

УДК 543.068, 543.05, 543.63

МЕТОДЫ ВЫДЕЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ИЗ ТВЕРДЫХ ОБРАЗЦОВ. 1. ЖИДКОСТНАЯ ЭКСТРАКЦИЯ. ОБЗОР ОБЗОРОВ

© 2024 г. С. Г. Дмитриенко^a, В. В. Апяри^a, В. В. Толмачева^{a,*}, М. В. Горбунова^a,
А. А. Фурлетов^a, Ю. А. Золотов^{a,b}

^aМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова, химический факультет,
Ленинские горы, 1, стр. 3, Москва, ГСП-1, 119991, Россия

^bИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук
Ленинский просп., 31, Москва, 119991, Россия

*E-mail: nikatolm@mail.ru

Поступила в редакцию 13.02.2024 г.

После доработки 04.03.2024 г.

Принята к публикации 05.03.2024 г.

В первой части обзора приводятся общие сведения о жидкостной экстракции органических соединений из твердых образцов и обсуждаются различные способы ее осуществления: экстракция в аппарате Сокслета, ультразвуковая экстракция, экстракция в микроволновом поле. На основании анализа обзорных работ систематизирована информация об особенностях пробоподготовки с помощью этих методов, рассмотрены экспериментальные параметры, влияющие на эффективность экстракции, приведены примеры использования этих методов для выделения органических соединений при анализе твердых объектов окружающей среды, пищевых продуктов и растений.

Ключевые слова: жидкостная экстракция из твердых матриц, экстракция в аппарате Сокслета, ультразвуковая экстракция, экстракция в микроволновом поле, органические соединения.

DOI: 10.31857/S0044450224080015, EDN: tkueeo

Органические соединения, особенно при низких их концентрациях и в случае анализа сложных объектов, определяют чаще всего методом хромато-масс-спектрометрии. Современный уровень развития этих методов позволяет достичь таких чувствительности и селективности, которые трудно было представить еще несколько десятилетий назад [1–3]. Однако, несмотря на это, в большинстве случаев определение по-прежнему невозможно без предварительной пробоподготовки [4–6]. В процессе пробоподготовки целевые аналиты извлекают из анализируемых образцов, удаляют мешающие определению компоненты, устраняют матричные эффекты, концентрируют, иногда дериватизируют и переводят в матрицу, совместимую с методом последующего определения [6]. Этот этап анализа является одним из самых сложных и трудоемких. В частности, подготовка проб, по некоторым оценкам, занимает примерно 60% времени, затрачиваемого на лабораторный анализ, и является источником около 30% экспериментальных погрешностей [7].

За последние двадцать пять лет для выделения органических соединений из жидких проб разработаны и успешно применяются различные миниатюризированные, а иногда и упрощенные процедуры пробоподготовки, соответствующие принципам зеленой аналитической химии [7, 8]. За это время появилось много новых методов микроэкстракционного выделения и концентрирования органических соединений из водных растворов, таких как капельная микроэкстракция (single-drop microextraction) [9, 10], мембранная микроэкстракция в полое волокно (hollow fiber liquid-phase microextraction) [10, 11], дисперсионная жидкостно-жидкостная микроэкстракция (dispersive liquid-liquid microextraction) [12, 13], гомогенная жидкостно-жидкостная микроэкстракция (homogeneous liquid-liquid microextraction) [14, 15], твердофазная микроэкстракция пипеткой (pipette-tip solid-phase microextraction) [16, 17], твердофазная микроэкстракция (solid-phase microextraction) [18, 19], экстракция палочкой магнитной мешалки (stir-bar sorptive extraction) [20, 21], микроэк-

тракция в набивном патроне (microextraction by packed sorbent) [22, 23], магнитная твердофазная экстракция (magnetic solid-phase extraction) [24, 25], дисперсионная твердофазная экстракция (dispersive solid-phase extraction) [25, 26].

Анализ ряда последних обзоров, посвященных пробоподготовке почв и других твердых образцов окружающей среды [27–40], пищевых продуктов [41–47], растений [48–54], косметической продукции и средств личной гигиены [55–58], указывает на то, что для выделения органических соединений из твердых объектов используют жидкостную экстракцию при встряхивании, экстракцию в аппарате Сокслета, ультразвуковую экстракцию, экстракцию в микроволновом поле, жидкостную экстракцию под давлением, экстракцию субкритической водой, сверхкритическую флюидную экстракцию, матричную твердофазную дисперсию и метод QuEChERS. Неселективный характер этой первичной обработки делает обязательной последующую очистку полученного экстракта, сначала путем удаления нерастворимых частей образца, а затем, при необходимости, очистку и/или концентрирование аналитов в получаемых экстрактах с использованием ранее упомянутых различных вариантов жидкостно-жидкостной или твердофазной экстракции/микроэкстракции.

В первой части настоящего обзора обобщены обзорные статьи, описывающие традиционные способы выделения органических соединений из твердых образцов, таких как жидкостная экстракция при встряхивании, экстракция в аппарате Сокслета, ультразвуковая экстракция и экстракция в микроволновом поле. Дана общая характеристика методов, рассмотрены способы осуществления, перечислены экспериментальные параметры, влияющие на эффективность выделения органических соединений, приведены примеры практического применения методов в процессе пробоподготовки различных объектов.

ЖИДКОСТНАЯ ЭКСТРАКЦИЯ ИЗ ТВЕРДЫХ МАТРИЦ

Жидкостная экстракция из твердых матриц (solid-liquid extraction, SLE) основана на распределении вещества в системе твердое тело–жидкость (обычно органический растворитель, реже вода). Классический вариант осуществления жидкостной экстракции из твердых матриц заключается в механическом встряхивании анализируемого твердого образца с выбранным растворителем в течение определенного времени [59, 60]. Для этого в сосуд для встряхивания помещают навеску тщательно измельченного твердого образца (оптимальный размер частиц зависит от анализируемого объекта и изменяет-

ся от 0.5 до 8 мм), добавляют выбранный растворитель и перемешивают содержимое в течение определенного времени (обычно от 15–30 мин до нескольких часов). Фазы разделяют фильтрованием. Процесс экстрагирования протекает в несколько этапов. Сначала экстрагент смачивает твердое вещество и проникает во внутренние пустоты – микро- и макротрещины частиц твердой фазы. Далее происходит растворение и вывод извлекаемого вещества в экстрагент, находящийся внутри твердой фазы, а затем в приповерхностный слой экстрагента – диффузионный пограничный слой, после чего в объеме экстрагента. Пограничный диффузионный слой, образующийся на поверхности твердых частиц, оказывает большое сопротивление дальнейшему переносу экстрагируемых веществ в экстрагент. Толщина этого слоя зависит от скорости перемешивания экстрагента. Чем больше скорость перемешивания, тем меньше толщина пограничного слоя [59].

Экстрагирование – сложный физико-химический процесс, на который влияет ряд факторов, основным из которых является природа растворителя, от его правильного подбора зависит не только полнота извлечения нужного компонента, но и селективность экстрагирования [48, 59]. Желательно, чтобы выбранный растворитель обладал избирательностью и в максимальной степени растворял нужные аналиты и в минимальной – другие вещества, присутствующие в твердом образце. Кроме того, при выборе растворителя учитывают такие параметры, как летучесть, чистота, токсичность, доступность, стоимость. Важно правильно подобрать отношение растворитель–твердый образец; степень извлечения соединений возрастает при увеличении объема растворителя. Для уменьшения объема экстракта лучше провести несколько последовательных извлечений малыми порциями экстрагента, чем один раз большой. Кроме того, количество извлеченного вещества зависит от степени измельченности образца, интенсивности перемешивания и времени контакта фаз [59].

В качестве растворителей для извлечения гидрофильных органических соединений из почв, растений, продуктов питания и других твердых материалов чаще всего используют ацетонитрил, метанол, этанол, ацетон, этилацетат и их смеси с водой [38, 45, 48, 49, 59]. Для извлечения гидрофобных органических соединений используют диэтиловый эфир, пентан, гексан, смеси гексана с ацетоном, толуол, метилхлорид и ряд других растворителей [31, 46, 59]. В качестве альтернативных растворителей, нашедших применение для выделения органических соединений из твердых матриц, в последние годы начали использовать супрамолекулярные

растворители, ионные жидкости и глубокие эвтектические растворители [48, 49, 61–64].

Помимо цитируемых выше обзоров, применению жидкостной экстракции для выделения органических соединений из твердых образцов посвящены отдельные разделы в других обзорах [27, 32, 41, 45, 46, 50, 51, 53–55, 58]. В этих обзорах в информативных таблицах представлена информация об условиях выделения 4-алкилфенолов и бисфенола А из речных и морских осадков [32]; пестицидов из почв [40]; пестицидов [41] и неоникотиноидов [45] из различных пищевых продуктов; фталатов, бензотиазолов и бензотриазолов из морских продуктов [46]; пестицидов из специй и растений [50]; кверцетина и его гликозидов [51], полифенолов и других биологически активных веществ из растений [49, 51, 53, 54] и сельскохозяйственных остатков [49]; различных органических соединений из осадков сточных вод [27], косметической продукции и средств личной гигиены [55, 58].

