

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10) **PL 244828 B1**

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **431264**

(22) Data zgłoszenia: **2019.09.25**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2021.04.06 BUP 07/2021**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2024.03.11 WUP 11/2024**

(51) MKP:

C11B 9/02 (2006.01)

B01D 3/34 (2006.01)

B01D 11/02 (2006.01)

A61K 36/23 (2006.01)

A61K 36/28 (2006.01)

(73) Uprawniony z patentu:

**ZACHODNIOPOMORSKI UNIWERSYTET
TECHNOLOGICZNY W SZCZECINIE,
Szczecin, PL**

(72) Twórca(-y) wynalazku:

**MAŁGORZATA DZIĘCIOŁ, Szczecin, PL
MONIKA JADWIGA KOWALEWSKA,
Szczecin, PL
ALICJA WODNICKA, Szczecin, PL**

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Justyna Zatorska, Szczecin, PL

(54) Tytuł:

**Sposób otrzymywania olejku eterycznego z surowców roślinnych metodą hydrodestylacji
z chemiczną modyfikacją**

PL 244828 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania olejku eterycznego z surowców roślinnych metodą hydrodestylacji z chemiczną modyfikacją. Olejki eteryczne otrzymywane z różnych surowców roślinnych są złożonymi mieszaninami związków chemicznych o różnorodnych właściwościach zapachowych oraz szerokiej aktywności biologicznej, obejmującej m.in. działanie antyoksydacyjne, przeciwbakteryjne, przeciwwirusowe, przeciwgrzybicze oraz przeciwzapalne. Wykorzystywane są one jako składniki produktów kosmetycznych, produktów spożywczych, a także w medycynie i aromaterapii.

Znany jest sposób otrzymywania olejków eterycznych metodą hydrodestylacji z zastosowaniem wody i powstającej w wyniku jej ogrzewania pary wodnej jako czynnika izolującego. W metodzie tej surowiec roślinny umieszcza się w kolbie okrągłodennej z wodą i doprowadza do wrzenia. Lotne składniki destylują z parą wodną i po skropleniu zbierają się nad warstwą wodną w postaci olejku eterycznego. W literaturze opisywane są również metody wspomagania procesu hydrodestylacji, tj. w publikacji Sahraoui N. i.in. *Innov. Food Sci. Emerg.*, 2011, 12, 163–170 proces wspomagany był mikrofalami, Pingret D. i.in. *Food Anal. Method*, 2014, 7, 9–12 zastosowali ultradźwięki, a Soeparman S. i.in. *J. Nat. Sci. Res.*, 2013, 3, 48–57 pole elektryczne. Zbadano także wpływ dodatków związków chemicznych na wydajność i skład otrzymywanych olejków eterycznych z różnych surowców roślinnych, Hassanpouraghdam M.B. i.in. *Chemija*, 2012, 23, 113–117 użyli jako dodatek sól, Abdelli M. i.in. *Oil Bear. Pl*, 2014, 17, 1094–1099 związki powierzchniowo czynne, a Filly A. i.in. *C. R. Chim.*, 2016, 19, 707–717 enzymy.

Sposób otrzymywania olejku eterycznego z surowców roślinnych metodą hydrodestylacji z chemiczną modyfikacją, według wynalazku, a następnie oddzielenia olejku eterycznego z nadroztworu wodnego, charakteryzuje się tym, że w procesie hydrodestylacji stosuje się 5% wodny roztwór substancji chemicznej o odczynie pH kwasowym albo zasadowym w postaci kwasu cytrynowego albo kwasu askorbinowego albo wodorotlenku sodu albo cytrynianu sodu. Natomiast jako surowiec roślinny w ilości od 4 g do 10 g w odniesieniu do 100 cm³ objętości zastosowanego wodnego roztworu substancji chemicznej stosuje się wysuszony owoc kminu rzymskiego albo wysuszone ziele wrotyczu pospolitego. Korzystnie proces hydrodestylacji z chemiczną modyfikacją prowadzi się w czasie 1–3 godzin.

