



روش‌های تولید تجاری آنتی‌اکسیدان‌ها از پسماندهای تازه کشاورزی

هیمن خودکام¹، هادی غائبی^{2*}

1- دانشجوی دکتری انرژی‌های تجدیدپذیر، گروه مهندسی مکانیک بیوسیستم، دانشگاه محقق اردبیلی، اردبیل، ایران

2- استاد، گروه مهندسی مکانیک، دانشگاه محقق اردبیلی، اردبیل، ایران

* اردبیل، 5951994946، hghaebi@uma.ac.ir

چکیده

با افزایش جمعیت توسعه مواد غذایی و حفظ محیط‌زیست اهمیت ویژه‌ای پیدا نموده است. حدود 25 تا 30 درصد از فراوری کشاورزی - صنعتی را بخش‌های غیرخوراکی تشکیل می‌دهد که زیان اقتصادی چشمگیری را به دنبال دارد. به همین دلیل دانشمندان یک جایگزین بالقوه برای تولید ترکیبات فعال زیستی موثر، یعنی ترکیبات آنتی‌اکسیدانی حاصل از محصولات فراوری شده گیاهی فرموله کردند. ضایعات کشاورزی را می‌توان در معرض روش‌های پیش‌تصفیه و روش‌های مختلف استحصال فیزیکی و شیمیایی قرارداد تا در صنایع مختلف مورد استفاده قرار گیرند. ساختار سلولی پسماندهای زیستی کشاورزی متشکل از همی سلولز، سلولز و لیگنین است که بر همین مبنا استفاده از روش‌های پیش‌تصفیه ضرورت خواهد یافت. باتوجه به شرایط و نوع ماده اولیه امکان استفاده از روش‌های مختلف فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی یا آنزیمی پیش‌تصفیه وجود دارد. در روش فیزیکی از هیچ ماده شیمیایی استفاده نمی‌شود. روش اولتراسوند برای استخراج آنتی‌اکسیدان‌ها در مقیاس صنعتی یک روش امیدوارکننده محسوب می‌شود. مایکروویو با تبخیر آب در سلول‌های گیاهی و افزایش فشار در محیط داخلی سبب استخراج می‌شود. پیش‌تیمار قلیایی NaOH از پیش‌تیمارهای ترموشیمیایی پرکاربرد است که اغلب برای محصولات تا حداکثر 26 درصد لیگنین عملکرد خوبی دارد. پیش‌تیمار اسیدی در مقایسه با پیش‌تیمار قلیایی عملکرد کمتری دارد. روش‌های پیش‌تصفیه بیولوژیکی به دلیل عدم استفاده از مواد شیمیایی با محیط‌زیست سازگار هستند و عموماً به بازه زمانی طولانی نیاز دارند. روش‌های استحصال مرسوم برای استخراج ترکیبات آنتی‌اکسیدانی مواد مختلف کشاورزی در مقیاس کوچک کاربرد دارند. دی‌اکسیدکربن به‌عنوان مناسب‌ترین و محبوب‌ترین SF بشمار می‌آید.

کلیدواژه‌گان: آنتی‌اکسیدان، پسماند کشاورزی، پیش‌تصفیه، روش استحصال، محیط‌زیست.

Commercial production of antioxidants from fresh agricultural residues

Himan khodkam¹, Hadi Ghaebi^{2*}

1- PhD Student in Renewable Energy, Department of Biosystem Engineering, University of Mohaghegh Ardabili, Ardabil, Iran.

2- Professor of Mechanical Engineering, University of Mohaghegh Ardabili, Ardabil, Iran.

* P.O.B. 5915994946 Ardabil, Iran, hghaebi@uma.ac.ir

Received: 17 July 2024 Accepted: 07 January 2025

Abstract

As the global population continues to grow, the intersection of food production and environmental conservation has become increasingly crucial. It is estimated that non-food sectors account for approximately 25 to 30 percent of agricultural-industrial production, leading to substantial economic losses. Consequently, scientists have explored the potential of deriving bioactive compounds, such as antioxidants, from processed plant products as an alternative solution to this challenge. Agricultural waste can undergo pre-treatment methods and various physical and chemical extraction techniques to be utilized in diverse industries. The cellular structure of agricultural biological waste comprises hemicellulose, cellulose, and lignin, necessitating the use of pre-treatment methods. Depending on the conditions and the type of raw material, a range of physical, chemical, and biological or enzymatic pre-treatment methods can be employed. The physical method of extraction does not involve the use of chemicals. The industrial-scale application of the ultrasound

method for extracting antioxidants is considered a promising approach. Microwave extraction functions by evaporating water in plant cells, thereby increasing the pressure in the internal environment. Alkaline NaOH pretreatment stands out as one of the most commonly utilized thermochemical pretreatments, particularly effective for materials containing up to 26% lignin. Acidic pretreatment exhibits lower performance compared to alkaline pretreatment. Biological pretreatment methods are environmentally friendly due to the lack of chemical usage and generally require a longer period of time. Conventional extraction methods are employed for extracting antioxidants from various agricultural materials on a small scale. carbon dioxide being considered the most suitable and popular supercritical fluid.

Keywords: Antioxidants, Agricultural waste, pretreatment, extraction method, environment.

1- مقدمه

آمارها، جمعیت کل جهان را تا آوریل 2021 به 7/9 میلیارد نفر پیش‌بینی نمودند که از این تعداد بیش از 800 میلیون نفر فقر غذایی در مقیاس بزرگ را بسیار مهم کرده چشمگیر جمعیت توسعه تولید مواد غذایی در مقیاس بزرگ را بسیار مهم کرده است. طی سال‌ها تحقیق، مشخص شد که بیش از 350000 گونه گیاهی در جهان وجود دارد. باین حال، تنها حدود 80000 مورد از آنها برای مصرف انسان مناسب هستند [1]. این گونه‌های گیاهی خوراکی اغلب از طریق کشاورزی تولید و به صورت صنعتی فرآوری می‌شود تا به محصولات قابل مصرف تبدیل گردد. از این فرآوری کشاورزی - صنعتی حدود 25 تا 30 درصد آن را بخش - های غیرخوراکی تشکیل می‌دهد که دفع این بخش منجر به زیان اقتصادی بزرگی شده است. به همین دلیل دانشمندان یک جایگزین بالقوه برای تولید ترکیبات فعال زیستی موثر، یعنی ترکیبات آنتی‌اکسیدانی حاصل از محصولات فرآوری شده گیاهی فرموله کردند [2].

پسماندهای تازه کشاورزی اغلب از جریان‌های مختلف پسماندهای زیستی مشتق می‌شوند که شامل محصولات کشاورزی - صنعتی می‌شود. پسماندهای مواد غذایی طیف وسیعی از محصولات مانند میوه‌ها، سبزیجات، شیر و گوشت را شامل می‌شوند [3]. پسماند میوه و سبزیجات تقریباً 40 تا 50 درصد از کل پسماند کشاورزی در سال را تشکیل می‌دهند. پسماند حاصل از زراعت جنگل شامل ساقه‌های گیاه زراعی مانند برنج، گندم، نیشکر و غیره است [4]. از این رو، با هدف کاهش اثرات زیست‌محیطی، این پسماندها برای تولید ترکیبات آنتی‌اکسیدانی بازیافت می‌شوند.

ترکیبات زیست فعال را می‌توان به‌عنوان اجزای ضروری تعریف کرد که به طور طبیعی در مواد غذایی و محصولات کشاورزی در مقادیر کم وجود دارند. این ترکیبات معمولاً شامل متابولیت‌های ثانویه مانند آلکالوئیدها، آنتی‌بیوتیک‌ها، فاکتورهای رشد گیاهی، میکوتوکسین‌ها، ترکیبات فنولی، رنگ‌دانه‌های غذایی و غیره می‌شوند. قسمت‌های استفاده نشده محصولات گیاهی دارای مواد با خاصیت آنتی‌اکسیدانی زیادی از جمله فلاونوئیدها، کاروتنوئیدها، ویتامین‌ها، پلی‌فنول‌ها و آنتوسیانین‌ها هستند [5].

در بیشتر اوقات، عصاره‌های خام به‌دست‌آمده از فرآوری محصولات گیاهی کشاورزی حاوی غلظت‌های بالایی از ترکیبات فنلی با پتانسیل عملکرد بالا به‌عنوان نگهدارنده و در صنایع غذایی و مواد مغذی هستند. به‌عبارت‌این، فرآوری میوه‌ها و سبزیجات محصولات جانبی کمی تولید می‌کند (مانند پوست، دانه‌ها و هسته‌ها) که منابع غنی از مواد دارای خاصیت آنتی‌اکسیدانی هستند. اینها از برخی میوه‌های با ارزش اقتصادی مانند انگور، انار، مرکبات، موز و

ترانگبین¹ دست‌آمده‌اند [6]. در میان همه میوه‌ها، فراوان‌ترین محصول مربوط به خانواده مرکبات است که نه‌تنها برای تولید آب‌میوه بلکه در کنسروسازی نیز فرآوری می‌شود [7]. فهرستی از رایج‌ترین محصولات زراعی که پسماندهای زیستی کشاورزی تولید می‌کنند در جدول 1 ذکر شده است.

