

文章编号:1673-1689(2006)01-0105-10

# 微波辅助萃取技术研究进展

谢明勇 陈奕

(南昌大学 食品科学教育部重点实验室,江西 南昌 330047)

**摘要:**微波萃取技术是近年来发展较快的一种新型提取技术,与传统的天然药物活性成分提取方式相比,具有方便、省时、能耗少、有效成分得率高、选择性强和适于工业化生产等优点,因而越来越得到相关领域研究人员的关注。作者阐述了微波萃取技术在天然产物活性成分提取中的研究现状以及发展前景。

**关键词:**微波辅助萃取;天然产物;活性成分提取

中图分类号:TS 201

文献标识码:A

## The Research Progress of Microwave-Assisted Extracting Technology

XIE Ming-yong, CHEN Yi

(Key Laboratory of Food Science of Ministry of Education, Nanchang University, Nanchang 330047, China)

**Abstract:** Microwave-assisted extraction (MAE) is a new extracting method, which has been developed rapidly in recent years. In comparison with the traditional extracting methods, the microwave-assisted extraction (MAE) has many advantages such as convenience, less time-consuming, lower power consumption, higher extraction of effective chemical compounds, better selection ability and adaptable industrialization, for the case of extracting natural products. Therefore, it became more and more attractive in the research area of natural products extraction. This review summarizes the characteristics of MAE application, its current research status, progress and prospects.

**Key words:** microwave-assisted extraction; natural products; extraction of effective chemical compounds

中国拥有丰富的中草药和天然植物资源,但是传统萃取技术的种种缺陷限制了人们对于中草药的药理、药效等问题的研究。

天然产物中化学成分的提取是研究中草药的首要步骤,它是一项耗时、耗能又费溶剂的工作。目前传统的提取方法有溶剂提取法和水蒸气蒸馏法。常用的溶剂提取法有索氏提取法和回流提取

法等,都是以热为推动力,依靠浓度差将目标组分从被提取物中溶出。这一传统工艺有其合理性的一面,但随着工业化生产规模的扩大,医药技术的发展更新以及行业要求的逐步提高,传统工艺的缺陷逐步显现出来,诸如:物耗高,能耗高,时间长,收率低,劳动强度大,长时间高温会破坏热敏性成分等<sup>[1,2]</sup>。

收稿日期:2005-09-20; 修回日期:2005-10-25.

基金项目:江西省农业重点科技攻关项目.

作者简介:谢明勇(1957-),男,江西宜春人,工学博士,教授,博士生导师.

随着科学技术的发展,一批新技术、新设备应运而生。如超声波萃取(SE)、超临界流体萃取(SFE)和微波萃取等。超声波萃取比较适用于实验室,而超临界流体萃取由于设备复杂、运行成本高、提取范围有限等缺点使其应用受到限制,微波萃取则异军突起。微波萃取又叫微波辅助萃取(microwave-assisted extraction),是一种非常具有发展潜力的新的萃取技术,即用微波能加热与样品相接触的溶剂,将所需化合物从样品基体中分离出来并进入溶剂,是在传统萃取工艺的基础上强化传热、传质的一个过程。通过微波强化,其萃取速度、萃取效率及萃取质量均比常规工艺好得多<sup>[2]</sup>,因此在萃取和分离天然产物中的应用中发展迅速。

微波技术应用于天然产物萃取的公开报道始于1986年<sup>[3]</sup>,Gedye等将样品置于普通家用微波炉,通过选择功率档、作用时间和溶剂类型,只需短短几分钟即可萃取出目标产物,而传统萃取方式需要几个小时。20世纪90年代初,由加拿大环境保护部和加拿大CWT-TRAN公司合作开发了微波萃取系统 Microwave-Assisted Process,简称MAP<sup>[4]</sup>,现已广泛应用于香料、调味品、天然色素、中草药和化妆品等领域,并于1992年开始陆续在美国、墨西哥、日本、韩国和西欧等国家和地区取得了专利许可,在中国也得到了知识产权保护。他们还与中国环境科学院和南开大学合作开发该项技术。到1995年,国外已授权给两家中国公司开展工业规模的微波萃取技术的应用,授权给另外3家公司开发微波分离技术在食品分析领域、食品科学与工程方面的应用<sup>[5]</sup>。在我国,微波萃取技术已经用于上百种中草药的提取生产线,如葛根、三七、茶叶、银杏等。微波萃取已列为我国21世纪食品加工和中药制药现代化推广技术之一。作者对微波萃取技术的原理和特点作一简要介绍,并介绍了近10多年来微波萃取技术在国内外天然产物提取中的应用。

## 1 微波萃取的机理和特点

### 1.1 微波萃取的机理

微波是指波长在1 mm至1 m之间、频率在300 MHz至300 000 MHz之间的电磁波,它介于红外线和无线电波之间。微波萃取的机理可由以下两方面考虑<sup>[6]</sup>:一方面微波辐射过程是高频电磁波穿透萃取介质,到达植物物料的内部维管束和腺细胞内,由于物料内的水分大部分是在维管束和腺细胞内,水分吸收微波能后使细胞内部温度迅速上

升,而溶剂对微波是透明(或半透明)的,受微波的影响小,温度较低。连续的高温使其内部压力超过细胞壁膨胀的能力,从而导致细胞破裂,细胞内的物质自由流出,萃取介质就能在较低的温度条件下捕获并溶解,通过进一步过滤和分离,便获得萃取物料。另一方面,微波所产生的电磁场,加速被萃取部分向萃取溶剂界面扩散速率,用水作溶剂时,在微波场下,水分子高速转动成为激发态,这是一种高能量不稳定状态,或者水分子汽化,加强萃取组分的驱动力;或者水分子本身释放能量回到基态,所释放的能量传递给其他物质分子,加速其热运动,缩短萃取组分的分子由物料内部扩散到萃取溶剂界面的时间,从而使萃取速率提高数倍,同时还降低了萃取温度,最大限度保证萃取的质量。