Основной недостаток этого старейшего и самого простого способа пробоподготовки твердых образцов заключается в медленном установлении равновесия и, как следствие, значительными затратами времени на пробоподготовку. Кроме того, к недостаткам метода относят неполное выделение целевых аналитов. Для повышения эффективности экстракционного извлечения применяют нагревание, ультразвуковое и микроволновое излучение. При этом различают экстракцию в аппарате Сокслета, ультразвуковую экстракцию, экстракцию в микроволновом поле. Ниже дана более подробная характеристика этих вариантов жидкостной экстракции из твердых матриц.

ВАРИАНТЫ ОСУЩЕСТВЛЕНИЯ ЖИДКОСТНОЙ ЭКСТРАКЦИИ ИЗ ТВЕРДЫХ МАТРИЦ

Экстракция по Сокслету. Подробную информацию об особенностях осуществления экстракции по Сокслету можно найти в обзорах [65–69]. Экстракция по Сокслету является одним из старейших методов жидкостной экстракции из твердых матриц, который предложен в 1879 г. немецким химиком Францем фон Сокслетом для выделения жира из молока. Классическую экстракцию по Сокслету проводят в аппарате Сокслета, который состоит из колбы для растворителя, экстрактора и шарикового холодильника. Принцип действия экстрактора заключается в следующем. В круглодонную колбу емкостью 0.5–1 л наливают 30–100 мл выбранного растворителя, а в экстрактор помещают измельченный твердый материал (1–10 г), упакованный в экстракционные гильзы из высокочистой целлюлозы (фильтровальной бумаги) или в марлевый

мешочек. При нагревании колбы пары растворителя поднимаются вверх и конденсируются в холодильнике. Образующийся конденсат падает в экстрактор. По мере подъема уровня растворителя в него переходят все большие количества экстрагируемых компонентов. После того как уровень растворителя достигнет верхнего уровня сифона, растворитель сливается в колбу, и процесс продолжается. По окончании экстракции растворитель с выделенными компонентами переносят из колбы в подходящую емкость и упаривают до нужного объема. Таким образом, прибор позволяет проводить многократную экстракцию в непрерывном режиме за счет повторного использования относительно небольшого объема растворителя, при этом экстрагируемое вещество накапливается в основной колбе. Еще одно достоинство способа заключается в том, что после экстрагирования не требуется отделять остатки твердой пробы фильтрованием [65, 67, 69].

При экстракции по методу Сокслета обычно приходится решать две основные проблемы: во время почти всего периода экстракции экстракт находится при температуре кипения растворителя, что может привести к разложению термически неустойчивых извлекаемых веществ, кроме того, получаемый экстракт обычно сильно разбавлен растворителем. К недостаткам метода относят также длительность процесса: обычно экстракцию в аппарате Сокслета проводят в течение 12–24 ч, а иногда время экстракции может быть увеличено до нескольких суток [65, 69].

Со временем недостатки, присущие классическому варианту экстракции по Сокслету, были частично устранены за счет появления коммерчески доступных автоматизированных систем, которые получили коммерческое название Soxtec (1975 г.) [65, 68, 69]. Производители полностью автоматизированных и полуавтоматических экстракционных систем сосредоточились на простоте и безопасности традиционной методики Сокслета, а также на ускорении процесса экстракции. Современные автоматизированные установки Сокслета представляют собой в основном 2-, 4-, 6-местные системы, которые обеспечивают повышенную пропускную способность проб. Автоматизированные системы экстракции работают в 5–6 раз быстрее, чем обычные системы Сокслета [69]. Кроме того, разработаны модифицированные версии экстрактора Сокслета, такие как сфокусированные экстракторы, работающие в микроволновой печи [66, 68, 69], экстракторы, работающие под высоким давлением [68, 69], экстракторы с ультразвуковой поддержкой [68, 69] и ряд других [69].

В настоящее время экстракцию в аппарате Сокслета используют для выделения полици-

клических ароматических углеводородов (ПАУ) [33, 35–37], полибромированных дифенилов [31], алкилфенолов и бисфенола А [30, 32] и многих других средне- и труднолетучих органических соединений [27–30, 34] из почв и донных отложений; каротиноидов [42] и жиров [43] из пищевых продуктов. В перечисленных выше обзорах в таблицах приведены условия выделения органических соединений по Сокслету: перечислены растворители, масса пробы и объемы растворителей, указано время экстракции и степени выделения аналитов.

Методы, основанные на экстракции по Сокслету, по-прежнему используются в качестве эталонных и стандартных методов во многих лабораториях для сравнения с эффективностью других методов выделения органических соединений из твердых образцов [68]. Так, например, экстракция по Сокслету рекомендована Агентством по охране окружающей среды США (EPA) и Национальным управлением океанических и атмосферных исследований (NOAA) для извлечения ПАУ из проб донных отложений [35]. В 1994 г. автоматизированная экстракция по Сокслету была одобрена EPA в качестве стандартного метода [27]. Во многих официальных методиках экстракцию по Сокслету используют в качестве основного способа выделения жиров из различных пищевых продуктов [44].

Ультразвуковая экстракция (УЗЭ, *ultrasound-assisted extraction, UAE*). Перечень обзоров, посвященных применению ультразвука для интенсификации жидкостной экстракции органических соединений из различных твердых матриц, в хронологическом порядке приведен в табл. 1 [70–86]. Историческая справка о развитии метода дана в обзоре [79]. Во всех обзорах, посвященных этому методу, отмечается, что ультразвуковая экстракция является эффективным, экологически безопасным способом извлечения органических аналитов из твердых образцов различных типов за счет снижения объема растворителя и сокращения времени экстракции по сравнению с классическими процедурами жидкостной экстракции из твердых матриц.

Для проведения УЗЭ необходимо иметь ультразвуковую ванну либо ультразвуковой зонд. В отличие от ультразвуковой ванны, мощность облучения которой невысока и составляет от 1–5 Вт/см², при прямом погружении ультразвуковых зондов обеспечивается в 100 раз более высокая мощность ультразвука. Ультразвуковая экстракция с применением ультразвуковых зондов получила название фокусированной УЗЭ [80, 85]. Выбор типа ультразвукового устройства зависит от решения конкретной аналитической задачи. Ультразвуковые зонды в большинстве случаев обеспечивают более высокие степени выделения аналитов за заметно меньшее время

(5–10 мин) по сравнению с ультразвуковыми водяными банями (10–60 мин), но они не очень удобны при работе с большим числом образцов, поскольку обработка выполняется по одному образцу за раз. Кроме того, при работе с зондами необходимо учитывать большую вероятность потерь и разрушения органических соединений в результате усиленного эффекта дегазации и нагрева среды [80]. Напротив, ультразвуковая ванна более экономична и проста в обращении, но ее отличает невысокая воспроизводимость [82]. С примерами различных коммерческих ультразвуковых устройств, нашедших применение в УЗЭ, можно ознакомиться в обзорах [70, 71, 75, 76, 78, 79]. Схема проведения ультразвуковой экстракции из твердых образцов с использованием ультразвукового зонда или ультразвуковой ванны приведена на рис. 1 [80].

Ультразвуковые колебания оказывают разное влияние на систему твердое тело–жидкость, которое можно свести к следующим эффектам: тепловое воздействие в результате поглощения ультразвуковой энергии; увеличение массообмена в порах твердой фазы за счет аномально глубокого проникновения жидкости в капилляры и узкие щели твердой матрицы; ускорение процессов диффузии. К основным механизмам воздействия ультразвука на твердое вещество относят акустические течения и кавитацию. Акустические течения носят вихревой характер и всегда возникают при поглощении ультразвуковой энергии жидкостью, вызывая ее регулярное движение и, как следствие, интенсификацию массообменных процессов. Ультразвуковая кавитация заключается в образовании в жидкости под действием ультразвука большого числа пульсирующих пузырьков, заполненных паром, газом или их смесью (рис. 2). Кавитационные пузырьки в некоторой области жидкости возникают всякий раз, когда до этой области доходит фаза разрежения ультразвуковой волны. Как правило, кавитационные пузырьки долго не живут: уже следующая за разрежением фаза сжатия приводит к схлопыванию большей их части, так называемому кавитационному коллапсу. В жидкости существуют многие тысячи таких пузырьков, в момент схлопывания которых повышаются давление и температура (по некоторым данным до 1000 атм (100 МПа) и 1000°C). Изменения температуры и давления, возникающие в результате коллапса, генерируют ударные волны (со скоростью 100 м/с), которые, в свою очередь, приводят к усилению массопереноса целевых соединений в растворитель. Высокие локальные температуры внутри схлопывающихся кавитационных пузырьков могут вызвать увеличение растворимости аналита и диффузии растворителя внутри твердых частиц. Высокое давление, возникающее во время взрыва мик-

Таблица 1. Хронология обзоров, посвященных ультразвуковой и микроволновой экстракции органических соединений из твердых матриц