Zaletą sposobu według wynalazku jest zwiększenie wydajności procesu otrzymywania olejku eterycznego i/lub zmiana składu chemicznego olejku, w tym zwiększenia zawartości substancji o znanej aktywności biologicznej bądź eliminacji związków niepożądanych. Dzięki zastosowaniu w procesie substancji chemicznej modyfikującej pH roztworu do hydrodestylacji uzyskuje się olejki eteryczne o zmienionych właściwościach, w tym o zwiększonej zawartości substancji o znanej aktywności biologicznej. Zmiana środowiska w procesie hydrodestylacji na kwasowe bądź zasadowe może powodować rozrywanie wiązań estrowych i glikozydowych, co sprzyja uwalnianiu większych ilości tych substancji biologicznie aktywnych, które występują w roślinie w postaci związanej. W zależności od rodzaju surowca roślinnego i zawartych w nim związków chemicznych korzystnie może być zastosowanie w procesie hydrodestylacji różnych substancji modyfikujących i uzyskanych dzięki nim różnych wartości pH stosowanych roztworów.

Wynalazek jest bliżej przedstawiony w przykładach wykonania i w tabelach, przy czym Tabela 1 przedstawia zawartości procentowe składników olejków eterycznych otrzymanych z owoców kminu rzymskiego metodą klasycznej hydrodestylacji i hydrodestylacji z chemiczną modyfikacją oraz wydajności poszczególnych procesów, a Tabela 2 przedstawia zawartości procentowe składników olejków eterycznych otrzymanych z ziele wrotyczu pospolitego metodą klasycznej hydrodestylacji i hydrodestylacji z chemiczną modyfikacją oraz wydajności poszczególnych procesów.

Przykład 1

W kolbie jednoszyjnej okrągłodennej o pojemności 1000 cm³ umieszczono 20 g wysuszonych owoców kminu rzymskiego (*Cuminum cyminum* L.) i dodano 500 cm³ 5% wodnego roztworu cytrynianu sodu o pH=8. Kolbę zaopatrzono w aparat Derynga i ogrzewano w temperaturze wrzenia za pomocą czaszy grzejnej w ciągu 1 godziny. Po zakończeniu procesu oddzielono olejek eteryczny zebrany nad warstwą wodną. Po zakończeniu procesu każdorazowo mierzono objętość otrzymanego olejku w celu wyznaczenia wydajności. Następnie 30 µl olejku eterycznego rozpuszczano w 1 cm³ acetonu i określano jego skład za pomocą chromatografii gazowej z detekcją mas (GC-MS). Analizę GC-MS prowadzono przy użyciu chromatografu gazowego Agilent Technologies 6890N z detektorem mas 5973 Network zaopatrzonego w automatyczny dozownik próbek 7683 Series Injector. W chromatografii zastosowano

kolumnę HP-5MSI, o długości 30 m, średnicy wewnętrznej 0,25 mm i grubości filmu fazy stacjonarnej 0,25 μm . Gazem nośnym był hel o prędkości przepływu wynoszącej 1,2 cm^3/min . Temperatura dozownika wynosiła 250°C. Objętość nastrzykiwanego roztworu wynosiła 2 μl , a dozownik pracował w trybie split 1:10. Rozdział uzyskano stosując program temperaturowy kolumny od 50°C do 290°C, z przyrostem temperatury 4°C/min. W detektorze zastosowano jonizację elektronową (EI=70 eV), temperatura kwadrupola wynosiła 150°C, a źródła jonów 230°C. Widma masowe rejestrowano w zakresie od 20 do 500 m/z. Identyfikację rozdzielonych składników olejków eterycznych prowadzono na podstawie porównania widm masowych z widmami wzorców z biblioteki widm NIST 02 oraz czasów retencji z wartościami otrzymanymi dla dostępnych wzorców. Dodatkowo poprawność identyfikacji weryfikowano porównując indeksy retencji obliczone na podstawie analizy wzorcowej mieszaniny węglowodorów alifatycznych C₇-C₃₀ z wartościami dostępnymi w literaturze. Względne zawartości procentowe poszczególnych związków wyznaczano metodą nieskorygowanej normalizacji wewnętrznej na podstawie udziału procentowego powierzchni pików danej substancji w sumarycznej powierzchni wszystkich pików. Analizę każdej próbki powtarzano 3-krotnie i wyznaczano wartości średnie. Stwierdzono, że dodatek do wody związków o charakterze kwasowym bądź zasadowym w procesie hydrodestylacji wpływa na jego wydajność oraz na skład chemiczny otrzymywanych olejków eterycznych. Prowadzenie procesu w środowisku lekko zasadowym z zastosowaniem 5% roztworu cytrynianu sodu pozwoliło, w porównaniu do klasycznej hydrodestylacji, na uzyskanie znacznego wzrostu wydajności z 3,90% do 4,36% (v/w) oraz ponad 2-krotnego wzrostu zawartości aldehydu kuminowego, będącego związkiem o znanej aktywności biologicznej, z 19% do 41% (Tabela 1).

