±1,3	
7	Транс- бета.-элемонен (trans- beta.- Elemenone), кислородсодержащий сесквитерпеноид	94±4	23,5±0,4	1,5±0,1	 (C ₁₅ H ₂₂ O)
		94±4	11,8±0,6	4,5±0,2	
8	Гермакрон (Germacron), кислородсодержащий сесквитерпеноид	93±4	25,7±0,5	1,4±0,1	 (C ₁₅ H ₂₂ O)
		95±4	12,6±0,6	1,6±0,1	

Примечание. * Значение параметра для вещества в верхней строке относится к легколетучей фракции экстракта полученного с помощью Noves 1230, а в нижней к эфирному маслу, полученному с помощью гидродистилляции. Величина среднего и его ошибка ($X \pm \Delta X$), приведены при числе повторов $n=3$ и доверительной вероятности $P=95,0\%$.

Из данных, приведенных в таблице 1, видно, что качественный состав эфирного масла полученного с помощью предлагаемой технологии, не отличается от технологии прототипа. Однако, эфирное масло, полученное с помощью предлагаемой технологии обогащено в 2-4 раза сесквитерпеноидами (C₁₅H₂₄) (транс-.альфа.-фарнезен, транс-.бета.-фарнезен, 3,7(11)-селинадиен), а эфирное масло, полученное с помощью технологии прототипа обогащено в 2-3 раза кислородсодержащими веществами (C₁₀H₁₂O; C₁₂H₁₆O₂) (бензилацетон, 4-фенил-2-бутилацетат), в том числе и производными сесквитерпенов (C₁₅H₂₆O; C₁₅H₂₂O) (транс-неролидол, транс-.бета.-элемонен).

Выход эфирного масла по отношению к весу ЛРС составил – 2,3±0,1 % масс., за два часа. Полученное эфирное масло представляло собой прозрачную, слабо желтую жидкость с характерным приятным запахом.

Пример 2.

Динамика выхода экстракта при условиях примера 1, представлена на Фиг.3.

Как видно из графика отображенного на Фиг.3, оптимальное время циркуляции экстрагента Noves 1230 составляет 2,0-3,0 часа при этом извлекается большая доля (выход 74-88%), эфиромасличной части липофильных веществ из побегов рододендрона адамса от 2,0 до 2,7 % масс.

Пример 3.

Навеску измельченных побегов рододендрона адамса массой 10,00 г, помещают в циркуляционный экстрактор типа «Сокслет». Заливают сырье экстрагентом Noves 1230 при соотношении 1:9,6 масс./масс., 80,1 г (50,0 мл) и начинают процесс циркуляционной экстракции в течение 2-х часов. Полученный экстракт упаривают до получения эфирного масла, а экстрагент конденсируют.

Выход экстракта по отношению к весу ЛРС – $2,5 \pm 0,1$ % масс.

Основные признаки для сравнения различных технологий выделения основных компонентов эфирного масла из побегов рододендрона адамса с помощью прототипа (гидродистилляции) и предлагаемой технологии представлены в таблице 2.

15

20

25

30

35

40

45

Таблица 2

Сравнительные признаки	Технология прототип (гидродистилляция)	Предлагаемая технология
1. Экстрагент	Водяной пар	Novac 1230
2. Время экстракции, часы	2	2
3. Измельченность ЛРС, мм	0,1-0,5	0,1-0,5
4. Соотношение ЛРС/жидкий экстрагент, масс./об. (масс./масс.)	30:300	5:25 (5:40)
5. Выход эфирного масла по отношению к весу ЛРС, % масс.	2,1±0,2	2,3±0,1
6. Выход эфирного масла абсолютный, г	1,05±0,10	0,115±0,012
7. Расчетное количество тепла, затраченное на процесс экстракции, кДж: 1) нагревание, кДж ($Q_{\text{нагр}}=C \cdot M \cdot \Delta T$)* 2) испарение, кДж ($Q_{\text{исп}}=m \cdot q$)*	1) $Q_{\text{нагр}}=4,18 \cdot 0,30 \cdot (100-25)=94,1$; 2) $Q_{\text{исп}}=0,24 \cdot 2260=542,4$; Сумма: 636,5	1) $Q_{\text{нагр}}=1,10 \cdot 0,040 \cdot (49-25)=1,06$; 2) $Q_{\text{исп}}=0,16 \cdot 88=14,1$; Сумма: 15,1
8. Расчетное количество тепла, затраченное на процесс экстракции 1 г эфирного масла, кДж	606	132
9. Теплоемкость экстрагента (C), кДж/(кг·°C)	4,18	1,10
10. Теплота испарения экстрагента (q), кДж/кг	2260	88

Примечание. Величина среднего и его ошибка ($X \pm \Delta X$), приведены при числе повторов $n=3$ и доверительной вероятности $P=95,0\%$. * Обозначение в формуле: C – теплоемкость экстрагента, кДж/(кг·°C); M – масса экстрагента, нагреваемого до температуры кипения, кг; ΔT – разность температур при нагревании экстрагента, °C; q – теплота испарения экстрагента, кДж/кг; m – масса испаряемого экстрагента, кг.

