

文章编号:1004-9533(2004)06-0444-04

微波萃取技术及其应用

张成, 贾绍义

(天津大学化工学院, 天津 300072)

摘要:微波萃取技术作为一种新型高效的萃取技术,是近年来的研究热门课题。微波可以穿透萃取介质,直接加热物料,能缩短萃取时间和提高萃取效率。本文对近年的微波萃取技术以及其研究做了综述,介绍了微波萃取的特点、主要影响因素及其应用。

关键词:微波;微波辅助萃取;分离

中图分类号: TQ028.3 **文献标识码:** A

Application and Technology of Microwave Assisted Extraction

ZHANG Cheng, JIA Shao-yi

(School of Chemical Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Abstract: Microwave assisted extraction has attracted growing interest as it allows rapid extractions of solutes from solid matrices in recent years, with high extraction efficiency comparable to that of the classical techniques. Microwave assisted extraction consists of heating the extractant in contact with the sample with microwave energy. But unlike classical heating, microwaves heat all the sample simultaneously without heating the vessel. Therefore, the solution reaches its boiling point very rapidly, leading to very short extraction times. This review gives a brief presentation of the theory of microwave and extraction systems, a discussion of the main parameters that influence the extraction efficiency, and the main results on the applications.

Key words: microwave; microwave assisted extraction; separation

萃取是分离和提纯物质的一种常用方法,是制药、食品及化工生产中广泛采用的一种单元操作。当前,现代化的制药、食品加工等行业中,萃取技术是否先进,萃取工艺合理与否,直接关系到生产的物耗、能耗,还影响到产品的质量和品质。传统的萃取方法有索氏萃取、搅拌萃取和超声波萃取等,但由于具有费时、费试剂、效率低、重现性差等缺点,近年来已不能满足发展的需要,因而先后出现了超临界流体萃取(SFE)、微波萃取(MAE)和加速溶剂萃取(ASE)。因存在技术缺陷、设备复杂、运行成本高或萃取效率低等问题,超临界萃取和加速溶剂萃取的

发展和应用受到了限制,而微波萃取则克服了以上缺点,表现出良好的发展前景和巨大的应用潜力^[1,2]。

1 微波萃取的特点

微波是指波长在1 mm至1 m之间、频率在300 MHz至300 000 MHz之内的电磁波。它介于红外线和无线电波之间。微波萃取的特点可涉及两个方面^[3,4]:微波辐射能穿透萃取介质,可到达物料的内部,由于吸收微波能,内部温度迅速上升,增大被分

收稿日期:2003-11-05

作者简介:张成(1976-),男,安徽省凤阳县人,天津大学化工学院在读硕士研究生,主要从事化工传递与分离工程的研究。

联系人:贾绍义,电话:(022)87401961, E-mail:shaoyij@eyou.com。

离物质在介质中的溶解度;微波所产生的电磁场加速被萃取部分成分向萃取溶剂界面扩散,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。

微波辐射技术在食品萃取工业和化学工业上的应用研究虽然起步只有短短几年的时间,但发展很快。微波萃取技术与现有其它的萃取技术相比有明显的优势,微波萃取可有效地保护食品、药品以及其它化工物料中的有用成分;反应或萃取快,产率高;省时,可节省50%~90%的时间;对萃取物具有高选择性;低耗能,溶剂用量少(可较常规方法少50%~90%);生产线组成简单,节省投资;无污染,属于绿色工程。

