شیمی سبز و فناوری های پایدار

فناوری‌های سبز: رویکردی نوین و پایدار در استخراج ترکیبات زیست فعال از پسماندهای غذایی-کشاورزی

احسان سرلکی[۱]، محمد ابونجمی[۲*]، ایمان مرزبان[۱]، حمیدرضا بخشی[۱]

[۱]دانشجوی دکتری مهندسی مکانیک بیوسیستم، گروه مهندسی فنی کشاورزی، پردیس ابوریحان، دانشگاه تهران؛
e.sarlaki٦٨٥@ut.ac.ir

[۲*]دانشیار، گروه مهندسی فنی کشاورزی، پردیس ابوریحان، دانشگاه تهران؛ abonajmi@ut.ac.ir

چکیده

ترکیبات زیست فعال[۱]، محصولات غذا-دارویی[۲] هستند که به‌طور طبیعی در مقادیر کم در مواد غذایی-گیاهی وجود دارند. پسماندها و محصولات فرعی حاصل از فرآوری مواد غذایی-کشاورزی، منابع ارزان و با ارزشی از ترکیبات زیست فعال به ویژه آنتی اکسیدان‌ها هستند. به‌دلیل خواص آنتی اکسیدانی‌شان، امروزه ترکیبات زیست فعال کاربردهای گسترده‌ای در صنایع دارویی، غذایی و شیمیایی پیدا کرده‌اند و لذا شناسایی روش‌های بازیافت و استخراج این ترکیبات از اهمیت بالایی برخوردار است. بازده استخراج ترکیبات زیست فعال در روش‌های متداول مانند مانند خیساندن، پرکولاسیون، سوکسله و تقطیر با آب عمدتا به انتخاب حلال بستگی داشته و در این روش‌ها چالش‌هایی مانند زمان استخراج طولانی، نیاز به حلال با هزینه و خلوص بالا، تبخیر مقدار زیاد حلال، گزینش‌پذیری کمتر و تجزیه حرارتی ترکیبات حساس به دما وجود دارند. برای غلبه بر این محدودیت‌ها، با توسعه و گسترش فناوری‌های سبز، چندین رویکرد نوظهور برای استخراج ترکیبات زیست فعال مانند فراصوت، ریزموج، میدان الکتریکی پالسی، تخلیه الکتریکی با ولتاژ بالا، سیال‌های فوق بحرانی، آب زیربحرانی، آب داغ تحت فشار، سیال تحت فشار و فنون آنزیمی در دنیا مورد مطالعه و بهره‌برداری صنعتی قرار گرفته‌اند. بهره‌برداری از فناوری‌های سبز در استخراج ترکیبات زیست فعال از پسماندهای غذایی-کشاورزی دارای مزایای متعددی شامل کاهش زمان فرآیند، مصرف انرژی و استفاده از حلال‌های مضر و گران و افزایش بازده استخراج است. با توجه به افزایش اهمیت اقتصادی و غذا-دارویی ترکیبات زیست فعال، در این تحقیق سامانه‌های استخراج و جنبه‌های فنی فناوری‌های سبز در استخراج ترکیبات زیست فعال مورد بحث، بررسی و مقایسه قرار می‌گیرند.

واژگان کلیدی: استخراج سبز، ترکیبات زیست فعال، پسماندهای غذایی-کشاورزی، فراصوت، ریزموج، تخلیه الکتریکی با ولتاژ بالا، میدان الکتریکی پالسی.

---

[۱] Bioactive compounds
[۲] nutraceuticals

Green Technologies: An Innovative and Sustainable Approaches in the Extraction of Bioactive Compounds from Agro-Food Wastes

Ehsan Sarlaki[1], Mohammad Aboonajmi[2*], Iman Marzban[1], Hamidreza Bakhshi[1]

[1]Ph.D. Student of Mechanical Engineering of Biosystems, Department of Agrotechnology, College of Abouraihan, University of Tehran, Tehran, Iran.

[2]Associate professor, Department of Agrotechnology, College of Abouraihan, University of Tehran, Tehran, Iran.

Abstract

Bioactive compounds are nutraceuticals products that exit nutrally in low value in agro-food products. The wastes and by-products obtained from agro-food processing industries are the cheap and valuable sources of bioactive compounds especially antioxidants. Because of their antioxidants properties, bioactive compounds have wide applications on pharmaceutical, chemical, and food industries, and for this reason, it is important to identify the appropriate extraction methods of this compounds. Extraction efficiency of conventional methods such as soxhlet, maceration, percolation and hydrodistillation mainly depends on the choice of solvents and major challenges of conventional extraction are longer extraction time, requirement of costly and high purity solvent, evaporation of the huge amount of solvent, low extraction selectivity, and thermal decomposition of thermo-labile compounds. To overcome these limitations of conventional extraction methods, by developing of green technologies, several innovative and promising approaches such as ultrasound, pulsed electric field, voltage electrical discharges, microwave, pressurized hot water extraction, subcritical water extraction, supercritical fluid extraction, and enzyme-assisted extraction for extraction of bioactive compounds were industrially studied and utilized in the world. Utlization of green technologies for the extraction of bioactive compounds from agro-food processing wastes have several advantages such as reduction of the processing time, energy consumption, and the uses of harmful and expensive solvents and increase in the extraction yields. With related to of increasing economic and nutraceuticals significance of bioactive compounds, in this review the systems of extraction process along with technological aspects of green technologies of bioactive compounds extraction from agro-food processing wastes were highlighted, discussed and compared.

Keywords: Green Extraction, Bioactive Compounds, Agro-Food Wastes, Ultrasound, Microwave, High-Voltage Electrical Discharge, Pulsed Electric Field.

۱- مقدمه

پسماندهای غذایی-کشاورزی به یک مسئله مهم برای استفاده موثر از منابع زیستی، کاهش آلودگی‌های زیست محیطی و افزایش مزایای اقتصادی تبدیل شده است. برآورد می‌شود که یک سوم مواد غذایی تولیدشده در سطح جهان (۱/۳ میلیارد تن در سال) به عنوان پسماند دور ریخته می‌شود (FAO ۲۰۱٤). این بدان معنی است که بخش اعظمی از تلاش‌های انسانی و منابع مالی مورد استفاده در تولید مواد غذایی به هدر می‌رود. بقایای حاصل از فرآوری مواد غذایی در سراسر چرخه حیات مواد غذایی، بخش زیادی از پسماندهای مواد غذایی را تشکیل می‌دهند. به غیر از پسماندهای غذایی-کشاورزی، تا ۴۲ درصد از پسماندها توسط خانوارها تولید، ۳۸ درصد در طی فرآوری مواد غذایی و ۲۰ درصد در کل زنجیره مواد غذایی بوجود می‌آید. علاوه بر این انتظار می‌رود که اگر سیاست‌ها یا فعالیت‌های پیشگیرانه بیشتری انجام نشوند، پسماندهای مواد غذایی تا سال ۲۰۲۰ به حدود ۱۲۶ میلیارد تن افزایش یابند (Li et al, ۲۰۱۹; Moreira et al, ۲۰۱۹). در ایران، سالانه ۱۲۵ میلیون تن مواد غذایی تولید می‌شود که از این مقدار حدود ۳۵ میلیون تن پسماند از مواد غذایی تولید می‌شود (FAO ۲۰۱۴). پسماندهای غذایی به ترتیب از بخش‌های زیر تشکیل می‌شوند: سبزیجات و میوه‌ها، شیر، گوشت، ماهی و نوشیدنی‌ها. به منظور ارائه یک ایده از میزان تولید پسماندهای مختلف و ماهیت و مقدار پسماندهای غذایی-کشاورزی، به ترتیب جدول‌های ۱ و ۲، مقدار پسماندهای تولیدشده و نسبت درصد بین میزان پسماند و مقدار تولید آنها از هر بخش صنعت را نشان می‌دهد. اکثر پسماندهای غذایی از صنایع نوشیدنی و آب‌میوه (۲۶ درصد) و پس از آن صنایع لبنی و صنعت بستنی (۲۱/۳ درصد)، تولید و نگهداری میوه‌ها و سبزیجات (۱۴/۸ درصد)، کارخانجات تولید دانه و نشاسته (۱۲/۹ درصد)، تولید، فرآوری و نگهداری محصولات گوشتی (۸ درصد)، کارخانجات تولید روغن‌ها و چربی‌های گیاهی و حیوانی (۳/۹ درصد)، تولید و نگهداری ماهی و محصولات ماهی (۰/۴ درصد) هستند. پساندهای حاصل از تولید سایر مواد غذایی به ۱۲/۷ درصد می‌رسد. محصولات پسماند معمولا به عنوان موادی برای خوراک دام استفاده می‌شود. در گذشته، پسماندهای غذایی به عنوان یک هزینه یا سود مورد توجه قرار نگرفته‌اند (از آنها بیشتر به عنوان خوراک دام استفاده می‌کردند یا برای دفن منتقل و یا برای کمپوست ارسال می‌شدند). این نگرش اخیرا به دلایل مختلفی از قبیل نگرانی‌های زیست محیطی، تقاضا برای کاهش تاثیر پسماندها بر سلامت انسان، هزینه‌های دفع زیاد پسماندها و رشد آگاهی نسبت به استخراج مواد با ارزش افزوده بالا از پسماندها، تغییر پیدا کرده است (Alexandre et al, ۲۰۱۷a).

جدول ۱- مقدار پسماندهای تولید شده در بخش‌های مختلف صنایع غذایی (Alexandre et al, ۲۰۱۷b)

بخش صنعتی	مقدار پسماند (هزار تن)	پسماند (درصد)
کارخانجات تولید، فرآوری و نگهداری محصولات گوشتی	۱۵۰	۲/۵
کارخانجات تولید و نگهداری ماهی و محصولات ماهی	۸	۳/۵
کارخانجات تولید و نگهداری میوه‌ها و سبزیجات	۲۷۹	۴/۵
کارخانجات تولید روغن‌ها و چربی‌های گیاهی و حیوانی	۷۳	۱/۵
کارخانجات محصولات لبنی و صنعت بستنی	۴۰۴	۳
کارخانجات تولیدات دانه‌ای و نشاسته‌ای	۲۴۵	۱/۵
کارخانجات تولید سایر محصولات غذایی	۲۳۹	۲
کارخانجات تولیدات نوشیدنی و آب میوه	۴۹۲	۲
مجموع کل	۱۸۹۰	۲/۶

استخراج مواد با ارزش افزوده از پسماندهای غذایی-کشاورزی بایستی از لحاظ اقتصادی به صرفه و قابل اجرا باشد. این هدف را می‌توان با جداسازی اجزای مورد نظر از طریق رویکردهای تکی و یا ترکیب فنون فیزیکی و بیوشیمیایی حاصل نمود (شریف پاقلعه و همکاران، ۱۳۹۶). در مورد پسماندهایی که از آنها نمی‌شود برای مواد غذایی مناسب بهره‌برداری کرد، باید از طریق تخمیر، تولید بیوگاز و کمپوست به عنوان یک منبع انرژی استفاده کرد. این موارد به وضوح نشان می‌دهد که استخراج مواد ارزشمند از پسماندهای غذایی-کشاورزی را می‌توان با استفاده از رویکرد یکپارچه زیست