Как видно из таблицы 2, предложенная технология требует в 4,6 раза меньше энергии в сравнении с прототипом.

Техническим результатом является энергоэффективный способ выделения эфирного масла из побегов рододендрона адаманса простой в исполнении при обычных условиях, без специального и сложного оборудования.

Изобретение позволяет выделить эфирное масло из побегов рододендрона адамса с помощью Фторкетона-5-1-12 (Noves 1230) при минимальных энергозатратах, обычном давлении, с использованием стандартного оборудования характерного для эфиромасличных предприятий.

5

(57) Формула изобретения

Способ выделения эфирного масла из побегов рододендрона адамса, включающий измельчение побегов рододендрона адамса, экстрагирование измельчённого сырья органическим растворителем в аппарате «Сокслет», упаривание растворителя, отличающийся тем, что в качестве органического растворителя используют легкокипящую жидкость – Фторкетон-5-1-12 Noves 1230 при соотношении сырьё/растворитель 1:5,6-9,6 мас./мас., экстрагирование сырья осуществляют в течение 1,5-3,5 часов, полученный экстракт упаривают до получения эфирного масла рододендрона адамса.

15

20

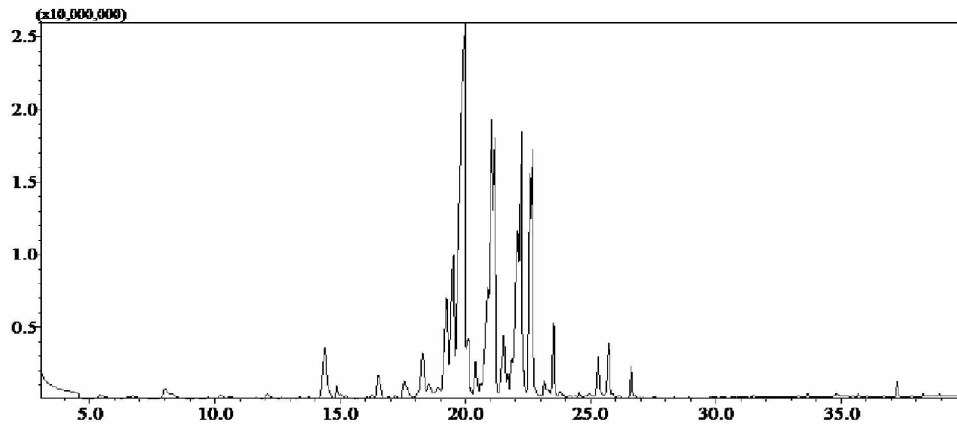
25

30

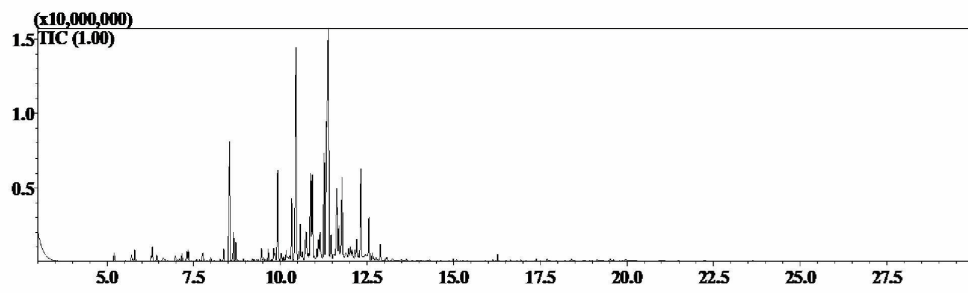
35

40

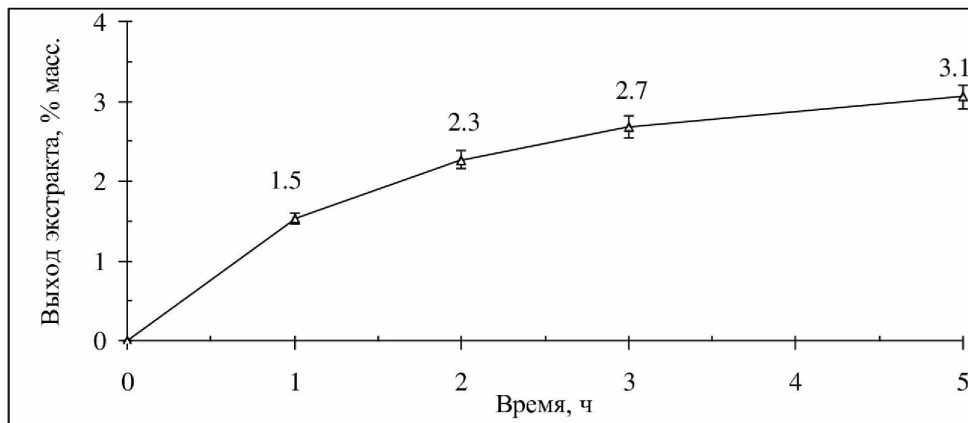
45



Фиг.1



Фиг. 2



Фиг. 3