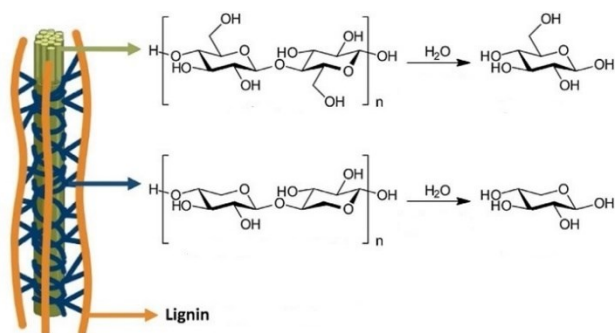
ترکیبات آنتی‌اکسیدانی به‌دست‌آمده از محصولات جانبی مختلف کشاورزی یا پسماندهای زیستی به‌غنی‌سازی مواد غذایی و جلوگیری از بروز هر گونه بیماری ناشی از تنش اکسیداتیو کمک می‌کند [8]. رادیکال‌های آزاد مانند رادیکال هیدروکسیل، آنیون سوپراکسید و آنیون پراکسید باعث دنا‌توره شدن پروتئین‌ها، اکسیداسیون DNA، سیالیت غشاهای، پراکسیداسیون لیپیدی و تغییر در عملکرد پلاکت‌ها می‌شوند و از این رو احتمال ابتلا به چندین بیماری مزمن مانند التهاب، سرطان، آترواسکلروز و سایر مشکلات دیگر را افزایش می‌دهند. باین حال، مصرف غذاهای حاوی ترکیبات آنتی‌اکسیدانی بازیافت شده از زیست‌توده‌های کشاورزی نشان داده است که تشکیل این رادیکال‌های آزاد مضر را در بدن انسان محدود کرده است [9]. آنها ثابت کرده‌اند که عملکرد قوی در صنایع داروسازی و تولید مواد غذایی دارد.

جدول 1 ضایعات زیستی کشاورزی تولید شده از گونه‌های مختلف زراعی [10]

گونه‌های زراعی	پسماندهای زیستی تولید شده
پنبه	ساقه‌ها
سیب	تفاله، میوه گندیده
زیتون	برگ و تفاله
نارگیل	پوسته، ساقه
انبه	دانه
ذرت	کاه، بلال، برگ، ساقه
برنج	ساقه، غلاف/پوسته، سبوس، نی
کلم بروکلی	برگ‌ها
سیب‌زمینی	پوست
نیشکر	باگاس

می‌توان روش‌های پیش‌تصفیه و روش‌های مختلف استحصال فیزیکی و شیمیایی را جایگزین روش‌های دفع سنتی نمود تا در صنایع مختلف با ارزش تجاری مورد استفاده قرار گیرند. باین حال، چند نکته مهم هنگام تولید ترکیبات

¹ ترانگبین، ترانگبین یا (به عربی ترنجبین): شیرابه‌های برگ و ساقه‌های گیاه خارشر است.



شکل 2 طرح ساده شده ساختار لیگنوسولوزی و مونومرها پس از ترکیب کرسی هیدرولیز سلولز و همی سلولز به وجود آمدند

شکل 2 مراحل هیدرولیز ساختار سخت لیگنوسولوز به ساختاری ساده و قابل هضم برای میکروارگانیسمها را نشان می‌دهد [21]. به دلیل هزینه‌های گزاف خرید، خطرات زیست‌محیطی و انسانی و همچنین تجهیزات مخصوص و گران قیمت این روش توصیه نمی‌شود.

2-2-3- پیش تصفیه با استفاده از معرف‌های اکسیداسیون

در بعضی از موارد جداسازی یا تورم لیگنین تنها با استفاده از مواد اکسیدکننده مانند هیدروژن، پراکسید و اکسیژن صورت می‌پذیرد که منجر به تبدیل لیگنین به اسید می‌شود [22]. اسیدهای تولید شده سبب آسیب و تخریب بخش عمده‌ای از محتوای همی سلولز دیواره سلولی و در نتیجه غیر قابل دسترس کردن آن در طول فرایند تخمیر می‌شود. حذف این اسیدها بسیار حائز اهمیت است زیرا وجود این اسیدها به‌عنوان عامل بازدارنده در فرایند تخمیر عمل نموده و نهایتاً کل فرایند را مختل می‌کنند.

2-2-4- پیش تصفیه با استفاده از حلال‌های آلی

این روش پیش تصفیه شامل ترکیب حلال‌های آلی (مانند متانول، اتیلن گلیکول، اتانول و استون) در آب است [23] که در حضور کاتالیزورهایی مانند اسیدهای آلی یا معدنی در محدوده دمایی بین 100 تا 250 درجه سانتیگراد انجام می‌شود. این عمل منجر به شکسته شدن پیوندهای موجود بین همی سلولز و لیگنین می‌شود که به دنبال آن هیدرولیز پیوند گلیکوزیدی موجود در همی سلولز و همچنین در سلولز به میزان کم صورت می‌گیرد [10].

2-3- روش‌های پیش تصفیه بیولوژیکی

روش‌های پیش تصفیه بیولوژیکی مصرف انرژی پایین [24]، سازگار با محیط‌زیست [25] (به دلیل عدم استفاده از مواد شیمیایی)، دارای پیچیدگی کم و به زیرساخت‌های منحصربه‌فرد نیاز ندارند و به دلیل پشتیبانی مکانیکی کمتر، ایمن است. به دلیل سازگاری محیط‌زیست خطرات کمتری نسبت به روش‌های فیزیکی و شیمیایی دارند. این روش‌ها اساساً با اصلاح ساختار سلولی یا ترکیب شیمیایی مواد لیگنوسولوزی کار می‌کنند. پیش تیمار بیولوژیکی باعث تخریب لیگنین و همی سلولز می‌شود [12]. پیش تیمار بیولوژیکی با استفاده از میکروارگانیسم‌ها یک رویکرد امیدوارکننده برای تخریب ساختار لیگنوسولوزی به صورت خارج سلولی است، بنابراین نرخ تبدیل قند زیست‌توده را افزایش می‌دهد [26].

پیش تیمارهای شیمیایی با وجود مواد شیمیایی مانند قلیایی‌ها، اسیدها، آمونیاک و آهک یا هیدروکسید کلسیم مشخص می‌شوند. متداول‌ترین پیش تیمارهای شیمیایی شامل هیدرولیز قلیایی و اسیدی است. این پیش تیمارهای مبتنی بر شیمیایی به‌ویژه برای بازیابی مولکول‌های قند از پلیمرهای همی سلولز و سلولزی موجود در زیست‌توده لیگنوسولوزی علاوه بر جداسازی سلولزی استفاده شده‌اند. موارد زیر برخی از روش‌های پیش تصفیه شیمیایی است که اغلب مورد استفاده قرار می‌گیرند:

2-2-1- هیدرولیز قلیایی

از بازهایی مانند NaOH، هیدروکسید پتاسیم (KOH)، هیدروکسید کلسیم (Ca(OH)₂) یا همچنین هیدروکسید آمونیوم (NH₄OH) استفاده می‌شود [14]. استفاده از این مواد به ایجاد تغییرات در ساختار داخلی زیست‌توده لیگنوسولوزی که شامل متورم شدن دیواره سلولزی همراه با تبلورزدایی جزئی، حل شدن همی سلولز و سلولز و تخریب منابع لیگنین است، کمک می‌کند [15]. پیش تیمار قلیایی با استفاده از هیدروکسید سدیم (NaOH) یکی از پیش تیمارهای ترموشیمیایی پرکاربرد لیگنوسولوز است [16]. حذف لیگنین را عامل اصلی بهبود عنوان کردند [17]. هیدروکسید سدیم برای محصولاتی با حداکثر 26 درصد لیگنین (مانند چوب نرم، چوب سخت، کاه گندم و غیره) مفید واقع می‌شود [18]. در مقابل، استفاده از سایر پیش تیمارهای قلیایی بر روی گونه‌های زراعی مانند گندم، کاه برنج، ذرت، باگاس و ساقه پنبه موفقیت‌آمیز بوده است [19]. استفاده از پیش تیمار باعث تسریع در انجام واکنش خواهد شد که هیدرولیز قلیایی با حذف لیگنین این روند را افزایش می‌دهد که در بین آنها هیدروکسید سدیم به دلیل قیمت پایین و بازدهی بالا پرکاربردترین است.

