

微波萃取技术 在中药提取中的应用*

□ 冯年平 范广平 (上海中医药大学药学院 上海 200032)
吴春兰 (上海市第八人民医院 上海 200233)
韩朝阳 (上海中医药大学药学院 上海 200032)

摘要:微波萃取技术是利用微波强烈的热效应和非热效应,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且能在短时间内杀灭植物中的水解酶等优点,在中药提取中有良好的应用前景。

关键词:微波萃取 中药

对传统的中药提取技术进行改革,一直是科技工作者关注的热点领域。利用外场(电场、磁场、超声波、微波等)强化和辅助提取过程,是近年来发展的新技术。微波萃取(Microwave-Assisted Extraction, MAE)是 Ganzler^[1]于1986年首先提出的利用微波能进行萃取的方法。

一、微波萃取的原理和特点

微波是频率在300MHz~300GHz,即波长在1mm~1m之间的电磁波。微波以直线方式传播,并具有反射、折

射、衍射等光学特性,微波遇到金属会被反射,但遇到非金属物质则能穿透或被吸收。

微波萃取主要是利用微波强烈的热效应:被加热物质的极性分子在微波场中快速转向及定向排列、撕裂和相互摩擦,从而产生强烈的热效应。传统的加热方式中,容器壁大多由热的不良导体制成,热由器壁传导到溶液内部需要时间;另外,因液体表面的气化,对流传热形成内外的温度梯度,仅一小部分液体与外界温度相当。相反,微波加热是一个内部加热过程,它不同于普通的外加热方式将热量由外向内

传递,而是同时直接作用于内部和外部的介质分子,是整个物料同时被加热,即“体加热”过程。因此,克服了传统的传导式加热方法—温度上升慢的缺点,保证了能量的快速传导和充分利用。微波加热过程实质上是介质分子获得微波能并转化为热能的过程,介质在微波场中的行为已有详细论述^[2,3]。

微波加热的特点是:(1)选择性。极性较大的分子可获得较多的微波能,因而运动速度较快。利用这一性质可选择性地提取一些极性成分。(2)快速。被加热的样品往往放在微波透明且为热的不良导体的容器中,所以微波不需要加热容器

收稿日期:2001-09-10

修回日期:2001-11-19

* 清华大学化学工程国家联合重点实验室资助课题。

而直接加热样品,使样品迅速升温。
(3)加热均匀。若微波场是均匀的,样品受热也是均匀的。(4)高效。

由于细胞内的水等极性物质吸收微波能后产生热量,使胞内温度迅速上升,水气化产生压力使细胞膜(壁)破裂,产生微孔或裂纹,从而使细胞内物质更容易溶出^[4];刘钟栋^[5]比较了传统法和 MAE 法提取桔皮果胶后组织的显微结构,实验证实微波辐射对桔皮中的细胞有膨胀作用,微波条件下桔皮中果胶的提取是一快速的组织崩解过程,这一过程使萃取时间由 1h 以上缩短到 5min;研究表明^[6],迷迭香和薄荷叶挥发油的微波萃取机制有以下几种:从未受损的腺体壁内向外扩散;通过正在溶解及将要破碎的腺体壁向外扩散;叶子表面自然破碎的腺体内挥发油的扩散有一个诱导期;由于环己烷或乙醇的辅助作用或由于在微波加热下温度迅速上升,超过了腺体壁的膨胀能力使腺体突然破裂而导致快速萃取。

与传统提取方法相比,微波萃取有无法比拟的优势。表 1 比较了对于分析样品前处理等小规模萃取时 MAE 与其它方法的特点。

二、微波萃取的选择性

MAE 的选择性主要取决于目标物质和溶剂性质的相似性,必须根据被提取物的性质选择极性或非极性溶剂。极性溶剂可用水、醇等,非极性溶剂可用正己烷等。但由于非极性溶剂不能吸收微波,为加速萃取,通常的做法是在非极性溶剂中加入极性溶剂。如果样品和溶剂两者

表 1 MAE 与常用提取方法的比较

	索氏提取	超声萃取	微波萃取	超临界流体萃取
样品量(g)	5.00 - 10.00	5.00 - 30.00	0.50 - 1.00	1.00 - 10.00
溶剂	根据需要选择	根据需要选择	根据需要选择	CO ₂
溶剂体积(ml)	> 300.00	300.00	10.00 - 20.00	5.00 - 25.00
温度(°C)	沸点	室温	可控	50, 200
时间	16 h	30 min	30 - 45 s	30 - 60 min
压力(atm)	环境压力	环境压力	1.0 - 5.0	150.0 - 650.0
相对能耗	1.00	0.05	0.05	0.25