پالایش[۱]، به منظور تولید ترکیبات زیست فعال برای کاربردهای دارویی، لوازم آرایشی و بهداشتی، مواد غذایی و غیر غذایی بدست آورد. علاوه بر این، بهره‌برداری از پسماندهای غذایی و تولید مواد غذایی با ارزش بالا نیاز به یک ارزیابی تحت مقررات مربوط به مواد غذایی دارد (Selvamuthukumaran and Shi, ۲۰۱۷). بر اساس گزارش سازمان جهانی غذا و کشاورزی (FAO)، پسماندهای حاصل از میوه و سبزیجات با ۶۰ درصد بیشترین سهم را در بین تمام پسماندهای غذایی-کشاورزی دارند. در سراسر جهان، کارخانجات بزرگ، پسماندهای مختلف غذایی-کشاورزی را برای بازیافت زیست مولکول‌های فعال ارزش‌گذاری می‌کنند. با توجه به امکانات مورد نیاز برای بازیابی زیست مولکول‌ها از پسماندهای مواد غذایی، اقداماتی جهت تحقیق و نوآوری ضرورت دارد (Alexandre et al, ۲۰۱۷b). پسماندهای غذایی-کشاورزی دارای بهره‌برداری تجاری محدودی هستند زیرا آنها به دلایلی مانند محتوای آب بالا (۰/۹۵-۰/۷۰ درصد)، رشد بالقوه پاتوژن‌ها ناشی از بالا بودن محتوای آب، خود-اکسیداسیون سریع به علت محتوای چربی بالا و فعالیت آنزیمی بالا که باعث تسریع فساد غذایی می‌شوند، دارای مشکلات و چالش‌های مدیریتی زیادی هستند. از سوی دیگر، هزینه‌های خشک کردن، ذخیره‌سازی، حمل و نقل یا دفع پسماندهای غذایی عوامل محدودکننده اقتصادی و قانونی هستند. به منظور تغذیه حدود ۹ میلیارد نفر تا سال ۲۰۵۰، سازمان فائو افزایش ۲۰ درصدی را در بخش تولیدات غذایی پیش‌بینی کرده است که افزایش تولید پسماندهای آنها نیز انتظار می‌رود. بنابراین فشارهای زیست‌محیطی، سیاسی و اجتماعی برای بهبود سودبخشی و ارزش‌گذاری پسماندهای غذایی وجود دارد (João et al, ۲۰۱۹). روش‌های استخراج ترکیبات آنتی اکسیدانی با بازده بیشتر همراه با فرآیندی ایمن، محیط زیست پسند و همچنین توام با کاهش مصرف انرژی و پسماند در سطح تجاری همواره مورد توجه از نقطه نظر زیست پالایش[۲]، صنعتی و تجاری بوده است. بدین منظور، در این تحقیق به بررسی و مقایسه جدیدترین فناوری‌های سبز در استخراج ترکیبات زیست فعال از پسماندها و مزایا و معایب هر روش پرداخته شده است.

جدول ۲- ماهیت و مقدار پسماندهای موجود در انواع میوه و سبزیجات (Sagar et al, ۲۰۱۸)

نوع میوه یا سبزیجات	ماهیت پسماند	مقدار پسماند (درصد)
سیب	تفاله، پوست، دانه	۱۰ تا ۱۵
موز	پوست	۳۵
مرکبات	تفاله، پوست، دانه	۵۰
انگور	تفاله، پوست، دانه	۲۰
انبه	پوست، هسته	۱۰
مگنوستین	پوست، دانه	۶۰ تا ۷۰
پیاز	پوست، برگ	-
انبه هندی	پوست، دانه	۱۰ تا ۲۰
نخود فرنگی	پوست	۴۰
آناناس	پوست، هسته	۳۳
گوجه فرنگی	تفاله، پوست و دانه	۲۰
سیب زمینی	تفاله، پوست	۱۵
هویج	تفاله	۳۰ تا ۴۰
پرتقال	تفاله و پوست	۶۶

۲- ترکیبات زیست فعال

بعضی از محققان ترکیبات زیست فعال را به عنوان ترکیباتی که عمل خاصی را برخلاف عملکرد تغذیه‌ای و ساختاری دارند، تعریف می‌کنند. ترکیبات زیست فعال شامل ترکیبات اولیه و ثانویه حاصل از متابولیسم گیاهی هستند مانند ویتامین‌ها، آنزیم‌ها و ترکیبات فنولی. اما، بعضی محققان، ترکیبات زیست فعال را به عنوان محصول متابولیسم ثانویه در نظر می‌گیرند. متابولیسم‌های ثانویه برخلاف عملکرد تغذیه‌ای و ساختاری، اغلب در فاز رشد ثانویه تولید

[۱] integrated biorefinery approach

[۲] biorefinery concept

می‌شوند (Brewer, ۲۰۱۱). متابولیسم‌های ثانویه توسط گروه‌های طبقه‌بندی شده خاصی از میکروارگانیسم‌ها تولید می‌شوند، دارای ساختار شیمیایی غیر معمولی هستند و اغلب با ترکیب اعضای نزدیک از یک خانواده شیمیایی تشکیل می‌شوند. دانشمندان بر این باورند که متابولیسم‌های ثانویه برای کمک به بهبود قابلیت بقا و ایجاد تعامل بین گیاهان و محیط زیست تولید می‌شوند. ترکیبات زیست فعال معمولا به سه دسته اصلی تقسیم می‌شوند: تارپن‌ها و تارپنوئیدها (تقریبا ۲۵ هزار نوع)، آلکالوئیدها (تقریبا ۱۲ هزار نوع) و ترکیبات فنلی (تقریبا ۸ هزار نوع). علاوه بر این، تردیدهای بسیاری در مورد ساختارهای ترکیبات زیست فعال وجود دارد، بنابراین پایگاه داده ترکیبات زیست فعال دائما در حال بروز شدن است. ترکیبات زیست فعال در بسیاری از میوه‌ها یافت شده‌اند. مطالعات نشان داده‌اند مصرف میوه می‌تواند منجر به فواید استفاده از ترکیبات زیست فعال شود. با این حال، از آنجا که میوه‌ها هزینه‌های تولید بالایی دارند و ترکیبات آنها در مقادیر کم یافت می‌شوند، مصرف مقدار زیاد میوه‌ها برای اثربخشی ترکیبات زیست فعال ضروری است. از سوی دیگر، غلظت‌های بالای این ترکیبات در پوست، هسته، برگ و دانه مشاهده شده‌اند و محققان پسماندهای تشکیل‌شده از فرآوری مواد غذایی-کشاورزی را به عنوان یک منبع زیستی بررسی کرده‌اند. با توجه به اثرات احتمالی آنها که در درمان و پیشگیری از بیماری استفاده می‌شوند، ترکیبات زیست فعال استخراج شده از پسماندهای غذایی-کشاورزی در شرایط *in vitro* و *in vivo* مورد آزمون قرار گرفته‌اند و نتایج امیدوار کننده‌ای را حاصل نموده‌اند. ترکیبات زیست فعال ساختارهای فوق-مغزی[۱] دارند که به طور طبیعی در مقادیر کم در محصولات گیاهی و غذایی یافت می‌شوند. ترکیبات زیست فعال طبیعی دارای ساختارها و عاملیت‌هایی متنوعی با مولکول‌ها بوده که دارای توان بالقوه‌ای برای تولید مواد مغذی، غذاهای فراسودمند و مکمل‌های غذایی هستند. برخی از این ترکیبات می‌توانند در طبیعت در غلظت‌های بالا مانند پلی فنول‌ها یافت شوند، اما بقیه در سطوح بسیار پایین یافت می‌شوند (Galanakis, ۲۰۱۳). ترکیبات فنولی شامل فلاونوئیدها، اسید فنولی و تانن‌ها و غیره هستند. فلاونوئیدها بزرگترین گروه فنول‌های گیاهی هستند که شامل بیش از نیمی از هشت هزار ترکیب طبیعی فنولی بوده و شامل فلاونول‌ها، فلاون‌ها، فلاوانون‌ها، فلاوانول‌ها، ایزوفلاون‌ها و آنتوسیانیدین‌ها هستند. اسیدهای فنولی یکی دیگر از گروه‌های زیست فعال ترکیبات فنولی موجود در مواد گیاهی و غذایی هستند و شامل زیر گروه‌هایی مانند هیدروکسی بنزوئیک و اسیدهای هیدروکسی سینامیک می‌شوند.

۳- مفهوم استخراج سبز

یک تعریف جامع از شیمی سبز، اختراع، طراحی و استفاده از محصولات شیمیایی و فرآیندهایی برای کاهش یا حذف مصرف و تولید مواد شیمیایی خطرناک است. در مورد استخراج سبز، این تعریف را می‌توان به صورت زیر بیان کرد: استخراج سبز بر اساس کشف و طراحی فرآیندهای استخراج است که مصرف انرژی را کاهش دهند، امکان استفاده از حلال‌های جایگزین و محصولات طبیعی تجدیدپذیر را داشته باشند و اطمینان از ایمن بودن فرآیند و تولید محصول با کیفیت بالا را بدهند (Chemat et al, ۲۰۱۲). سه راهکار اصلی برای طراحی و ایجاد استخراج سبز در مقیاس آزمایشگاهی و صنعتی به منظور دستیابی به مصرف بهینه مواد اولیه، حلال‌ها و انرژی شناسایی شده‌اند که شامل: (۱) بهبود و بهینه‌سازی فرآیندهای موجود، (۲) استفاده از تجهیزات غیر-تخصصی و (۳) نوآوری در فرآیندها و روش‌ها و همچنین کشف حلال‌های جایگزین هستند. فهرستی از شش اصل استخراج سبز محصولات طبیعی به صورت زیر وضع شده است تا برای محققان و دانشمندان به عنوان یک هدف به منظور ایجاد یک برچسب سبز و نو، یک منشورنامه و استاندارد و به عنوان یک منعکس کننده نوآوری نه تنها در فرآیند بلکه در همه ابعاد استخراج باشند. این اصول نه تنها به عنوان قانون، بلکه بیشتر به عنوان الگوهای نوآورانه برای پیگیری، کشف برای دانشمندان و موفقیت برای صنایع، شناسایی و برقرار شده‌اند (Chemat et al, ۲۰۱۲).

- اصل ۱: نوآوری بایستی با انتخاب انواع و استفاده از منابع تجدیدپذیر باشد.
- اصل ۲: در فرآیند استخراج از حلال‌های جایگزین و عمدتا آب یا اگرو-حلال‌ها استفاده شود.
- اصل ۳: کاهش مصرف انرژی با بازیافت انرژی و استفاده از فناوری‌های نوین صورت پذیرد.
- اصل ۴: تولید کمک-محصول[۲] به جای پسماند در صنایع زیستی و زیست پالایشی کشاورزی باشد.
- اصل ۵: فرآیند استخراج همراه با کاهش عملیات‌های واحد و فرآیندهای ایمن، قوی و کنترل شده باشند.

[۱] extra-nutritional

[۲] co-products

- اصل ۶: فرآیند استخراج در جهت کمک به استخراج بدون تغییر ساختاری-شیمیایی و زیست تجزیه پذیر بدون آلودگی‌ها باشند.

۴- روش‌های استخراج ترکیبات زیست فعال

۴-۱- فنون متداول

به طور کلی ترکیبات زیست فعال از منابع طبیعی با استفاده از استخراج جامد-مایع به کمک حلال‌های آلی در سیستم‌های دارای گرمایش عصاره‌گیری می‌شوند. فنون متداول برای استخراج ترکیبات زیست فعال از ماتریس‌های گیاهی عبارتند از: (۱) استخراج سوکسله[۱]، (۲) خیساندن[۲] (۳) پروکولاسیون[۳] و (۴) هیدروتقطیر[۴] (تقطیر با آب یا روش کلونجر).