2 微波萃取的影响因素

影响微波萃取的主要工艺参数包括萃取溶剂、萃取功率和萃取时间等,其中萃取溶剂的选择对萃取结果的影响至关重要。

2.1 萃取溶剂

溶剂的极性对萃取效率有很大的影响,除此之外,还要求溶剂对分离成分有较强的溶解能力,对萃取成分的后续操作干扰较少。已见报道用于微波萃取的溶剂有:甲醇、丙酮、乙酸、二氯甲烷、正己烷、乙腈、苯和甲苯等有机溶剂及硝酸、盐酸、氢氟酸和磷酸等无机试剂,以及己烷—丙酮、二氯甲烷—甲醇和水—甲苯等混合溶剂^[4-7]。研究表明,在利用微波从土壤中萃取阿特拉津(一种除草剂)时,在用 pH 值为 1.0 的 HCl、pH 值为 4.5 的 HCl、pH 值为 9.2 的 NH₃—NH₄Cl、pH 值为 11.1 和 pH 值为 6.4 的水作为萃取溶剂进行微波萃取试验时,使用水作为萃取溶剂是一个最好的选择^[5]。

2.2 萃取温度

萃取温度应低于萃取溶剂的沸点,不同的物质最佳萃取回收温度不同。在微波密闭容器中,由于内部压力可达到 1.0 MPa 以上,因此,溶剂沸点比常压下的溶剂沸点提高许多(见表 1),用微波萃取可以达到常压下使用同样溶剂所达不到的萃取温度,

既可以提高萃取效率又不致于分解待测萃取物。表 1 和表 2 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 1 可见,在密闭容器中丙酮的沸点提高到 154 ℃,丙酮与环己烷(体积比为 1:1)的混合物共沸点提高到 158 ℃,这远高于常压下的沸点。表 2 则说明萃取温度在 120 ℃ 时可获得最好的回收率^[8]。

表 1 不同压力状态下的溶剂沸点

| 溶 剂 | 沸 点/℃ | |
|--------|-------|--------------|
| | 常 压 | 密闭容器内(在微波场中) |
| 丙 酮 | 56.2 | 154 |
| 环己烷 | 68.9 | 不加热 |
| 丙酮—环己烷 | 49.8 | 158 |

表 2 不同温度下微波萃取回收率(%)

| 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 |

2.3 萃取时间

微波萃取时间与被测样品量、溶剂体积和萃取罐的加热功率有关。不同的萃取样品和溶剂微波能吸收能力不同,所需要的汽化热也是不同的,从而决定萃取时间也是不相同。对一般情况下,萃取时间在 10 min ~ 15 min 内。在萃取过程中,一般加热 1 min ~ 2 min 即可达到要求的萃取温度。萃取回收率随萃取时间的延长有所增加,但增长幅度不大,可忽略不计^[9]。

2.4 溶液 pH 值

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。有文献考察了从土壤中萃取除草剂三嗪时分别用 NaOH、NH₃—NH₄Cl、HAc、NaAc 和 HCl 调节溶剂 pH 值对回收率的影响。研究结果表明:当溶剂的 pH 值介于 4.7 ~ 9.8 时,除草剂三嗪的

回收率最高^[10]。

2.5 试样中的水分或湿度

熊国华等^[11]分别试验了以丙酮—正己烷和二氯甲烷(体积比 1:1)为萃取剂时土壤中水分的大小对微波萃取 PAHs 回收率的影响,结果表明,以丙酮—正己烷(体积比为 1:1)为萃取剂时,土壤中适量的水分使萃取回收率提高,最佳水分含量为 10%~20%(质量分数,下同),水分太高使萃取效率降低。Lopez - Avila V 等^[9]对含水量为 10% 和 30% 的试样接受微波辐射达到最高温度的所需要的时间进行了对比,也考察了干湿 SRS113 - 100 进行微波萃取的平均回收率,得出平均回收率与土壤试样湿度的关系不大的结论。

2.6 基体物质

基体物质对微波萃取结果的影响可能是因为基

体物质中含有对微波吸收较强的物质,或是某种物质的存在导致微波加热过程土壤基体中的某些成分活化,发生了一些化学反应。熊国华等^[11]研究了土壤中基体物质对 PAHs 微波萃取过程的影响,结果表明,有机碳含量较高的沙土样萃取效率明显较低,这说明土壤基体中的有机质对萃取效率有一定影响,而无机质的影响不大。