Год	Тематика обзора	Литература
Ультразвуковая экстракция (УЗЭ)		
2003	Первый обзор по применению ультразвука для экстракции соединений из твердых образцов	[70]
2007	Приведена информация о различных типах ультразвуковых устройств и особенностях их применения в УЗЭ	[71]
2010	Применение УЗЭ для определения ПАУ, пестицидов, лекарственных веществ и других органических соединений в продуктах питания и почвах	[72]
2012	Рассмотрены различные варианты пробоподготовки твердых образцов с позиций зеленой аналитической химии, включая УЗЭ	[73]
	Кратко описан механизм воздействия ультразвука на экстракционную систему твердое тело–жидкость. Приведены примеры применения УЗЭ в анализе почв и пищевых продуктов	[74]
2013	Обзор работ по применению УЗЭ в пробоподготовке объектов окружающей среды и пищевых продуктов за период 2010–2012 гг.	[75]
2015	Принцип УЗЭ и факторы, влияющие на УЗЭ	[76]
	Применение УЗЭ в пробоподготовке почв, отложений и ила за период 2010–2014 гг.	[77]
2017	УЗЭ в пробоподготовке пищевых и натуральных продуктов. Принцип метода, факторы, способы осуществления	[78]
	Применение УЗЭ и МВЭ для выделения соединений из растений. Историческая справка развития УЗЭ	[79]
2019	Обзор работ по применению УЗЭ в пробоподготовке объектов окружающей среды и пищевых продуктов за период 2013–2018 гг.	[80]
	УЗЭ биологически активных соединений из растительных, животных и морских источников	[81]
2020	УЗЭ биологически активных соединений из побочных продуктов переработки фруктов и овощей	[82]
2021	УЗЭ в пробоподготовке рыб и морепродуктов. Примеры выделения из этих объектов ПАУ, пестицидов, стойких органических загрязнителей, антипиренов, красителей, фармацевтических препаратов и средств личной гигиены	[83]
2022	УЗЭ пищевых красителей: принцип, механизм, техника экстракции и применение	[84]
2023	Обзор работ по применению УЗЭ в пробоподготовке объектов окружающей среды, пищевых продуктов и биологических объектов за период 2018–2022 гг.	[85]
	УЗЭ биологически активных соединений: принцип, преимущества, оборудование	[86]
Микроволновая экстракция (МВЭ)		
1999	Первый обзор по МВЭ органических соединений	[89]
2000	МВЭ в анализе объектов окружающей среды	[90]
	Теоретические основы МВЭ. Параметры, влияющие на МВЭ. Примеры применения для выделения стойких органических загрязнителей, пестицидов, фенолов	[91]
2001	Достоинства и недостатки МВЭ по сравнению с жидкостной экстракцией под давлением и сверхкритической флюидной экстракцией	[92]
2002	Микроволновое излучение в аналитической химии: возможности и перспективы использования	[93]
2003	Обзор различных микроволновых экстракторов открытого и закрытого типа	[94]

Год	Тематика обзора	Литература
2006	Применение МВЭ в пробоподготовке объектов окружающей среды	[95]
	Обзор работ по применению МВЭ в пробоподготовке объектов окружающей среды, пищевых продуктов и биологических объектов за период 2000–2006 гг.	[96]
2008	Онлайн-сочетания МВЭ с методами последующего определения	[97]
2009	МВЭ лекарств и других биологически активных соединений	[98]
2010	МВЭ антипиренов, поверхностно-активных веществ, фармацевтических средств и средств личной гигиены из твердых объектов окружающей среды	[99]
2011	Рассмотрены различные процедуры осуществления МВЭ применительно к выделению органических соединений из растений	[100]
	МВЭ фитоконпонентов растений: принцип, способы осуществления, параметры	[101]
2015	Обзор работ по применению МВЭ в пробоподготовке объектов окружающей среды и биологических объектов за период 2000–2015 гг.	[102]
2016	Обзор работ по применению МВЭ для выделения органических соединений из объектов окружающей среды, пищевых продуктов и биологических объектов за период 2008–2015 гг.	[103]
	Критический анализ тенденций публикаций в 2005–2015 гг. об МВЭ растений: как далеко мы продвинулись и какой путь предстоит?	[104]
	Обзор работ по применению МВЭ для выделения фенольных соединений: тенденции и проблемы	[105]
2019	МВЭ для выделения лекарственных веществ, средств личной гигиены и промышленных загрязняющих веществ из объектов окружающей среды	[106]
2021	МВЭ биологически активных соединений из трав	[107]
2023	МВЭ биологически активных соединений из растений	[108]
	МВЭ в закрытых сосудах в анализе пищевых продуктов	[109]

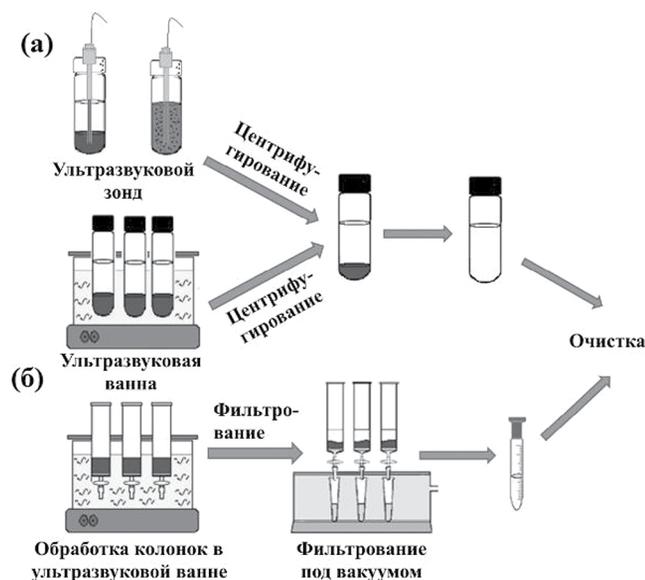


Рис. 1. Схема проведения ультразвуковой экстракции из твердых образцов с использованием ультразвукового зонда (а) или ультразвуковой ванны (б) [80].

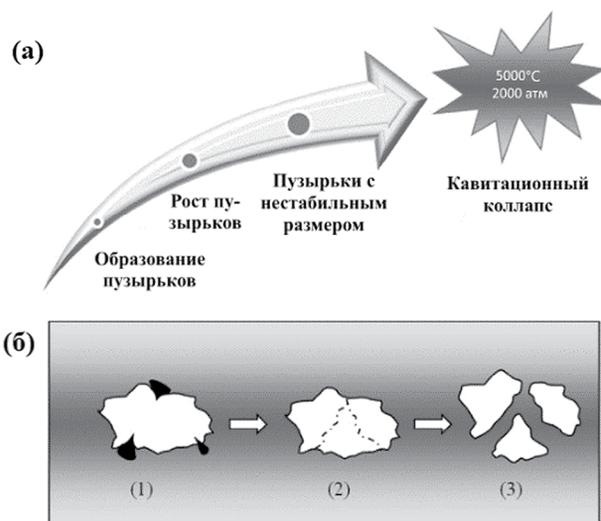


Рис. 2. Явление кавитации. (а) Развитие и коллапс кавитационных пузырьков. (б) Кавитационный коллапс на границе твердого тела и жидкости. Последовательность (1)–(3) показывает схему фрагментации или разрушения твердых частиц, что приводит к уменьшению их размера (увеличению площади поверхности) [73].

ропузырьков, улучшает проницаемость и перенос растворителя. Обновление поверхности, вызванное фрагментацией частиц, позволяет большому количеству аналита вступить в контакт с растворителем. В биологических образцах происходит разрушение клеток с последующим высвобождением инкапсулированных аналитов. Окислению органических матриц должно также способствовать образование окислительных радикалов в объеме жидкости. Более подробно с механизмом воздействия ультразвука на экстракционную систему твердое тело–жидкость можно ознакомиться в обзорах [73, 74, 76, 78, 79].

Экспериментальные параметры, влияющие на УЗЭ, систематизированы в обзорах [76, 78, 80, 82, 86]. Полнота извлечения органических соединений в первую очередь зависит от частоты и мощности ультразвука, природы растворителя, температуры. Частота и мощность ультразвукового излучения регламентируются типом используемого оборудования, и эти параметры не всегда можно варьировать, так как большинство ультразвуковых систем, используемых в аналитических лабораториях, работает на определенной частоте. Чаще всего УЗЭ проводят при частотах от 20 до 100 кГц и мощности от 20 до 700 Вт, причем более высокая эффективность экстракции наблюдается в низкочастотном диапазоне (20–40 кГц) [78, 82]. Выбор растворителя определяется растворимостью целевых аналитов, а также такими свойствами растворителя, как вязкость, поверхностное натяжение и давление паров, влияющими на кавитацию и, в частности, на порог кавитации [76]. Температура пробы неоднозначно влияет на полноту извлечения органических соединений. При повышении температуры увеличивается растворимость аналитов в выбранном растворителе и возрастает скорость диффузии соединений, что способствует более полному их извлечению. С другой стороны, повышение температуры приводит к уменьшению вязкости и поверхностного натяжения, а также вызывает увеличение давления пара, что может снижать эффективность экстракции за счет ослабления эффекта кавитации [78, 80, 82]. Другими факторами, которые влияют на эффективность экстракции, являются время обработки ультразвуком, размер частиц образца, соотношение твердого вещества и растворителя [76, 78, 82].