均不吸收微波,则 MAE 无法进行。

介质吸收微波的能力主要取决于其介电常数、介质损失因子、比热和形状等。极性较大的溶剂或目标成分,吸收微波能力强,在微波照射下能迅速升温,沸点低的溶剂甚至有过热现象,极性较低者吸收微波能力差,而非极性的氯仿等则几乎不吸收微波。因此,利用不同物质在介电性质上的差异也可以达到选择性萃取的目的。

水是吸收微波的最好的介质,任何含水的非金属物质或各种生物体都能吸收微波。因此,样品的含水量对提取率影响显著。

Ganzler^[1, 7]等用 MAE 法对酵母、大豆及土壤等样品材料提取并与传统的索氏提取法、摇瓶提取法比较,用 HPLC 检测。结果发现:与传统方法比较,MAE 法可使萃取时间降低 100 倍,在含水溶剂中,极性分子的产率明显高于传统方法;在不含水的溶剂中,非极性分子的产率略低于传统方法;溶剂的介电常数和电导率对电磁能的吸收和分布有很大的影响,并且溶质和溶剂的极性越大,提取效率越高。

SS. Chen 和 M. Spiro^[6]对 MAE 法提取迷迭香和薄荷叶中的挥发油进行了研究,考察了介电常数、叶

重、微波强度、提取率等因素。结果表明:组份的介电常数决定了微波加热的类型。在叶片+环己烷系统中,微波主要加热叶片,而在叶片+乙醇系统中,主要是乙醇吸收微波能。在这种类型中,存在最大加样量或固液比。在某一微波强度下,产生最有效的微波加热率。萃取率随植物材料的特性,微波强度以及持续时间、所用溶剂、叶重与溶剂量之比、加样量、萃取瓶形状而异。在一个给定系统中,叶片与溶剂的温度升高速度并不相同。乙醇、环己烷、90%乙醇的开始升温速度高于叶片,但最终被叶片超过。

三、微波萃取的设备

早先用于 MAE 的装置是普通家用微波炉,现已有作为分析样品前处理的商业化设备。世界两大微波设备公司,美国的 CEM 公司和意大利的 Milestone 公司,均生产适用于消解、萃取和有机合成的系列产品,这些产品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,既有良好的密封性能又不吸收微波,且能耐高温高压,不与溶剂反应,每次可

处理 9~12 个样品, 样品处理能力可达到 100g/罐, 实现了智能化。国内有中科院深圳南方大恒公司研制的 WK-2000 微波快速反应系统仿制国外产品, 但用的是传统的脉冲微波技术。

利用微波特性制造工业微波设备用于加热、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, 图 1), 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 1t~500t, 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, 国内在这方面的开发明显滞后。

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 10mW 量程的漏场仪距被测处 5cm 检测, 漏场强度应小于 5mW/cm²。

四、微波辐射的防护

同其他频率的无限电波一样, 高能量或长时间的微波辐射会对人体健康产生不良影响。微波作为一种职业卫生因素的系统研究开始于 20 世纪 50 年代, 1966 年成立了国际微波功率协会 (IMPI), 1973 年, IMPI 在华沙会议建议将微波效应的强度分为 3 种: 热作用功率密度 > 10mW/cm², 微热作用功率密度 1~10mW/cm², 非热效应功率密度低于 100mW/cm²。现在, 对微波生物效应的研究已深入到细胞和分子水平。

微波生物效应按其作用机制一般分为微波加热作用引起的热效应和非热效应。根据被照射的强度, 辐射频率, 受照时间及照射重复的

间隔和次数, 可分为急性整体损伤, 慢性整体损伤和局部伤害三种, 职业性辐射常发生慢性损伤。微波对机体的影响是综合性的, 它不仅会导致全身致热反应, 还会对中枢神经系统、内分泌系统、心血管系统, 消化系统的组织器官产生不良影响。

各国都制订了自己的微波辐射卫生标准。对微波设备的操作人员, 必须采取有效的安全防护措施, 减弱或消除微波辐射的不良影响。对一般人群防护的措施主要有: 远离微波辐射源, 使用屏蔽材料, 加强环境辐射水平的监测等。

五、MAE 在中药提取中的应用及前景

国外用 MAE 提取人参、生姜、大蒜、葡萄籽、芝麻、芦荟等。加拿大政府积极推广微波萃取技术并应用于食用油的提取和从土壤中大规模除去污染物等环保项目。Pare 等^[8-11]对 MAE 法提取挥发油进行了研究并申请了包括设备的一系列专利。

Mattin^[12] 等利用 MAE 法从红豆杉中提取紫杉醇等。与固相萃取相比, 效果相当, 但显著降低提取时间和花费。

国内有关 MAE 的报道也越来越多。用 MAE 提取三七^[13]中的有效成分 Rg₁、丹参酮^[14]、重楼皂苷^[15]、丁香油^[16]、雪莲黄酮^[17]、植物样品中的单宁^[18]等均取得了较好效果。