Przykład II

Sposób otrzymywania olejku eterycznego z wysuszonych owoców kminu rzymskiego (*Cuminum cyminum* L.) metodą hydrodestylacji z chemiczną modyfikacją jak w przykładzie I, przy czym zastosowano 5% roztwór kwasu cytrynowego o pH=2. Prowadzenie procesu w środowisku kwaśnym z zastosowaniem 5% roztworu kwasu cytrynowego pozwoliło, w porównaniu do klasycznej hydrodestylacji, na uzyskanie wzrostu wydajności z 3,90% do 4,05% (v/w) oraz znacznego wzrostu zawartości aldehydu kuminowego, będącego związkiem o znanej aktywności biologicznej, z 19% do 32% (Tabela 1).

Przykład III

Sposób otrzymywania olejku eterycznego z wysuszonych owoców kminu rzymskiego (*Cuminum cyminum* L.) metodą hydrodestylacji z chemiczną modyfikacją jak w przykładzie I, przy czym zastosowano 5% roztwór kwasu askorbinowego o pH=2. Prowadzenie procesu w środowisku kwaśnym z zastosowaniem 5% roztworu kwasu askorbinowego pozwoliło, w porównaniu do klasycznej hydrodestylacji, na uzyskanie znacznego wzrostu zawartości aldehydu kuminowego, będącego związkiem o znanej aktywności biologicznej, z 19% do 34% (Tabela 1).

Przykład IV

W sposobie otrzymywania olejku eterycznego z surowców roślinnych metodą hydrodestylacji z chemiczną modyfikacją, umieszczono w kolbie jednoszyjnej okrągłodennej o pojemności 1000 cm^3 50 g wysuszonego i rozdrobnionego ziela wrotyczu pospolitego (*Tanacetum vulgare* L.) i dodano 500 cm^3 5% roztworu kwasu cytrynowego o pH=2,0. Kolbę zaopatrzone w aparat Clevengera i ogrzewano w temperaturze wrzenia za pomocą czaszy grzejnej w ciągu 3 godzin. Po zakończeniu procesu oddzielono olejek eteryczny zebrany nad warstwą wodną, w celu porównania składu oraz wydajności otrzymanych olejków eterycznych zastosowano analogiczne metody i procedury analityczne jak w Przykładzie I. Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że w procesie otrzymywania olejku eterycznego z ziela wrotyczu pospolitego prowadzenie procesu w środowisku kwasowym (pH=2), w porównaniu do klasycznej hydrodestylacji pozwoliło na uzyskanie nieznacznego wzrostu wydajności oraz zauważalne zmiany w składzie otrzymywanych olejków eterycznych, polegające między innymi na wzroście zawartości kamfenu, eukaliptolu oraz α -terpineolu, będących związkami o znanej aktywności biologicznej.

Przykład V

Sposób otrzymywania olejku eterycznego z wysuszonego ziela wrotyczu pospolitego (*Tanacetum vulgare* L.) metodą hydrodestylacji z chemiczną modyfikacją jak w przykładzie IV, przy czym zastosowano 5% roztwór kwasu askorbinowego o pH=2. Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że w procesie otrzymywania olejku eterycznego z ziela wrotyczu pospolitego prowadzenie procesu w środowisku kwasowym (pH=2), w porównaniu do klasycznej hydrodestylacji pozwoliło na uzyskanie

nieznacznego wzrostu wydajności oraz zauważalne zmiany w składzie otrzymywanych olejków eterycznych, polegające między innymi na wzroście zawartości kamfenu, eukaliptolu oraz α -terpineolu, będących związkami o znanej aktywności biologicznej.