微波萃取机理的另一种描述为<sup>[7,8]</sup>:由于微波的频率与分子转动的频率相关联,所以微波能是一种由离子迁移和偶极子转动引起分子运动的非离子化辐射能。当它作用于分子时,促进了分子的转动运动,分子若此时具有一定的极性,便在微波电磁场作用下产生瞬时极化,并以24.5亿次/s的速度做极性变换运动,从而产生键的振动、撕裂和粒子之间的相互摩擦、碰撞,促进分子活性部分(极性部分)更好地接触和反应,同时迅速生成大量的热能,促使细胞破裂,使细胞液溢出来并扩散到溶剂中。在微波场中,不同物质的介电常数、比热、形状及含水量的不同,会导致各种物质吸收微波能的能力的不同,其产生的热能及传递给周围环境的热能也不同,这种差异使得萃取体系中的某些组分或基体物质的某些区域被选择性加热,从而使被萃取物质从基体或体系中分离出来,进入到介电常数小、微波吸收能力差的萃取剂中。按介电常数的不同可以分为以下3类物质:一类物质(如水、乙醇、某些酸、碱、盐类)可以将微波转化为热能,这类物质能吸收微波,提升自身及周围物质的温度;另一类物质(如烷烃、聚乙烯等非极性分子结构物质)在微波透过时很少吸收微波能量;第三类物质(金属类)可以反射微波。

不同种类的物质对微波具有不同的吸收能力,物质的这一特性可用耗散因子表示:

$$\tan\alpha = \text{介电损耗} / \text{物质的介电常数}$$

$\tan\alpha$ 越大,表明该物质对此频率微波的吸收也越大。各种物质的微波吸收是由物质所含各种组分的微波吸收特性所决定的。因此,通过控制微波辐射频率和功率改变 $\tan\alpha$ ,使某种萃取组分微波吸收达到最大,即可达到提高萃取速率和选择性萃取某

种组分的目的。

## 1.2 微波萃取的特点及与传统热萃取的区别

传统热萃取是以热传导、热辐射等方式由外向里进行,即能量首先无规则地传递给萃取剂,再由萃取剂扩散进基体物质,然后从基体中溶解或夹带出多种成分出来,即遵循加热——渗透进基体——溶解或夹带——渗透出来的模式,因此萃取的选择性较差;而微波萃取是通过离子迁移和偶极子转动两种方式里外同时加热,能对体系中的不同组分进行选择性的加热,使目标组分直接从基体中分离的萃取过程,可以用图 1 表示<sup>[8]</sup>:

与传统提取方法相比,微波萃取有无可比拟的优势,主要体现在以下几点<sup>[9]</sup>:选择性高,可以提高收率及提取物质纯度,快速高效,节能,节省溶剂,

污染小,质量稳定,有利于萃取对热不稳定的物质,可以避免长时间的高温引起样品的分解,特别适合于处理热敏性组分或从天然物质中提取有效成分,同时可实行多份试样同时处理,也特别适合于处理大批量样品。表 1 比较了小规模萃取时 MAE 与其它方法的特点<sup>[7,10]</sup>。

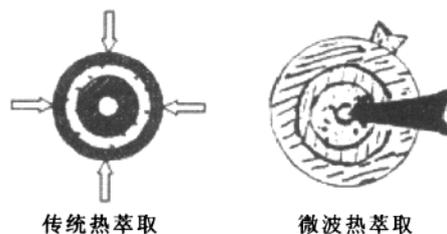


图 1 萃取的热传导图

Fig. 1 Heat exchange diagram of extraction

表 1 MAE 与常用提取方法的比较

Tab. 1 Comparison between MAE and other extraction methods

提取方法	样品量/g	溶剂	溶剂体积/mL	温度/℃	时间	压力/MPa	相对能耗	投资
索氏提取	1~30	根据需要选择	100~500	沸点	3~48 h	环境压力	1.00	低
超声萃取	1~30	根据需要选择	30~200	室温	10~60 min	环境压力	0.05	低
微波萃取(实验用微波设备)	1~10	根据需要选择	10~40	可控	3~30 min	0.1~5.0	0.05	中等
超临界流体萃取	1~5	CO <sub>2</sub>	5~25	40~200	30~60 min	15~65	0.25	高

从表 1 可以看出,索氏抽提法耗能大、耗材多、耗时长、提取效率低、工业污染大,处理试样一般要耗时数小时甚至几十小时,微波萃取法仅需 3~30 min 即可,后者消耗有机溶剂亦不到前者的三分之一。与超临界萃取相比,微波萃取的仪器设备比较简单,投资小,且适用面广,较少受被萃取物质极性的限制(目前超临界流体萃取难以应用于极性较强的物质)<sup>[11]</sup>。与超声萃取法相比,微波萃取具有快速、节省溶剂,并且提取效率高等优点,而超声萃取一般需要重复萃取才能将有效成分萃取完全。上述特点在许多研究中已经得到了论证。例如,将微波萃取用于中药萃取的研究表明<sup>[12]</sup>,在适宜的温度(85 ℃)、萃取时间(9~10 min)、有机溶剂组成(95%乙醇)等优化条件下,微波萃取所得紫衫醇与传统萃取方法(5 g 紫衫针叶+100 mL 甲醇适当温度下摇荡萃取 16 h)相当,但明显节省了时间和溶剂消耗。文献<sup>[13]</sup>通过对比,得出以微波萃取法获得的回收率均显著高于 EPA 推荐方法(索氏抽提或超声萃取)。又如 Pare 等学者比较了微波诱导萃取(20 s)、水蒸汽蒸馏(2 h)、索氏抽提(6 h) 3 种方法所得的薄荷香精,其中微波萃取法所得产物品

质最好,色泽浅、质地纯。

## 2 微波辅助萃取的参数及影响因素

微波辅助萃取操作过程中,萃取参数包括萃取溶剂、萃取功率和萃取时间。影响萃取效果的因素很多,如萃取剂的选择、微波剂量、物料含水量、萃取温度、萃取时间及溶剂 pH 值等。

