



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК
C11B 9/00 (2019.05)

(21)(22) Заявка: 2018146283, 25.12.2018

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
25.12.2018

Дата регистрации:
01.08.2019

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 25.12.2018

(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),
Малютина Анастасия Юрьевна (RU),
Васильев Георгий Владимирович (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 2004105899 A1, 03.06.2004.
"Специализированная жидкость 3M NOVEC
7100 Engineered Fluid", www.3M.com/novec,
2009.

(54) Способ выделения эфирного масла из плодов фенхеля обыкновенного

(57) Реферат:

Изобретение относится к эфиромасличной промышленности. Способ включает измельчение плодов фенхеля, экстрагирование измельченного сырья органическим растворителем в аппарате «Соклет», 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, 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 фенхеля. Изобретение позволяет разработать эффективный экологически чистый способ выделения эфирного масла из плодов фенхеля 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: **2018146283, 25.12.2018**

(24) Effective date for property rights:
25.12.2018

Registration date:
01.08.2019

Priority:

(22) Date of filing: **25.12.2018**

(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),
Malyutina Anastasiya Yurevna (RU),
Vasilev Georgij Vladimirovich (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 FOR EXTRACTION OF ESSENTIAL OIL FROM FENNEL FRUITS**

(57) Abstract:

FIELD: essential oils industry.

SUBSTANCE: invention relates to the essential oil industry. Method involves milling fennel 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 – perfluorobutane methyl ether with a feed/solvent ratio of 1:4.5–9.0 wt/wt, extraction of 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, with ratio of oil extract/ethanol 1:2, then mixture of oil extract and ethanol is centrifuged for separation of solution of essential oil in ethanol, which is evaporated under vacuum at 40 °C to produce purified essential fennel oil.

EFFECT: invention allows to develop effective ecologically clean method for extraction of essential oil from fennel fruits, 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 фенхеля обыкновенного (*Foeniculum vulgare* Mill.), семейства сельдерейные (зонтичные) – *Apiaceae* (*Umbelliferae*).

5 На данный момент в литературе описано 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 органических растворителей и сжиженных газов [Damayanti A., Setyawan E. Essential oil extraction of fennel seed (*Foeniculum vulgare*) using steam distillation. *Int. J. Sci. Eng.*, 2012. Vol.3(2). P.12-14,

10 Al-Hilphy A.R.S., Al-fekaiki D.F., Hussein R.A. Extraction of essential oils from some types of Umbelifera family using microwave-assisted water distillation. *Journal of biology, agriculture and healthcare*. 2015. Vol.5, No.22. – P.16-28.,

15 Benmoussa H., Farhat A., Romdhane M., Bouajila J. Enhanced solvent-free microwave extraction of *Foeniculum vulgare* Mill. Essential oil seeds using double walled reactor. *Arabian Journal of Chemistry*. 2016. In Press. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2016.02.010>.,

Zorca M., Gainar I., Bala D. Influence of the process parameters on supercritical CO₂ extraction of Fennel essential oil. *Analele Universitatii din Bucuresti – Chimie, Anul XV (serie noua)*, 2006. vol.I, pag. 107-111.

20 Gainar I., Vilcu R., Mocan M. Supercritical fluid extraction and fractional separation of essential oils. *Analele Universitatii din Bucuresti – Chimie, Anul XI (serie noua)*, 2002. vol.I, pag. 63-67.].

Наиболее близкой к заявляемому техническому решению по технической сущности и достигаемому техническому результату является технология выделения с помощью сжиженного фреона 134а описанного в работе [Girova, T., V. Gochev. I. Stoiliva, K. Dobрева, N. Nenov, V. Stanchev, and A. Stoyanova. (2001). Low temperature extracton of essential oil bearing plants by liquificate gases: Fruits from sweet fennel (*Foeniculum officinale* Mill.). *International Scientific Conference eRA-6, Greece*, 1-6.]. Данный способ включает 25 измельчения, а затем экстракцию плодов фенхеля обыкновенного в специальной установке с помощью сжиженного фреона 134а при давлении 0,5 МПа, температуре 30 18-20 °С, в течение 60 минут и размере частиц сырья 0,15-0,25 мм. При этих параметрах выход эфирного масла составил 3,8 % (об/масс), а согласно газовой хроматографии процент анетола составлял более 68,3 % в пересчете на площадь пика среди других легколетучих компонентов эфирного масла.