Информацию о практическом применении УЗЭ для выделения органических соединений перед их хроматографическим определением можно найти не только в обзорах, перечисленных в табл. 1 [72, 74, 77, 81–86], но и в обзорах, посвященных выделению отдельных классов органических соединений из твердых матриц [27, 34–37, 39, 42, 46–51, 53–58]. Этот способ пробоподготовки часто используют в анализе твердых

объектов окружающей среды [27, 35–37, 39, 40, 74, 75, 77, 80, 85], пищевых продуктов [42, 46, 47, 72, 74, 75, 78, 80, 83–85], растений и фруктов [48–51, 53, 54, 79, 81, 82, 86], косметической продукции и средств личной гигиены [34, 55–58]. В этих обзорах в таблицах приведены условия ультразвуковой пробоподготовки, которые используют при выделении пестицидов [40, 47, 72, 83, 85], ПАУ [35–37, 72, 77, 83, 85], лекарственных веществ [34, 72, 77, 83, 85], биологически активных соединений [49–51, 53, 54, 81, 82, 86], красителей [83, 84], фталатов [39, 46], каротиноидов [42] и многих других органических соединений. В обзоре 2023 г. [85] приведена информация об условиях проведения УЗЭ для многокомпонентного (от 11 до 180 соединений) выделения органических соединений разных классов из осадков, почв и пищевых продуктов. Там же указаны методы, которые использовали для дополнительной очистки полученных экстрактов. В настоящее время УЗЭ, несомненно, является одним из наиболее широко используемых методов выделения органических соединений из твердых образцов благодаря простоте метода, доступности и невысокой стоимости ультразвуковых ванн и зондов, возможности использования широкого круга растворителей с различной полярностью и применимости в анализе самых разнообразных органических аналитов и объектов.

Микроволновая экстракция (МВЭ, micro-wave-assisted extraction, MAE). В процессах пробоподготовки микроволновую энергию используют с начала 70-х гг. прошлого столетия: сначала для минерализации различных твердых матриц перед определением в них элементов [87], а с 1986 г. и для извлечения органических соединений из твердых образцов [88]. Замечательное свойство микроволнового излучения ускорять извлечение органических соединений из твердых матриц и делать его более эффективным способствовало быстрому развитию метода, о чем косвенно свидетельствует перечень обзоров в хронологическом порядке, перечисленных в табл. 1 [89–109]. С точки зрения “зеленой” аналитической химии МВЭ обладает рядом достоинств, основные из которых заключаются в использовании небольшого количества растворителей, значительном сокращении времени экстракции, частичной или полной автоматизации аналитического процесса и возможности его онлайн-сочетания с методами последующего определения [94, 97, 103]. Историческая справка о развитии метода МВЭ приведена в обзорах [89, 91, 96]. Развитию метода МВЭ во многом способствовало появление коммерчески доступного аналитического оборудования – МВ-систем закрытого или открытого типа [92]. В последние 10 лет МВЭ все чаще используют в технологических процессах для извлечения биологически активных веществ из растительного сырья [104, 105, 107, 108].

Теоретические основы микроволнового нагрева и основные принципы использования микроволновой энергии для экстракции кратко изложены в обзорах [79, 90–93, 98, 99, 102]. В МВЭ микроволновая энергия используется для нагрева растворителей, контактирующих с твердым образцом. Микроволновой нагрев основан на прямом воздействии микроволн на молекулы растворителя посредством ионной проводимости и вращения диполя. Под ионной проводимостью понимают индуцированную электрофоретическую миграцию ионов под действием электромагнитного поля. Сопротивление раствора этому потоку ионов приводит к трению и, таким образом, к нагреву раствора. Вращение диполя происходит, когда биполярные молекулы пытаются ориентироваться по электрическому полю, создаваемому микроволнами. На частоте 2450 МГц, которая используется в коммерческих микроволновых системах, диполи переориентируются 4.9×10^9 раз в секунду, и это вынужденное движение молекул также приводит к нагреву. В отличие от традиционного термического нагрева, микроволновый нагрев осуществляется равномерно по всему объему, вследствие чего температура раствора оказывается выше его окружения (стенок сосуда, газовой фазы над раствором и т.д.), и раствор может нагреться до температуры, превышающей температуру кипения при атмосферном давлении, что значительно сокращает время экстракции.

Микроволновую экстракцию проводят с использованием специального оборудования, которое выпускает ряд фирм (рис. 3). Существуют микроволновые экстракторы открытого и закрытого типов. В экстракторах открытого типа процесс экстракции проходит в колбе, которая через обратный холодильник соединена с атмосферой. Микроволновое излучение фокусируется на дне колбы, где находится образец. За один раз таким способом можно провести экстракцию только из одного образца. Чаще всего в аналитических лабораториях используют микроволновые системы закрытого типа, в которых воздействие микроволновой энергии на образцы осуществляется при контролируемых давлении и температуре [90, 91, 94]. Микроволновая система закрытого типа состоит из магнетрона (магнетронной трубки) и устройств контроля температуры и давления. Магнетрон генерирует с помощью волновода микроволновое излучение в рабочий объем печи, в которой на вращающемся роторе расположены герметичные экстракционные сосуды, способные выдерживать значительное давление (порядка 100 атм и выше). Современные системы для МВЭ позволяют одновременно проводить пробоподготовку до 40 образцов всего за 10–15 мин [106]. Быстрый нагрев, наличие систем перемешивания и быстрого охлаждения по окончании реакции позволяют контролировать время нагрева,

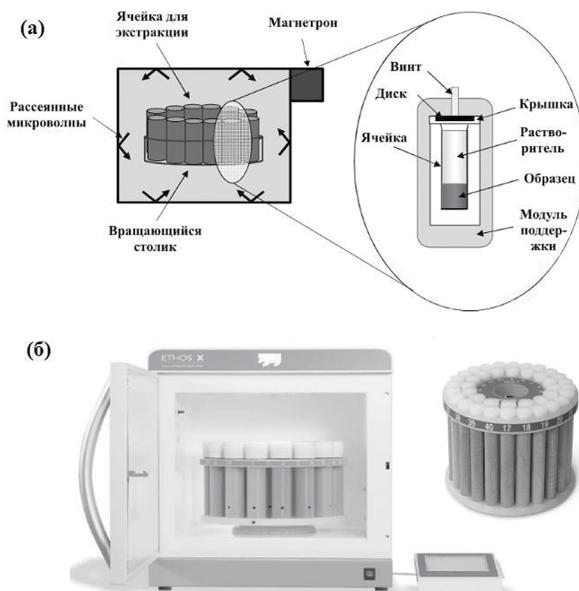


Рис. 3. (а) Принцип микроволновой экстракции в открытых сосудах. (б) Коммерческий прибор для проведения микроволновой экстракции на 40 проб [106].

что приводит к получению более воспроизводимых результатов. Аппаратура для МВЭ постоянно совершенствуется, и, помимо микроволновых систем закрытого типа, разработаны системы, позволяющие проводить вакуумную МВЭ, микроволновую экстракцию с азотной защитой, а также ультразвуковую и динамическую МВЭ [94, 100]. С конструктивными особенностями микроволновых систем разных типов можно ознакомиться в обзорах [90, 91, 94, 97, 105, 106, 108, 109].

Экспериментальные параметры, влияющие на МВЭ, подробно обсуждены в обзорах [89–91, 99, 100, 107–109]. К основным параметрам, влияющим на полноту извлечения органических соединений методом МВЭ, относятся: природа растворителя-экстрагента и его объем, температура, мощность и время воздействия микроволнового излучения, природа матрицы.

При выборе растворителя необходимо учитывать не только растворимость в нем целевых аналитов, но и его диэлектрические характеристики, определяющие способность растворителя поглощать микроволновую энергию и преобразовывать ее в тепло. Быстро и сильно разогреваются такие растворители, как метанол, этанол, ацетонитрил, этилацетат, ацетон, а также их смеси с водой (добавки в экстрагент на уровне 10–15%). Углеводородные растворители с низкой диэлектрической проницаемостью (гексан, толуол и др.) используют в смеси с более полярными растворителями, например с ацетоном. В качестве альтернативы классическим растворителям в последние годы возрос интерес к использованию в МВЭ поверхностно-активных веществ и ионных жид-

костей [100, 103]. Выбор объема растворителя зависит от типа и размера образца: объем растворителя должен быть таким, чтобы весь образец был в него погружен. В среднем объем растворителя в МВЭ варьирует от 5 до 20 мл, что значительно меньше, чем в других методах жидкостной экстракции из твердых матриц.