روش سوکسله: استخراج سوکسله ابتدا توسط شیمیدان آلمانی فرانتس ریتور فن سوکسله[۵] (۱۸۷۹) پیشنهاد شد که ابتدا برای استخراج چربی‌ها طراحی شده بود اما در حال حاضر برای سایر ترکیبات زیست فعال با ارزش از انواع منابع طبیعی استفاده می‌شود. در این روش، مقداری از نمونه خشک در یک بطری در یک فلاسک تقطیر حاوی مقدار مشخصی حلال خاص قرار می‌گیرد. با گرم شدن و رسیدن به یک سطح سرریز، محلول موجود توسط یک سیفون که محلول را به داخل فلاسک تقطیر باز می‌گرداند، تخلیه می‌شود. این محلول مواد استخراج شده را به مایع بالک منتقل می‌کند. مواد استخراجی در فلاسک تقطیر باقی می‌مانند و این فرایند به طور مکرر به منظور استخراج کامل انجام می‌شود. دستگاه سوکسله برای استخراج ترکیبات زیست فعال با ماهیت چربی ضرورت دارد. امروزه استخراج سوکسله روشی سنتی برای استخراج ترکیبات چربی دوست است. بیش از یک قرن، این روش برای مقاصد مختلف استفاده شده است و به عنوان یک فرآیند جهانی استخراج مواد شیمیایی شناخته می‌شود. با این وجود، سوکسله به تنهایی، یک فرایند استخراجی است که نیاز به بهینه‌سازی دارد. با این حال، این روش نیاز به زمان فرآیند و مقدار حلال زیاد دارد. حلال‌های مورد استفاده در روش سوکسله متانول، اتانول، ان-هگزان، اتر نفتی، تولوئن، کلروفرم، بنزن، دی اتیل اتر، دی کلرومتان، استون، ایزواکتان، سیکلوهگزان، ایزوپروپانول، و آب (برای مقایسه) هستند. روش سوکسله براساس جداسازی یک جز خاص از چند ماده گیاهی یا غذایی با استفاده از یک حلال قطبی بسته به ویژگی حلالیت ترکیبات هدف و ماهیت فیزیکی و شیمیایی منبع است که می‌تواند تماس سطح و نفوذپذیری حلال را در نمونه افزایش دهند (قربانی و همکاران، ۱۳۹۴). شماتیک (الف) و تصویر حقیقی (ب) از یک دستگاه استخراج کننده سوکسله به همراه اجزای تشکیل دهنده آن در شکل ۱ آورده شده‌اند.

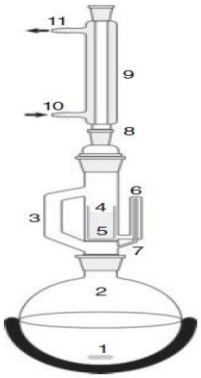
روش پروکولاسیون: به مانند دم کردن یک قهوه، پرکولاسیون یک فرآیند نیمه پیوسته است که ماتریس گیاهی را در یک بستر ثابت می‌کند. حلال تازه از طریق بستر در دماهای مختلف جریان می‌یابد. این روش می‌تواند حلالیت یا محدودیت تعادل ترمودینامیکی را به عنوان یک حلال جدید برای تغذیه حل کند. برای پرکولاسیون، مواد جامد بروی یک بستر ثابت انباشته می‌شوند و حلال از طریق این بستر عبور می‌کند، که عموما به وسیله گرانش از بالا به پایین در تجهیزات فنی هدایت می‌شود (شکل ۲-الف). برای افزایش زمان تماس، حلال می‌تواند جایگزین و چندین بار از طریق بستر ثابت عبور داده شود تا انتقال جرم کافی صورت پذیرد. حجم آزاد مواد گیاهی باید به اندازه کافی زیاد باشند تا امکان عبور آزاد حلال از طریق بستر ثابت ایجاد شود. مزایای این فرایند عبارتند از تنش مکانیکی نسبتا کمتر بر روی مواد جامد و همچنین قابلیت فیلتر کردن بستر ثابت، تا اطمینان حاصل شود که عصاره از محتوای جامد جدا شده باشد. اگر استخراج با حلال تازه انجام شود، آبشویی اجزای مورد نظر باید کامل انجام باشد.

روش خیساندن: استخراج به روش خیساندن از مدت‌ها قبل برای تهیه خانگی تونیک استفاده شده است. خیساندن یک روش محبوب و ارزان برای استخراج روغن‌های اساسی[۶] (اسانس‌های روغنی) و ترکیبات زیست فعال است. برای استخراج در مقیاس کوچک، به طور کلی خیساندن متشکل از آسیاب مواد گیاهی برای افزایش سطح تماس به منظور اختلاط مناسب با یک حلال در یک محفظه (راکتور) بسته است. حلال با صافی پالایش می‌شود اما تفاله جامد در فرآیند استخراج برای بازیابی بیشتر فشرده می‌شود. مایع فشرده شده برای مرحله بعدی فیلتر می‌شود. خیساندن شامل برهمکنش اولیه و اختلاط یک حلال (آب) و یک ماتریس جامد است (شکل ۲-ب). این روش در جهت کمک به انتقال یک ترکیب هدف از ماتریس داخل ریشه‌های گیاه، پوست، چوب، و یا برگ به توده حلال

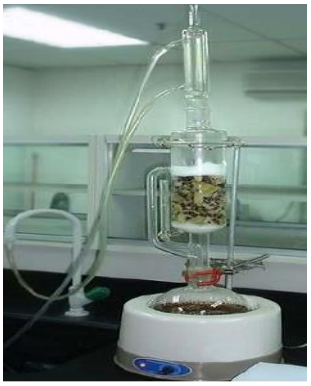
[۱] Soxhlet extraction
[۲] Maceration
[۳] Percolation
[۴] Hydrodistillation
[۵] Franz Ritter Von Soxhlet
[۶] essential oils

است. پس از آن جداسازی آب از ماتریس جامد توسط فیلتراسیون و یا سانتریفوژ صورت می‌پذیرد. ترکیباتی مانند آنتی اکسیدان‌ها، آنتوسیانین‌ها، تانن‌ها، مواد معطر، رنگدانه‌ها و غیره را می‌توان با روش خیساندن استخراج کرد. تکنیک خیساندن را می‌توان به حالت‌های مختلفی با تغییر دما و تغییر فرآیند تعریف کرد: خیساندن در دمای اتاق، عصاره‌گیری[۱] با آب در حال جوشاندن و دم کردن[۲]، مانند چای، که یک استخراج کنترل شده و با درجه حرارت بالا است.

روش تقطیر با آب: تقطیر با آب یک روش مرسوم برای استخراج ترکیبات زیست فعال و اسانس روغنی از مواد گیاهی تازه با استفاده از آب به عنوان حلال است. تقطیر آب، تقطیر آب و بخار و تقطیر مستقیم بخار، انواع فنون تقطیر با آب هستند (شکل ۳). در روش تقطیر با آب، مواد گیاهی بسته بندی شده در یک محفظه حاوی آب به اندازه کافی جوش داده می‌شوند. در عوض، بخار مستقیم به نمونه گیاهی تزریق می‌شود. سرمایش مستقیم با آب، مخلوط بخار آب و روغن را چگالش می‌کند. مخلوط چگالنده به یک جداساز جریان می‌یابد، در حالیکه ترکیبات روغنی و زیست فعال به طور خودکار از آب جدا می‌شوند. تقطیر با آب شامل سه فرایند اصلی فیزیکوشیمیایی است: نفوذ با آب[۳]، آب کافت[۴] و تجزیه بوسیله حرارت[۵]. یک مشکل در استفاده از آنها برای ترکیبات ناپایدار نسبت به حرارت[۶] این است که در دمای بالا استخراج برخی از اجزا از دست می‌رود. به تازگی، فنون پاکیزه و سبز کارآمدتر برای به دست آوردن این ترکیبات مانند روش سیال فوق بحرانی، فرآیندهای فشار بالا، فرایندهای استخراج به کمک ریزموج و فراصوت و تخمیر مورد استفاده قرار گرفته‌اند.



(الف)



(ب)

شکل ۱- شماتیک (الف) و تصویر حقیقی (ب) از یک دستگاه استخراج کننده سوکسله: ۱- همزن مغناطیسی، ۲- مخزن ثابت، ۳- مسیر تقطیر، ۴- تیمبل، ۵- نمونه جامد، ۶- ناحیه بالای سیفون، ۷- خروجی سیفون، ۸- بسط، ۹- چگالنده، ۱۰- ورودی آب خنک، ۱۱- خروجی آب خنک.

Laboratory Scale

- Capacity:
  - 1 – 20 g RawMaterial
  - 50 – 100 ml Solvent
- Diameter: 120 mm
- Height: 120 mm
- Retention Time up to several days

(الف)

Laboratory Scale

- Capacity:
  - 30 – 50 g RawMaterial
  - 0,01 – 10 ml/min Solvent
- Inner-Diameter: 25 mm
- Height: 200 mm
- Temperatureup to 100 °C

(ب)

شکل ۲- تجهیزات آزمایشگاهی برای روش پرکولاسیون (الف) و روش خیساندن (ب) (Chemat et al, ۲۰۱۲).

---

[۱] Decoction

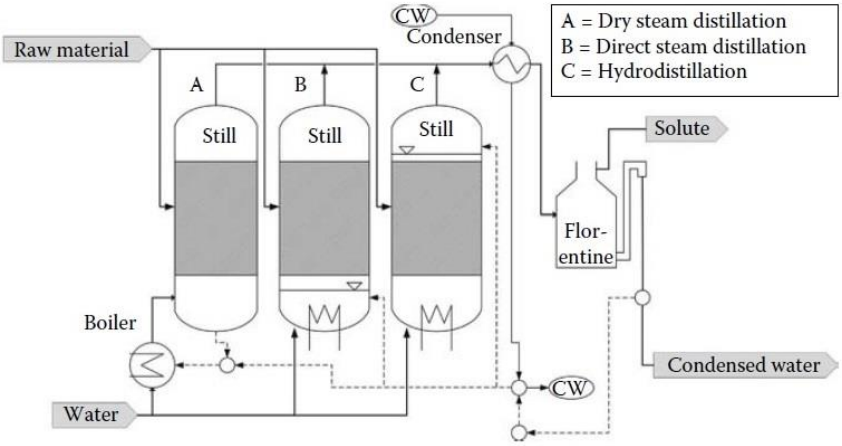
[۲] Infusion

[۳] hydrodiffusion

[۴] hydrolysis

[۵] decomposition by heat

[۶] thermo labile compounds



شکل ۳- نمودار جریان فرآیند روش تقطیر با آب و انواع روش‌های تقطیر با بخار (Chemat et al, ۲۰۱۲).

لازم به ذکر است که بازده استخراج در هر روش بویژه فنون متداول استخراج، به انتخاب نوع حلال بستگی دارند. قطبیت ترکیبات هدف مهمترین عامل برای انتخاب حلال است. همبستگی مولکولی حلال و ماده انحلال شونده، انتقال جرم، استفاده از کمک حلال، ایمنی زیست محیطی، سمیت برای انسان و شرایط مالی (هزینه حلال) بایستی در انتخاب حلال برای استخراج ترکیبات زیست فعال مد نظر قرار داد. بعضی از حلال‌های مورد استفاده در استخراج ترکیبات زیست فعال در جدول ۳ آورده شده‌اند.