### 2.1 萃取剂的选择

在微波辅助萃取中,应尽量选择对微波透明或部分透明的介质作为萃取剂,也就是选择介电常数较小的溶剂,同时要求萃取剂对目标成分要有较强的溶解能力,对萃取成分的后续操作干扰较小。当被提取物料中含不稳定或挥发性成分时,如中药中的精油,宜选用对微波射线高度透明的溶剂;若需除去此类成分,则应选用对微波部分透明的萃取剂,这样萃取剂可吸收部分微波能转化成热能,从而驱除或分解不需要的成分<sup>[14]</sup>。微波萃取要求溶剂必须有一定的极性,才能吸收微波进行内部加热。通常的做法是在非极性溶剂中加入极性溶剂。目前常见微波辅助萃取剂有:甲醇、丙酮、乙酸、二

氯甲烷、正己烷、苯等有机溶剂和硝酸、盐酸、氢氟酸、磷酸等无机溶剂以及己烷、丙酮、二氯甲烷、甲醇、水、甲苯等混合溶剂。

## 2.2 试样中水分或湿度的影响

水是介电常数较大的物质,可以有效地吸收微波能并转化为热能,所以植物物料中含水量的多少对萃取率的影响很大。另外含水量的多少对萃取时间也有很大影响,因为水能有效的吸收微波能,因而干的物料需要较长的辐照时间。文献[15]也指出生物物料的含水量对回收率影响很大,正因为动植物物料组织中含有水分,才能有效吸收微波能,进而产生温度差。若物料是经过干燥(不含水分)的,就要采取物料再湿的方法,使其具有足够的水分。也可选用部分吸收微波能的半透明萃取剂,用此萃取剂浸渍物料,置于微波场中进行辐射加热的同时发生萃取作用。

国外有人以异辛烷为萃取剂从植物中微波萃取除去有机氯杀虫剂的农药残留,不仅能得到较高的去除率,而且没有化合物分解。当样品水分为15%时效率最高<sup>[16]</sup>。

以丙酮:正己烷为萃取剂从土壤中微波萃取PAHs时,试样中小于20%的水分使丙酮:正己烷的萃取能力提高<sup>[17]</sup>。

## 2.3 微波剂量的影响

在微波辅助萃取过程中,所需的微波剂量的确定应以最有效地萃取出目标成分为原则。一般所选用的微波功率在200~1000 W,频率 $2 \times 10^3 \sim 3 \times 10^5$  MHz<sup>[14]</sup>,微波辐照时间不可过长。

## 2.4 破碎度

和传统提取一样,被提取物经过适当破碎,可以增大接触面积,有利于提取的进行。但通常情况下传统提取不把物料破碎得太小,因为这样可能使杂质增加,增加提取物中的无效成分,也给后续过滤带来困难。同时,将近100℃的提取温度,会使物料中的淀粉成分糊化,使提取液变得粘稠,这也增加了后续过滤的难度。在微波提取中,通常根据物料的特性将其破碎为2~10 mm的颗粒,粒径相对不是太细小,后面可以方便地过滤。同时提取温度比较低,没有达到淀粉的糊化温度,不会给过滤带来困难<sup>[18]</sup>。

## 2.5 分子极性

在微波场下,极性分子易受微波作用,目标组分如果是极性成份,会比较容易扩散。在天然产物中,完全的非极性分子是比较少的,物质分子或多或少存在一定程度的极性,绝大部分天然产物的分子都

会受到微波电磁场的作用。在适当的条件下,微波提取一个批次可以在数分钟内完成。需要指出的是,物质离开微波场后提取过程并不会立即停止,事实上,离开微波场后由于微波持续产生的热量,以及形成的温度梯度,提取过程仍会进行。正如在微波炉中加热过的食物,取出放置一段时间后,会变得干燥一样。因此,微波提取中被提取物不需要始终处在微波场下<sup>[18]</sup>。

## 2.6 溶剂pH值的影响

溶液的pH值也会对微波萃取的效率产生一定的影响,针对不同的萃取样品,溶液有一个最佳的用于萃取的酸碱度。文献[19]考察了从土壤中萃取除草剂三嗪时,pH值对回收率的影响。结果表明:随着pH值的上升,除草剂的回收率也逐步增加,但是由于萃取出的酸性成分的增加,使萃取物颜色加深。

## 2.7 萃取时间的影响

微波萃取时间与被测物样品量,溶剂体积和加热功率有关。与传统萃取方法相比,微波萃取的时间很短,一般情况下10~15 min已经足够。研究表明<sup>[20]</sup>,从食品中萃取氨基酸成分时,萃取效率并没有随萃取时间的延长而有所改善,但是连续的辐照也不会引起氨基酸的降解或破坏。在萃取过程中,一般加热1~2 min即可达到所要求的萃取温度。对于不同的物质,最佳萃取时间不同。连续辐照时间也不可太长,否则容易引起溶剂沸腾,不仅造成溶剂的极大浪费,还会带走目标产物,降低产率。

## 2.8 萃取温度对微波萃取的影响

在微波密闭容器中内部压力可达到十几个大气压,因此,溶剂沸点比常压下的溶剂沸点高,这样微波萃取可达到常压下同样的溶剂达不到的萃取温度。此外,随着温度的升高,溶剂的表面张力和粘性都会有所降低,从而使溶剂的渗透力和对样品的溶解力增加,以提高萃取效率,而又不至于分解待测萃取物。萃取回收率随温度升高的趋势仅表现在不太高的温度范围内,且各物质的最佳萃取回收温度不同<sup>[21]</sup>。表2,3是不同条件下的溶剂沸点及微波萃取中温度对萃取回收率的影响。由表2可见,在密闭容器中丙酮的沸点提高到164℃,丙酮-环己烷(1:1)的共沸点提高到158℃,这远高于常压下的沸点。表3则说明萃取温度在120℃时可获得最好的回收率。

## 2.9 萃取剂用量的影响

萃取剂用量可在较大范围内变动,以充分提取

所希望的物质为度,萃取剂与物料之比(L/kg)在 1:1 至 20:1 范围内选择。固液比是提取过程中的一个重要因素<sup>[22]</sup>,主要表现在影响固相和液相之间的浓度差,即传质推动力。在传统萃取过程中,一般随固液比的增加,回收率也会增加,但是在微波萃取过程中,有时回收率却随固液比的增加反而降低。固液比的提高,必然会在较大程度上提高传质推动力,但萃取液体积太大,萃取时釜内压力过大,会超出承受能力,溶液溅失。