Важным параметром, который необходимо учитывать при выборе условий МВЭ, является содержание воды в образце, которое необходимо контролировать для получения воспроизводимых результатов. Выбор мощности, температуры и соответствующего времени облучения зависит от типа используемого образца и растворителя, а также от количества проб, обрабатываемых за один цикл экстракции в микроволновых системах закрытого типа. В большинстве случаев с повышением температуры (до определенного значения) степень выделения аналитов возрастает за счет увеличения диффузии растворителя во внутренние части матрицы и усиления десорбции компонентов из активных центров матрицы. Однако слишком высокая температура может привести к потере летучих соединений и разложению некоторых соединений. Как уже упоминалось выше, экстракция с применением микроволнового поля позволяет достичь высоких степеней извлечения за короткое время (15–30 мин), при этом расход растворителей значительно сокращается. Выигрыш во времени достигается за счет увеличения температуры кипения растворителя, высокого давления и специфического воздействия МВ-излучения на раствор, а также постоянного перемешивания. Более точный контроль над параметрами реакции (температура, время) позволяет получать более воспроизводимые результаты.

Микроволновая экстракция зарекомендовала себя как один из экологически чистых методов пробоподготовки твердых образцов, в том числе и в варианте онлайн-сочетания методов

пробоподготовки и последующего определения (рис. 4). В обзорах [89–91, 96] приведены ссылки на ранние работы по применению МВЭ для экстракции ПАУ, полихлорированных бифенилов и фенолов из почв и донных отложений. В 1997 г. Агентство по охране окружающей среды (США) одобрило и утвердило стандартный метод 3546 “Микроволновая экстракция” для МВЭ из почв, глин, осадков, илов и других твердых образцов среднелетучих органических соединений, таких как фосфорорганические и хлорорганические пестициды, хлорированные и феноксикислотные гербициды, замещенные фенолы [96]. Метод 3546 – относительно простой и универсальный способ пробоподготовки различных твердых образцов, обеспечивающий одновременное извлечение более 100 целевых аналитов, принадлежащих к разным классам. Валидация метода подтвердила, что степени извлечения соединений совпадают со степенями извлечения в аппарате Сокслета, при этом расходуется меньше растворителей (50–75 мл вместо 500–600 мл), а сама пробоподготовка занимает гораздо меньше времени (минуты, а не часы или дни) [96].

В последние 20 лет МВЭ все чаще используют для выделения органических соединений из объектов окружающей среды [27, 35, 36, 40, 99, 102, 103, 106], пищевых продуктов [41, 42, 45, 47, 101–103, 109], растений [100, 101, 104, 105, 108] и биологических объектов [98]. Расширился и круг выделяемых соединений. В информативных таблицах, приведенных в перечисленных выше обзорах, можно найти сведения об условиях МВЭ (растворитель и его объем, температура, мощность, продолжительность экстракции) различных органических соединений: антибиотиков, ветеринарных лекарств и других фармацевтических препаратов [98, 99, 101–103, 106, 109], гормонов [101, 103, 106], каротиноидов [42], пестицидов [40, 41, 102, 103, 109], фталатов [39, 102], антипиренов [99, 102], поверхностно-активных

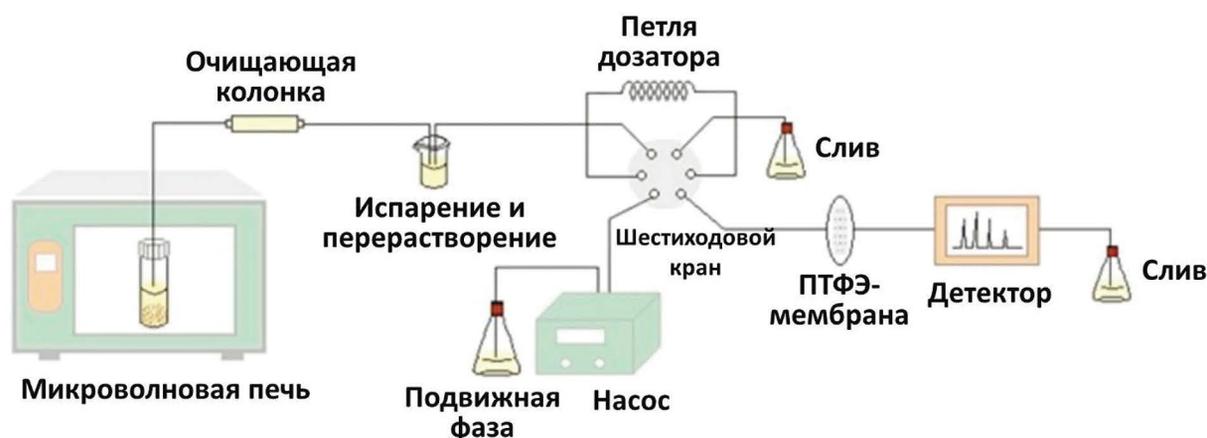


Рис. 4. Установка для проведения микроволновой экстракции в режиме онлайн с последующим определением [103].

веществ [99, 102], средств личной гигиены [55, 99, 102, 106], биологически активных соединений [48, 49, 53, 54, 100, 101, 104, 105, 108].

Авторы выражают благодарность Междисциплинарной научно-образовательной школе Московского университета “Будущее планеты и глобальные изменения окружающей среды”.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках госзадания, тема № АААА-А21-121011990021-7.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Picó Y.* Chromatography-mass spectrometry: Recent evolution and current trends in environmental science // *Curr. Opin. Environ. Sci. Health.* 2020. V. 18. P. 47 <https://doi.org/10.1016/j.coesh.2020.07.002>
2. *Lopez-Ruiz R., Romero-Gonzalez R., Frenich A.G.* Ultra-high-pressure liquid chromatography-mass spectrometry: an overview of the last decade // *Trends Anal. Chem.* 2019. V. 118. P. 170.
3. *Rathod R.H., Chaudhari S.R., Patil A.S., Shirkhedkar A.A.* Ultra-high performance liquid chromatography-MS/MS (UHPLC-MS/MS) in practice: analysis of drugs and pharmaceutical formulations // *Futur. J. Pharm. Sci.* 2019. V. 5. P. 2. <https://doi.org/10.1186/s43094-019-0007-8>
4. *Kanu A.B.* Recent developments in sample preparation techniques combined with high-performance liquid chromatography: A critical review // *J. Chromatogr. A.* 2021. V. 1654. Article 462444.
5. *Gu Y., Peach J.T., Warth B.* Sample preparation strategies for mass spectrometry analysis in human exposure research: Current status and future perspectives // *Trends Anal. Chem.* 2023. V. 166. Article 117151. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2023.117151>
6. *Chen Y., Guo Z., Wang X., Qiu C.* Sample preparation // *J. Chromatogr. A.* 2008. V. 1184. P. 191. [doi:10.1016/j.chroma.2007.10.026](https://doi.org/10.1016/j.chroma.2007.10.026)
7. *Câmara J.S., Perestrelo R., Berenguer C.V., Andrade C.F.P., Gomes T.M., Olayanju B., et al.* Green extraction techniques as advanced sample preparation approaches in biological, food, and environmental matrices: A review // *Molecules.* 2022. V. 27. Article 2953. <https://doi.org/10.3390/molecules27092953>
8. *Picot-Allain C., Mahomoodally M. F., Ak G., Zengin G.* Conventional versus green extraction techniques — a comparative perspective // *Curr. Opin. Food Sci.* 2021. V. 40. P. 144. <https://doi.org/10.1016/j.cofs.2021.02.009>
9. *Kailasa S.K., Koduru J.R., Park T.J., Singhal R.K., Wu H.-F.* Applications of single-drop microextraction in analytical chemistry: A review // *Trends Environ. Anal. Chem.* 2021. V. 29. Article e00113.
10. *Дмитриенко С.Г., Аняри В.В., Толмачева В.В., Горбунова М.В.* Жидкостная экстракция органических соединений в каплю экстрагента. Обзор обзоров // *Журн. аналит. химии.* 2021. Т. 76. С. 675. (*Dmitrienko S.G., Anyari V.V., Tolmacheva V.V., Gorbunova M.V.* Liquid-liquid extraction of organic compounds into a single drop of the extractant: Overview of reviews // *J. Anal. Chem.* 2021. V. 76. P. 907.)
11. *Gjelstad A.* Three-phase hollow fiber liquid-phase microextraction and parallel artificial liquid membrane extraction // *Trends Anal. Chem.* 2019. V. 113. P. 25.
12. *Дмитриенко С.Г., Аняри В.В., Толмачева В.В., Горбунова М.В.* Дисперсионная жидкостно-жидкостная микроэкстракция органических соединений. Обзор обзоров // *Журн. аналит. химии.* 2020. Т. 75. № 10. С. 867. (*Dmitrienko S.G., Anyari V.V., Tolmacheva V.V., Gorbunova M.V.* Dispersive liquid-liquid microextraction of organic compounds: An overview of reviews // *J. Anal. Chem.* 2020. V. 75. № 10. P. 1237.)
13. *Sajid M.* Dispersive liquid-liquid microextraction: Evolution in design, application areas, and green aspects // *Trends Anal. Chem.* 2022. V. 152. Article 116636
14. *Дмитриенко С.Г., Аняри В.В., Горбунова М.В., Толмачева В.В., Золотов Ю.А.* Гомогенная жидкостная микроэкстракция органических соединений // *Журн. аналит. химии.* 2020. Т. 75. С. 963. (*Dmitrienko S.G., Anyari V.V., Gorbunova M.V., Tolmacheva V.V., Zolotov Yu. A.* Homogeneous liquid-liquid microextraction of organic compounds // *J. Anal. Chem.* 2020. V. 75. № 11. P. 1371.)
15. *Ramezani A.M., Ahmadi R., Yamini Y.* Homogeneous liquid-liquid microextraction based on deep eutectic solvents // *Trends Anal. Chem.* 2022. V. 149. Article 116566.
16. *Turoňová D., Kujovská Krčmová L., Švec F.* Application of microextraction in pipette tips in clinical and forensic toxicology // *Trends Anal. Chem.* 2021. V. 143. Article 116404.
17. *Carasek E., Mores L., Huelsmann R.D.* Disposable pipette extraction: A critical review of concepts, applications, and directions // *Anal. Chim. Acta.* 2022. V. 1192. Article 339383.
18. *Jalili V., Barkhordari A., Ghiasvand A.* A comprehensive look at solid-phase microextraction technique: A review of reviews // *Microchem. J.* 2020. V. 152. Article 104319.
19. *Nolvachai Y., Amaral M.S. S., Herron R., Marriott P.J.* Solid phase microextraction for quantitative analysis — Expectations beyond design? // *Green Anal. Chem.* 2023. V. 4. Article 100048.
20. *David F., Ochiai N., Sandra P.* Two decades of stir bar sorptive extraction: A retrospective and future outlook // *Trends Anal. Chem.* 2019. V. 112. P. 102.
21. *Hasan C.K., Ghiasvand A., Lewis T.W., Nesterenko P.N., Paull B.* Recent advances in stir-bar sorptive extraction: Coatings, technical improvements, and applications // *Anal. Chim. Acta.* 2020. V. 1139. P. 222.