3 微波萃取的工艺流程和试样制备系统

3.1 微波萃取的粗略工艺流程

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 1^[12]。

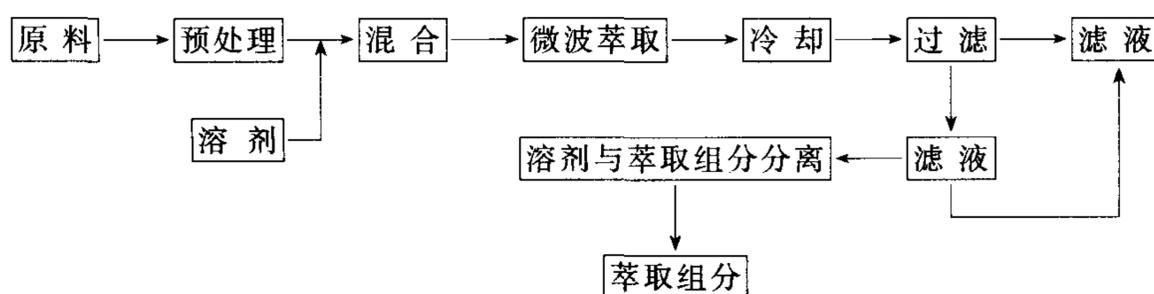


图 1 微波萃取工艺流程示意图

3.2 微波萃取的试样制备系统

微波的发生和试样的萃取都是在微波试样的制备系统中进行的,故微波萃取装置一般要求为带有功率选择和控温、控压、控时附件的微波制样设备。一般由聚四氟乙烯材料制成专用密闭容器作为萃取罐,它能允许微波自由通过、耐高温高压且不与溶剂反应。用于微波萃取的设备分两类:一类为微波萃取罐,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,类似多功能提取罐,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要求设计。使用的微波频率一般有两种:2 450 MHz 和 915 MHz。萃取罐结构见图 2^[3]。微波萃取罐结构组成:内萃取腔、进液口、回流口、搅拌装置、微波加热腔、排料装置、微波源、微波抑制器。

4 微波萃取的应用

随着微波萃取技术的研究与发展,微波萃取在很多行业都有广泛的应用。到目前为止,已见报导的微波萃取技术主要应用于分析土壤分析、食品化学、农药提取、中药提取、环境化学,以及矿物冶炼等方面。由于微波萃取具有快速高效分离及选择性加热的特点,微波萃取逐渐由一种分析方法向生产制备发展。

4.1 在分析领域中的应用

从多篇报导的文献来看,国内外学者对微波萃取用于分析领域做了大量的研究,诸如土壤分析、环

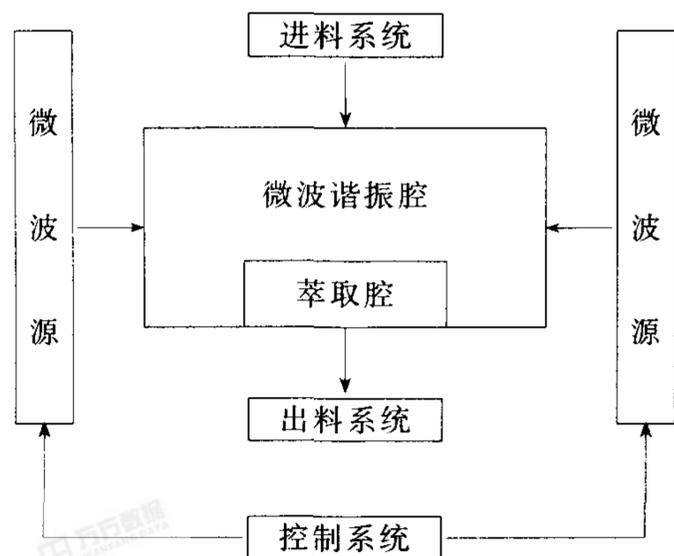


图 2 微波萃取罐结构框图

境化学以及石油化工分析领域等。国内外学者对利用微波萃取对土壤中难降解有机物进行了分离,达到了较好的结果^[13-15]。文献[16]报道用微波萃取法可以有效缩短操作时间,简化操作步骤,并且微波萃取可以有效的提高土壤中稀土元素的活性。