表 2 不同压力下的溶剂沸点

Tab. 2 Solvent boiling point at different pressures

溶剂	常压沸点/ ℃	密闭容器内 (约 1.2 MPa)沸点* /℃
丙酮	56.2	164
环己烷	68.9	不加热
丙酮-环己烷(1:1)	49.8	158

\* 在微波场中。

表 3 不同温度下的微波萃取回收率

Tab. 3 Effect of extraction temperature on recovery %

萃取物	温度/℃		
	90	110	120
林丹	79	81	94
七氯	51	73	97
艾氏剂	62	74	93
狄氏剂	51	72	95
异狄氏剂	71	75	96
4,4'-DDT	86	82	98

\* 林丹、七氯、艾氏剂为 0.2 μg/g 样品;狄氏剂、异狄氏剂和 4,4'-DDT 为 0.8 μg/g 样品。

### 3 微波萃取设备的研究状况

#### 3.1 微波萃取实验设备

目前,用来进行微波萃取的设备主要有两类<sup>[9,10,23]</sup>。一类是直接使用普通家用微波炉或用家用微波炉改装的微波萃取装置,通过调节脉冲间断时间的长短来调节微波输出能量。这种微波炉造价低、体积小、适合于在实验室应用,但很难进行回流提取,反应容器只能采取封闭或敞口放置两种方法,而且由于缺乏控制设施,一般仅能大概了解微波对于成分萃取的作用,而无法得到准确的实验数据,更无法用来摸索生产工艺条件;第二类是美国的 CEM 公司和意大利的 Milestone 公司生产的适用于溶解、萃取和有机合成的系列微波实验设备,

这些设备均摆脱了传统的开关磁控管功率调整方式,实现了非脉冲连续微波调整,一般都有功率选择和控温、控压、控时装置,萃取罐由聚四氟乙烯等材料制成,萃取罐能允许微波自由透过、耐高温高压、且不与溶剂反应。由于每个系统可容纳 9~12 个萃取罐,因此试样的批量处理量大大提高,样品处理能力可达到 100 g/罐,实现了智能化,属于样品中特定成分分析用微波萃取设备,方便快捷,但价格昂贵,且不适合用于较大量天然药物成分提取及生产工艺改进等实验研究。国内中科院深圳南方大恒公司和上海新科微波技术应用研究所研制的 WK2000 微波快速反应系统和 MK2 III 型光纤自动控压微波消解系统属于该类产品的仿制国产产品,但用的是传统的脉冲微波技术,许多单位用来进行提取分析实验。为了将微波萃取技术更好地用于天然药物的研究和开发,国内研究人员正在对连续微波萃取设备进行研制,以克服上述设备的缺点。上海华东理工大学研究人员自行设计了可用于连续微波萃取的设备,并进行了可行性研究,证明其符合连续生产时流体的流动要求,并已申请有关专利。由上海三源生物应用技术有限公司借鉴用于中药成分提取工业化生产的微波萃取设备的原理研制的 MEI23L 和 MEI210L 型实验微波萃取器,专门用于实验室提取天然药物有效成分的小试和中试实验,采用非脉冲连续微波调整技术,达到微波输出功率、萃取时间、萃取温度多参数可调,基本可以满足微波萃取实验要求,作者用该设备进行多种中药材成份提取和生产工艺改进实验,效果较理想。

#### 3.2 微波萃取生产设备研究

利用微波特性制造工业生产用微波设备,并用于加热、干燥、消毒、化学反应和萃取等已越来越多。20 世纪 90 年代初,由加拿大环境保护部和加拿大 CWT-TRAN International 公司合作开发了微波萃取系统 MAP(Microwave Assisted Extraction Process),并且于 1992 年开始陆续取得了美国、墨西哥、日本、西欧、韩国的专利许可。该系统针对工业应用的不同需要,日处理能力从 1~500 t,只要设置不同的参数(微波功率、辐照时间、溶剂、流速等),就可以选择提取目标成分,现已应用到食用油、香料、调味品、天然色素等的提取和污泥的处理等,但在天然药物成分提取方面的研究较滞后。目前国内已开发出可用于天然药物微波萃取的生产设备,主要有 2 类:一类为微波萃取罐,类似于中药生产中常用的多功能提取罐;另一类为连续微波萃取线。两者主要区别:一个是分批处理物料,另一

个是以连续方式工作的萃取设备,具体参数一般由生产厂家根据使用厂家的要求进行专门设计。使用的微波频率一般有两种:2450 MHz 和 915 MHz。已有厂家采用了微波萃取设备提取葛根、甘草、板兰根等天然药物的生产。一般来讲,工业微波设备必须满足下列条件:

- 1)微波发生源有足够的功率和稳定的工作状态;
- 2)结构合理,能够根据不同目的任意调整,而且便于拆卸和运输;
- 3)一般要求有温控附件;
- 4)能连续工作,操作简便;
- 5)使用安全,微波泄漏符合要求:用大于 10 mW 量程的漏场仪距被测处 0.5 cm 检测,漏场强度应小于 10 mW/cm<sup>2</sup>。

## 4 微波萃取工艺流程

准确称取一定量的待测样品置于微波制样杯内,根据萃取物情况加入适量的萃取溶剂。按微波制样要求,把装有样品的制样杯放到密封罐中,然后把密封罐放到微波制样炉里。设置目标温度和萃取时间,加热萃取直至结束。把制样罐冷却至室温,取出制样杯,过滤或离心分离,制成可进行下一步测定的溶液。