22. Yang L., Said R., Abdel-Rehim M. Sorbent, device, matrix and application in microextraction by packed sorbent (MEPS): A review // *J. Chromatogr. B*. 2017. V. 1043. P. 33.
23. Pereira J.A. M., Gonçalves J., Porto-Figueira P., Figueira J.A., Alves V., Perestrelo R., Medina S., Câmara J.S. Current trends on microextraction by packed sorbent – Fundamentals, application fields, innovative improvements and future applications // *Analyst*. 2019. V. 144. P. 5048.
24. Capriotti A.L., Cavaliere C., La Barbera G., Montone C.M., Piovesana S., Laganà A. Recent applications of magnetic solid-phase extraction for sample preparation // *Chromatographia*. 2019. V. 82. P. 1251.
25. Ghorbani M., Aghamohammadhassan M., Chamsaz M., Akhlaghi H., Pedramrad T. Dispersive solid phase microextraction // *Trends Anal. Chem.* 2019. V. 118. P. 793.
26. Дмитриенко С.Г., Аняри В.В., Толмачева В.В., Горбунова М.В., Фурлетов А.А. Дисперсионная и магнитная твердофазная экстракция органических соединений. Обзор обзоров // *Журн. аналит. химии*. 2024. Т. 79. № 2. (Dmitrienko S.G., Apyari V.V., Tolmacheva V.V., Gorbunova M.V., Furletov A.A. Dispersive and magnetic solid-phase extraction of organic compounds: Review of reviews // *J. Anal. Chem.* 2024. V. 79. № 2. P. 105–118. <https://doi.org/10.1134/S1061934824020060>)
27. Zuloaga O., Navarro P., Bizkarguenaga E., Iparraguirre A., Vallejo A., Olivares M., Prieto A. Overview of extraction, clean-up and detection techniques for the determination of organic pollutants in sewage sludge: A review // *Anal. Chim. Acta*. 2012. V. 736. P. 7. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2012.05.016>
28. Tadeo J., Sánchez-Brunete C., Albero B., García-Valcárcel A., Pérez R. Analysis of emerging organic contaminants in environmental solid samples // *Cent. Eur. J. Chem.* 2012. V. 10. P. 480.
29. Martín-Pozo L., de Alarcón-Gómez B., Rodríguez-Gómez R., García-Córcoles M.T., Çipa M., Zafra-Gómez A. Analytical methods for the determination of emerging contaminants in sewage sludge samples. A review // *Talanta*. 2019. V. 192. P. 508. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2018.09.056>
30. Grześkowiak T., Czarzyńska-Goślińska B., Zgoła-Grześkowiak A. Current approaches in sample preparation for trace analysis of selected endocrine-disrupting compounds: Focus on polychlorinated biphenyls, alkylphenols, and parabens // *Trends Anal. Chem.* 2016. V. 75. P. 209. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2015.07.005>
31. Kim M., Li L.Y., Gorgy T., Grace J. R. Review of contamination of sewage sludge and amended soils by polybrominated diphenyl ethers based on meta-analysis // *Environ. Pollut.* 2017. V. 220. P. 753. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.10.053>
32. Salgueiro-González N., Castiglioni S., Zuccato E., Turnes-Carou I., López-Mahía P., Muniategui-Lorenzo S. Recent advances in analytical methods for the determination of 4-alkylphenols and bisphenol A in solid environmental matrices: A critical review // *Anal. Chim. Acta*. 2018. V. 1024. P. 39. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2018.02>
33. Wang C., Wang Y., Herath H.M. S.K. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in biochar – Their formation, occurrence and analysis: A review // *Org. Geochem.* 2017. V. 114. P. 1. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2017.09>
34. Pérez-Lemus N., López-Serna R., Pérez-Elvira S.I., Barrado E. Analytical methodologies for the determination of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in sewage sludge: A critical review // *Anal. Chim. Acta*. 2019. V. 1083. P. 19. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2019.06.044>
35. Ling W., Rui S., Yongxin L., Sun C. Sample preparation and analytical methods for polycyclic aromatic hydrocarbons in sediment // *Trends Environ. Anal. Chem.* 2019. Article e00074. <https://doi.org/10.1016/j.teac.2019>
36. Galmiche M., Delhomme O., François Y.-N., Millet M. Environmental analysis of polar and non-polar polycyclic aromatic compounds in airborne particulate matter, settled dust and soot: Part I: Sampling and sample preparation // *Trends Anal. Chem.* 2021. V. 134. Article 116099. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2020.116099>
37. Song N., Tian Y., Luo Z., Dai J., Liu Y., Duan Y. Advances in pretreatment and analysis methods of aromatic hydrocarbons in soil // *RSC Adv.* 2022. V. 12. P. 6099. <https://doi.org/10.1039/D1RA08633B>
38. Chen X., Wu X., Luan T., Jiang R., Ouyang G. Sample preparation and instrumental methods for illicit drugs in environmental and biological samples: A review // *J. Chromatogr. A*. 2021. V. 1640. Article 461961. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2021.461961>
39. Hidalgo-Serrano M., Borrull F., Marcé R.M., Pocurull E. Phthalate esters in marine ecosystems: Analytical methods, occurrence and distribution // *Trends Anal. Chem.* 2022. V. 151. Article 116598. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2022.116598>
40. Brinco J., Guedes P., Gomes da Silva M., Mateus E.P., Ribeiro A.B. Analysis of pesticide residues in soil: A review and comparison of methodologies // *Microchem. J.* 2023. V. 195. Article 109465. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2023>
41. Lambropoulou D.A., Albanis T.A. Methods of sample preparation for determination of pesticide residues in food matrices by chromatography-mass spectrometry-based techniques: A review // *Anal. Bioanal. Chem.* 2007. V. 389. P. 1663. <https://doi.org/10.1007/s00216-007-1348-2>
42. Saini R.K., Keum Y.-S. Carotenoid extraction methods: A review of recent developments // *Food Chem.* 2018. V. 240. P. 90. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2017.07.099>
43. Madej K., Kalenik T.K., Piekoszewski W. Sample preparation and determination of pesticides in fat-containing foods // *Food Chem.* 2018. V. 269. P. 527. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.07.007>