2-2-2- هیدرولیز اسیدی

این روش در دماهای بسیار پایین با غلظت‌های بالای اسید (در محدوده 30 تا 70 درصد) انجام می‌گیرد و بیشتر از سولفوریک اسید و هیدروکلریک اسید استفاده می‌شود. غلظت بالای اسید احتمال واکنش‌های بسیار خورنده را افزایش می‌دهد برای همین منظور از تجهیزات گران قیمت غیر خورنده (آجر کربنی یا مواد سرامیکی) یا غیرفلزی استفاده می‌شود. این تجهیزات از نظر اقتصادی مقرون‌به‌صرفه نیست و به نیروی کار ماهر نیازمند است. این عوامل نقاط ضعفی برای پیش تصفیه هیدرولیز اسید در مقایسه با پیش تصفیه هیدرولیز قلیایی فراهم کرده‌اند [20]. در مقایسه با پیش تیمار قلیایی (با غلظت مولی یکسان) عملکرد کمتری دارد [21]. پیش تصفیه اسیدی روی طیف وسیعی از پسماندهای کشاورزی از جمله چوب‌های سخت و چمن (گیاهان علفی) آزمایش شده است و در واقع منجر به انحلال موثر دیواره همی سلولز شد [10].

گاز فوق‌بحرانی^۶ (SFE)، اشاره نمود. برای استفاده از مواد اولیه تجدیدپذیر، کاتالیز، کاهش مشتقات و بهره‌وری انرژی طراحی شده‌اند. باتوجه‌به ویژگی‌های بعضی از روش‌ها، آنها را به‌عنوان روش‌های سبز نام‌گذاری کرده‌اند [33].

4- روش‌های مرسوم یا کلاسیک استحصال

4-1- روش هیدرولیز

هیدرولیز (HD)^۷، می‌تواند به‌عنوان روش استحصال سنتی برای پر کردن روغن‌های ضروری و ترکیبات آنتی‌اکسیدان‌ها از پسماندهای تازه کشاورزی با استفاده از آب به‌عنوان حلال تعریف شود. سه فرایند فیزیکوشیمیایی درگیر در HD عبارت‌اند از هیدرو دیفیوژن، هیدرولیز و آنالیز حرارتی. این فرایند باید قبل از خشک شدن پسماند تازه کشاورزی انجام شود و همچنین به طور خاص شامل استفاده از حلال‌های آلی نمی‌شود. انواع مختلفی از تقطیر با آب وجود دارد: یعنی تقطیر با بخار و آب، تقطیر آب و تقطیر با بخار مستقیم [34]. این روش با قراردادن پسماند گیاهی کشاورزی در یک محفظه ساکن و افزودن مقدار کافی آب شروع می‌شود. سپس اجزاء به جوش می‌آیند و به‌عنوان یک جایگزین، بخار مستقیم یا بخار و آب گرم به‌عنوان دو عامل اصلی موثر برای آزادسازی ترکیبات زیست فعال از محصولات کشاورزی تزریق می‌شود. از طرف دیگر، خنک‌سازی غیرمستقیم با آب، مخلوط روغن و بخار آب را تراکم می‌کند. مخلوط تغلیظ شده از یک کندانسور عبور داده شده که بلافاصله و به طور خودکار اسانس‌ها و ترکیبات آنتی‌اکسیدان‌ها از آب جدا می‌شوند [35]. به ماده‌ای به‌عنوان حلال نیاز ندارد به همین دلیل روشی ارزان و دوستدار محیط-زیست است. ایرادات اصلی این روش دمای بالای استحصال است که استفاده چندین ترکیب حساس به حرارت را غیرممکن می‌نماید و باعث از بین رفتن بخشی از ترکیبات فرار خواهد شد.

4-2- روش استحصال سوکسله^۸ (SE)

روش کار آن به این صورت است که نمونه خشک در یک انگشتانه^۹ (که از کاغذ صافی ضخیم درست شده است) نگهداری و به دنبال آن، در یک بالن تقطیر که قبلاً حاوی حلال خاص مورد استفاده است، قرار می‌گیرد. سوکسله مجهز به یک کندانسور است و حلال در حال برگشت به پایین گرم می‌شود. بخار حلال به‌وسیله بازوی تقطیر به بالا منتقل می‌شود و سرریز آن به اتاقک انگشتانه حاوی مواد جامد می‌ریزد کندانسور باعث می‌شود که هر قطره بخار سرد شده حلال به داخل محفظه حاوی ماده جامد برگردد. حلال گرم به آرامی محفظه حاوی ماده جامد را پر می‌کند که شکل 3 شماتیک از دستگاه را نشان می‌دهد. مقداری از ترکیب موردنظر در حلال گرم حل می‌شود. وقتی که مخزن سوکسله به طور کامل پر شد این محفظه، به‌صورت خودکار توسط سیفون جانبی تعبیه شده، تخلیه می‌شود و حلال دوباره به داخل محفظه تقطیر می‌ریزد.

برخی از معایب استفاده از روش‌های پیش تصفیه بیولوژیکی شامل احتیاج به فضای زیاد، شرایط ویژه کنترلی و سرعت نسبتاً کند فرایند است [27] و عموماً به دوره‌های زمانی طولانی نیاز دارند و همچنین در بعضی از موارد، میکروارگانیزم‌های لیگنولیتیک علاوه بر تجزیه لیگنین، بر بخش‌های سلولزی و همی سلولزی زیست‌توده نیز تاثیر می‌گذارد [28].

تبدیل بیولوژیکی الیاف سلولزی به محصولات مفید اقتصادی و تجاری معمولاً شامل مراحل متعددی از جمله پیش‌تصفیه (فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی)، هیدرولیز آنزیمی و به دنبال آن فرایندهای تخمیر است. این سری از مراحل، به مستعدتر شدن هضم توسط آنزیم‌ها کمک می‌کند تا نتایج بهتری را ارائه دهد. باتوجه‌به مشکلات ارائه شده این روش در حال حاضر مطلوب نیست و با رفع کاستی‌ها می‌تواند پیش‌تصفیه بیولوژیکی را به یک روش بسیار بالقوه تبدیل کند.

3- روش‌های استحصال

جداسازی املاح محلول (مواد زیست فعال از محصولات جانبی گیاهان) با استفاده از حلال‌های ویژه با روش‌های استاندارد را استخراج گویند. عمدتاً برای استخراج مواد زیست فعال به‌ویژه ترکیبات آنتی‌اکسیدان‌ها از طیف وسیعی از گونه‌های گیاهی استفاده می‌شود. منابع غنی از اکسیدکننده‌ها ترکیبات فنلی هستند که شامل ترکیبات متعددی از جمله اسیدهای فنولیک، فلاونوئیدها و تانن‌ها هستند. میزان اثربخشی به پارامترهای خاصی از جمله دما، نرخ همزنی، حلال، پیش تیمار و غیره بستگی دارد. حل شدن فنل‌ها در حلال‌های قطبی ساده‌تر از هر حلال دیگری بود [29]. در حالیکه بازایی همی سلولز و پکتین زمان ترکیب با اتانول و به دنبال آن با پیش‌تصفیه قلبایی محتمل‌تر است [30]. علاوه بر این، دیده می‌شود که کاروتنوئیدها در حلال‌های غیرقطبی یا قطبی آپروتیک محلول هستند [31].

روش‌های استحصال را می‌توان به‌طور کلی به دو دسته طبقه‌بندی کرد: روش‌های مرسوم (سنتی یا کلاسیک) و روش‌های غیرمرسوم. در روش‌های استحصال مرسوم، استخراج ترکیبات آنتی‌اکسیدان‌ها مواد مختلف کشاورزی در مقیاس کوچک انجام می‌شود. قدرت این روش‌ها وابستگی شدیدی به نوع حلال‌های مورد استفاده دارد که می‌توان بر اساس عامل‌های حساسیت مولکولی بین حلال داده شده و حلال انتخاب شده، میزان سمیت حلال و خاصیت امکان‌سنجی و ایمنی آن مطابق با محیط انتخاب کرد. همه این عوامل در ترکیب به ایجاد نتایج موثر و امیدوارکننده کمک می‌کنند. روش‌های موجود در فرایند استحصال مرسوم عبارت‌اند از روش استحصال سوکسله، تکنیک خیساندن^۱ و روش تقطیر با آب. روش‌های غیرمرسوم به دلیل نیاز به حلال بسیار خالص و پرهزینه، تیخیر زیاد حلال، نیاز به مقدار زیاد حلال، دوره طولانی استحصال و بازده کم ترکیبات آنتی‌اکسیدانی است [32].