### 4.1 微波萃取的工艺流程简图

微波萃取主要经过以下步骤:选料、清洗、粉碎、微波萃取、分离、浓缩、干燥、粉化、产品。其大致工艺流程见图 2。

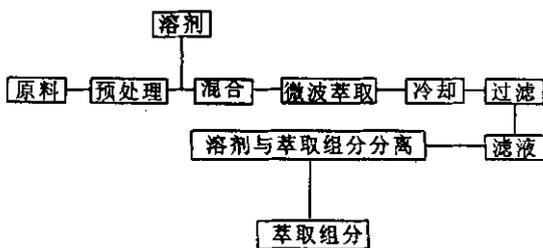


图 2 微波萃取工艺流程示意图

Fig. 2 The process of MAE

### 4.2 微波萃取条件

1)微波萃取装置<sup>[6]</sup>一般要求为带有控温附件的微波制样设备,如 CEM 公司的 MAE1000 和 O. I. 公司的 7195 或 7165 型微波系统。

2)微波萃取用制样杯一般为聚四氟乙烯材料制成的样品杯。

3)微波萃取溶剂为具有极性的溶剂,如乙醇、甲醇、丙酮或水等。因非极性溶剂不吸收微波能,所以不能用 100% 的非极性溶剂作微波萃取溶剂。一般可在非极性溶剂中加入一定比例的极性溶剂

来使用,如丙酮-环己烷(1:1)。

4)在微波萃取中要控制溶剂温度使其不沸腾或在使用温度下不分解待测物。

## 5 微波萃取在天然产物提取中的应用

微波萃取不仅萃取效率高、产品纯度高、能耗小、操作费用少,且符合环境保护要求,可广泛用于中草药、香料、食品和化妆品等领域。在天然产物的提取方面,自 Ganzler 等<sup>[15]</sup>最早利用微波萃取法从羽扇豆中提取了鹰爪豆生物碱后,该技术已成为天然产物提取的有力工具。提取的成分涉及生物碱类、蒽醌类、黄酮类、皂苷类、多糖、挥发油、色素等。

### 5.1 生物碱类

Ganzler 等<sup>[15]</sup>从羽扇豆种子中提取金雀花碱(斯巴丁),与传统的振摇提取法比较,微波法提取物中斯巴丁含量比振摇法高 20%,而且速度快,溶剂消耗量也大大减少。Brachet A<sup>[24]</sup>从可可叶中提取可卡因和苯甲酰芽子碱,考察了提取溶剂、粒径、样品湿度、微波功率及照射时间等参数。所得提取物与传统方法相当,但只用 30 s。另外,已有报道用微波水提白屈菜中生物碱,得率大大超过超临界萃取<sup>[25]</sup>。

### 5.2 蒽醌类

郝守祝等<sup>[26]</sup>研究了微波技术对大黄游离蒽醌浸出量的影响,采用正交实验考察了微波输出功率、物料粒径、浸出时间 3 个因素对提取率的影响,优选最佳浸出方案。以优选出的微波浸提方案和常规煎煮法及乙醇回流法比较,结果发现,物料粒径对蒽醌成分浸出影响极显著,功率对浸出影响显著,时间对浸出有一定影响。微波提取法对大黄游离蒽醌的提取率明显优于常规煎煮法,同乙醇回流法相当。沈岚等<sup>[27]</sup>以大黄、决明子中不同极性的蒽醌类成分为指标成分,采用正交试验设计分别考察提取率,结果显示微波萃取法对大黄、决明子中不同极性成分提取选择性并不明显,而同一温度条件下,根茎类中药大黄中大黄素、大黄酚、大黄素甲醚的提取率明显高于种子类中药决明子中相同成分的提取率。

### 5.3 黄酮类

目前,微波在黄酮类物质的提取上也取得了良好的效果。在提取过程中具有反应高效性和强选择性等特点,而且操作简单、副产物少、产率高、产物易提纯。孙萍等<sup>[28]</sup>首次采用微波技术提取肉苁蓉总黄酮,大大缩短了提取时间,提高了提取效

率,为该药材的进一步研究和合理利用提供了基础。张梦军<sup>[29]</sup>等采用微波辅助提取法和水提法提取甘草黄酮,并用四因素、十六水平的均匀设计考察及优化微波提取甘草酮的实验条件,发现微波辅助提取甘草黄酮的最佳条件为:固液比 8 倍,乙醇浓度为 38%,加热功率为 288 W,加热时间为 1 min 时,微波辅助提取法(24.6 mg/g)明显优于水提法(11.4 mg/g),提取率高,且提取时间大大缩短,是一种适合甘草黄酮的提取法。

#### 5.4 有机酸

用微波辅助萃取有机酸在国外研究比较多。如文献<sup>[30]</sup>报道:微波提取甘草中的甘草酸,与热回流、索氏提取法、室温提取法、超声提取法等传统方法相比,只要 4~5 min 就可以达到传统萃取法的回收率,具有提取高效、快速、完全及节省时间、溶剂和能源等优点,是一种适于从甘草中快速提取甘草酸的新方法。此外,国外还有从希腊干酪和羊奶酸乳酪中微波提取有机酸的报道<sup>[31]</sup>。

#### 5.5 多糖类

多糖是天然有机化合物中最大族之一的大分子物质。许多多糖具有抗肿瘤、增强免疫、抗衰老、抗病毒等作用,因此得到国内外科学工作者的高度重视。微波萃取在用于某些生物材料的多糖提取中被证实可明显提高提取率<sup>[32]</sup>。橘皮用微波加酸液提取果胶,与传统法相比,工时缩短 1/3 左右,酒精用量节约 2/3,且耗能低,工艺操作容易控制,劳动强度小,产品质量有保证,在色泽、溶解性、粘度等方面更佳<sup>[33]</sup>。也有用微波提取茶叶多糖,结合醇沉法制备茶多糖得率为 2.52%,紫外和红外光谱分析证实,该工艺对茶多糖制品化学结构无影响<sup>[34]</sup>。

#### 5.6 挥发油

已有很多国外学者利用微波萃取挥发油,加拿大环境署 Pare 于 1991 年申请了美国专利<sup>[35]</sup>,他们对薄荷、洋葱中的挥发油进行了提取。将剪碎的薄荷叶放入盛有正己烷的玻璃烧杯中,经微波短时间处理后,薄荷油释放到正己烷中,与传统的乙醇浸提相比,微波处理得到的薄荷油几乎不含叶绿素和薄荷酮。20 s 的微波诱导提取与 2 h 的水蒸汽蒸馏、6 h 的索氏提取相当,且提取产物的质量优于传统方法<sup>[36]</sup>。