44. *Hewavitharana G.G., Perera D.N., Navaratne S.B., Wickramasinghe I.* Extraction methods of fat from food samples and preparation of fatty acid methyl esters for gas chromatography: A review // *Arab. J. Chem.* 2020. V. 13. P. 6865.
<https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2020.06.039>
45. *Watanabe E.* Review of sample preparation methods for chromatographic analysis of neonicotinoids in agricultural and environmental matrices: From classical to state-of-the-art methods // *J. Chromatogr. A.* 2021. V. 1643. Article 462042.
<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2021.462042>
46. *Castro Ó., Borrull F., Pocurull E.* High production volume chemicals in seafood: A review of analytical methods, occurrence and population risk // *Trends Anal. Chem.* 2022. V. 157. Article 116743
<https://doi.org/10.1016/j.trac.2022.116743>
47. *Mandal S., Poi R., Hazra D.K., Ansary I., Bhattacharyya S., Karmakar R.* Review of extraction and detection techniques for the analysis of pesticide residues in fruits to evaluate food safety and make legislative decisions: Challenges and anticipations // *J. Chromatogr. B.* 2023. V. 1215. Article 123587.
48. *Lefebvre T., Destandau E., Lesellier E.* Selective extraction of bioactive compounds from plants using recent extraction techniques: A Review // *J. Chromatogr. A.* 2020. Article 461770.
<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2020.461770>
49. *Mir-Cerda A., Núñez O., Granados M., Sentellas S., Saurina J.* An overview of the extraction and characterization of bioactive phenolic compounds from agri-food waste within the framework of circular bioeconomy // *Trends Anal. Chem.* 2023. V. 161. Article 116994
50. *Parrilla Vázquez P., Ferrer C., Martínez Bueno M.J., Fernández-Alba A.R.* Pesticide residues in spices and herbs: sample preparation methods and determination by chromatographic techniques // *Trends Anal. Chem.* 2019. V. 115. P. 13.
<https://doi.org/10.1016/j.trac.2019.03.022>
51. *Hamed M., Abdallah I.A., Bedair A., Mansour F.R.* Sample preparation methods for determination of quercetin and quercetin glycosides in diverse matrices // *Microchem. J.* 2023. V. 194. Article 109233.
52. *Бессонова Е.А., Карпицкий Д.А., Карцова Л.А.* Современные подходы к извлечению и концентрированию биологически активных веществ из растительных объектов с применением методов микроэкстракции для их хромато-масс-спектрометрического определения // *Журн. аналит. химии.* 2023. Т. 78. С. 883.
53. *Bitwell C., Indra S.S., Luke C., Kakoma M.K.* A review of modern and conventional extraction techniques and their applications for extracting phytochemicals from plants // *Scientific African.* 2023. V. 19. Article e01585
54. *Milevskaya V.V., Prasad S., Temerdashev Z.A.* Extraction and chromatographic determination of phenolic compounds from medicinal herbs in the Lamiaceae and Hypericaceae families: A review // *Microchem. J.* 2019. V. 145. P. 1036.
55. *Cabaleiro N., de la Calle I., Bendicho C., Lavilla I.* Current trends in liquid–liquid and solid–liquid extraction for cosmetic analysis: A review // *Anal. Methods.* 2013. V. 5. P. 323.
<https://doi.org/10.1039/c2ay25830g>
56. *Piao C., Chen L., Wang Y.* A review of the extraction and chromatographic determination methods for the analysis of parabens // *J. Chromatogr. B.* 2014. V. 969. P. 139.
<https://doi.org/10.1016/j.jchromb.2014.08.015>
57. *Abedi G., Talebpour Z., Jamechenarboo F.* The survey of analytical methods for sample preparation and analysis of fragrances in cosmetics and personal care products // *Trends Anal. Chem.* 2018. V. 102. P. 41.
<https://doi.org/10.1016/j.trac.2018.01.006>
58. *Celeiro M., Garcia-Jares C., Llompert M., Lores M.* Recent advances in sample preparation for cosmetics and personal care products analysis // *Molecules.* 2021. V. 26. P. 4900.
<https://doi.org/10.3390/molecules26164900>
59. *Chanoti S., Liadakis, G., Tzia C.* Solid-liquid extraction / *Food Engineering Handbook* / Eds. Varzakas, T., Tzia, C. Boca Raton, FL, USA: CRC Press, 2014. P. 253.
60. *Naviglio D., Scarano P., Ciaravolo M., Gallo M.* Rapid solid-liquid dynamic extraction (RSLDE): A powerful and greener alternative to the latest solid-liquid extraction techniques // *Foods.* 2019. V. 8. P. 245.
<https://doi.org/10.3390/foods8070245>
61. *Chemat F., Vian M.A., Ravi H.K., Khadhraoui B., Hilali S., Perino S., Tixier A.S.F.* Review of alternative solvents for green extraction of food and natural products: Panorama, principles, applications and prospects // *Molecules.* 2019. V. 24. P. 3007.
<https://doi.org/10.3390/molecules24163007>
62. *Didion Y.P., Tjalsma T.G., Su Z., Malankowska M., Pinelo M.* What is next? The greener future of solid liquid extraction of biobased compounds: Novel techniques and solvents overpower traditional ones // *Sep. Purif. Technol.* 2023. V. 320. Article 124147.
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2023.124147>
63. *Kaoui S., Basaid K., Chebli B.* Deep eutectic solvents as sustainable extraction media for plants and food samples: A review // *Sustain. Chem. Pharm.* 2023. V. 31. Article 100937.
<https://doi.org/10.1016/j.scp.2022.100937>
64. *Vakh C., Koronkiewicz S.* Surfactants application in sample preparation techniques: Insights, trends, and perspectives // *Trends Anal. Chem.* 2023. V. 165. Article 117143.
65. *Luque de Castro M.D., García-Ayuso L.* Soxhlet extraction of solid materials: An outdated technique with a promising innovative future // *Anal. Chim. Acta.* 1998. V. 369. P. 1.
[https://doi.org/10.1016/s0003-2670\(98\)00233-5](https://doi.org/10.1016/s0003-2670(98)00233-5)
66. *Luque-García J.L., Luque de Castro M.D.* Focused microwave-assisted Soxhlet extraction: Devices and applications // *Talanta.* 2004. V. 64. P. 571.
67. *Jensen W.B.* The origin of the Soxhlet extractor // *J. Chem. Educ.* 2007. V. 84. P. 1913.
<https://doi.org/10.1021/ed084p1913>