Однако для этого способа требуется специальное оборудование, которое должно 35 работать под избыточным давлением 0,50 МПа. Еще один существенный недостаток данного способа это необходимость затраты энергии на операции упаривания экстракта и на операции конденсации паров растворителя в холодильной установке. Описанный способ принят за прототип изобретения.

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

Поставленная задача решается с помощью предлагаемого способа выделения эфирного масла из плодов фенхеля обыкновенного (*Foeniculum vulgare* Mill.), 45 включающего измельчение плодов аниса, экстрагирование измельчённого сырья органическим растворителем в аппарате «Сокслет», упаривание растворителя, причем, в качестве органического растворителя используют легко кипящую жидкость - метиловый эфир перфторбутана 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 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.

Полученное эфирное масло можно использовать в медицинской, пищевой или парфюмерно-косметической промышленности.

Диапазон соотношения сырья/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 1-5 часов 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 этанол 96 % об/об при соотношении масляный экстракт/этанол 1:2 об/об. При данных условиях происходит максимальное растворение эфирного масла в спирте и отделение его от компонентов жирного масла, которые при центрифугировании в течение 30 минут при 3000 об/мин отделяются от спиртового раствора эфирного масла.

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; 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 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: Zebron ZB-5MS 30 mL × 0,25 mm ID × 0,25µdf; 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 (изотрема 5 мин), скорость подъема 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 μ А; объем вводимой пробы – 1 μ л. Детектирование

5 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 н-гексане и при необходимости фильтровали через фильтр с размером пор 0,45 мкм.

Пример 1

10 Навеску измельченных плодов фенхеля обыкновенного массой 5,01 г (фракция частиц 0,1-0,5 мм), помещают в циркуляционный экстрактор «Соклет». Заливают сырье экстрагентом 1:7,5 масс/масс, 37,5 г (25,0 мл) и начинают процесс экстракции в течение 2 часов. Полученный экстракт упаривают под вакуумом до получения маслянистого продукта, а экстрагент конденсируют.

15 Полученный первичный маслянистый экстракт для выделения из него транс-анетола экстрагируется этанолом 96 % об/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 транс-анетолом.

20 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 134а и жидкости Noves 7100 для сравнения приведены в табл.1.

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

Показатель	Фреон 134а	Noves 7100
30 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
35 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
40 Горючесть	-	-
Токсичность, ppm	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°C, т.е. при обычных

45 условиях это жидкость с теплотой испарения 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).

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

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

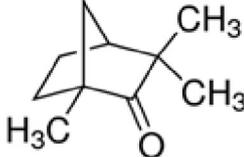
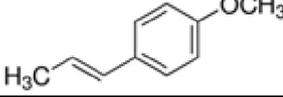
Сравнительные признаки	Фреон 134а	Noves 7100
Наличие специального оборудования для работы под высоким давлением	необходимо	отсутствует
Затраты электроэнергии на конденсацию экстрагента	да	нет
Рабочее давление, МПа	0,5	0,1
Время экстракции, мин	60	120
Измельченность ЛРС, мм	0,1-0,25	0,1-0,5
Выход липофильных веществ по отношению к весу ЛРС, %	3,8	3,5±0,2
Выход транс-анетола по отношению к весу ЛРС, %	не указано	1,9±0,1
Содержание транс-анетола в первичном экстракте в пересчете на площадь пика, %	более 68	60,0±1,6
Выход очищенного транс-анетола по отношению к весу ЛРС, %	-	1,8±0,1
Содержание транс-анетола в ЛРС, %	не указано	2,3±0,1
Содержание липофильных веществ в ЛРС, %	не указано	16,8±0,7
Выход очищенного транс-анетола, %	не указано	78±3

Как видно из данных табл. 2, результаты сравнения новой технологии перед технологией прототипа демонстрирует ее преимущества, а именно: отсутствие специального оборудования работающего под высоким давлением, отсутствуют затраты электроэнергии на конденсацию паров экстрагента, рабочее давление составляет 1 атм., при этом достигается выход очищенного транс-анетола на уровне 78±3%.