另有 Chen 等以正己烷:乙醇提取迷迭香及薄荷叶中的挥发油为研究体系,系统研究了微波场中的温度分布,考察了物料量、微波功率、照射时间等对微波提取的影响,并研究了 MAE 提取挥发油的

动力学过程<sup>[37]</sup>。

#### 5.7 植物皂苷

微波萃取用于植物皂苷提取的报道比较多,但微波对某些化合物有一定降解作用。由于微波技术加热快、时间短,可能比一般传统提取方法破坏作用还小。微波可以在较短的时间内使降解酶失活,因此微波在中药皂苷提取过程中更突显其优势。微波水提长叶斑鸠菊叶 *V. esculenta* Hemsl 中的环烯醚萜苷也具有快速有效的特点,只需在 328 W 下加热 1~2 min,环烯醚萜苷的得率就与热水浸提法 1 h 相当<sup>[38]</sup>。国外还有从甘草中微波提取甘草酸的报道<sup>[39]</sup>;和室温浸提法 24 h、水浴回流提取法 45 min、超声提取法 75 min、索氏提取法 90 min 相比,按固液比 1:10 加入 95%乙醇,微波提取 2 min 所得皂苷的提取率甚至更高。此外,还有从豆类中微波提取蚕豆嘧啶葡萄糖苷的报道<sup>[15]</sup>。

#### 5.8 色素

在色素的提取中,姚中铭<sup>[40]</sup>等对栀子黄色素提取工艺进行了研究,改进了传统的浸提工艺,即通过单因素和正交实验确定优化工艺条件;研究了用微波法提取栀子黄色素的工艺条件,采用提取功率 210 W、500 g/L 乙醇水溶液为提取剂、提取时间 80 s、提取级数 2 级、料液比 1:12,色素提取率达 98.4%,色价 56.94,优于传统工艺。另外,陈猛等采用微波法萃取辣椒中的辣椒素<sup>[41]</sup>,与乙醇室温浸取法和丙酮 45℃温浸法相比,微波萃取法不仅萃取产率高,且所消耗的时间从室温浸取法的 18 h 和丙酮温浸法的 3 h 减少到 120 s,大大提高了萃取效率。

#### 5.9 萜类

M J Incorvia Mattina, W A Iannucci Berger 和 C L Denson 在用 MAE 法提取紫杉中的紫杉醇时,通过与传统的甲醇浸提法对比试验,优化了工艺参数,发现在 MAE 条件下,用 95%的乙醇能够得到与传统纯甲醇提取法相同的得率,并且在保持相同质量和数量及溶剂回收率的前提下,大大缩短了提取时间,并减少了溶剂的消耗量<sup>[42]</sup>。微波提取丹参中的丹参酮(tanshinone IIA, cryptotanshinone 和 tanshinone I),操作简便、快速。在适宜条件下,如 95%乙醇为萃取剂,微波连续辐照 2 min,液固比 10:1,3 种丹参酮的得率等于或超过传统提取方法,避免了丹参酮类长时间处于高温下造成的不稳定、易分解的缺点。而同样的提取率,室温浸提、加热回流、超声提取和索氏抽提所需的时间分别为 24 h, 45, 75, 90 min<sup>[43]</sup>。Carro 等采用

MAE 手段从发酵前的葡萄酒样品中提取单萜烯醇,结果表明,在优化实验条件下(二氯甲烷 10 mL, MES1000 系统半功率下萃取 10 min),样品中单萜烯醇和其他芳香物质可有效地提取出来,回收率高、溶剂用量少、省时、样品处理方便。由于使用的是微波透明或半透明的溶剂,使提取在较低的温度下进行,避免了提取物的显著分解<sup>[44]</sup>。作者所在实验室以黑芝麻中三萜皂甙为研究对象,对其微波提取和其它方法进行了比较研究及实验优化,并对其提取物即干膏进行了分离分析,取得了令人满意的结果。

### 5.10 其他

目前,微波萃取技术除应用于以上主要成分之外,对另外一些成分如:甙体、植物油、香料等的提取也有报道。王琴等<sup>[46]</sup>研究了利用微波萃取芝麻油的新工艺,探讨了不同微波功率、时间和料液比对提取率的影响。结果表明:微波萃取比常规索氏提取的提取率高 5%,而萃取的时间却只有常规法的 1/200。同样,Hong N 等<sup>[47]</sup>在用微波提取葡萄籽中的羟基类化合物时发现:随着提取溶剂极性的增大,提取率也随之增大,而微波功率及时间对其影响不大。S. Bureau 等<sup>[48]</sup>从葡萄及葡萄汁中提取糖苷。Beatrice 等<sup>[49]</sup>从一茄科植物的叶中提取了 3 种甙体内酯类成分,优选了提取溶剂种类及用量、样品湿度、提取时间、微波功率和药材粒径等参数,并以优选的提取方法与索氏提取比较,其主要优点在于有机溶剂用量减少,提取时间缩短等。

## 6 微波萃取用于天然产物提取的应用前景

目前,虽然国内外 MAE 技术的研究才刚刚起步,但是由于微波萃取技术具有其它传统萃取方法所不能比拟的优点<sup>[10]</sup>,比如它克服了旧萃取方法中药材细粉易凝聚、易焦化的弊病,具有选择性高、操作时间短、溶剂消耗量少、有效成分得率高、不产生噪音、适合于热不稳定成分等优点,而且与超临界、超声提取法等新型提取方法相比也具有很大的优势,它设备简单、易于操作、投资小、适用面广等,因此微波萃取技术在天然产物尤其是中药提取中有良好的应用前景,已经成为当前和今后新型提取技术研究的热点之一。但如何针对中药复方的特点设计微波萃取方案以及工业化微波萃取设备的开发等仍然是有待研究的主要问题。目前看来,改善