刘传斌等^[19]利用微波能提取酵母中的海藻糖。经 20s 微波处理后, 酵母中的海藻糖酶已失活, 从而有效防止了提取过程中海藻糖的降

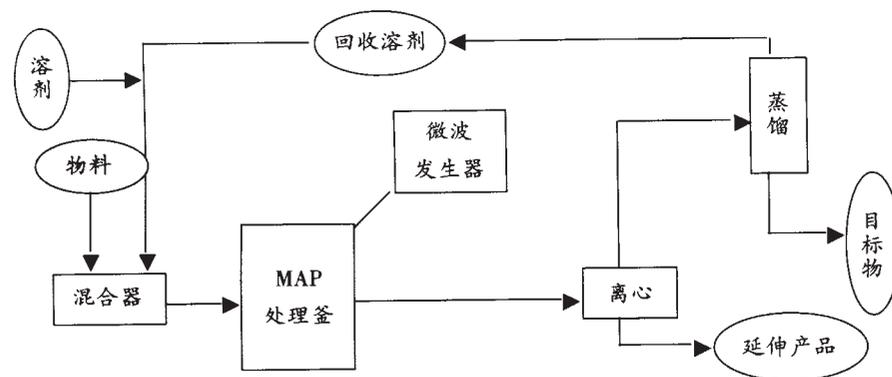


图 1 MAP 基本流程

解。这成为 MAE 的又一个优点:即对酶的快速灭活,从而防止有关物质的降解。

采用微波破壁法从高山红景天根茎中提取红景天苷^[20],在保持高提取率的同时,大大缩短了时间,显著降低了杂质含量。

MAE 技术具有选择性高、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且能在短时间内灭活植物中的水解酶等优点,而且作为吸收微波最好介质的水也是中药提取的主要溶剂,因此 MAE 技术在中药提取中有良好的应用前景。但如何针对中药复方的特点设计 MAE 方案以及工业化微波萃取设备的开发等是有待研究的主要问题。

参考文献

- 1 K. Ganzler, Microwave extraction—a novel sample preparation method for chromatography J Chromatography 1986 371: 299–306.
- 2 金钦汉主编. 微波化学. 北京: 科学出版社, 1999: 14–17.
- 3 潘学军, 刘会洲, 徐永源等. 微波辅助提取研究进展. 化学通报, 1999, 5: 7–14.
- 4 张代佳, 昌增益, 刘传斌等. 微波技术在植物细胞内有效成分提取中的应用. 中草药, 2000, 31(9) 附 5–6.
- 5 刘钟栋. 微波条件下萃取桔梗中果胶的显微观察. 第九届全国微波能应用学术会议论文集. 昆明, 1999: 33–37.
- 6 S. S. Chen and M. Spiro. Study of microwave extraction of essential oil constituents from plant materials. Journal of microwave and Electromagnetic Energy. 1994, 29(4): 231–241.
- 7 K. Ganzler and I. SZINAL. Effective sample preparation method for extraction biologically active compounds from different matrices a microwave technique. J Chromatography 1990, 520: 257–262.
- 8 Pare; J. R. Jocelyn, 1994; US5338557: Microwave extraction of volatile oils.
- 9 Pare; J. R. Jocelyn, 1995, US5458897: Microwave-assisted extraction from materials containing organic matter.
- 10 Pare; J. R. Jocelyn, 1995, US5377426: Microwave-assisted generation of volatiles, of supercritical fluid, and apparatus therefor.
- 11 Pare; J. R. Jocelyn. 1996, US5519947: Microwave-assisted generation of volatiles, of supercritical fluid, and apparatus therefor.
- 12 M. J. I Mattina, W. A. I Berger and C. L. Denson. Microwave-assisted extraction of taxanes from taxus biomass. Journal of Agriculture and Food chemistry. 1997, 45: 4691–4696.
- 13 韩伟, 施明清, 邓修等. 微波辅助提取三七中的有效成分 Rg1. 第九届全国微波能应用学术会议论文集. 昆明, 1999, 48–53.
- 14 银又新, 邓修, 韩伟等. 微波辅助提取丹参中有效成分丹参酮. 第九届全国微波能应用学术会议论文集. 昆明, 1999, 51–53.
- 15 王家强, 万近富. 微波用于重楼皂苷的提取. 中国中药杂志, 1993, 18(4): 233.
- 16 李学坚, 黄海滨. 微波浸提技术提取丁香油的研究. 广西中医药, 2000, 25(3): 49–50.
- 17 范志刚, 刘莉斌, 麦利军. 微波技术对雪莲中黄酮浸出量影响的研究. 中国民族医药杂志, 2000, 1(1): 43–44.
- 18 高歧. 植物样品中单宁的微波溶出快速测定法研究. 分析测试学报, 1997, 16(3): 76–78.
- 19 刘传斌, 李宁, 鲁济清等. 微波能用于酵母中海藻糖高效液相色谱分析样品制备的研究. 分析化学, 1999, 27(1): 24–29.
- 20 王威, 刘传斌, 修志龙. 高山红景天苷提取新工艺. 中草药, 1999, 30(11): 824–826.