جدول ۳- حلال‌های مورد استفاده در استخراج انواع ترکیبات زیست فعال. اعداد داخل پرانتز قطبیت نسبی هر حلال است. (Azmir et al, ۲۰۱۳)

آب (۱)	اتانول (۰/۶۵۴)	متانول (۰/۷۶۲)	کلروفرم (۰/۲۵۹)	اتر (۰/۱۱۷)	استون (۰/۳۵۵)
آنتوسیانین	تانین	آنتوسیانین	تارپنوئید	تارپنوئید	فلاونوئید
تانین	پلی فنول	تارپنوئید	فلاونوئید	آلکالوئید	
ساپونین	فلاونول	ساپونین			
تارپنوئید	تارپنوئید	تانین			
	آلکالوئید	فلاونول			
		پلی فنول			

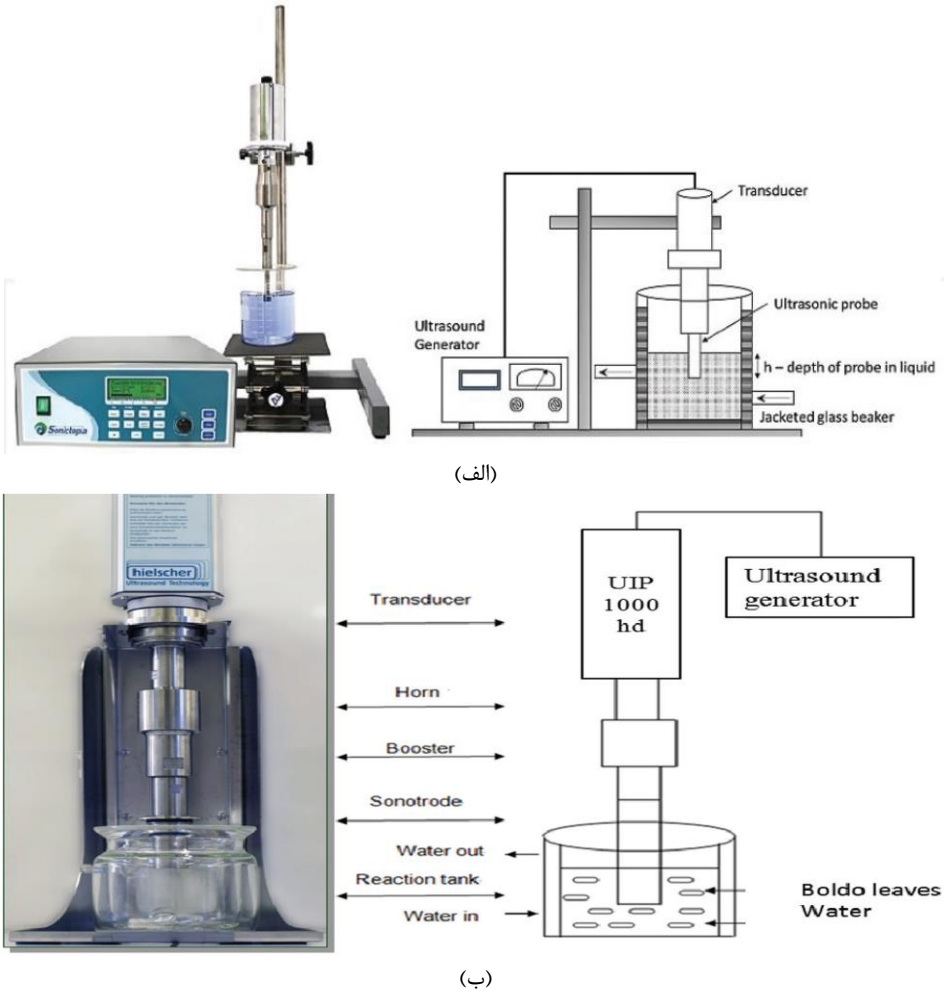
۴-۲- فناوری‌های سبز استخراج ترکیبات زیست فعال

۴-۲-۱- استخراج به کمک فراصوت[۱]

فراصوت، امواج صوتی با فرکانس بسیار بالا (۲۰ کیلوهرتز تا ۱۰۰ مگاهرتز) هستند که از طریق سیکل‌های فشردگی[۲] و کشیدگی[۳] انتشار می‌یابند و نیاز به یک محیط (مانند بافت) دارند که در آن انتقال پیدا کنند. استخراج با کمک فراصوت با استفاده از انرژی فراصوت با شدت بالا انجام می‌گیرد که توسط انفجار حباب‌های حفره‌زا ایجاد می‌شوند. فروپاشی حباب می‌تواند اثرات فیزیکی، شیمیایی و مکانیکی ایجاد کند. هنگامیکه این انرژی از طریق حلال استخراج کننده به سطح مواد خام می‌رسد، این انرژی به انرژی مکانیکی تبدیل شده که معادل چند هزار فشار اتمسفر است. فشار بالا ذرات ماده را از بین می‌برد، غشاهای سلولی را تخریب می‌کند، نفوذ حلال را افزایش و سطح تماس بین سطوح جامد و مایع را افزایش داده و موجب آزاد شدن ترکیبات هدف در حلال استخراج کننده می‌شود (شاطرآبادی و همکاران، ۱۳۹۶). استخراج با کمک فراصوت یک فناوری جایگزین ساده، سازگار با محیط زیست و کارآمد برای روش‌های استخراج مرسوم است. مزایای اصلی روش فراصوت سادگی استفاده و نیاز به تجهیزات کم هستند. دستگاه‌های

[۱] Ultrasound-Assisted Extraction
[۲] compression
[۳] rarefaction

فراصوت شامل یک حمام فراصوت است که عمدتا برای استخراج در مقیاس کوچک استفاده می‌شود و یا یک سیستم پروب فراصوتی برای استخراج صنعتی در مقیاس بزرگ هستند (شکل ۴).



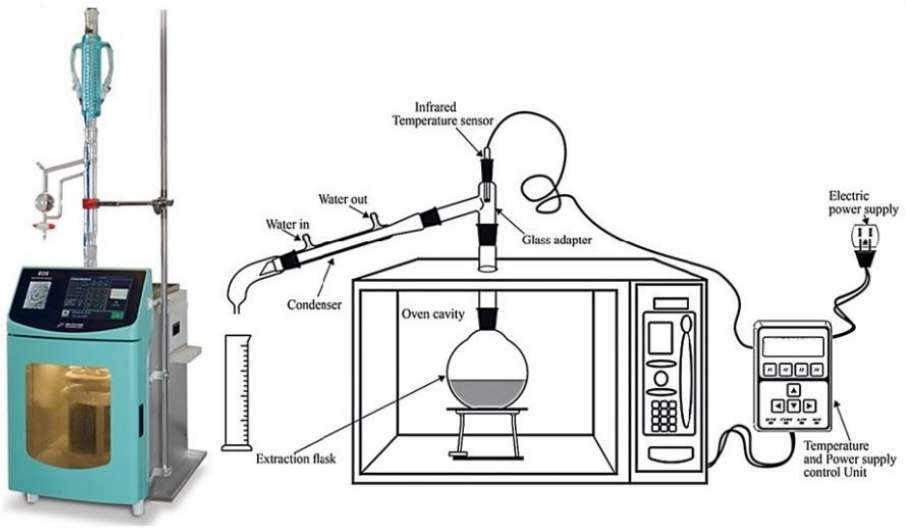
شکل ۴- شماتیک دو نوع سامانه استخراج به کمک فراصوت (Chemat et al, ۲۰۱۷a,b)

۴-۲-۲- استخراج به کمک ریزموج[۱]

اصول استخراج به کمک فناوری ریزموج متفاوت از روش‌های معمول (جامد یا مایع یا صرفا استخراج ساده) است زیرا استخراج در این روش به دلیل تغییرات ساختار سلولی ناشی از امواج الکترومغناطیسی رخ می‌دهد. انرژی ریزموج یک تابش غیر-یونیزه است که مقیاس ۳۰۰ مگاهرتز تا ۳۰۰ گیگاهرتز را پوشش می‌دهد. اصل گرمایش با استفاده از ریزموج بر مبنای تأثیر مستقیم آن بر مولکول‌های ماده است. انرژی الکترومغناطیسی به علت هدایت یونی و مکانیزم چرخش دو قطبی به گرما تبدیل می‌شود (شکل ۵).

فرایند استخراج با ریزموج شامل سه مرحله متوالی است: (۱) جداسازی محلول‌ها از مکان‌های فعال ماتریس نمونه تحت افزایش دما و فشار، (۲) انتشار حلال در ماتریس نمونه و (۳) انتشار مواد حاصل از ماتریس نمونه به حلال‌ها. شرایط عملیاتی می‌تواند به موفقیت در بازده این فرآیند کمک کنند. از این منظر، پارامترهایی مانند حلال استخراج کننده، دما و زمان استخراج، توان ریزموج و خصوصیات فیزیکوشیمیایی مواد باید مورد توجه ویژه‌ای باشند، زیرا می‌توانند به طور بالقوه‌ای بر بازیابی ترکیبات هدف تاثیر بگذارند (Ameer et al, ۲۰۱۷).

[۱] Microwave-Assisted Extraction

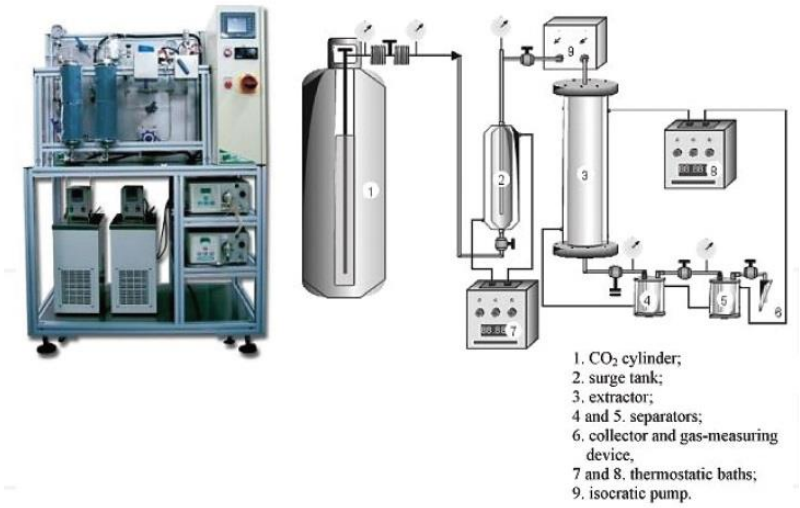


شکل ۵- شماتیک یک سامانه استخراج به کمک ریزموج در مقیاس آزمایشگاهی (Ameer et al, ۲۰۱۷)

۴-۲-۳- استخراج به کمک سیال فوق بحرانی[۱]

استخراج به کمک سیال فوق بحرانی یک تکنیک است که از سیالات فوق بحرانی (سیستم‌های تشکیل شده توسط یک یا چند ترکیب در شرایط بیش از مقادیر بحرانی فشار و دما) به عنوان یک حلال استخراج کننده در جداسازی یک جز (استخراج شونده) از دیگری (ماتریس) استفاده می‌شود. در این فرآیند، فاز متحرک به منظور بالا بردن توان حل کنندگی فاز متحرک، تحت فشار و دمای نزدیک یا بالاتر از نقطه بحرانی قرار می‌گیرد. سیال فوق بحرانی به عنوان یک جایگزین برای حلال‌های مایع آلی رایج استفاده می‌شود. بیشترین کاربرد سیالات فوق بحرانی CO_2 (دما و فشار بحرانی به ترتیب ۳۱ درجه سلسیوس و ۷۴ بار) و آب (دما و فشار بحرانی به ترتیب ۳۷۴ درجه سلسیوس و ۲۲۱ بار) اما برخی از فرآیندها شامل استفاده از متانول فوق بحرانی، اتانول، پروپان، اتان هستند (جدول ۴). یک سامانه استخراج به کمک سیال فوق بحرانی شامل بخش‌های زیر است: سیستم تحویل سیال فوق بحرانی بسیار مهم است زیرا خلوص بالای آن در هنگام فرآیند مورد نیاز است. پمپ‌هایی که در روش استخراج به کمک سیال فوق بحرانی کار می‌کنند باید بتوانند دی اکسید کربن را در فشارهای بالا و با حفظ جریان ثابت انتقال دهند. یک گرم کننده برای کنترل درجه حرارت و یک سلول یا متوقف کننده که قادر به مقاومت در برابر فشار تولید شده توسط پمپ باشد. مهمترین قسمت محدود کننده این فناوری کنترل جریان سیال فوق بحرانی از طریق سلول است و علاوه بر این، مسئول کاهش فشار مایع با عبور شرایط فوق بحرانی موجود در شرایط اتمسفر استخراج درون سلول است. در نهایت، سیستم جمع آوری مواد استخراج شده مسئول افزایش چگالی سیال می‌باشند و از این رو قدرت حلال کاهش می‌یابد و جداسازی مواد استخراجی از سیال حاصل می‌شود (معمولا با کاهش فشار سیال به دست می‌آید). یک شماتیک از سامانه استخراج به کمک سیال فوق بحرانی در شکل ۶ آمده است. اکثر مطالعاتی که پتانسیل استخراج به کمک سیال فوق بحرانی را برای بازیابی ترکیبات ارزشمند از پسماندها ارزیابی کرده‌اند، بر روی بازیابی روغن دانه و بازیابی پروآنتوسیانیدین‌ها متمرکز بوده‌اند (Ferrentino et al, ۲۰۱۶).