از روش‌های رایج استحصال غیرمرسوم می‌توان به روش استخراج به کمک آنزیم^۲ (EAE)، استحصال به کمک مایکروویو^۳ (MAE)، استحصال به کمک اولتراسوند^۴ (UAE)، استحصال آب با قطبیت پایین، استحصال مایع تحت فشار^۵ (PLE)، استحصال میدان الکتریکی پالسی^۶ (PEF)، تقطیر مولکولی و استحصال

⁶ Pulsed Electric Field
⁷ supercritical fluid extraction
⁸ High Definition (HD)
⁹ soxhlet extraction technique
¹⁰ thimble

¹ Maceration
² Enzyme-Assisted Extraction
³ Microwave-Assisted Extraction
⁴ Ultrasound-Assisted Extraction
⁵ Pressurized Liquid Extraction

بسیاری دیگر باشند [37]. دما و زمان استحصال به نوع حلال مورد استفاده بستگی دارد و زمان استحصال تابع دما است. در پژوهشی استحصال ترکیبات آنتی‌اکسیدانی با استفاده از متانول در دماهای مختلف امتحان شد و به این نتیجه رسیدند که در دمای 60 درجه سانتی‌گراد بیشترین میزان استخراج بدست آمد. برای بدست آوردن عصاره‌های ترکیبات آنتی‌اکسیدانی ضروری لازم است مایع روپی حذف و پلت که حاوی مواد جامد است، صاف می‌شود. این مواد دارای خاصیت آنتی‌اکسیدانی جهت مکمل یا افزودنی غذایی فراوری می‌شوند. این فرایند به مقادیر زیادی حلال در بازه زمانی طولانی نیاز دارد که برای انسان و محیط‌زیست مضر هستند و لازم است در پایان فرایند حلال‌های استفاده شده کاملاً شسته شود [38].

چندین محصول آنتی‌اکسیدانی از پوست سیب‌زمینی، تفاله و دانه‌های گواوا، برگ‌ها و تفاله سیب‌زمینی استحصال شده است که عمده‌ترین آن فنولیک بود. تفاله انگور، تفاله سیب و زیتون از طریق روش استحصال با حلال صورت می‌پذیرد [39]. این اشکالات باعث محدود بودن کاربرد تکنیک SE می‌شود و به‌منظور افزایش کارایی لازم است در کنار سایر روش‌های استحصال مانند استحصال با کمک اولتراسوند، استحصال مایع فوق‌بحرانی یا تکنیک‌های استحصال مایکروویو استفاده گردد.

5-2- استحصال به کمک آنزیم (EAE)

پیش‌تصفیه به کمک آنزیم یک روش نوین برای استحصال ترکیبات آنتی‌اکسیدان‌ها از پسماند تازه کشاورزی محسوب می‌شود. روش EAE از طریق مسیر پرس سرد با کمک آنزیم (EACP) یا استحصال آبی به کمک آنزیم (EAAE) امکان‌پذیر است. هر دو روش به طور گسترده برای استخراج طیف وسیعی از ترکیبات آنتی‌اکسیدان‌ها و روغن‌های گیاهی استفاده شده‌اند. روش EACP در مقایسه با روش EAAE شامل دسترسی کلونید پروتئین - پلی‌ساکارید نمی‌شود؛ بلکه آنزیم‌ها به‌ویژه برای انجام هیدرولیز دیواره سلولی بذر در این سیستم تزیق می‌شوند. فرایند استخراج برای یک ماده مغذی گیاهی خاص با خواص آنتی‌اکسیدانی بالقوه (معروف به لیکوپن) طی فرایند دو مرحله‌ای انجام می‌شد. فرایند دو مرحله‌ای استخراج با روش EAE همراه است که پس از آن بر روی استحصال لیکوپن اجرا می‌شود. ابتدا نمونه‌های ضایعات تازه کشاورزی جمع‌آوری می‌شوند و سپس در معرض تیمار آنزیمی که شامل پکتیناز و سلولاز هستند، قرار می‌گیرند. در مرحله دوم، با استفاده از حلال‌ها لیکوپن استخراج می‌شود [33].

5-3- استخراج به کمک اولتراسوند (UAE)

روش استحصال UAE طی دو مرحله، نفوذ در سراسر دیواره سلولی و متلاشی کردن دیواره سلولی و به دنبال آن شستشوی اجزای سلولی انجام می‌پذیرد. اولتراسوند، نوعی خاص از امواج صوتی (با فرکانس 20 کیلوهرتز تا 100 مگاهرتز) که فراتر از ظرفیت شنوایی انسان است. روش UAE، یک جایگزین کارآمد بر اساس اصل کاویتاسیون آکوستیک برای روش سنتی SE است. این پدیده نشان داد که مقادیر کافی از شدت اولتراسوند منجر به تولید، رشد و فروپاشی حفره‌ها در یک مایع یا حلال مشخص می‌شود. در طی فرایند، انرژی گرمایی به انرژی جنبشی تبدیل می‌شود و همین امر سبب گرم‌شدن بیشتر



شکل 3 دستگاه سوکسله

شاید لازم باشد که این چرخه ساعت‌ها یا روزها تکرار شود. در هر چرخه بخشی از مواد غیرفرار در حلال حل می‌گردند. پس از چرخه‌های زیاد ترکیب موردنظر در ظرف تقطیر غلیظ می‌شود با استفاده از روش سوکسله ترکیبات فنلی متعددی از پسماند کشاورزی (تفاله انگور و پسماند فندق) استحصال شده است [36]. از مزیت اصلی این سیستم می‌توان به مصرف کم حلال اشاره داشت؛ زیرا همان حلالی که از داخل نمونه عبور کرده است را دوباره بازیافت می‌کند. این فرایند چندین بار برای استحصال جامع تکرار می‌شود تا زمانی که با موفقیت کامل شود. ترکیبات فنلی متعددی از طریق این تکنیک از پسماند کشاورزی مانند قهوه آسیاب شده، تفاله انگور و پسماند فندق استحصال شده است [35].

4-3- روش خیساندن

این روش از زمان‌های قدیم در مقیاس کوچک برای تهیه خانگی تونیک‌ها استفاده می‌شد. به دلیل هزینه کم و سادگی فرایند یک روش امیدوارکننده برای استحصال ترکیبات زیست فعال مانند ترکیبات آنتی‌اکسیدان‌ها و اسانس‌ها از پسماندهای مختلف کشاورزی بشمار می‌رود [33]. پس از فراوری، حلال و تفاله (باقیمانده جامد حاصل از این روش استحصال) تخلیه می‌شود. سپس تفاله‌ها مجدداً صاف می‌شود تا مقدار بیشتری از عصاره استحصال شود. مایع بدست آمده جهت خاص‌سازی از یک فیلتر عبور می‌دهند [10]. کاربرد تجاری ندارد و یک فرایند آرام و زمان‌بر است که نمی‌تواند در سطح تجاری برای استخراج موثر ترکیبات آنتی‌اکسیدان‌ها اتخاذ شود.

5-5- روش‌های غیرمرسوم استحصال

5-1- استحصال با حلال (SE)¹

استخراج با حلال (SE) تکنیکی است که عمدتاً با استفاده از ترکیب انواع مختلف حلال‌ها مانند اتانول، متانول، اتر، استونیتریل، هگزان، کلروفرم و بنزن به نسبت‌های مختلف با آب همراه است. این ترکیب حلال - آب بسته به نیاز و شرایط فرایند از ترکیبات آلی قطبی و غیرقطبی به‌صورت انتخابی برای استحصال استفاده می‌نماید. این ترکیبات ممکن است شامل اسیدهای چرب، فنل‌ها، آلکالوئیدها، روغن‌ها، آفت‌کش‌های آلی کلر، هیدروکربن‌های معطر و

¹ Solvent extraction

برخی از مزایای روش MAE نسبت به روش‌های سنتی عبارت‌اند از: بازده استخراج بالاتر، دوره کوتاه‌تر فرایند استخراج، خطر زیست‌محیطی کمتر. محصولات تجاری با ارزش بازاریابی شده حاوی میزان بالایی از مواد دارای خاصیت آنتی‌اکسیدانی اغلب از عصاره پوست برخی از پسماند زیستی تازه کشاورزی، از جمله گوجه‌فرنگی [31]، نارنگی، پیاز، پوست بادام‌زمینی، تفاله و دانه انگور و سیب وحشی به دست می‌آیند. گلوکوزینولات‌ها از برگ‌های بروکلی با فرایند MAE بازاریابی می‌شوند [10].

5-5- استخراج مایع تحت فشار (PLE)

روش استحصال مایع تحت فشار یک نوع پیشرفته از ترکیب روش‌های متداول SE تحت فشار و شتاب است. از این رو به‌عنوان استخراج سریع فیوید، استخراج فیوید تحت فشار، استخراج آب زیر بحرانی (SWE)، استخراج با حلال HP و استخراج حلال تقویت شده نیز شناخته می‌شود. این روش در فشار بالا بین 1450-2175 psi و دمای بالا بین 50 تا 200 درجه سانتیگراد با استفاده از حلال‌های آلی با ماهیت مایع انجام می‌شود که عامل تسریع افزایش نرخ استخراج است. با افزایش دما، ثابت دی‌الکتریک حلال مورد استفاده کاهش می‌یابد که به نوبه خود قطبیت حلال را کاهش می‌دهد. یکی از مزیت‌های اصلی PLE در مقایسه با SE این است که در صورت ترکیب با دما و HP سبب تسهیل سرعت فراوری استخراج می‌شود. صرف‌نظر از تمام مزایای موجود PLE، تصفیه ترکیبات مواد زائد زیستی در دماهای بالا نامطلوب است [35]. با حفظ دمای استخراج، قطبیت حلال را می‌توان با قطبیت ترکیبات زیست فعالی مستخرج متعادل کرد. فشار بالای ارائه شده قادر است حلال را به داخل سلول نمونه وارد کند که باعث می‌شود با حداقل مقدار حلال، سرعت فرایند استخراج تسریع و بازده بالایی از آنتی‌اکسیدان‌ها تولید شود.

