



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК
C11B 9/00 (2019.05)

(21)(22) Заявка: 2018144843, 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),
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.
RU 2545086 C2, 27.03.2015.

(54) Способ получения эфирного масла из плодов укропа пахучего

(57) Реферат:

Изобретение относится к эфиромасличной промышленности. Способ включает измельчение плодов, экстрагирование измельченного сырья органическим растворителем в аппарате «Сокслет», упаривание растворителя. В качестве органического растворителя используют легко кипящую жидкость – Фторкетон-5-1-12 при соотношении сырья/растворитель 1:4,5-9,6 мас./

мас., экстрагирование сырья осуществляют в течение 1-4 часов, полученный экстракт упаривают до получения эфирного масла укропа. Изобретение позволяет разработать эффективный экологически чистый способ выделения эфирного масла укропа пахучего, который не требует специализированного и сложного оборудования. 1 ил., 3 табл., 3 пр.

C 1
2 6 9 6 1 3 4
R U

R U
2 6 9 6 1 3 4
C 1



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC
C11B 9/00 (2019.05)

(21)(22) Application: **2018144843, 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),
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 PRODUCTION OF ESSENTIAL OIL OF DILL**

(57) Abstract:

FIELD: essential oils industry.

SUBSTANCE: invention relates to the essential oil industry. Method involves fruit grinding, 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 – Fluoro-ketone-5-1-12 at a raw material / solvent ratio of 1:4.5–9.6 wt/wt; extraction of the raw material is carried out for 1–4

hours; the obtained extract is evaporated to obtaining essential oil of dill.

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

1 cl, 1 dwg, 3 tbl, 3 ex

RU 2 696 134 C1

RU 2 696 134 C1

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 сельдерейные (зонтичные) – *Apiaceae* (*Umbelliferae*).

5 На данный момент известно несколько различных способов получения эфирного масла из данного растительного сырья: гидродистилляция – выделение эфирных масел с помощью водяного пара; экстракция с помощью микроволновой перегонки и
10 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
15 и достигаемому техническому результату является способ получения эфирных масел описанный 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 включает, измельчение сырья,
20 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 нами за прототип изобретения.

25 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 экологически чистого способа
30 получения эфирного масла укропа пахучего, при котором без специального и сложного оборудования при обычных условиях его можно извлечь из плодов укропа пахучего.

Поставленная задача решается с помощью предлагаемого способа получения эфирного масла из плодов укропа пахучего, включающего измельчение плодов,
35 экстрагирование измельчённого сырья органическим растворителем в аппарате «Сокслет», упаривание растворителя, причем, в качестве органического растворителя используют легко кипящую жидкость – Фторкетон-5-1-12 (далее Novac 1230 [https://www.3mrussia.ru/3M/ru_RU/novac-ru/applications/fire-suppression/]) при соотношении сырьё/растворитель 1:(4,5-9,6) масс/масс, экстрагирование сырья осуществляют в течение 1-4
40 часов, полученный экстракт упаривают с конденсацией экстрагента до получения эфирного масла. Сырье, 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.

45 Диапазон соотношения сырьё/растворитель 1:4,5-9,6 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 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 увеличению выхода компонентов эфирного масла и требует неоправданно высоких энергозатрат и экстрагента.

5 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
10 масла.

Количественный анализ карвона в эфирном масле и растительном сырье 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
15 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 эфирного масла смешивали с точно
20 взвешенным этанолом 70 % об., и центрифугировали при 13000 об/мин в течение 5 мин. Этанольный раствор сливали и анализировали.

Идентификацию компонентов эфирного масла проводили с помощью газожидкостной хроматографии с использованием метода внутренней нормировки по сумме площадей. ГЖХ анализ проводили на приборе хромато-масс-спектрометр модели GCMS-QP2010
25 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
30 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; объём вводимой пробы – 1µl. Детектирование осуществляли в режиме полного ионного тока (SCAN) в диапазоне m/z 30 – 500 Da, со
35 скоростью сканирования 1000 и результирующим временем 0,5 сек. Перед анализом эфирное масло 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
40 циркуляционный экстрактор типа «Сокслет». Заливают сырье экстрагентом Noves 1230 при соотношении 1:8,0 масс/масс, 40,0 г (25,0 мл) и начинают процесс циркуляционной экстракции в течение 2 часов. Полученный экстракт упаривают под вакуумом до получения эфирного масла, а экстрагент конденсируют.

Сырье не извлекая из экстрактора, нагревают до 50 °С, продувают воздухом до
45 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 1230 для сравнения приведены в табл.1.

Таблица 1. Основные физико-химические, экологические и токсические показатели фреона 134a и жидкости Noves 1230.

Показатель	Фреон 134a	<u>Noves 1230</u>
Брутто-формула	C ₂ F ₄ H ₂	C ₆ F ₁₂ O
Молекулярная масса, г/моль	102	316
Давление 20 °С, МПа	0,665	0,10
Плотность при 20 °С, кг/м ³	1207	1600
Температура кипения, °С	-26,1	49
Теплоемкость, Дж/(кг·К)	1425	1103
Теплота испарения, кДж/кг	217	88
Потенциал глобального потепления (GWP)	1300	1
Озоноразрушающий потенциал (ODP)	0	0
Горючесть	-	-
Токсичность, ppm	1000	4000