[۱] Supercritical fluid extraction



شکل ۶- شماتیک یک سامانه استخراج به کمک سیال فوق بحرانی (Ferrentino et al, ۲۰۱۶)

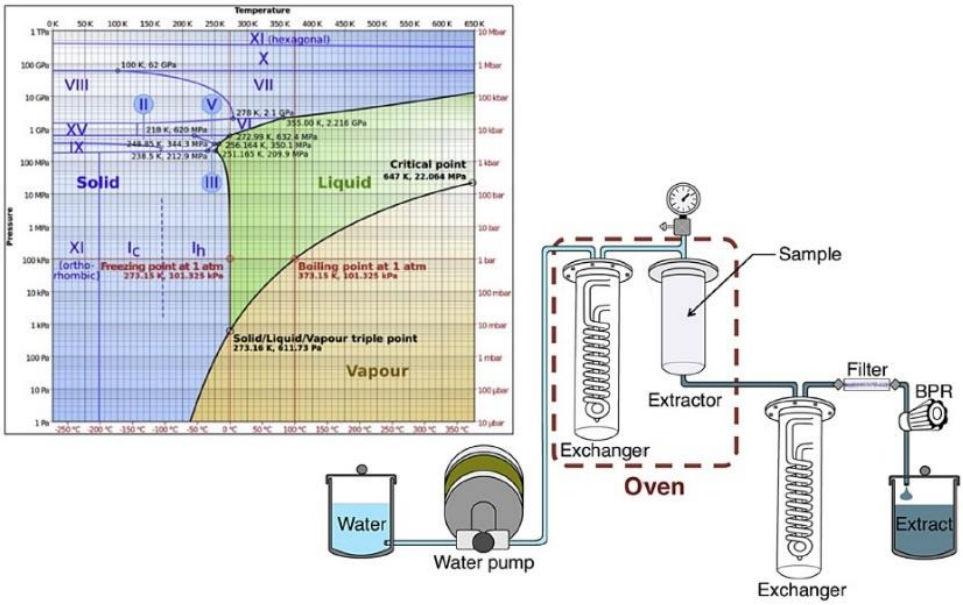
جدول ۴- ویژگی‌های بحرانی چند سیال فوق بحرانی رایج مورد استفاده (Ferrentino et al, ۲۰۱۶)

نوع سیال فوق بحرانی	وزن مولکولی سیال (گرم بر مول)	دمای بحرانی سیال (کلوین)	فشار بحرانی سیال (مگا پاسکال)
کربن دی اکسید	۴۴/۰۱	۳۰۴/۱	۷/۶۸
آب	۱۸/۰۲	۶۴۷/۳	۲۲/۱۲
متان	۱۶/۰۴	۱۹۰/۴	۴/۶۰
اتان	۳۰/۰۷	۳۰۵/۳	۴/۸۷
پروپان	۴۴/۰۹	۲۶۹/۸	۴/۲۵
اتیلن	۲۸/۰۵	۲۸۲/۴	۵/۰۴
پروپیلن	۴۲/۰۸	۳۶۴/۹	۴/۶۰
متانول	۳۲/۰۴	۵۱۲/۶	۸/۰۹
اتانول	۴۶/۰۷	۵۱۳/۹	۶/۱۴
استون	۵۸/۰۸	۵۰۸/۱	۴/۷۰
آمونیاک	۱۷/۰۳	۴۰۵/۶	۱۱/۳
کلرو تری فلوئورومتان	۱۰۴/۴۶	۳۰۲	۳/۹۲
دی اتیل اتر	۷۴/۱۲	۴۶۷/۷	۳/۶۴
ان-پنتان	۷۴/۱۵	۴۶۹/۶	۳/۳۷

۴-۲-۴- استخراج به کمک آب داغ تحت فشار[۱]

استخراج با آب گرم تحت فشار یک فناوری سبز برای استخراج مولکول‌ها با استفاده از آب داغ به عنوان حلال است (شکل ۷). مهمترین ویژگی این فناوری، استفاده از دما و فشار بالاتر از ۱۰۰ درجه سلسیوس و ۰/۱ مگا پاسکال (نقطه جوش اتمسفری آب) و کمتر از مقدار بحرانی (۳۷۴ درجه سلسیوس و ۲۲/۱ مگا پاسکال) است. هنگامیکه آب به عنوان حلال استفاده می‌شود، فناوری استخراج با آب گرم تحت فشار نیز می‌تواند به عنوان استخراج آب زیر بحرانی[۲] (SWE)، استخراج مایع فوق داغ[۳] (SHLE) و استخراج با مایع تحت فشار[۴] (PLE) یا استخراج با حلال تحت شتاب[۵] (ASE) طراحی شود (Giacometti et al, ۲۰۱۸).

[۱] Pressurized hot water extraction
[۲] subcritical water extraction
[۳] superheated liquid extraction
[۴] pressurized liquid extraction
[۵] accelerated solvent extraction



شکل ۷- شماتیک یک سامانه استخراج با آب گرم تحت فشار و نمودار فازهای آب در شرایط مختلف (Giacometti et al, ۲۰۱۸)

۴-۲-۵- استخراج به کمک سیال تحت فشار[۱]

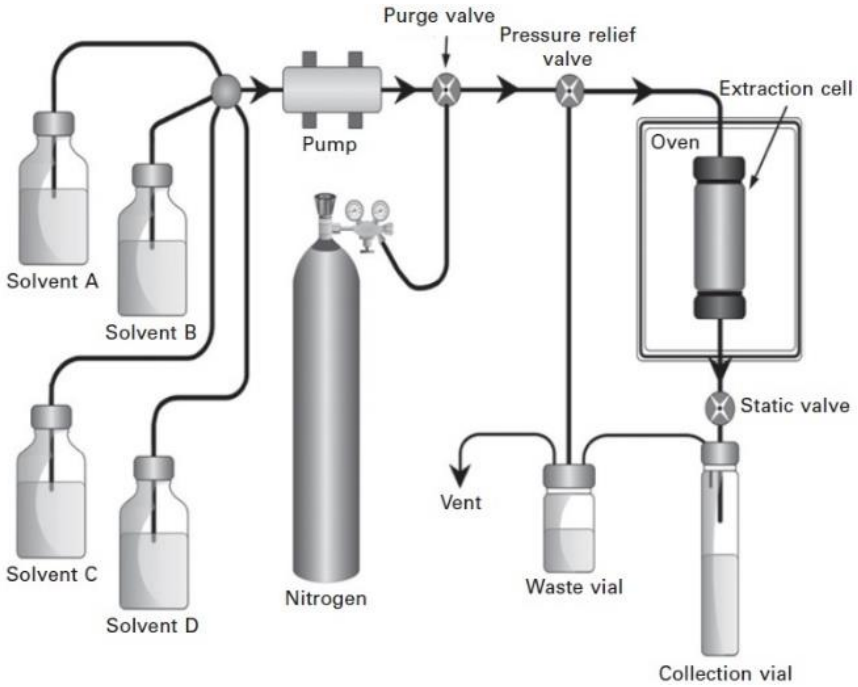
استخراج به کمک سیال تحت فشار (PLE) برای اولین بار توسط Richter *et al.* (۱۹۹۶) ارائه شد. این فناوری در حال حاضر با نام‌های مختلفی شناخته می‌شود: استخراج با سیال تحت فشار، استخراج با سیال تحت شتاب، استخراج با حلال افزایش یافته[۲]، استخراج آب زیر بحرانی و استخراج با حلال در فشار بالا (Barba *et al.*, ۲۰۱۵). مفهوم استخراج به کمک سیال تحت فشار استفاده از فشار بالا برای حفظ شرایط حلال قبل از نقطه جوش نرمال آن است. فشار بالا فرآیند استخراج را تسهیل می‌کند. فنون اتوماسیون علت اصلی توسعه بیشتر این فناوری همراه با کاهش زمان استخراج و کاهش نیاز به حلال است. تکنیک PLE نیازمند مقدار کمی از حلال به دلیل ترکیب با فشار بالا و درجه حرارت است که باعث می‌شود استخراج سریع‌تر فرآیند شود. دمای استخراج بالاتر می‌تواند حلالیت بیشتر آنالیت را با افزایش حلالیت و سرعت انتقال جرم افزایش و همچنین ویسکوزیته و کشش سطحی حلال را کاهش دهد و در نتیجه میزان استخراج بهبود پیدا می‌کند. در مقایسه با استخراج متداول سوکسله، PLE به طور قابل توجهی زمان فرآیند و استفاده از حلال را کاهش می‌دهد (Barba *et al.*, ۲۰۱۶a). بنابراین، برای استخراج ترکیبات قطبی، PLE به عنوان یک روش جایگزین در نظر گرفته می‌شود. استخراج با استفاده از یک مایع تحت فشار بالاتر از نقطه جوش آن، نیاز به یک شیر باز/ بسته و یا یک محدود کننده فشار[۳] برای حفظ فشار در طول استخراج دارد. دو نوع اصلی از تجهیزات در این فناوری عبارتند از: PFE استاتیکی، که یک فرایند ناپیوسته با یک یا چند مرتبه استخراج با جایگزینی حلال در خلال فرآیند است و PFE دینامیکی که در آن حلال استخراج کننده به طور پیوسته از طریق مخزن حاوی نمونه پمپ می‌شود. یک شماتیک از سامانه PFE استاتیکی در شکل ۸ نشان داده شده است. دما معمولا از دمای اتاق تا ۲۰۰ درجه سلسیوس متغیر و فشار معمولا بین ۳۵ تا ۲۰۰ بار است. کاغذ فیلتر کننده بر روی یک سلول استخراج کننده فولاد ضدزنگ پس از نمونه قرار داده شده و در صورت لزوم با یک شناساگر خشک کننده مخلوط می‌شود. این سلول یا بر روی یک چرخ فلک قرار می‌گیرد و به صورت خودکار در آون گذاشته می‌شود، یا برای تجهیزات ساده‌تر به صورت دستی درون آون قرار می‌گیرد. اکثر تجهیزات دارای یک پمپ هستند که سلول استخراج کننده را با حلال پر می‌کنند. با توجه به اینکه کدام مورد برای حفظ فشار مورد نظر نیاز است معمولا، یک شیر استاتیکی در ترکیب با یک شیر کنترل فشار، فشار درون مخزن نمونه هم با اضافه کردن حلال بیشتر به سلول و هم با باز کردن شیر استاتیکی در طول استخراج استاتیکی کنترل می‌شود. بخش اول استخراج پیش گرمایش برای رسیدن به تعادل حرارتی

[۱] Pressurized liquid extraction

[۲] enhanced solvent extraction

[۳] pressure restrictors

است. در طول این حرارت‌دهی، افزایش حرارت حلال رخ می‌دهد و باعث افزایش فشار داخل سلول می‌شود. هنگامیکه مقادیر تنظیم شده آماده می‌شوند، استخراج استاتیکی در یک زمان از پیش تعیین شده معمولا ۵ تا ۱۰ دقیقه انجام می‌شود. بعد از گذشت زمان استاتیکی، بخشی از حلال در سلول استخراج کننده با حلال تازه جایگزین می‌شود تا سیکل استخراج بعدی شروع شود. پس از آخرین سیکل، سلول نمونه با گاز بی اثری مانند نیتروژن برای حذف حلال باقی مانده از سلول پر شده و مسیر جریان به یک بطری که حاوی عصاره است، شستشو می‌شود. در برخی از تجهیزات، استخراج متوالی به راحتی می‌تواند با تکرار این روش با یک حلال جدید و خالص‌سازی در یک بطری مشابه یا یک بطری جمع آوری کننده مختلف، انجام شود.



شکل ۸- شماتیک یک سامانه استخراج به کمک سیال تحت فشار (Galanakis, ۲۰۱۲).