از این روش برای استخراج ترکیبات فعال زیستی از اسفنج‌های دریایی، فلاونوئیدها از اسفنج و فنول‌ها از پوست میوه‌های شور، پلی‌فنول‌های پوست و تفاله انگور و سایر محصولات جانبی انگور، چندین آنتی‌اکسیدان از تفاله سیب تولید شده با استفاده از مخلوط آب و اتانول کار گرفته شده است [32].

5-6- استخراج آب با قطبیت کم تحت فشار یا استخراج آب زیر دمای

بحرانی (SWE)

یک فناوری سبز سازگار با محیط‌زیست برای استخراج و تقسیم ترکیبات آنتی‌اکسیدان‌ها و سایر مواد فعال زیستی از پسماند گیاهی تازه با عملکرد بالا است. این فرایند استخراج تنها بر اساس اصل استفاده از آب گرم به‌عنوان استخراج‌کننده تحت فشار بالا است که فشار بالا قادر است آب را در حالت مایع نگه دارد. ابزار دقیق این روش علاوه بر یک مخزن آب، یک آون، یک سوپاپ یا محدودکننده از یک پمپ فشار بالا تشکیل شده است. مخزن آب حاوی آب است و فشار زیادی از طریق پمپ فشار قوی برای حفظ حالت مایع اعمال می‌شود و توسط سوپاپ یا محدودکننده فشار حفظ می‌شود. فرایند واقعی استخراج و جداسازی اجزای مواد دارای خاصیت آنتی‌اکسیدانی از پسماند در آون انجام می‌شود. پس از جداسازی، محصولات مطلوب در وبال نگهداری می‌شوند. گاهی اوقات از یک سیستم خنک‌کننده برای خنک‌سازی سریع محصولات بازیافت شده انجام می‌شود [43].

به طور معمول فشار تقریبی 5 مگاپاسکال یا 50 بار بر روی آب در محدوده دمایی 100-250 درجه سانتیگراد اعمال می‌شود تا آب حالت مایع خود را

سلول‌های درون حباب‌های تشکیل شده می‌شود. اغلب حباب‌های تولیدی دارای فشار 1000 اتمسفر، دمای 5000K و سرعت سرمایش و گرمایش بالاتر از 1010K/s هستند. این روش برای محیط‌های حاوی مایعات یا مخلوطی از مواد جامد در مایعات با خاصیت کاپیتاسیون کاربرد دارند. پارامترهایی همچون دما، فشار، زمان فراصوت، آشفتگی و فرکانس بر اندازه ذرات، سطح رطوبت، درجه خردشدن و حلال تاثیر می‌گذارند که سبب تسریع فرایند استحصال می‌شوند. از مزایای اصلی روش UAE می‌توان به دمای استحصال، اختلاط آسان، مصرف انرژی کم، زمان، گرادیان حرارتی، اندازه تجهیزات، مراحل فراوری و هزینه تولید، افزایش تولید و استفاده موثر از حلال‌ها اشاره نمود. روش UAE برای بازاریابی کاروتنوئیدها از پوست و تفاله گوجه‌فرنگی و پوست انار [40]، پوست سیب‌زمینی و فلاونوئیدها و پرو آنتوسیانین‌ها همراه با فنل‌های پوست ماکادمیا در نظر گرفته شده است [41].

استحصال به کمک اولتراسوند به طور گسترده برای استخراج چندین محصول مانند مجتمع‌های پلی‌ساکارید - پروتئین، اسانس‌ها، پروتئین‌ها، قندها، کاروتنوئیدها و اخیراً ترکیبات آنتی‌اکسیدان‌ها مانند اسیدهای فنولیک به کار گرفته شده است. استحصال اسیدهای فنولیک در شرایط کنترل شده و بهینه به اندازه مورد انتظار موثر نبوده و رضایت‌بخش نیست، اما تحقیقات هنوز ادامه دارد.

5-4- استخراج به کمک مایکروویو (MAE)

مایکروویوها، میدان‌های الکترومغناطیسی متشکل از دو میدان نوسانی با محدوده فرکانسی 300 مگاهرتز تا 300 گیگاهرتز هستند که مانند میدان‌های مغناطیسی و میدان الکتریکی بر یکدیگر عمودند که نسبت به روش‌های مرسوم SE یک فناوری پیشرفته است. کاربرد این روش بر روی مواد دارای طبیعت قطبی است. در مرحله اول برای تبدیل رطوبت موجود در سلول‌ها به بخار لازم است که سلول‌ها حرارت داده شوند و سپس تجمع بخارات باعث ایجاد فشار بالایی بر روی دیواره سلولی می‌شود که تغییراتی در خصوصیات فیزیکی و ساختاری دیواره سلولی و اندامک‌های سلولی داخل آن ایجاد می‌نماید. تغییرات ایجاد شده سبب بهبود تخلخل و در نتیجه نفوذ بهتر حلال مورد استفاده برای فرایند استخراج است [42].

حضور حلال‌هایی مانند متانول یا اتانول در طول استخراج ترکیبات آنتی‌اکسیدان‌هایی مانند ترکیبات فنلی موثرتر از آب عمل می‌کند. آب با گرم کردن رطوبت موجود در سلول سبب ایجاد تغییرات فشار می‌شود که به شستشوی بیشتر اجزای با خواص آنتی‌اکسیدانی نیاز دارد. آب در مقایسه با متانول یا اتانول ضریب اتلاف پایین و ثابت دی‌الکتریک بالایی دارد. به‌عبارت دیگر پارامترهای دیگری بر کارایی فرایند استحصال تاثیر می‌گذارند که عبارت‌اند از: میزان رطوبت، فرکانس، اندازه ذرات موجود در نمونه، نوع حلال، غلظت حلال، حلالیت حلال مورد استفاده، جامد یا مایع بودن، فشار و دمای حفظ شده در طول فرایند بازاریابی، توان، زمان قرارگرفتن در معرض و تعداد دفعات تکرار چرخه استحصال. ثابت دی‌الکتریک بالا نقش موثری در فرایند استحصال دارد. حلال‌هایی با ثابت دی‌الکتریک بالا (مانند حلال‌های قطبی و آب) توانایی جذب انرژی مایکروویو بالاتری نسبت به حلال‌های غیرقطبی دیگر دارند؛ بنابراین، اغلب توصیه می‌شود از حلال‌هایی با ضریب اتلاف بالا و ثابت دی‌الکتریک بالا استفاده شود. این ترکیب را می‌توان با مخلوط نمودن آب با حلال‌هایی مانند متانول یا اتانول ساخت [33].

روش PEF در انجام چندین فرایند از جمله خشک کردن، انتشار، پرس و استخراج مفید است. پتانسیل الکتریکی گذرنده به تدریج افزایش می‌یابد تا زمانی که از مقدار بحرانی میانگین یک ولتاژ فراتر رود. در این مرحله، در اثر اعمال بار، بین مولکول‌ها دافعه اتفاق می‌افتد که منجر به ایجاد تخلخل در قسمت‌های ضعیف‌تر سلول‌ها می‌گردد. این عمل نفوذپذیری را به صورت ناگهانی به میزان چشمگیری افزایش می‌دهد. روش PEF در پسماندهای زیستی گیاهی با تنظیم یک مدار ساده متشکل از پالس‌های فروپاشی نمایی به دست می‌آید [49]. اثربخشی روش‌های استخراج PEF به پارامترهای خاصی مانند تعداد پالس، استحکام میدان، دمای استحصال، انرژی خاص و خواص مواد مورد استفاده بستگی دارد [32] [10].

5-8- تقطیر مولکولی

تقطیر مولکولی بر اساس اصل جداسازی ترکیبات آنتی‌اکسیدان‌های مطلوب از پسماندهای تازه کشاورزی با استفاده از تبخیر جزئی عمل می‌کند. به طور معمول، تقطیر به‌عنوان فرایندی برای جداسازی و خالص‌سازی اجزای مخلوط از طریق گرمایش و سرمایش تعریف می‌شود. تقطیر یکی از متداول‌ترین راه‌های جداسازی مواد از یکدیگر است. فشار بخار نسبتاً بالاتر از هر حلال دیگری که آن را تبدیل به یک ترکیب فرار می‌کند. در صورت مقایسه فاصله انتقال و مسیر متوسط (میانگین مسیری که یک مولکول بدون برخورد با مولکول دیگری در حالت بخار طی کند) را به‌عنوان تقطیر مولکولی می‌شناسند. دو نوع متمایز از تقطیر تحت تقطیر مولکولی وجود دارد: تقطیر مسیر کوتاه (SE) و تقطیر با لایه‌نازک (TFE) [50].