Przykład VI

Sposób otrzymywania olejku eterycznego z wysuszonego ziela wrotyczu pospolitego (*Tanacetum vulgare* L.) metodą hydrodestylacji z chemiczną modyfikacją jak w przykładzie IV, przy czym zastosowano 5% roztwór wodorotlenku sodu o pH=12. Prowadzenie hydrodestylacji w środowisku zasadowym z zastosowaniem 5% roztworu wodorotlenku sodu nie wpłynęło w istotny sposób na wydajność procesu, natomiast znacząco zmieniło skład chemiczny otrzymanego olejku. W przeciwieństwie do olejku otrzymanego metodą tradycyjną, zawierał on znaczne ilości α - oraz β -tujonu, związków posiadających szeroką aktywność biologiczną, a równocześnie znanych z wysokiej toksyczności.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania olejku eterycznego z surowców roślinnych metodą hydrodestylacji z chemiczną modyfikacją, a następnie oddzielenia olejku eterycznego z nad roztworu wodnego, **znamienny tym**, że w procesie hydrodestylacji stosuje się 5% wodny roztwór substancji chemicznej o odczynie pH kwasowym albo zasadowym w postaci kwasu cytrynowego albo kwasu askorbinowego albo wodorotlenku sodu albo cytrynianu sodu, natomiast jako surowiec roślinny w ilości od 4 g do 10 g w odniesieniu do 100 cm³ objętości zastosowanego wodnego roztworu substancji chemicznej stosuje się wysuszony owoc kminu rzymskiego albo wysuszone ziele wrotyczu pospolitego.
2. Sposób według zastrzeżenia 1, **znamienny tym**, że proces hydrodestylacji z chemiczną modyfikacją prowadzi się w czasie 1–3 godzin.

Rysunki

Tabela 1.

Lp.	Nazwa substancji	woda	5% roztwór cytrynianu sodu (pH=8)	5% roztwór kwasu cytrynowego (pH=2)	5% roztwór kwasu askorbinowego (pH=2)
		Zawartość substancji [%]			
1	α -tujen	0,7	-	-	0,1
2	α -pinen	-	0,6	0,5	0,5
3	β -pinen	15,4	12,0	5,8	9,2
4	β -myrcen	0,4	0,3	0,4	0,4
5	<i>p</i> -cymen	5,0	6,7	8,1	6,7
6	γ -terpinen	17,7	10,2	11,0	10,4
7	tepinolen	-	-	1,2	0,4
8	α -terpineol	0,6	0,5	5,4	3,2
9	aldehyd kuminowy	19,0	41,0	32,3	33,7
10	<i>p</i> -mentadien-7-al	40,2	28,3	32,1	32,9
		Wydajność procesu [%(v/m)]			
		3,90	4,36	4,05	3,62

Tabela 2.

Lp.	Nazwa substancji	woda	5% roztwór kwasu cytrynowego (pH=2)	5% roztwór kwasu askorbinowego (pH=2)	5% roztwór wodorotlenku sodu (pH=12)
		Zawartość substancji [%]			
1	α -pinen	2,0	2,1	3,0	0,6
2	kamfen	1,7	2,2	2,6	2,0
3	β -pinen	1,1	0,7	1,2	0,3
4	eukaliptol	5,5	6,5	7,2	2,7
5	keton artemitynowy	18,4	18,8	19,0	1,0
6	alkohol artemitynowy	1,1	0,6	0,5	-
7	α -tujon	2,6	2,2	2,5	14,4
8	β -tujon	-	-	-	25,7
9	trans-chryzantenon	7,6	5,0	5,9	-
10	(-)-kamfora	18,7	18,0	19,6	25,7
11	borneol	17,3	18,2	17,8	4,9
12	α -terpineol	0,7	2,8	1,5	-
13	octan trans- chryzantenylu	3,4	3,3	3,0	-
14	octan cis- chryzantenylu	4,1	1,7	3,5	-
15	octan bornylu	3,2	3,2	3,1	-
16	spatulenol	0,7	0,4	0,2	1,5
17	tlenek kariofilenu	1,0	0,3	0,2	1,5
18	walcranon	0,6	0,6	0,4	1,9
		Wydajność procesu [%(v/m)]			
		0,22	0,30	0,28	0,21