微波萃取技术,使其具有更广泛的应用前景,可以从以下几方面进行深入研究。

### 6.1 进一步缩短样品处理的时间

利用微波加热的特点和微波萃取的优点,把萃取与后续处理结合起来,将简化样品处理的步骤。如对姜黄提取可以考虑同时进行对姜黄色素及挥发油的提取。这方面的研究对于进一步缩短样品处理时间,提高分析速度具有重大意义。

### 6.2 进一步探讨萃取机理

虽然 Pare 等<sup>[50]</sup>提出了从植物组织中提取天然产物时微波的作用机理,但是鉴于不同的基体物质和萃取体系的特性不同,许多提取过程的参数如物理形状及尺寸,自由水或结合水的含量等对提取率的影响等方面还有待进一步深入研究。

### 6.3 开发微波萃取新技术和其他技术联用

已有将微波萃取与液体样品顶空萃取结合的报道<sup>[51]</sup>,也有文献报道了用微波萃取代替固液萃取中的溶剂洗脱的研究,提出了固相萃取—微波萃取联用技术<sup>[45]</sup>。如果用类似联用仪器分析天然植物中的化学成分及药物特别是中成药中的有效成分,将大大简化样品成分提取的前处理过程,提高分析效率,扩大样品适用范围。

### 6.4 开发微波萃取在线检测新技术

微波萃取系统的缺点是不易自动化,缺乏与其他仪器在线联机的可能性,如果能在仪器设计方面取得突破,使微波萃取像超临界流体萃取那样与检测仪器实现在线联机,则该方法会获得更强大的生命力。

### 6.5 将微波萃取的实验室研究扩大为工业化研究

目前微波萃取基本上还停留在实验室小样品的提取及分析,使用设备简陋,有的还使用家用微波炉。工业化微波提取设备少见报道。一旦这些设备应用于大生产,必将对食品、香料业,特别是传统中药制药业带来巨大的革命。

综上所述,微波萃取法虽然在天然产物有效成份提取方面的应用尚刚刚起步,但随着我国中草药资源的深入开发和国际交流的进一步扩大,必将为微波辅助萃取技术提供更好的发展契机,而相关的微波技术和新型萃取技术的发展也无疑会给微波辅助萃取技术的研究注入新的活力,并不断提出新的研究课题,促进该项技术的理论研究、应用与发展。

## 参考文献:

- [1] 傅荣杰,冯怡.微波萃取技术在中药及天然产物提取中的应用[J].中国中药杂志,2003,28(9):804.
- [2] 崔政伟.微波技术在食品工程中的新应用展望[J].包装与食品机械,2003,21(4):1-2.
- [3] Ganzler K. Microwave extraction anoval sample preparation method for chromatography[J]. *J Chromatogr A*, 1986, 371: 299.
- [4] 张卫强,邓宇.微波辐射技术在天然物活性成分萃取中的应用[J].化学工业与工程技术,2001,22(6):1.
- [5] 冯年平,吴春三,韩朝阳.微波萃取技术在中药提取中的应用[J].世界科学技术与中药现代化,2002,4(2):49.
- [6] 孙美琴,彭超英.微波萃取技术[J].广州食品工业科技,2003,19(2):96.
- [7] Sparr Eskilsson C, Bjorklund E. Analytical-scale microwave-assisted extraction [J]. *Journal of Chromatography A*, 2000 (902): 227-250.
- [8] 高彦祥.微波萃取技术及其在食品工业中的应用[J].食品与机械,1998,(2):38-39.
- [9] 刘川生,王平,王立飞,等.微波萃取技术在天然药物提取中的研究进展[J].中国天然药物,2003,1(3):187-188.
- [10] 冯年平,范广平.微波萃取技术在中药提取中的应用[J].药物生产技术,2002,4(2):50.
- [11] 梅成.微波萃取技术的应用[J].中成药,2002,24(2):134-135.
- [12] Mattina M J I, Berger W A I, Denson C L. Microwave-assisted extraction of Taxanes from *Taxus* biomass[J]. *J Agri Food Chem*, 1997, 45: 4691-4696.
- [13] Lopez-Avila Vioria, Yang Richard, Werner F, et al. Microwave-assisted extraction of organic compounds from standard reference soils and sediments[J]. *Anal Chem*, 1994, 66:1097.
- [14] 许晓菁,闻建平,毛国.微波辅助萃取技术在现代中草药生产中的应用[J].中草药,2002,33(12):1142.
- [15] Ganzler K, Szinai I, Salgo A. Effective sample preparation method for extracting biologically active compounds from different matrices by a microwave technique [J]. *Journal of Chromatography*, 1990, 520(1):257-262.
- [16] Onuska F E, Terry K A. Extraction of pesticides from sediments using a microwave technique[J]. *Chromatographia*, 1993, 36: 191-194.
- [17] 熊国华,梁今明,邹世春,等.微波萃取土壤中PAHs的研究[J].高等学校化学学报,1998,19(10):1560-1565.
- [18] 汤大卫.微波提取[J].医药工程设计杂志,2003,24(5):5.
- [19] Stout S J, Dacunha A R, Allardice D G. Microwave-assisted extraction coupled with gas chromatography/electron capture negative chemical ionization mass spectrometry for the simplified determination of imidazolinone herbicides in soil at the ppb level [J]. *Anal Chem*, 1996, (68): 653.
- [20] Kovacs A, Ganzler K, Simon-Sarkadi L. Microwave-assisted extraction of free amino acids from foods[J]. *Z Lebensm-Unters Forsch A*, 1998,(207):26.
- [21] 张成,贾绍义.微波萃取技术及其应用[J].化学工业与工程,2004,21(6):445.
- [22] 张宏康.微波萃取技术在食品工业中的应用[J].粮油食品科技,1999,7:31.
- [23] 张英,俞卓裕,吴晓琴.中草药和天然植物有效成分提取新技术[J].中国中药杂志,2004,29(2):106-107.
- [24] Brachet A, Christen P, Veuthey J L, et al. Focused microwave-assisted extraction of cocaine and benzoylecgonine from coca leaves[J]. *Phytochem Anal*, 2002, 13(3):162.
- [25] Then M. Effect of sample handling on alkaloid and mineral content of aqueous extracts of great celandine (*Chelidonium majus* L.) [J]. *J Chromatogr A*, 2000, 889: 69.
- [26] 郝守祝,张虹,刘丽,等.微波技术在大黄游离蒽醌浸提中的应用[J].中草药,2002,33(1):23.
- [27] 沈岚,冯年平,韩朝阳,等.微波萃取对不同形态结构中药及不同极性成分中药的选择性研究[J].中草药,2002,33(7):604.
- [28] 孙萍,李艳,杨秀菊.肉苁蓉总黄酮的微波提取及含量测定[J].现代中药研究与实践,2003,17(2):28-29.
- [29] 张梦军,金建锋,李伯玉,等.微波辅助提取甘草黄酮的研究[J].中成药,2002,24(5):334-336.
- [30] Pan X J, Liu H Z, Jia G H, et al. Microwave-assisted extraction of glycyrrhizic acid from licorice root [J]. *Biochemical Engineering Journal*, 2000, 5:173-177.
- [31] Papadakisa E N. Application of a microwave-assisted extraction method for the extraction of organic acids from Greek cheeses and sheep milk yoghurt and subsequent analysis by ion-exclusion liquid chromatography[J]. *International Dairy Journal*, 2005, 15: 165-172.
- [32] 付志纪,谢明勇,聂少平.微波技术用于车前子多糖的提取[J].食品科学,2005,26(3):151-154.