در هر دو نوع تقطیر، از یک سیستم موتور برف‌پاک‌کن جهت هم زدن و پمپ‌های خلاء برای تولید خلاء بالا استفاده می‌شود. فشار عملیاتی در هر دو تقطیر بر اساس نیازهای استخراج متفاوت است. فشار کاری TFE از 1 تا 100 میلی بار قابل کاهش است، در حالی که فشار عملیاتی SE می‌تواند تا 0/0001 میلی بار کاهش یابد. در TFE، فاصله بین کندانسور و خلاء توسط هیچ واحد دیگری پر نمی‌شود در حالی که مرکز واحد تقطیر توسط یک کندانسور در SE تداخل پیدا می‌کند که فاصله بین سطوح تراکم و جوش را به شدت کاهش و افت فشار را به حداقل می‌رساند. پارامترهای مشخصی که عمدتاً سرعت حرکت، سرعت همزن، خلاء و دما از عوامل مهمی در تعیین خروجی فرایند استخراج هستند. فرایند تقطیر مولکولی به احتمال زیاد در دماهای بسیار پایین اتفاق می‌افتد که بیشتر مسائل مربوط به تجزیه حرارتی را کاهش می‌دهد. مقدار زیاد خلاء به حذف واکنش اکسیداسیونی که شاید در حضور هوا وجود داشته باشد کمک می‌کند. همچنین مشخص شده است که سرعت بیشتر بر ویسکوزیته و ضخامت تاثیر می‌گذارد، در حالی که سرعت بالا زمان ماند مولکول‌ها برای تبخیر را کاهش می‌دهد [32].

روش تقطیر مولکولی یکی از متداول‌ترین راه‌ها بشمار می‌آید که با ایجاد تفاوت در نقطه جوش سبب بازگشایی مواد خواهد شد. عوامل زیادی است در بازدهی این روش موثر هستند که هر کدام به نسبتی بر کارایی سیستم تاثیر دارند.

5-9- فرایند تخمیر

حفظ و تبخیر نشود. دما ممکن است تا 374 درجه سانتیگراد (که حد بالایی دمای بحرانی است) و فشار می‌تواند بسته به نیاز بین 10-60 بار متغیر باشد. افزایش فشار تا زمانی که به محدوده مطلوبی برسد که دیگر بخار نشود، ادامه می‌یابد. تغییرات فشار روی خواص فیزیکی و شیمیایی حلال (آب) تاثیر زیادی ندارد. با این حال، تغییر دما از 25 درجه سانتیگراد به 250 درجه سانتیگراد منجر به تغییر در کشش سطحی، ثابت دی الکتریک و ویسکوزیته می‌شود. دما را می‌توان متناسب به نیاز استخراج دسته‌های مختلف ترکیبات آنتی‌اکسیدانی تغییر داد. با تغییر دما، نفوذپذیری با کشش سطحی و ویسکوزیته مواد قطبی حالت عکس دارد و سرعت انتشار مستقیماً تحت تاثیر قرار می‌گیرد. آب معمولاً در دمای اتاق دارای ثابت دی الکتریک 80 است و با افزایش دما به 250 درجه سانتی گراد این عدد به 30 کاهش پیدا خواهد نمود که در این دما، آب مانند حلال‌های آلی دیگر مانند متانول و اتانول عمل می‌کند. باتوجه به این ویژگی، از SWE می‌توان برای استخراج ترکیبات غیر قطبی مانند فیتوکمیکال‌ها که معمولاً در دماهای بالاتر در آب نامحلول هستند استفاده کرد.

در پژوهشی استخراج روغن اسانسی از آویشن شیرازی را با روش آب زیر دمای بحرانی انجام دادند و با روش تقطیر آبی و سوکسله مقایسه نمودند. با انجام آزمایش در دماها و شدت‌های متفاوت جریان آب، همچنین با استفاده از ذرات با اندازه‌های متفاوت، شرایط بهینه در استخراج با آب زیر دمای بحرانی به دست آمد و مشخص شد این روش نسبت به دو روش دیگر، دارای ترکیب-های اکسیژن‌دار ارزشمند بیشتری است [44].

در پژوهشی دیگر استخراج مانیتول¹ از برگ‌های زیتون با استفاده از روش استخراج با آب زیر دمای بحرانی انجام شد و نتیجه آن با روش استخراج سوکسله مقایسه گردید. در این مطالعه تاثیر پارامترهای فشار، دما، سرعت جریان آب و همچنین متغیرهای بدون بعد انتقال جرم و اندازه حرکت از قبیل اعداد رینولدز و پکله روی بازده استخراج بررسی شدند. نتایج نشان داد که روش SWE بازده استخراج بیشتری نسبت به روش سوکسله دارد [45]. آب تنها ماده مورد استفاده در این روش استحصال است که هیچ زبانی برای محیط-زیست ندارد. این روش با استفاده از حداقل حجم حلال‌ها، افزایش بازده سریع‌تر و بالاتر ترکیبات آنتی‌اکسیدان‌ها را فراهم می‌کند که باعث برتری این روش نسبت به سایر روش‌های مرسوم شده است.

5-7- استخراج میدان الکتریکی پالسی² (PEF)

افزایش تقاضای مصرف‌کنندگان برای دستیابی به محصولات با کیفیت بالاتر و با حداقل اتلاف مواد مغذی نسبت به روش‌های مرسوم حرارتی، استفاده از روش‌های غیرحرارتی از جمله استفاده از میدان‌های الکتریکی پالسی را افزایش داد [46]. اصل روش استخراج PEF تجزیه ساختار غشای سلولی برای افزایش سرعت استخراج است که بر روی سلول‌های زنده اعمال می‌شود و بار روی سلول‌ها را بر اساس ماهیت دوقطبی مولکول‌ها جدا می‌کند. ماهیت دوقطبی مولکول‌های موجود در سلول‌های زنده متفاوت است و با ورود پتانسیل الکتریکی به غشای سلولی، مولکول‌های مختلف بر اساس بارشان از هم جدا می‌شوند [47]. افزایش سرعت و راندمان استخراج از دیگر مزیت‌های آن است [48].

² pulsed electric field

¹ Mannitol

بسیار مفید است، زیرا غیرسمی، پایدار، غیر قابل انفجار، ارزان و مواد چربی‌دوست را به راحتی حل می‌کند به طوری که می‌توان آنها را از محصولات حاصل دور انداخت. علاوه بر این در فشار و دمای اتاق به شکل گاز است که آن را به یک جایگزین موثر برای حلال‌های آلی تبدیل می‌کند [52].

روش SCFE یک جایگزین بالقوه برای روش‌های سنتی استخراج است و از مزایای اصلی اجرای این فناوری در استخراج ترکیبات آنتی‌اکسیدان‌های تجاری می‌توان به کاهش آلودگی و آسیب به محیط‌زیست، افزایش سرعت استخراج، انتخاب‌پذیری بالا و استفاده از حلال‌های آلی غیرسمی و پایدار اشاره کرد. فناوری‌های استخراج جدیدتر هنوز برای کسب بهترین نتایج با بازده بالا، زمان کوتاه‌تر، هزینه کمتر، سازگار با محیط‌زیست، نیاز به غلظت حلال کمتر، حفظ کیفیت خوب، تعادل بین فشار و دما استخراج و طراحی‌های مدرن راکتور توسعه داده نشده است.

6- نتیجه‌گیری

پسماند کشاورزی از جمله پوست، پوسته، دانه، برگ و تفاله منبع غنی از انواع ترکیبات آنتی‌اکسیدانی ضروری مانند ترکیبات فنلی، فلاونوئیدها، کاروتنوئیدها و... هستند. برای استخراج ترکیبات آنتی‌اکسیدانی روش‌های متفاوتی وجود دارد که روش پیش‌تصفیه فیزیکی در اولویت اول و سپس روش پیش‌تصفیه بیولوژیکی جایگاه دوم را به خود اختصاص داد. حدالمقدور از به‌کارگیری پیش-تصفیه شیمیایی خودداری شود و در صورت اجبار، استفاده از هیدرولیز قلیایی پیشنهاد می‌گردد؛ زیرا هیدرولیز اسیدی برای محیط‌زیست و انسان مضر هستند. مواد استخراجی برای تهیه مکمل‌های غذایی مهم، افزودنی‌ها و غذاهای کاربردی استفاده می‌شوند. کاروتنوئیدها، یک گروه مشخص از رنگدانه‌ها با خواص آنتی‌اکسیدانی که به طور گسترده‌ای به‌عنوان رنگ‌های غذایی و به‌عنوان پیش‌سازهای تغذیه‌ای برای ویتامین A استفاده می‌شوند تا ماندگاری محصولات غذایی را بهبود بخشند.