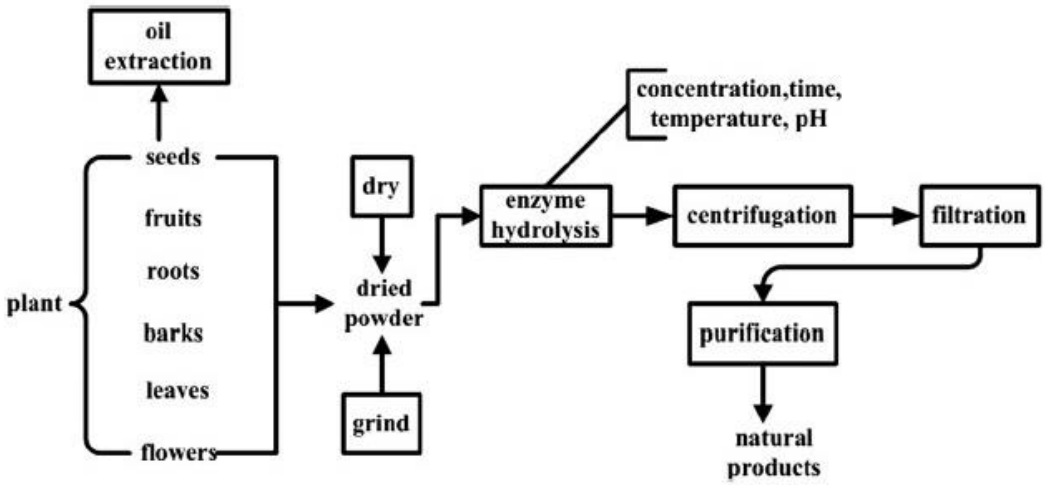
۴-۲-۶- استخراج به کمک آنزیم[۱]

آزادسازی ترکیبات زیست فعال از سلول‌های گیاهی از طریق تخریب سلول‌ها و استخراج می‌تواند با استفاده از آنزیم‌ها هم به تنهایی و هم به صورت یک مخلوط بهینه شوند. استخراج به کمک آنزیم یک روش امیدوار کننده برای فنون استخراج حلال-مبنا است. این روش بر اساس توانایی آنزیم‌ها برای کاتالیز کردن واکنش‌ها با خواص و گزینش پذیری مکانی، تحت شرایط فرآیند معتدل، در محلول‌های آبی است. به همین علت، این روش یک تکنیک استخراج محیط زیست پسند در نظر گرفته می‌شود. آنزیم‌هایی مانند پکتیناز، سلولاز، همی سلولاز و غیره به منظور افزایش نفوذپذیری دیواره سلولی و تولید استخراج ترکیبات هدف مانند پلی ساکارید، روغن، رنگدانه‌های طبیعی، طعم دهنده‌ها، آنتی اکسیدان‌ها و ترکیبات دارویی، اجزای دیواره سلولی را آب‌کافت می‌کنند. آنزیم‌های مورد استفاده می‌توانند از باکتری‌ها، قارچ‌ها، اندام‌های حیوانی و عصاره‌های گیاهی حاصل شوند. به منظور افزایش بازده استخراج، شرایط عملیاتی مانند زمان، دما، pH و نسبت آنزیم به سوبسترا باید بهینه شوند. آنزیم‌ها همچنین می‌توانند در مرحله اول پیش فرآوری مواد اولیه به منظور کاهش زمان استخراج، استفاده از حلال‌ها را کم کنند و افزایش عملکرد و کیفیت را بهبود دهند. محدودیت‌های فنی این روش عبارتند از هزینه نسبت زیاد برای فرآیند حجم زیادی از مواد خام، آماده‌سازی آنزیم و مشکل افزایش مقیاس فرآیند به مقیاس صنعتی به دلیل رفتار پیچیده و متفاوت آنزیم که در شرایط زیست محیطی (درصد اکسیژن محلول، دما و دسترسی مواد مغذی) تغییر می‌کند. برخی

[۱] Enzyme-Assisted Extraction

از مواد فیتوشیمیایی در ماتریس‌های گیاهی در سلول‌های سیتوپلاسم پراکنده هستند و برخی از ترکیبات در شبکه لیگنین پلی ساکارید با استفاده از پیوندهای هیدروژنی و یا برهمکنش‌های آبگریز نگهداری می‌شوند که در فرآیند استخراج با یک حلال قابل دسترسی نیستند. پیش فرآوری آنزیمی به عنوان یک روش موثر و نوین برای آزادسازی ترکیبات پیوندی و همچنین افزایش عملکرد کلی در نظر گرفته می‌شود. اضافه کردن آنزیم‌های خاص مانند سلولاز، آلفا-آمیلاز و پکتیناز در طول فرآیند، بازده استخراج را با شکست دیواره سلولی و آب‌کافت پلی ساکاریدهای ساختاری و چربی‌ها بهبود می‌دهد (Selvamuthukumaran & Shi, ۲۰۱۷). دو روش برای استخراج به کمک آنزیم‌ها وجود دارد: استخراج آبی به کمک آنزیم‌ها[۱] (EAAE) و فشردگی سرد به کمک آنزیم[۲] (EACP). معمولا روش EAAE برای استخراج روغن از بذرهای مختلف طراحی می‌شود. در روش EACP، آنزیم‌ها برای آب‌کافت دیواره سلولی بذر استفاده می‌شود زیرا در این سیستم کلوئید پروتئین-پلی‌ساکارید موجود نیست، ولی در EAAE موجود است.

عوامل مختلفی از جمله ترکیبات آنزیم و غلظت، pH سیستم، اندازه ذرات مواد گیاهی، نسبت جامد به آب و زمان آب‌کافت به عنوان عوامل کلیدی برای استخراج در این روش شناخته شده‌اند. رطوبت نمونه نیز عامل مهمی برای آب‌کافت آنزیمی است. فرآیند استخراج به کمک آنزیم از محصولات طبیعی در شکل ۹ نشان داده شده است. شکست دیواره سلولی گامی مهم برای استخراج بسیاری از ترکیبات زیست فعال است که در داخل دیواره‌های سلولی وجود دارند. روش استخراج به کمک آنزیم بر اساس توانایی آنزیم برای آب‌کافت اجزای دیواره سلولی و تخریب یکپارچگی ساختاری دیواره‌های سلول گیاهی در شرایط فرآیند معتدل است و بنابراین امکان استخراج و آزادسازی ترکیبات زیست فعال را فراهم می‌آورد. یک رابطه مستقیم بین میزان و غلظت سوبسترا تا زمان محدود شدن غلظت آنزیم وجود دارد. در این فرآیند، برای استخراج موثر بایستی دمای واکنش، زمان استخراج، pH سیستم، غلظت آنزیم و اندازه ذرات بستر، مورد توجه قرار گیرد.



شکل ۹- استخراج محصولات طبیعی به کمک آنزیم از مواد گیاهی (Selvamuthukumaran & Shi, ۲۰۱۷).

۴-۲-۷- استخراج به کمک میدان الکتریکی پالسی[۳]

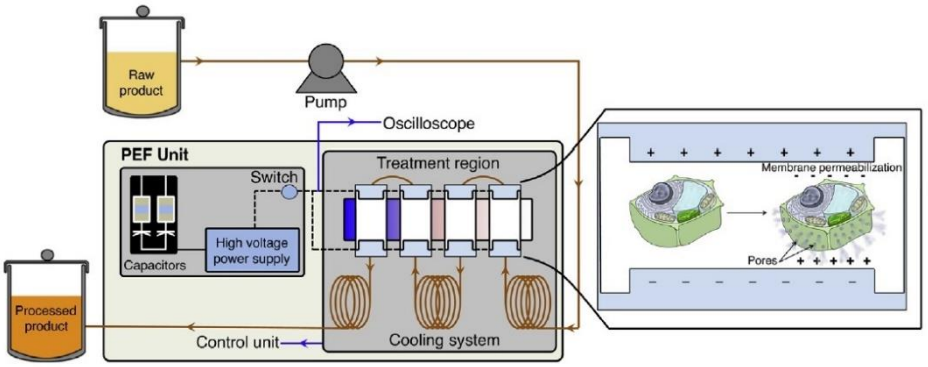
فرآیند استخراج با میدان الکتریکی پالسی (PEF) یک فناوری سبز و نوین برای استخراج ترکیبات با ارزش از پسماندها و محصولات فرعی غذایی-کشاورزی است. میدان الکتریکی پالسی به ماده‌ای که بین دو الکترود با دامنه پالسی قرار می‌گیرد اعمال می‌شود. دامنه پالس در سامانه‌های PEF از ۱۰۰-۳۰۰ V/cm تا ۲۰-۸۰ KV/cm و با انرژی نسبتا پایین ۱۰-۲۰ Kj/kg است. به طور معمول، فرآیند استخراج با میدان الکتریکی پالسی در دمای محیط یا کمی بالاتر از دمای محیط و برای مدت زمان کمتر از ۱ ثانیه (میکرو ثانیه یا میلی

[۱] enzyme-assisted aqueous extraction

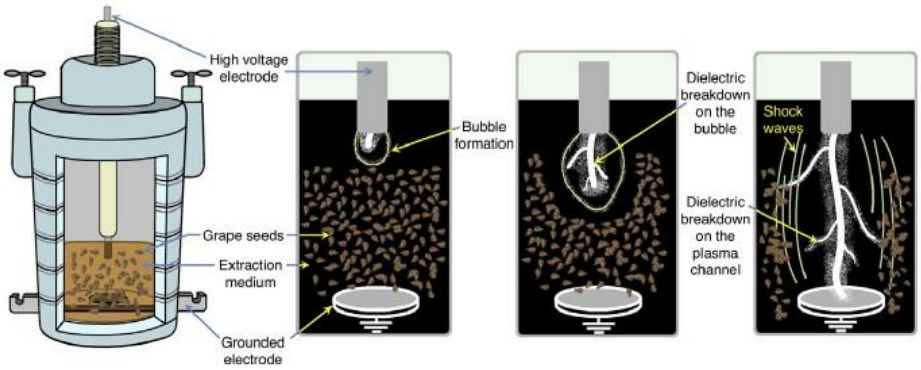
[۲] Enzyme assisted cold pressing

[۳] Pulsed Electric Field Extraction

ثانیه) انجام می‌شود. هنگامیکه سلول‌های گیاهی در معرض میدان الکتریکی پالسی قرار می‌گیرند، غشاهای سلولی آسیب می‌بینند و منجر به تشکیل حفره‌های موقت (برگشت‌پذیر) یا دائمی (برگشت‌ناپذیر) می‌شوند (شکل ۱۰). پدیده آسیب سلول‌ها، الکتروپوراسیون (تشکیل حفره با الکتریسیته) نامیده می‌شود (Puertolas et al, ۲۰۱٦b). سازو کار دقیق فناوری PEF و همچنین معادلاتی که پدیده انتقال جرم را در طی این فرآیند توضیح می‌دهند قبلا بررسی شده‌اند. غلظت ترکیبات آنتی اکسیدانی استخراج شده می‌تواند تا حد زیادی به ماتریس نمونه مورد آزمون و شرایط عملیاتی فناوری PEF بستگی داشته باشد. بنابراین، به منظور برقراری ارتباط بین فرآیند و ترکیبات آنتی اکسیدانی، به خصوص برای پلی فنول‌ها، محققان تاثیر شرایط عملیاتی را بر حفظ ظرفیت آنتی اکسیدانی و همچنین ارزش تغذیه‌ای مواد استخراج شده مورد بررسی قرار داده‌اند.