卢纯青等^[17]采用微波萃取,改进了喷气燃料中抗氧剂 2,6-二(叔丁基)-4-甲基苯酚的测定方法,使整个试验时间由原来的 2 h 缩短到 20 min 左右,克服了常规水浴回流法萃取时间长的缺点,实现了快速检测,在 0.6 mg/L~3.0 mg/L 的测定范围内,相对标准偏差小于 3%,回收率在 94.9%~99.9%,同时有利于降低能耗。

Huayixin 等^[18]利用微波辐射对从硅酸锌矿物中提取锌应用做了研究,利用 X-射线对微波辐射时间和硫酸水溶液用量不同的时萃取物中锌、硅、和铁的含量做了分析。结果表明,在没有微波辐射时萃取的晶体是 $ZnSO_4 \cdot 6H_2O$ 而存在微波辐射时产物是 $ZnSO_4 \cdot H_2O$, 硅和铁的存在形式分别是石英和 $Fe(OH)_3$, 随着微波辐射时间加长,晶体中锌的含量增加而铁在晶体中的含量也在增加;随着硫酸溶液的使用量增加,晶体中锌的含量增加而硅分散于溶液的能力降低。在最优化条件下,锌的萃取百分比是 99.08% 而硅和铁的萃取百分比分别低于 0.30% 和 0.10%。

4.2 在中间物提取方面的应用

Ganzler 等^[2]最早利用微波萃取法从羽扇豆属植物种子中提取了鹰爪豆生物碱,萃取剂为加入 1% 乙酸的甲醇;从鼠粪中提取了 C_{14} 标记的 N-杂多环抗凝血剂 RGH2981,萃取效果以甲醇中加入一定比例的乙酸和水最佳。Pare 等^[19]申请了微波辅助提取天然产物及挥发油等一系列专利。专利指出,在薄荷精油的萃取中,溶剂为己烷(介电常数 1.9,对微波透明),20 s 的微波诱导萃取与 2 h 的水蒸气蒸馏及 6 h 的索氏萃取相当,且萃取产物的质量优于传统方法的产物。

5 结束语

微波萃取作为一种新的萃取分离技术,具有设备简单、应用范围广、萃取效率高、节省时间、试剂及污染小的特点,已受到国内外许多行业科研工作者的广泛。微波萃取法虽然还年轻,却为样品预处理方法带来了许多新的思维,具有很大的发展潜力和

应用前景。微波化学的应用研究已经在广泛的化学化工领域中展开,微波化学的应用研究已超前于基础研究可以预见,不久的将来,微波萃取法将在更多领域内被广泛采用。

参考文献:

- [1] GANZLER K, BATI J, VALKO K. A novel sample preparation method for chromatography [J]. *Journal of Chromatography*, 1986, 37(1): 299 - 306.
- [2] GANZLER K, SZINAI I. 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.
- [3] 梅 成. 微波萃取技术的应用 [J]. *中成药*, 2002, 24(2): 134 - 136.
- [4] CAMEL V. Recent extraction techniques for solid matrices: supercritical fluid extraction, pressurized fluid extraction and microwave - assisted extraction: Their potential and pitfalls [J]. *Analyst*, 2001, 126: 1 097 - 1 104.
- [5] XIONG Guo - hua, LIANG Jin - ming, ZOU Shi - chun, et al. Microwave - assisted extraction of atrazine from soil followed by rapid detection using commercial ELISA kit [J]. *Analytica Chimica Acta*, 1998, 37(1): 97 - 103.
- [6] 蒋弟勇, 曹永主, 潘裕康, 等. 微波在化学化工中的应用 [J]. *沪天化科技*, 2001, (3): 240 - 243.
- [7] CAMEL V. Microwave - assisted solvent extraction of environmental samples [J]. *Trends in Analytical Chemistry*, 2000, 19(4): 229 - 240.
- [8] 卜玉兰, 郭振库. 微波萃取技术 [J]. *色谱*, 1997, 15(6): 499 - 501.
- [9] LOPEZ - AVILA V, YOUNG R, BECKET W F. Microwave assisted extraction of organic compounds from standard reference soils and sediments [J]. *Trends in Analytical Chemistry*, 1994, 66: 1 097 - 1 106.
- [10] XIONG Guo - hua, TANG Bao - ying, HE Xiao - qing, et al. Comparison of microwave - assisted extraction of triazines from soils using water and organic solvents as the extractants [J]. *Talanta*, 1999, 48(2): 333 - 339.
- [11] 熊国华, 梁今明. 微波萃取土壤中 PANs 的研究 [J]. *高等学校化学学报*, 1998, 19(10): 1 560 - 1 565.
- [12] 陈逢凯, 张海东. 新型食品分离技术 [J]. *食品研究与开发*, 2001, 22(6): 3 - 5.
- [13] SPARR ESKILSSON, CECILIA BJÖRKLUND, ERLAND. Speciation analysis for organic compounds in sediments by capillary gas chromatography with flame photometric detection after microwave - assisted acid leading [J]. *Journal of Chromatography*, 2000, 902(1): 227 - 250.

(下转第 478 页)

参考文献:

- [1] POULIQUEN D, CHOULY C. Magnetic micro - carriers for medial applications [J]. Medical and Biotechnology Applications, 1999, 2: 343 - 382.
- [2] WIDDER K J, SENVEI A E, SCARPELLI D G. Magnetic micro - spheres: A model system for site special drug delivery in vivo [J]. Proc Soc Exp Bio Med, 1978, 58: 141 - 146.
- [3] MSHERMIK V K, SUZDALEV I P. Preparation and characterization of porous carbon loaded with iron particles: A possible magnetic carrier of medical drugs [J]. Microporous Material, 1997, 10: 225 - 230.
- [4] RUDGE S, PETERSON C, VESSELY C, *et al.* Adsorption and desorption of chemotherapeutic drugs from a magnetically targeted carrier [J]. Journal of Controlled Release, 2001, 74: 335 - 340.
- [5] 邱广明. 微米级 $Fe_3O_4/P(St-Ac)$ 磁性微球的合成 [J]. 应用化学, 1999, 16(6): 46 - 49.
- [6] 饶微, 宋宏涛, 李世普, 等. 磁性微珠的结构及其特性 [J]. 高分子材料科学与工程, 1997, 13(4): 134 - 136.
- ※ ※ ※ ※
- (上接第 447 页)
- [14] LOPEZ - AVILA V, LIU Y, BECKERT W F. Interlaboratory evaluation of an off - line supercritical fluid extraction and gas chromatography with atomic emission detection method for the determination of organotin compounds in soil and sediments [J]. Journal of Chromatography, 1997, 785(1 - 2): 279 - 288.
- [15] CHEE K K, WONG M K, LEE H K. Microwave - assisted solvent elution technique for the extraction of organic pollutants in water [J]. Analytica Chimica Acta, 1996, 330(2 - 3): 217 - 227.
- [16] LU An - xiang, ZHANG Shu - zhen, SHAN Xiao - quan. Application of microwave extraction for the evaluation of bioavailability of rare earth element in soil [J]. Chemosphere, 2003, 53: 1 067 - 1 075.
- [17] 卢纯青, 刘天才. 微波萃取/催化 - 紫外光度法快速测定 2,6 - 二(叔丁基) - 4 - 甲基苯酚 [J]. 理化检验 (化学分册), 2002, 38(12): 597 - 599.
- [18] HUA Y, LIN Z, YAN Z. Application of microwave irradiation to quick leach of zinc silicate ore [J]. Minerals Engineering, 2002, 15(6): 451 - 456.
- [19] PARE J, LAPOINTE J, SIGOUIN M. Microwave assisted natural products extraction [P]. US: 5 - 002 784, 1991 - 05 - 03.