کاروتنوئیدهای بازیافت شده در محصولات غذایی مانند روغن‌های گیاهی و ماکارونی ترکیب می‌شوند. پلی‌فنل‌ها یا ترکیبات فنلی که از پسماند مختلف کشاورزی مانند تفاله انگور و روغن‌زیتون استخراج می‌شوند. این ترکیبات آنتی‌اکسیدانی در صنایع دارویی، غذایی، آرایشی و بهداشتی و صنایع غذایی نیز کاربرد دارند. علاوه بر این، آنها همچنین به‌عنوان شیرین‌کننده‌های طبیعی به شکل "شربت شکر" استفاده می‌شوند. هدف اصلی بازیافت پسماند کشاورزی تازه برای تولید ترکیبات آنتی‌اکسیدان‌های مهم تجاری، استفاده موثر از پسماند تولید شده با استفاده از برخی روش‌های مدرن، سبز و سازگار با محیط‌زیست است؛ بنابراین، دیگر نباید با پسماند کشاورزی به‌عنوان ضایعات بی‌ارزش برخورد کرد. در عوض، آنها باید به‌عنوان یک منبع بالقوه و بالارزش از ترکیبات تغذیه‌ای در نظر گرفته شوند.

7- مراجع

- [1] S. V. Jargin, Environmental damage and overpopulation: demographic aspects, *Journal of Environmental Studies*, Vol. 7, No. 1, pp. 1-4, 2021.
- [2] C. M. Ajila, M. Aalami, K. Leelavathi, U. P. Rao, Mango peel powder: A potential source of antioxidant and dietary fiber in macaroni preparations, *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, Vol. 11, No. 1, pp. 219-224, 2010.

فرایند تخمیر به‌عنوان یک روش جدید استخراج ترکیبات آنتی‌اکسیدان‌ها یک جایگزین خوبی برای روش سنتی استحصال است. فرایند تخمیر را می‌توان به‌طور کلی به دو نوع طبقه‌بندی کرد: تخمیر حالت جامد (SSF) و تخمیر مایع (SMF). در روش SSF حداقل دخالت آب وجود دارد، به طوری که رشد میکروبی و همچنین تشکیل محصولات مطلوب در محیط جامد انجام می‌شود. بستر، رطوبت کافی را از پسماندهای کشاورزی و صنعتی برای رشد و متابولیسم میکروارگانیس‌ها گرفته تا فرایند SSF را مقرون‌به‌صرفه نماید. در SMF میکروارگانیس‌ها در یک محیط مایع غنی شده با مواد مغذی ضروری رشد می‌کنند.

در یک کشت مایع، محصولات موردنظر تنها زمانی شروع به شکل‌گیری می‌کنند که مقدار یکی از مواد مغذی ضروری مانند نیتروژن، کربن یا فسفات کاهش یابد. از طریق هر یک از فرایندهای تخمیر، محصولات دارای خاصیت آنتی‌اکسیدانی پس از رشد کامل میکروبی در محیط‌های مورد استفاده (جامد یا مایع) به شکل متابولیت‌های ثانویه تولید می‌شوند. با توجه به مزایای مختلف SSF نسبت به SMF اخیراً سبب جایگزینی آن شده است. SSF به دلیل حجم آب حداقل تا صفر: به اندازه کوچک‌تر تخمیر، هزینه‌های کمتر استریلیزاسیون و کاهش فراوری و کمترین هم‌زنی نیاز دارد. در مجموع مشهود است که SSF دارای بهره‌وری، کارایی و بازده بالاتر و کیفیت بهتر محصولات نسبت به SMF است. علی‌رغم مزایای فراوان SSF، یک مشکل عمده در این فرایند وجود دارد که عمدتاً به دلیل همگنی و انتقال حرارت لایه‌لایه شدن افزایش می‌یابد؛ بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که فرایند تخمیر با حذف هر نوع سمیت مواد استفاده شده و به‌ویژه حلال‌هایی با ماهیت آلی در تولید محصولات دارای خاصیت آنتی‌اکسیدانی استخراج‌شده با کیفیت بالا موثر بوده است [51]. با توجه به شرایط ذکر شده می‌توان نتیجه گرفت که تخمیر حالت جامد نسبت به مایع برتری دارد و با توجه به بحران آبی که کشور مواجه است، استفاده از روش SSF اولویت اول خواهد بود.

5-10- استخراج سیال فوق‌بحرانی (SCFE)

استخراج سیال فوق‌بحرانی (SCFE) یک فناوری سازگار با محیط‌زیست است که به ویژگی‌های مایعات از جمله ثابت دی‌الکتریک، چگالی، ویسکوزیته، نفوذپذیری و برخی شرایط دیگر مانند دما و فشار وابسته است. حالت گاز فوق‌بحرانی¹ (SF) را می‌توان به‌عنوان حالتی تعریف کرد که در آن گاز و مایع به طور یکسان با یکدیگر رفتار می‌کنند. ویسکوزیته و چگالی مایع با SF قابل‌مقایسه هستند. از این رو، مایع انتخابی ترکیبی از حالت‌های مایع و گاز دارد. با توجه به الزامات، ترکیبات مختلفی از جمله نیتروژن، اتیلن، فوئوروکربن‌ها، متان، زنون، دی‌اکسیدکربن و... به‌عنوان SF وجود دارد. در این میان، دی‌اکسیدکربن به دلیل هزینه کم، حداکثر ایمنی و همچنین کاهش تغییرات در خواص عملکردی ترکیبات آنتی‌اکسیدانی استخراج شده به‌عنوان مناسب‌ترین و محبوب‌ترین SF بشمار می‌آید [52]. مزیت استفاده از این مدل این است که می‌تواند برای همه مواد گیاهی و همچنین چربی‌های ضروری مورد استفاده قرار گیرد [53].

زمانی که فقط از دی‌اکسیدکربن استفاده شود می‌توان به‌عنوان استخراج سوکسله زیر بحرانی (SDCS) شناخت. دی‌اکسیدکربن در حالت فوق‌بحرانی