(الف)



(ب)

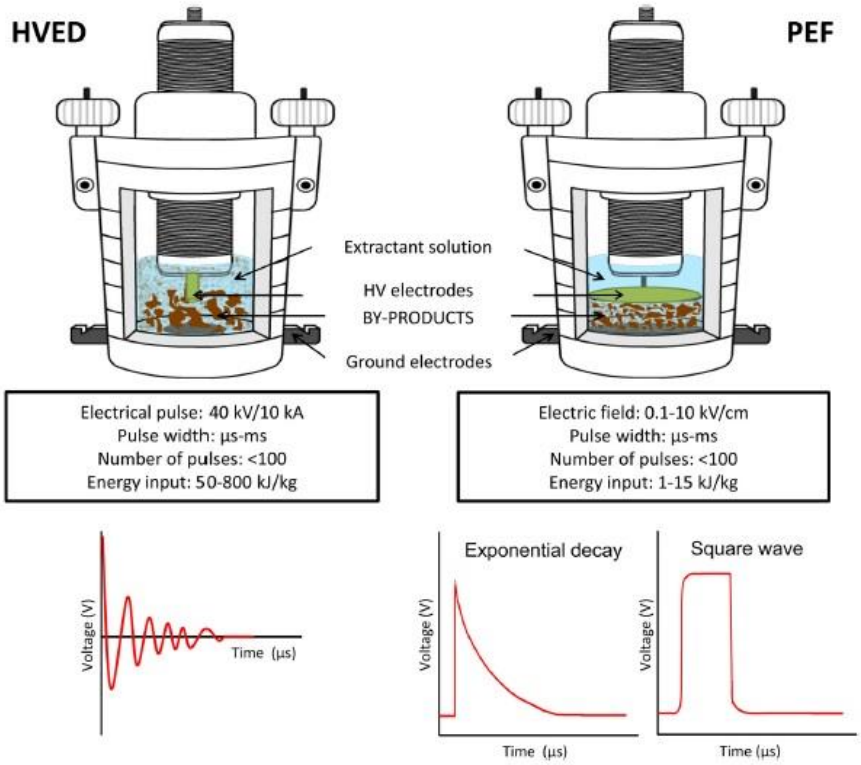
شکل ۱۰- شماتیک یک سامانه استخراج به کمک میدان الکتریکی پالسی (الف) و سامانه استخراج به کمک میدان الکتریکی پالسی در مقیاس آزمایشگاهی برای فرآیند دانه و پسماندهای انگور و تشکیل شکست دی الکتریک در طی فرآیند (Barba et al, ۲۰۱٦b).

۴-۲-۸- استخراج به کمک تخلیه الکتریکی با ولتاژ بالا[۱]

به طور کلی، سامانه‌های استخراج به کمک تخلیه الکتریکی با ولتاژ بالا را می‌توان به سه دسته مختلف تقسیم کرد: سامانه‌های استخراج ناپیوسته، پیوسته و جریان گردشی. سازو کارهای اساسی این سه دسته مختلف از سامانه‌های استخراج به کمک تخلیه الکتریکی با ولتاژ بالا دقیقا یکسان هستند، یعنی ایجاد تخلیه ناشی از میدان الکتریکی مکانی با شدت بالا، تخریب سلول و افزایش انتقال جرم ناشی از پدیده‌های ثانویه مختلف. اما به دلیل تفاوت‌های ساختاری سامانه‌ها، به خصوص الکترودها، حالت‌های تمرکز میدان الکتریکی مکانی در این سه سیستم متفاوت است (Li et al, ۲۰۱۹; Boussetta & Vorobiev, ۲۰۱٤). تخلیه الکتریکی با ولتاژ بالا (HVED) برای کاربردهای مختلفی مانند حذف شیمیایی ناخالصی‌های آلی از آب و استخراج ترکیبات زیست فعال موجود در ماتریس‌های گیاهی-غذایی مختلف استفاده می‌شود. این فناوری بر

[۱] High-voltage electrical discharge

مبنای فرآیند فیزیکی و شیمیایی است که هنگام تخلیه الکتریکی از تماس با آب رخ می‌دهد. این فرآیند تجزیه دی الکتریک حاصل از یونیزاسیون مایع است که با ولتاژ بالا (۳۰-۴۰ کیلوولت) و شدت (تقریبا ۱۰ کیلوآمپر) پالس کوتاه مدت (میکرو ثانیه تا میلی ثانیه) بین دو الکترود رخ می‌دهد. سازو کار فناوری HVED را می‌توان در سه مرحله خلاصه کرد: (i) تولید پالس الکتریکی، (ii) تخلیه جریان (پیش شکست قدرت فاز) و (iii) تشکیل قوس الکتریکی (شکست الکتریکی). حباب‌هایی که در ابتدا در آب موجود هستند یا به دلیل گرمایش موضعی ناشی از این پدیده شکل می‌گیرند، فرآیند را تسریع می‌کنند. اگر اختلاف پتانسیل بین الکترودها کافی باشد، کاهش (بهمن) الکترون از نقطه شروع برای گسترش جریان از الکترود با ولتاژ بالا (الکترود سوزنی) به الکترود زمین (معمولا به شکل صفحه‌ای) می‌رسد. علاوه بر آسیب الکتریکی ایجادشده در طی این فرآیند، چندین پدیده مرتبط (امواج فشار با دامنه بالا، حفره‌زایی، اغتشاش در سیال، تولید گونه‌های واکنش‌پذیر و غیره) و در نتیجه آزادسازی انرژی می‌توانند رخ دهند و به این ترتیب تفکیک بافت‌های سلولی و استخراج ترکیبات هدف انجام می‌شود. اجزای اصلی یک سامانه HVED عبارتند از: (۱) یک ژنراتور پالس با ولتاژ بالا (همانطور که در مورد PEF وجود دارد) و (۲) یک محفظه فرآیند (با دو الکترود، یکی متصل به ژنراتور (ولتاژ بالا) و دیگری الکترود متصل به زمین)، که در آنجا پالس‌ها تخلیه می‌شوند. در نتیجه، یکی از تفاوت‌های عمده بین PEF و HVED، هندسه و ترکیب الکترودهای آنهاست (شکل ۱۱). به طور معمول، در مورد HVED، محفظه فرآیند به یک سوزن (متصل به ولتاژ بالا) و الکترودهای زمین (معمولا به شکل صفحه) مجهز شده‌اند. انرژی در خازن‌هایی با القای کم ذخیره شده که با ژنراتور با ولتاژ بالا شارژ می‌شوند. تخلیه‌های الکتریکی پس از شکست الکتریکی هنگامیکه پالس‌هایی با ولتاژ بالا در تماس با آب رخ می‌دهند، ایجاد می‌شود. ولتاژ و جریان با یک اسیلوسکوپ اندازه‌گیری و پایش می‌شوند. یک نرم افزار نیز برای کسب اطلاعات وجود دارد. برخی از مزایای اصلی فناوری HVED نسبت به روش‌های متداول عبارتند از: (۱) انتقال جرم بیشتر، (۲) میزان استخراج بالاتر، (۳) کاهش زمان فرآیند، (۴) کاهش دمای فرآیند، (۵) کاهش مصرف حلال، (۶) کاهش تخریب ترکیبات حساس به حرارت (آنتی اکسیدان‌ها، پروتئین‌ها و غیره)، (۷) بهبود فرآیند پالایش عصاره‌ها و (۸) کاهش هزینه انرژی و تاثیرات زیست محیطی (Li et al, ۲۰۱۹). در جدول ۵، خلاصه‌ای از مقایسه فنون متداول و فناوری‌های سبز در استخراج ترکیبات زیست فعال و همچنین ترکیبات پیشنهادشده جهت استخراج برای هر روش آورده شده‌اند.



شکل ۱۱- محفظه‌های استخراج، پارامترهای اصلی فرآیند و نمودارهای پالس مورد استفاده در دو فناوری استخراج به کمک تخلیه الکتریکی با ولتاژ بالا (HVED) و استخراج به کمک میدان الکتریکی پالسی (PEF) (Puertolas & Barba, ۲۰۱٦a).

جدول ۵- مقایسه فنون متداول و فناوری‌های سبز در استخراج ترکیبات زیست فعال (Li et al, ۲۰۱۹; Moreira et al, ۲۰۱۹).

روش	مزایا	معایب	ترکیبات پیشنهاد شده جهت استخراج
سوکسله	-استفاده گسترده در فنون متداول، -یک تکنیک مدل پایه برای مقایسه با فنون دیگر.	-زمان بر بودن، -غیر محیط زیست پسند بودن، -نیاز به مقدار زیاد حلال.	استخراج روغن و چربی
تقطیر با آب	-تکنیک ساده و قدیمی برای استخراج اسانس‌های روغنی از گیاهان، -مناسب برای صنایع در مقیاس کوچک، -گزینه‌های مختلفی برای انتخاب نوع تقطیر دارند.	-برای ترکیبات حساس به گرما مناسب نیستند زیرا ممکن است ترکیبات هدف را از بین ببرد یا تجزیه کند، -زمان بر بودن، فرآیند آهسته است.	روغن و ترکیبات زیست فعال
استخراج مایع-مایع	-مناسب برای نمونه‌های مایع، -روشی استاندارد، آسان و ارزان برای تعین فنول در آب، -می‌تواند در دمای اتاق برای جلوگیری از تجزیه فنول انجام شود.	-نیاز به مواد شیمیایی خطرناک و گران دارد، -نیاز به نیروی کار زیادی دارد، -نیاز به زمان زیاد برای آنالیز نمونه دارد، -نرخ تجزیه بالایی به علت تاثیر عوامل داخلی و خارجی دارد.	ترکیبات فنولی
استخراج فاز جامد	-نرخ جداسازی بیشتری نسبت به روش قبلی دارد،	-گران‌تر نسبت به روش قبلی، -نامناسب برای ترکیبات بسیار قطبی، -نامناسب برای نمونه‌های فرار به دلیل اتلاف بخار.	مناسب برای مواد فیتوشیمیایی موجود در گیاهان دارویی

	-کاربری آسان با کارهای دستی کمتر، - تکرارپذیری بیشتری نسبت به روش قبلی دارد.		
استخراج به کمک سیال فوق بحرانی	-ویسکوزیته کمتر و ضریب نفوذ بیشتر نسبت به استخراج با حلال مایع دارد که در نتیجه انتقال جرم بهتری را فراهم می‌کند، -زمان کمتر و محیط زیست پسندتر به دلیل مقدار کمتر نمونه و حلال آلی، -پسماند کمتر به دلیل بازیافت سیال فوق بحرانی، -مناسب برای ترکیبات فرار به دلیل فرآیند در دمای اتاق	-برای اکثر داروها و نمونه‌های دارویی و گیاهی مناسب نیست، -مولکول‌های قطبی قابل حل نیستند، ترمودینامیک سیستم پیچیده و هزینه بر است.	مناسب برای ترکیبات فرار
استخراج به کمک سیال تحت فشار	-مناسب برای نمونه‌های جامد برای جداسازی زیست مولکول‌ها، -نسبت به روش استخراج به کمک سیال تحت فشار این روش برای ترکیبات قطبی بهتر عمل می‌کند، -زمان استخراج و حلال کمتر	-هزینه تجهیزات بیشتر، -برای نمونه‌هایی با بیش از ۱۰ گرم وزن مناسب نیست.	پسماندهای صنایع غذایی-کشاورزی برای استخراج مواد فیتوشیمایی
استخراج به کمک میدان الکتریکی پالسی	-می‌تواند به صورت پیوسته تا ۱۰ هزار کیلوگرم بر ساعت فرآیند کند، -زمان استخراج کوتاه و بازده استخراج بهتر، -سهولت پالایش مواد استخراج شده، تاثیرات زیست محیطی کمتر در مقایسه با روش‌های مرسوم، -کاهش مصرف انرژی	-پارامترهای فرآیند، انرژی‌های ورودی، دمای فرآیند، مقاومت میدان نیاز به کنترل و نگهداری دارند.	مناسب برای فیتواسترول‌ها و انواع پلی فنول‌ها
استخراج به کمک آنزیم	-محیط زیست پسند به دلیل استفاده از آب به عنوان حلال، -بسیار مناسب برای استخراج ترکیبات پیوندی، -نرخ استخراج بالا	-برای حجم نمونه‌های زیاد هزینه آنزیم بالاست، -در مقیاس صنعتی به دلیل شرایط پیچیده آنزیم در محیط مناسب نیست، -محتوای رطوبت نمونه، اندازه ذرات، زمان آب‌کافت و ترکیبات عوامل کلیدی هستند که بایستی کنترل و نگهداری شوند.	مناسب برای استخراج روغن و مواد فیتوشیمایی پیوندی
استخراج به کمک فراصوت	-انرژی و توان مصرفی کمتر، -بازده استخراج بیشتر، -زمان فرآیند کمتر، -مصرف مواد شیمیایی کمتر.	-برای افزایش عملکرد نیازمند بهینه سازی فرکانس فراصوت، توان اسمی دستگاه، انتشار سیکل، توان ورودی و هندسه سیستم دارد.	ترکیبات فنولی، لیپیدها، کلروفیل و کارتنوئیدها
استخراج به کمک ریزموج	-کیفیت بهتر و گزینش پذیری بالاتر در استخراج محصولات مورد نظر، -بازده استخراج بیشتر و زمان استخراج کمتر،	-تجهیزات گرانی دارند، -نسبت به فراصوت عملیات و کاربری مشکل تری دارند، -محیط زیست پسندی کمتری به دلیل استفاده از حلال‌های آلی دارند،	مناسب برای استخراج سریع ترکیبات زیست فعال بویژه پلی فنول‌ها