- [33] Fishman M L. Characterization of pectin, flash-extraction from orange albedo by microwave heating under pressure[J]. **Carbohydrate Res**, 2000, 323: 126—138.
- [34] 周志,汪兴平. 茶多糖提取分离技术研究[J]. **食品与发酵工业**, 2002, 28(3): 83.
- [35] Pare. Microwave-assisted Natural Products Extraction [P]. USA Patent 5002784, 1991-03-08.
- [36] Lopez-Avila V. Microwave-assisted extraction combined with gas chromatography and enzyme-linked immunosorbent assay [J]. **Trends in Analytical Chemistry**, 1996, 15(8): 334—340.
- [37] Chen S S. Study of microwave extraction of essential oil constituents from plant materials[J]. **J Microwave and Electro-magnetic Energy**, 1994, 29(4): 231.
- [38] Suomi J. Extraction of iridoid glycosides and their determination by micellar electrokinetic capillary chromatography[J]. **J Chromatogr A**, 2000, 868: 73.
- [39] Pan X J. Microwave-assisted extraction of tanshinones from salvia miltiorrhiza bunge with analysis by high-performance liquid chromatography[J]. **J Chromatogr A**, 2001, 922: 371.
- [40] 姚中铭,吕晓玲,褚树成. 栀子黄色素提取工艺的研究[J]. **天津轻工业学院学报**, 2001, (39): 423—428.
- [41] 陈猛,袁东星,许鹏翔. 微波法萃取辣椒中辣椒素的研究[J]. **食品科学**, 1999, (10): 25—27.
- [42] Incorvia Mattina M J, Iannucci Berger W A, Densonm C L. Microwave-assisted extraction of taxanes from Taxus Biomass [J]. **J Aganic Food Chem**, 1997, 45: 4691.
- [43] Pan X J. Microwave assisted extraction of tanshinones from salvia miltiorrhiza bunge with analysis by high performance liquid chromatography[J]. **J Chromatogr A**, 2001, 922: 371.
- [44] Carro N. Microwave assisted extraction of monoterpenols in must samples[J]. **Analyst**, 1997, 122: 325.
- [45] Chee K K, Wong M K, Lee H K. Determination of organochlorine pesticides in water by membranous solid-phase extraction, and in sediment by microwave-assisted solvent extraction with gas chromatography and electron-capture and mass spectrometric detection [J]. **J Chromatography A**, 1996, 736(1 + 2): 211—218.
- [46] 王琴,关键山,刘文根. 微波法萃取芝麻油的工艺研究[J]. **中国油脂**, 2002, 27(4): 11—12.
- [47] Hong N, Yaylayan V A, Rayhavan G S, et al. Microwave-assisted extraction of phenolic compounds from grape seed[J]. **Nat Prod Lett**, 2001, 15(3): 197.
- [48] Bureau S, Razungles A, Baumes R, et al. Glycosylated flavor precursor extraction by microwaves from grape juice and grapes[J]. **J Food Sci**, 1996, 61(3): 557.
- [49] Kaufmann Beatrice, Christen Philippe, Veuthey Jean-Luc. Parameters affecting microwave-assisted extraction of withanolides[J]. **Phytochem Anal**, 2001, 12: 327.
- [50] Para J R Jocelyn, Sigouin Michel. Microwave-assisted natural products extraction [P]USP: 5002784A, 1991-03-26.
- [51] Enders B, Schwedl G. Supercritical fluid extraction, microwave-assisted extraction and Soxhlet extraction for the analysis of PCBs in soil and sewage sludge [J]. **Journal Fur Praktische Chemie-Chemiker-Zeitung**, 1997, 339(3): 2501.

(责任编辑:李春丽)

(上接第91页)

## 参考文献:

- [1] J Montreuil, J F G Vliegthart. Glycoproteins[J]. **Amsterdam Elsevier**, 1995, 2: 41—43.
- [2] Beeley J G. Glycoprotein and proteoglycan techniques, as laboratory techniques in biochemistry and molecular biology[M]. Elsevier, Amsterdam; New York; Oxford, 1985.
- [3] 吴东儒. 糖类的生物化学[M]. 北京:高等教育出版社, 1987.
- [4] 孙册,莫汗庆. 糖蛋白与蛋白聚糖结构、功能和代谢[M]北京:科学出版社, 1998.
- [5] 孙志贤. 现代生物化学理论与研究技术[M]. 北京:军事医学出版社, 1995.
- [6] 杨立明,陈赐民. 浅谈甘薯综合开发利用[J]. **国外农学—杂粮作物**, 1995, 2: 44—45.
- [7] 胡明方,王光慈. 食品分析[M]. 重庆:西南师范大学出版社, 1992.

(责任编辑:杨萌)