(责任编辑: 贾 谦 许有玲)

中药能有效预防胃癌

由江苏省中医院脾胃病专家, 博士生导师单兆伟教授, 博士后孙志广负责研究的一项国家级科研课题, 通过了有关专家的鉴定。这一研究打破了过去癌症重治疗、缺乏有效的预防方法的局限, 其方法, 既有传统的中医理论为基础, 又有现代的实验作为科学依据, 中西医结合, 是目前预防胃癌的有效方法, 达到国内领先水平。据悉, 这一成果已于近期以 80 万元转让给南京一企业, 不日将投放市场, 造福患者。在我国人群的肿瘤发病率中, 胃癌首当其冲, 占全部恶性肿瘤的 1/4, 且死亡率呈上升趋势。长期以来, 医学界在寻找一种能预防胃癌的方法, 但临床上对胃癌多是重治疗, 有效的预防目前还是零。近年来, 单兆伟、孙志广等重点对慢性萎缩性胃炎伴肠化、异型增生等进行研究, 用中医辨证分析, 发现气虚血瘀是引起胃粘膜癌前病变的主要病机, 是胃粘膜多步骤癌变的主要环节, 通过辨证论治予以益气活血清热, 按照美国国立肿瘤研究所建立的癌化学预防药体内外实验方法, 将益气、活血、清热三个治则分别作用于动物及临床治疗, 应用小鼠背部乳头状瘤模型, 观察到连续给动物灌喂按上述治则研制的中药, 对致癌物 DMBA 和促癌物巴豆油联合作用诱发的乳头癌, 可使肿瘤发现时间推迟 3 周, 平均荷瘤数均有下降, 肿瘤抑制率达 50% 以上, 而对 130 例符合中西医诊断标准的胃粘膜癌前病变患者, 用这一方法治疗组综合疗效为 92%, 临床疗效为 94.3%, 胃镜有效率为 73.9%, 萎缩有效率为 79.5%, 肠化治疗有效率达 80.8%。

(文 摘)

tional Chinese medicine and as an academic discussion the reform for processed Chinese materia medica cannot be left off due to the approval of the "magistral granules of Chinese materia medica". After a brief description of the study on the reform of processed Chinese materia medica, it is necessary to put forward the question that such a reform should be further discussed.

Key Words processed Chinese materia medica, present situation of the reform, dialectical thinking

**An Analysis of Economic Development in Industry of Traditional Chinese Medicine in
2001 and Forecasting of Its market in 2002**

Huang Meizhu (State Economy and Trade Commission, Beijing 100053)

Abstract This article macroscopically analyzes the present situation of the economic development and the main problems in the industry of traditional Chinese medicine. It places emphasis on a comprehensive analysis of the economic development in the areas of production, retail marketing, import and export and economic results of the industry of traditional Chinese medicine and makes a perspective forecast of the marketing of traditional Chinese drugs in 2002.

Key Words: economy of traditional Chinese medicine, development analysis, forecasting

**Developing Medicines of Ginkgo Biloba in China on the Basis of Resource
Superiority and Protection of Environment and Endangered Medicinal Resources
—Exploration on Development Pattern of hengyuan Pharmaceutical (Group) Corporation**

Luo Lilan and Sheng Kemin (Southwest Jiaotong University)

Abstract This article analyzes the present situation in the development of the medicines made of ginkgo biloba in China and discusses the pattern created by Hengyuan Pharmaceutical Corporation for the development of the said medicines.

Key Words: Chinese medicinal materials, resource, enterprise of traditional Chinese medicine, development pattern

**Application of Microwave – Assisted Extracting Technology to
Extraction of Active Compounds from Chinese Materia Medica**
Feng Nianping , Fan Guangping , Wu Chunlan and Han Zaoyang
(Shanghai University of Traditional Chinese Medicine , Shanghai 200032)

Abstract The microwave – assisted extraction (MAE) method is more advantageous than other traditional extraction methods (Soxhlet extraction, Sonication extraction, etc.) due to its higher yields, less time and lower cost. The MAE is a promising technology for extracting active compounds from Chinese materia medica.

Key Words: Microwave – assisted extraction (MAE), Chinese materia Medica

{ World Science and Technology / Modernization of Traditional Chinese Medicine } 81