	-نسبت به روش سیال فوق بحرانی عملیات ساده‌تر و اقتصادی‌تر هستند، -زمان استخراج کمتر نسبت به ریزموج	-بازده استخراج کمتری برای ترکیبات غیرقطبی دارند، -برای ترکیبات حساس به حرارت مناسب نیستند.	
استخراج به کمک تخلیه الکتریکی با ولتاژ بالا	-مصرف انرژی کمتر برای استخراج زیست مولکول‌ها در مقایسه با فناوری‌های نوظهور مانند فراصوت و ریزموج، -زمان و مصرف حلال کمتر، -دمای نفوذ کمتر.	-گزینش پذیری کمتری نسبت به استخراج به کمک میدان الکتریکی پالسی دارند، -امکان‌سنجی آنها برای مقیاس صنعتی یا پایلوت هنوز بررسی نشده است.	پلی فنول‌ها

۵- نتیجه‌گیری

در این مطالعه میزان تولید، ماهیت و انواع پسماندهای ناشی از محصولات فرعی صنایع غذایی-کشاورزی بررسی شد. همچنین در مورد انواع ترکیبات زیست فعال مانند فیبرهای غذایی، ترکیبات فنولی، کارتنوئیدها، پلی فنول‌ها و اسانس‌های روغنی، ویتامین‌ها و آنزیم‌ها موجود در پسماندها بحث شد. بررسی‌ها نشان می‌دهند که بخش اعظمی از پسماندها نه تنها شامل مواد غیر خوراکی هستند، بلکه مقدار زیادی از پسماندها به دلیل عدم وجود راهکارهای مدیریتی مناسب مانند مدیریت میدانی، برداشت، دسته‌بندی، حمل و نقل، ذخیره سازی، بازاریابی و زیرساخت‌های صنعتی و همچنین به علت دور انداختن آنها به دلایل مختلف، ضرورت فنونی مناسب برای بازیافت آنها وجود دارد. فنون متداول و فناوری‌های سبز استخراج ترکیبات زیست فعال به طور جامع بررسی و مقایسه شدند. بررسی‌ها نشان می‌دهند که نیاز به استفاده از فنون جدیدتر برای ارزش‌گذاری پسماندها به منظور دستیابی به مقدار بازده بیشتر و مصرف انرژی کمتر در سامانه‌های استخراج ترکیبات زیست فعال وجود دارد. انتخاب صحیح یک روش استاندارد بر بهبود بازده استخراج تاثیر می‌گذارد. علاوه بر این، نتایج نشان می‌دهند ترکیب و توسعه فناوری‌های سبز ترکیبی به علت مزایای یاد شده در آینده نزدیک در صنایع غذایی، دارویی، لوازم آرایشی و شیمیایی و همچنین در تحقیقات مواد غذایی و توسعه غذاهای فراسودمند مورد توجه روز افزون قرار خواهند گرفت.

منابع

Alexandre, E. M. C., Castro, L. M. G., Moreira, S. A., Pintado, M., & Saraiva, J. A. (۲۰۱۷a). Comparison of emerging technologies to extract high-added value compounds from fruit residues: Pressure- and electro-based technologies. *Food Engineering Reviews, 9(3)*, ۱۹۰-۲۱۲.

Alexandre, E. M. C., Moreira, S. A., Pintado, M., & Saraiva, J. A. (۲۰۱۷b). Emergent extraction technologies to valorize fruit and vegetable residues in Agricultural Research Updates (Vol. ۱۷, pp. ۳۷-۸۰). USA: Nova Science Publishers, Inc.

Ameer, K., Shahbaz, H. M., & Kwon, J.-H. (۲۰۱۷). Green extraction methods for polyphenols from plant matrices and their byproducts: A Review. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety, 16* (۲), ۲۹۵-۳۱۵.

Azmir, J., Zaidul, I. S. M., Rahman, M. M., Sharif, K. M., Mohamed, A., Sahena, F., Jahurul, M. H. A., Ghafoor, K., Norulaini, N. A. N., & Omar, A. K. M. (۲۰۱۳). Techniques for extraction of bioactive compounds from plant materials: A review. *Journal of Food Engineering, ۱۱۷*(٤), ٤٢٦-٤٣٦.

Barba, F. J., Brianceau, S., Turk, M., Boussetta, N., & Vorobiev, E. (۲۰۱۵). Effect of alternative physical treatments (ultrasounds, pulsed electric fields, and high-voltage electrical discharges) on selective recovery of bio-compounds from fermented grape pomace. *Food and Bioprocess Technology, 8* (٥), ۱۱۳۹-۱۱٤۸.

Barba, F. J., Orlien, V., Mota, M. J., Lopes, R. P., Pereira, S. A., & Saraiva, J. A. (۲۰۱٦a). Implementation of emerging technologies. In C. Galanakis (Ed.), *Innovation Strategies in the Food Industry* (pp. ۱۱۷-۱٤۸): Academic Press

Barba, F. J., Zhu, Z., Koubaa, M., de Souza Sant'Ana, A., & Orlien, V. (۲۰۱٦b). Green alternative methods for the extraction of antioxidant bioactive compounds from winery wastes and by-products: A review. *Trends in Food Science & Technology, 49*, ۹٦-۱۰۹.

Boussetta, N., & Vorobiev, E. (۲۰۱٤). Extraction of valuable biocompounds assisted by high voltage electrical

discharges: a review. *Comptes Rendus Chimie, 17* (۳), ۱۹۷-۲۰۳.

Brewer, M. S. (۲۰۱۱). Natural antioxidants: Sources, compounds, mechanisms of action, and potential applications. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety, 10 (4)*, ۲۲۱-۲٤۷.

Chemat, F., Abert Vian, M., Cravotto, G. (۲۰۱۲). Green Extraction of Natural Products: Concept and Principles. *International Journal of Molecular Sciences, 13*, ۸٦۱۵-۸٦۲۷.

Chemat, F., Rombaut, N., Meullemiestre, A., Turk, M., Perino, S., Fabiano-Tixier, A.-S., & Abert-Vian, M. (۲۰۱۷a). Review of green food processing techniques. Preservation, transformation, and extraction. *Innovative Food Science & Emerging Technologies, 41*, ۳۵۷-۳۷۷.

Chemat, F., Rombaut, N., Sicaire, A.-G., Meullemiestre, A., Fabiano-Tixier, A.-S., & Abert-Vian, M. (۲۰۱۷b). Ultrasound assisted extraction of food and natural products. Mechanisms, techniques, combinations, protocols and applications. A review. *Ultrasonics Sonochemistry, 34*, ٥٤۰-٥٦۰.

Ferrentino, G., Asaduzzaman, M., & Scampicchio, M. M. (۲۰۱٦). Current technologies and new insights for the recovery of high valuable compounds from fruits by-products. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, ۱-۱۹.

Galanakis, C. M. (۲۰۱۲). Recovery of high added-value components from food wastes: Conventional, emerging technologies and commercialized applications. *Trends in Food Science & Technology, 26*(۲), ٦۸-۸۷.

Galanakis, C. M. (۲۰۱۳). Emerging technologies for the production of nutraceuticals from agricultural by-products: A viewpoint of opportunities and challenges. *Food and Bioproducts Processing, 91*(٤), ٥۷٥-٥۷۹.

Giacometti, J., Bursać Kovačević, D., Putnik, P., Gabrić, D., Bilušić, T., Krešić, G., ... Režek Jambrak, A. (۲۰۱۸). Extraction of bioactive compounds and essential oils from mediterranean herbs by conventional and green innovative techniques: A review. *Food Research International, 113*, ۲٤٥-۲٦۲.

João P. Trigo, Elisabete M. C. Alexandre, Jorge A. Saraiva & Manuela E. Pintado (۲۰۱۹). High value-added compounds from fruit and vegetable by-products – Characterization, bioactivities, and application in the development of novel food products, *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, DOI: ۱۰,۱۰۸۰/۱۰٤۰۸۳۹۸,۲۰۱۹,۱٥۷۲٥۸۸.

Li, Z., Fan, Y., Xi, J. (۲۰۱۹). Recent advances in high voltage electric discharge extraction of bioactive ingredients from plant materials. *Food Chemistry, 277*, ۲٤٦-۲٦۰.

Moreira, S A., Alexandre, E.M.C., Pintado, M., Saraiva J. A, (۲۰۱۹). Effect of emergent non-thermal extraction technologies on bioactive individual compounds profile from different plant materials, *Food Research International*, ۱۱٥, ۱۷۷-۱۹۰.

Puertolas, E., & Barba, F. J. (۲۰۱٦a). Electrotechnologies applied to valorization of byproducts from food industry: Main findings, energy and economic cost of their industrialization. *Food and Bioproducts Processing, 100*, ۱۷۲-۱۸٤.

Puertolas, E., Koubaa, M., & Barba, F. J. (۲۰۱٦b). An overview of the impact of electrotechnologies for the recovery of oil and high-value compounds from vegetable oil industry: Energy and economic cost implications. *Food Research International, 80*, ۱۹-۲٦.

Richter, B. E., Jones, B. A., Ezzell, J. L., Porter, N. L., Avdalovic, N., Pohl, C. (۱۹۹٦). Accelerated Solvent Extraction: A Technique for Sample Preparation. *Analytical Chemistry, 68* (٦), ۱۰۳۳-۱۰۳۹.

Sagar, N. A., Pareek, S., Sharma, S., Yahia, E. M., Lobo, M. G. (۲۰۱۸). Fruit and Vegetable Waste: Bioactive Compounds, Their Extraction, and Possible Utilization. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety, ۱۷*, ۳: ٥۱۲-٥۳۱.

Selvamuthukumaran, M. and Shi, J. (۲۰۱۷). Recent advances in extraction of antioxidants from plant by-products processing industries. *Food Quality and Safety*, ۱, ٦۱–۸۱.

شاطرآبادی, د., ابونجمی, م., قربانی جاوید, م., عرب حسینی, الف. (۱۳۹٦). مقایسه روش فراصوت با دیگر روش‌های نوین در استخراج عصاره گیاهان دارویی، *مجله صوت و ارتعاش*، ۶ (۱۲)، ۱۵-۳۰.

قربانی, م., ابونجمی, م., قربانی جاوید, م. (۱۳۹۴). امواج فراصوتی روشی نوین در استخراج ترکیب‌های گیاهی، *مجله صوت و ارتعاش*، ۴ (۸)، ۸۵-۹۹.

شریف پاقلعه, ع., سرلکی, الف., کیانمهر, م.ح., شکیبا, ن. (۱۳۹٦). مطالعه طیفی، ساختاری و شیمیایی هیومیک اسیدهای استخراج‌شده از زغال‌سنگ‌های معادن ایران. *تحقیقات آب و خاک ایران*, ۴۸ (۵), ۱۱۴۵-۱۱۵۸.