68. *De Castro M.L., Priego-Capote F.* Soxhlet extraction: Past and present panacea // *J. Chromatogr. A.* 2010. V. 1217. P. 2383.
<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2009.11.027>
69. *Zyglar A., Słomińska M., Namieśnik J.* Soxhlet extraction and new developments such as soxtex // *Compr. Sampl. Sample Prep.* 2012. V. 2. P. 65.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-381373-2.00037-5>
70. *Luque-García J., Luque de Castro M.* Ultrasound: A powerful tool for leaching // *Trends Anal. Chem.* 2003. V. 22. P. 41.
[https://doi.org/10.1016/S0165-9936\(03\)00102-X](https://doi.org/10.1016/S0165-9936(03)00102-X)
71. *Santos H., Capelo J.* Trends in ultrasonic-based equipment for analytical sample treatment // *Talanta.* 2007. V. 73. P. 795.
<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2007.05.039>
72. *Tadeo J.L., Sánchez-Brunete C., Albero B., García-Valcárcel A.I.* Application of ultrasound-assisted extraction to the determination of contaminants in food and soil samples // *J. Chromatogr. A.* 2010. V. 1217. P. 2415.
<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2009.11.066>
73. *Bendicho C., De La Calle I., Pena F., Costas M., Caba-leiro N., Lavilla I.* Ultrasound assisted pretreatment of solid samples in the context of green analytical chemistry // *Trends Anal. Chem.* 2012. V. 31. P. 50.
<https://doi.org/10.1016/j.trac.2011.06.018>
74. *Seidi S., Yamini Y.* Analytical sonochemistry; developments, applications, and hyphenations of ultrasound in sample preparation and analytical techniques // *Cent. Eur. J. Chem.* 2012. V. 10. P. 938.
<https://doi.org/10.2478/s11532-011-0160-1>
75. *Picó Y.* Ultrasound-assisted extraction for food and environmental samples // *Trends Anal. Chem.* 2013. V. 43. P. 84.
<https://doi.org/10.1016/j.trac.2012.12.005>
76. *Tiwari B.K.* Ultrasound: A clean, green extraction technology // *Trends Anal. Chem.* 2015. V. 71. P. 100.
77. *Albero B., Sánchez-Brunete C., García-Valcárcel A.I., Pérez R.A., Tadeo J.L.* Ultrasound-assisted extraction of emerging contaminants from environmental samples // *Trends Anal. Chem.* 2015. V. 71. P. 110.
<https://doi.org/10.1016/j.trac.2015.03.015>
78. *Chemat F., Rombaut N., Sicaire A.G., Meullemiestre A., Fabiano-Tixier A.S., Abert-Vian M.* Ultrasound assisted extraction of food and natural products. Mechanisms, techniques, combinations, protocols and applications. A review // *Ultrason. Sonochem.* 2017. V. 34. P. 540.
79. *Vinatoru M., Mason T.J., Calinescu I.* Ultrasonically assisted extraction (UAE) and microwave assisted extraction (MAE) of functional compounds from plant materials // *Trends Anal. Chem.* 2017. V. 97. P. 159.
<https://doi.org/10.1016/j.trac.2017.09.002>
80. *Albero B., Tadeo J.L., Pérez R.A.* Ultrasound-assisted extraction of organic contaminants // *Trends Anal. Chem.* 2019. V. 118. P. 739.
<https://doi.org/10.1016/j.trac.2019.07.007>
81. *Ojha S., Aznar R., O'Donnell C., Tiwari B. K.* Ultrasound technology for the extraction of biologically active molecules from plant, animal and marine sources // *Trends Anal. Chem.* 2019. 115663.
<https://doi.org/10.1016/j.trac.2019.115663>
82. *Kumar K., Srivastav S., Sharanagat V. S.* Ultrasound assisted extraction (UAE) of bioactive compounds from fruit and vegetable processing by-products: A review. // *Ultrason. Sonochem.* 2021. V. 70. Article 105325.
<https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2020.105325>
83. *Jinadasa B.K. K.K., Moreda-Piñeiro A., Fowler S.W.* Ultrasound-assisted extraction in analytical applications for fish and aquatic living resources, A review // *Food Rev. Int.* 2021. V. 39. P. 1.
<https://doi.org/10.1080/87559129.2021.1967378>
84. *Das P., Nayak P.K., Kesavan R.* Ultrasound assisted extraction of food colorants: Principle, mechanism, extraction technique and applications: A review on recent progress // *Food Chem. Adv.* 2022. V. 1. Article 100144.
85. *Pérez R.A., Albero B.* Ultrasound-assisted extraction methods for the determination of organic contaminants in solid and liquid samples // *Trends Anal. Chem.* 2023. V. 166. Article 117204.
<https://doi.org/10.1016/j.trac.2023.117204>
86. *Shen L., Pang S., Zhong M., Sun Y., Qayum A., Liu Y., et al.* A comprehensive review of ultrasonic assisted extraction (UAE) for bioactive components: Principles, advantages, equipment, and combined technologies // *Ultrason. Sonochem.* 2023. V. 101. Article 106646.
87. *Smith F.E., Arsenault E.A.* Microwave-assisted sample preparation in analytical chemistry // *Talanta.* 1996. V. 43. P. 1207.
[https://doi.org/10.1016/0039-9140\(96\)01882-6](https://doi.org/10.1016/0039-9140(96)01882-6)
88. *Ganzler K., Salgó A., Valkó K.* Microwave extraction. A novel sample preparation method for chromatography // *J. Chromatogr. A.* 1986. V. 371. P. 299.
[https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(01\)94714-4](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(01)94714-4)
89. *Letellier M., Budzinski H.* Microwave assisted extraction of organic compounds // *Analisis.* 1999. V. 27. P. 259.
<https://doi.org/10.1051/analisis:1999116>
90. *Camel V.* Microwave-assisted solvent extraction of environmental samples // *Trends Anal. Chem.* 2000. V. 19. P. 229.
[https://doi.org/10.1016/S0165-9936\(99\)00185-5](https://doi.org/10.1016/S0165-9936(99)00185-5)
91. *Eskilsson C.S., Björklund E.* Analytical-scale microwave-assisted extraction // *J. Chromatogr. A.* 2000. V. 902. P. 229.
[https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(00\)00921-3](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(00)00921-3)
92. *Camel V.* Recent extraction techniques for solid matrices—supercritical fluid extraction, pressurized fluid extraction and microwave-assisted extraction: their potential and pitfalls // *Analyst.* 2001. V. 126. P. 1182.
<https://doi.org/10.1039/b008243k>
93. *Кубракова И.В.* Микроволновое излучение в аналитической химии: возможности и перспективы использования // *Успехи химии.* 2002. Т. 71. № 4. С. 327.
<https://doi.org/10.1070/RC2002v071n04ABEH000699>
(*Kubrakova I.V.* Microwave radiation in analytical

- chemistry: The scope and prospects for application // Russ. Chem. Rev. 2002. V. 71. № 4. P. 283.
<https://doi.org/10.1070/RC2002v071n04ABEH000699>
94. *Luque-Garcia J.L., Luque de Castro M.D.* Where is microwave-based analytical equipment for solid sample pretreatment going? // Trends Anal. Chem. 2003. V. 22. P. 90.
[https://doi.org/10.1016/S0165-9936\(03\)00202-4](https://doi.org/10.1016/S0165-9936(03)00202-4)
 95. *Srogi K.* A review: Application of microwave techniques for environmental analytical chemistry // Anal. Lett. 2006. V. 39. P. 1261.
<https://doi.org/10.1080/00032710600666289>
 96. *Bélangier J.M.R., Paré J.R.J.* Applications of microwave-assisted processes (MAP™) to environmental analysis // Anal. Bioanal. Chem. 2006. V. 386. P. 1049.
 97. *Chen L., Song D., Tian Y., Ding L., Yu A., Zhang H.* Application of on-line microwave sample-preparation techniques // Trends Anal. Chem. 2008. V. 27. P. 151.
<https://doi.org/10.1016/j.trac.2008.01.003>
 98. *Madej K.* Microwave-assisted and cloud-point extraction in determination of drugs and other bioactive compounds // Trends Anal. Chem. 2009. V. 28. P. 436.
<https://doi.org/10.1016/j.trac.2009.02.002>
 99. *Sanchez-Prado L., Garcia-Jares C., Llompart M.* Microwave-assisted extraction: Application to the determination of emerging pollutants in solid samples // J. Chromatogr. A. 2010. V. 1217. P. 2390.
<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2009.11.080>
 100. *Chan C.H., Yusoff R., Ngoh G.C., Kung F.W.L.* Microwave-assisted extractions of active ingredients from plants // J. Chromatogr. A. 2011. V. 1218. P. 6213.
<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2011.07.040>
 101. *Tatke P., Jaiswal Y.* An overview of microwave assisted extraction and its applications in herbal drug research // Res. J. Med. Plant. 2011. V. 5. P. 21.
 102. *Sanchez-Prado L., Garcia-Jares C., Dagnac T., Llompart M.* Microwave-assisted extraction of emerging pollutants in environmental and biological samples before chromatographic determination // Trends Anal. Chem. 2015. V. 71. P. 119.
<https://doi.org/10.1016/j.trac.2015.03.014>
 103. *Wang H., Ding J., Ren N.* Recent advances in microwave-assisted extraction of trace organic pollutants from food and environmental samples // Trends Anal. Chem. 2016. V. 75. P. 197.
<https://doi.org/10.1016/j.trac.2015.05.005>
 104. *Mandal V., Tandey R.* A critical analysis of publication trends from 2005–2015 in microwave assisted extraction of botanicals: How far we have come and the road ahead // Trends Anal. Chem. 2016. V. 82. P. 100.
<https://doi.org/10.1016/j.trac.2016.05.020>
 105. *Kala H.K., Mehta R., Sen K.K., Tandey R., Mandal V.* Critical analysis of research trends and issues in microwave assisted extraction of phenolics: Have we really done enough // Trends Anal. Chem. 2016. V. 85. P. 140.
<https://doi.org/10.1016/j.trac.2016.09.007>
 106. *Llompart M., Celeiro M., Dagnac T.* Microwave-assisted extraction of pharmaceuticals, personal care products and industrial contaminants in the environment // Trends Anal. Chem. 2019. V. 116. P. 136.
<https://doi.org/10.1016/j.trac.2019.04.029>
 107. *Bagade S.B., Patil M.* Recent advances in microwave assisted extraction of bioactive compounds from complex herbal samples: A review // Crit. Rev. Anal. Chem. 2021. V. 51. P. 138.
<https://doi.org/10.1080/10408347.2019.1686966>
 108. *López-Salazar H., Camacho-Díaz B.H., Ocampo M.L.A., Jiménez-Aparicio A.R.* Microwave-assisted extraction of functional compounds from plants: A Review // BioResources. 2023. V. 18. P. 6614.
<https://doi.org/10.15376/biores.18.3>
 109. *Ferrara D., Beccaria M., Cordero C.E., Purcaro G.* Microwave-assisted extraction in closed vessel in food analysis // J. Sep. Sci. 2023. V. 46. Article e2300390.
<https://doi.org/10.1002/jssc.202300390>

REVIEWS

METHODS FOR THE EXTRACTION OF ORGANIC COMPOUNDS FROM SOLID SAMPLES. 1. LIQUID EXTRACTION. REVIEW OF REVIEWS

**S. G. Dmitrienko^a, V. V. Apyari^a, V. V. Tolmacheva^{a, *}, M. V. Gorbunova^a,
A. A. Furletov^a, Yu. A. Zolotov^{a, b}**

^a *Lomonosov Moscow State University, Department of Chemistry, 119991, Moscow, Russia*

^b *N.S. Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences, 119991, Moscow, Russia*

*E-mail: nikatolm@mail.ru

Abstract. The first part of the review provides general information about the liquid extraction of organic compounds from solid samples and discusses various methods of its implementation: extraction in a Soxhlet apparatus, ultrasonic extraction, extraction in a microwave field. Based on the analysis of the review papers, information on the features of sample preparation using these methods is systematized, experimental parameters affecting the extraction efficiency are considered, examples of the use of these methods for the isolation of organic compounds in the analysis of solid environmental objects, food and plants are given.

Keywords: liquid extraction from solid matrices, extraction in a Soxhlet apparatus, ultrasonic extraction, extraction in a microwave field, organic compounds.