Потери экстрагента составляют 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 Noves 7100 приведен на фиг. 1 (Хроматограмма первичного экстракта полученного с помощью Noves 7100) 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
Фенхон	6,0	18,1	
Транс-анетол	11,7	60,0	

Пример 2

Навеску измельченных плодов фенхеля обыкновенного массой 5,03 г, помещают в циркуляционный экстрактор «Соклет». Заливают сырье экстрагентом 1:4,5 масс/масс, 22,5 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°C до получения очищенного эфирного масла обогащенного анетолом.

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

Выход очищенного анетола по отношению к весу ЛРС – 1,58±0,05 %.

Выход очищенного анетола – 67±3 %.

Пример 3

Навеску измельченных плодов фенхеля обыкновенного массой 5,01 г, помещают в циркуляционный экстрактор «Соклет». Заливают сырье экстрагентом 1:9,0 масс/масс 44,8 г (29,7 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 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°C до получения очищенного эфирного масла обогащенного анетолом.

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

Выход очищенного анетола по отношению к весу ЛРС – 1,95±0,05 %.

Выход очищенного анетола – 83±4 %.

Техническим результатом эффективный и экологически чистый способ выделения эфирного масла обогащенного транс-анетолом из плодов фенхеля обыкновенного простой в исполнении при обычных условиях, без специального и сложного оборудования.

Изобретение позволяет выделить эфирное масло, которое обогащено транс-анетолом из плодов фенхеля 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.

(57) Формула изобретения

Способ выделения эфирного масла из плодов фенхеля обыкновенного, включающий
5 измельчение плодов фенхеля, экстрагирование измельчённого сырья органическим
растворителем в аппарате «Сокслет», упаривание растворителя, отличающийся тем,
что в качестве органического растворителя используют легко кипящую жидкость -
метилловый эфир перфторбутана при соотношении сырья/растворитель 1:4.5-9.0 мас./
мас., экстрагирование сырья осуществляют в течение 1-5 часов, полученный экстракт
10 упаривают до получения масляного экстракта, который обрабатывают этанолом 96%
об./об., при соотношении масляный экстракт/этанол 1:2, 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
фенхеля.

15

20

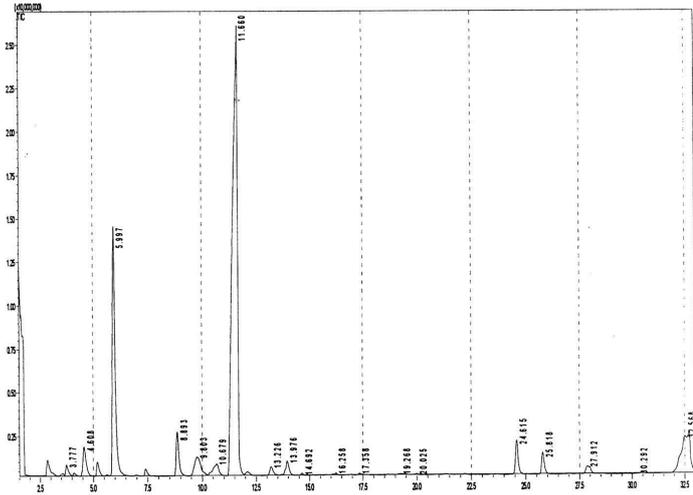
25

30

35

40

45



Фиг. 1