Как видно из данных табл.1, легкокипящая жидкость Noves 1230 имеет ряд преимуществ при прочих равных условиях по сравнению с аналогичными показателями фреона 134a, а именно температура кипения Noves 1230 равна 49°С, т.е. при обычных условиях это жидкость с теплотой испарения, которая почти в 2,5 раза меньше по сравнению с фреоном 134a (88<217 кДж/кг), теплоемкость почти в 1,3 раза меньше фреона 134a (1103<1425 кДж/(кг·К)), потенциал глобального потепления в 1300 раз меньше фреона 134a (1<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	<u>Noves 1230</u>
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, МПа	0,5	0,1
Температура испарителя, °C	50	50
Температура конденсатора, °C	-10	20-30
Время экстракции, мин	75	120
Измельченность ЛРС, мм	не указано	0,1-0,5
Соотношение <u>ЛРС:экстрагент</u> , масс/масс	не указано	1:8,0
Выход липофильных веществ по отношению к весу ЛРС, %	0,65	3,7±0,2
Выход карвона по отношению к весу ЛРС, %	не указано	1,48±0,06
Содержание карвона в ЛРС, %	не указано	1,49±0,08
Содержание липофильных веществ в ЛРС, %	не указано	8,4±0,6
Выход карвона, %	не указано	99±3
Содержание карвона в эфирном масле в пересчете на площадь пика, %	53,12	47,3±1,1

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 °C, отсутствие затрат электроэнергии на конденсацию паров экстрагента, меньшее соотношение ЛРС : экстрагент 1:8,0 масс/масс, при этом достигается выход из растительного сырья для карвона на уровне 99 %. При этом, несмотря на увеличение времени экстракции на 45 мин и с учетом того, что по новой технологии на конденсацию паров и охлаждение растворителя производитель не затрачивает электроэнергию, энергетика процесса экстракции по новой технологии на 58% меньше по сравнению с технологией прототипа.

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

Состав эфирного масла полученного с помощью Noves 1230 при 2 часах циркуляции экстрагента и соотношении ЛРС/экстрагент 1:8,0 масс/масс приведен на Фиг. 1 (Хроматограмма эфирного масла полученная с помощью Noves 1230) и таблице 3.

Таблица 3. Состав эфирного масла полученного с помощью Noves 1230

Название	Время, мин	Процент площади в смеси легколетучих компонентов, %	Структурная формула
<u>Лимонен</u>	4,6	50,6	
Карвон	10,3	47,3	

Пример 2.

Навеску измельченных плодов укропа пахучего массой 5,01 г, помещают в циркуляционный экстрактор типа «Сокслет». Заливают сырье экстрагентом Noves 1230 при соотношении 1:4,5 масс/масс, 22,5 г (14,0 мл) и начинают процесс циркуляционной экстракции в течение 1 часа. Полученный экстракт упаривают под вакуумом до получения эфирного масла, а экстрагент конденсируют.

Выход липофильных веществ по отношению к весу ЛРС – $3,6 \pm 0,2$ %.

Выход карвона по отношению к весу ЛРС – $1,38 \pm 0,05$ %.

Выход карвона – 93 ± 4 %.

Пример 3.

Навеску измельченных плодов укропа пахучего массой 5,03 г, помещают в циркуляционный экстрактор типа «Сокслет». Заливают сырье экстрагентом Noves 1230 при соотношении 1:9,6 масс/масс, 48,0 г (30,0 мл) и начинают процесс циркуляционной экстракции в течение 4 часов. Полученный экстракт упаривают под вакуумом до получения эфирного масла, а экстрагент конденсируют.

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

Выход карвона по отношению к весу ЛРС – $1,48 \pm 0,05$ %.

Выход карвона – 99 ± 4 %.

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

Изобретение позволяет получить эфирное масло из плодов укропа пахучего с помощью Фторкетона-5-1-12 (Noves 1230) при минимальных энергозатратах, обычном давлении, с использованием стандартного оборудования характерного для химико-фармацевтических и/или эфиромасличных предприятий.

(57) Формула изобретения

Способ получения эфирного масла из плодов укропа пахучего, включающий измельчение плодов, экстрагирование измельченного сырья органическим растворителем в аппарате «Сокслет», упаривание растворителя, отличающийся тем, что в качестве органического растворителя используют легко кипящую жидкость – Фторкетон-5-1-12 при соотношении сырьё/растворитель 1:4,5-9,6 мас./мас., экстрагирование сырья осуществляют в течение 1-4 часов, полученный экстракт упаривают до получения

эфирного масла укропа.

5

10

15

20

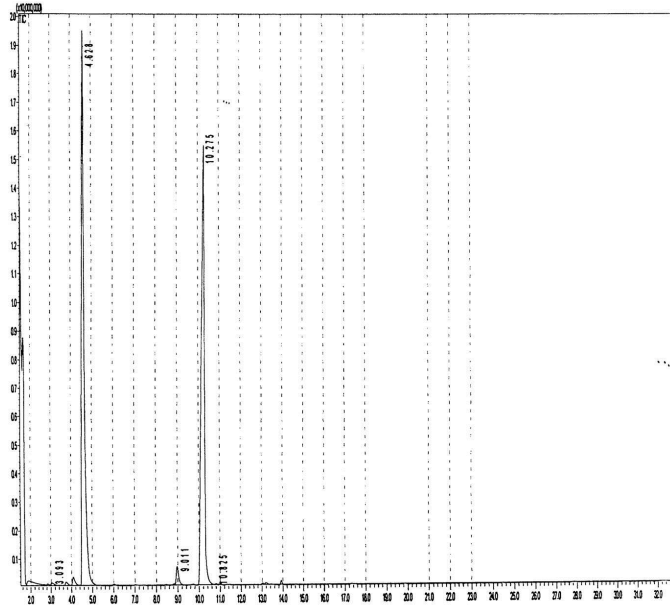
25

30

35

40

45



Фиг. 1