¹ supercritical fluid

- reduction, *Journal of Renewable and New Energy*, Vol. 11, No. 2, pp. 182-190, 203-213, 2024.
- [22] Y. Nakamura, M. Daidai, F. Kobayashi, Ozonolysis mechanism of lignin model compounds and microbial treatment of organic acids produced, *Water Science and Technology*, Vol. 50, No. 3, pp. 167-172, 2004.
- [23] S. A. Neshat, M. Mohammadi, G. D. Najafpour, P. Lahijani, Anaerobic co-digestion of animal manures and lignocellulosic residues as a potent approach for sustainable biogas production, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 79, No. 1, pp. 308-322, 2017.
- [24] S. Kavitha, R. Gondi, R. Y. Kannah, G. Kumar, J. R. Banu, A review on current advances in the energy and cost effective pretreatments of algal biomass: Enhancement in liquefaction and biofuel recovery, *Bioresource technology*, Vol. 369, No. 1, pp. 128383-128393, 2023.
- [25] H. K. Sharma, C. Xu, W. Qin, Biological pretreatment of lignocellulosic biomass for biofuels and bioproducts: an overview, *Waste and Biomass Valorization*, Vol. 10, No. 1, pp. 235-251, 2019.
- [26] R. Sindhu, P. Binod, A. Pandey, Biological pretreatment of lignocellulosic biomass—a overview, *Bioresource technology*, Vol. 199, No. 1, pp. 76-82, 2016.
- [27] T. Eggeman, R. T. Elander, Process and economic analysis of pretreatment technologies, *Bioresource technology*, Vol. 96, No. 18, pp. 2019-2025, 2005.
- [28] S. Tsakona, C. M. Galanakis, V. Gekas, Hydro-ethanolic mixtures for the recovery of phenols from Mediterranean plant materials, *Food and Bioprocess Technology*, Vol. 5, No. 1, pp. 1384-1393, 2012.
- [29] B. B. Koubala, L. I. Mbome, G. Kansci, F. T. Mbiapo, M. J. Crepeau, J. F. Thibault, M. C. Ralet, Physicochemical properties of pectins from ambarella peels (*Spondias cytherea*) obtained using different extraction conditions, *Food Chemistry*, Vol. 106, No. 3, pp. 1202-1207, 2008.
- [30] I. F. Strati, V. Oreopoulou, Effect of extraction parameters on the carotenoid recovery from tomato waste, *International journal of food science & technology*, Vol. 46, No. 1, pp. 23-29, 2011.
- [31] M. Przybyłek, T. Jeliński, M. Mianowana, K. Misiak, P. Cysewski, Exploring the solubility limits of edaravone in neat solvents and binary mixtures: experimental and machine learning study, *Molecules*, Vol. 28, No. 19, pp. 6877-6887, 2023.
- [32] M. Selvamuthukumar, J. Shi, Recent advances in extraction of antioxidants from plant by-products processing industries, *Food Quality and Safety*, Vol. 1, No. 1, pp. 61-81, 2017.
- [33] I. Usman, M. Hussain, A. Imran, M. Afzaal, F. Saeed, M., Javed, S. Saewan, Traditional and innovative approaches for the extraction of bioactive compounds, *International Journal of Food Properties*, Vol. 25, No. 1, pp. 1215-1233, 2022.
- [34] L. V. Silva, D. L. Nelson, M. F. B. Drummond, L. Dufossé, M. B. A. Glória, Comparison of hydrodistillation methods for the deodorization of turmeric, *Food Research International*, Vol. 38, No. 8, pp. 1087-1096, 2005.
- [35] L. Manna, C. A. Bugnone, M. Banchemo, Valorization of hazelnut, coffee and grape wastes through supercritical fluid extraction of triglycerides and polyphenols, *The Journal of Supercritical Fluids*, Vol. 104, No. 1, pp. 204-211, 2015.
- [36] B. Bose, H. Pal, Commercial Production of Antioxidants from Fresh Agricultural Waste, *In Agricultural and Kitchen Waste*, Vol. 1, No. 1, pp. 19-44, 2022.
- [37] M. Flórez, P. Cazón, M. Vázquez, Antioxidant extracts of nettle (*Urtica dioica*) leaves: Evaluation of extraction techniques and solvents, *Molecules*, Vol. 27, No. 18, pp. 6015-6021, 2022.
- [38] S. Rana, S. Gupta, A. Rana, S. Bhushan, Functional properties, phenolic constituents and antioxidant potential of industrial apple pomace for utilization as active food ingredient, *Food Science and Human Wellness*, Vol. 4, No. 4, pp. 180-187, 2015.
- [39] I. Khalifa, H. Barakat, H. A. El-Mansy, S. A. Soliman, Optimizing bioactive substances extraction procedures from guava, olive and potato processing wastes and evaluating their antioxidant
- [3] A. Baiano, Recovery of biomolecules from food wastes—a review, *Molecules*, Vol. 19, No. 9, pp. 14821-14842, 2014.
- [4] A. Sládková, M. Benedeková, J. Stopka, I. Šurina, A. Ház, P. Stržimková, M. Jablonský, Yield of polyphenolic substances extracted from spruce (*Picea abies*) bark by microwave-assisted extraction, *BioResources*, Vol. 11, No. 4, pp. 9912-9921, 2016.
- [5] C. Dima, E. Assadpour, S. Dima, S. M. Jafari, Bioavailability and bioaccessibility of food bioactive compounds; overview and assessment by in vitro methods, *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, Vol. 19, No. 6, pp. 2862-2884, 2020.
- [6] T. I. Lafka, V. Sinanoglou, E. S. Lazos, On the extraction and antioxidant activity of phenolic compounds from winery wastes, *Food chemistry*, Vol. 104, No. 3, pp. 1206-1214, 2007.
- [7] K. Kumar, A. N. Yadav, V. Kumar, P. Vyas, H. S. Dhaliwal, Food waste: A potential bioresource for extraction of nutraceuticals and bioactive compounds, *Bioresources and Bioprocessing*, Vol. 4, No. 1, pp. 1-14, 2017.
- [8] V. K. Joshi, A. Kumar, V. Kumar, Antimicrobial, antioxidant and phyto-chemicals from fruit and vegetable wastes: A review, *International Journal of Food and Fermentation Technology*, Vol. 2, No. 2, pp. 123-136, 2012.
- [9] S. Janciauskiene, The beneficial effects of antioxidants in health and diseases, *Chronic Obstructive Pulmonary Diseases: Journal of the COPD Foundation*, Vol. 7, No. 3, pp. 182-190, 2020.
- [10] R. Kamusoko, R. M. Jingura, W. Parawira, W. T. Sanyika, Comparison of pretreatment methods that enhance biomethane production from crop residues—a systematic review, *Biofuel Research Journal*, Vol. 6, No. 4, pp. 1080-1089, 2019.
- [11] J. Zheng, L. Rehmman, Extrusion pretreatment of lignocellulosic biomass: a review, *International journal of molecular sciences*, Vol. 15, No. 10, pp. 18967-18984, 2014.
- [12] N. Sarkar, S. K. Ghosh, S. Bannerjee, K. Aikat, Bioethanol production from agricultural wastes: an overview, *Renewable energy*, Vol. 37, No. 1, pp. 19-27, 2012.
- [13] A. S. Palacios, A. Ilyina, R. Ramos-González, C. N. Aguilar, J. L. Martínez-Hernández, E. P. Segura-Ceniceros, H. A. Ruiz, Ethanol production from banana peels at high pretreated substrate loading: comparison of two operational strategies, *Biomass Conversion and Biorefinery*, Vol. 19, No. 1, pp. 1587-1596, 2021.
- [14] Y. Yan, Y. Zhang, J. Gao, L. Qin, F. Liu, W. Zeng, J. Wan, Intracellular and extracellular sources, transformation process and resource recovery value of proteins extracted from wastewater treatment sludge via alkaline thermal hydrolysis and enzymatic hydrolysis, *Science of The Total Environment*, Vol. 852, No. 1, pp. 158512-158521, 2022.
- [15] H. P. Vu, L. N. Nguyen, M. T. Vu, M. A. H. Jahir, R. McLaughlan, L. D. Nghiem, A comprehensive review on the framework to valorise lignocellulosic biomass as biorefinery feedstocks, *Science of The Total Environment*, Vol. 743, No. 1, pp. 140630-140640, 2020.
- [16] G. D. Saratale, M. K. Oh, Improving alkaline pretreatment method for preparation of whole rice waste biomass feedstock and bioethanol production, *RSC advances*, Vol. 5, No. 118, pp. 97171-97179, 2015.
- [17] J. Zhou, B. H. Yan, Y. Wang, X. Y. Yong, Z. H. Yang, H. H. Jia, P. Wei, Effect of steam explosion pretreatment on the anaerobic digestion of rice straw, *RSC advances*, Vol. 6, No. 91, pp. 88417-88425, 2016.
- [18] Y. Zhao, Y. Wang, J. Y. Zhu, A. Ragauskas, Y. Deng, Enhanced enzymatic hydrolysis of spruce by alkaline pretreatment at low temperature, *Biotechnology and bioengineering*, Vol. 99, No. 6, pp. 1320-1328, 2008.
- [19] M. Asgher, Z. Ahmad, H. M. N. Iqbal, Alkali and enzymatic delignification of sugarcane bagasse to expose cellulose polymers for saccharification and bio-ethanol production, *Industrial Crops and Products*, Vol. 44, No. 1, pp. 488-495, 2013.
- [20] S. Janciauskiene, The beneficial effects of antioxidants in health and diseases, *Chronic Obstructive Pulmonary Diseases: Journal of the COPD Foundation*, Vol. 7, No. 3, pp. 182-190, 2020.
- [21] J. Tarighi, H. Khodkam, A. Ghorbani, A review of optimizing biogas production through pretreatment and pollution

- capacity, *J. Food Chem. Nanotechnol*, Vol. 2, No. 4, pp. 170-177, 2016.
- [40] A. Dailey, Q. V. Vuong, Effect of extraction solvents on recovery of bioactive compounds and antioxidant properties from macadamia (*Macadamia tetraphylla*) skin waste, *Cogent Food & Agriculture*, Vol. 1, No. 1, pp. 1115646-1115656, 2015.
- [41] J. Kainthola, M. Shariq, A. S. Kalamdhad, V. V. Goud, Enhanced methane potential of rice straw with microwave assisted pretreatment and its kinetic analysis, *Journal of environmental management*, Vol. 232, No. 1, pp. 188-196, 2019.
- [42] H. S. Oberoi, P. V. Vadlani, A. Nanjundaswamy, S. Bansal, S. Singh, S. Kaur, N. Babbar, Enhanced ethanol production from Kinnow mandarin (*Citrus reticulata*) waste via a statistically optimized simultaneous saccharification and fermentation process, *Bioresource Technology*, Vol. 102, No. 2, pp. 1593-1601, 2011.
- [43] P. Hobbi, O. V. Okoro, M. Hajiabbas, M. Hamidi, L. Nie, V. Megalizzi, A. Shavandi, Chemical composition, antioxidant activity and cytocompatibility of polyphenolic compounds extracted from food industry apple waste: potential in biomedical application, *Molecules*, Vol. 28, No. 2, pp. 675-686, 2023.
- [44] S. M. Ghoreishi, R. G. Shahrestani, Subcritical water extraction of mannitol from olive leaves, *Journal of Food Engineering*, Vol. 93, No. 4, pp. 474-481, 2009.
- [45] D. W. Quass, Pulsed Electric Field Processing in the Food Industry (A Status Report on PEF CR-109742), *Toledo, OH: Food Technology Alliance*, Vol. 1, No. 1, pp. 50-61, 1997.
- [46] H. Bakhshabadi, H. Mirzaei, A. Ghodsvai, S. M. Jafari, A. M. Ziaifar, V. Farzaneh, The effect of microwave pretreatment on some physico-chemical properties and bioactivity of Black cumin seeds' oil, *Industrial crops and products*, Vol. 97, No. 1, pp. 1-9, 2017.
- [47] M. Rostami, V. Farzaneh, A. Boujmehrani, M. Mohammadi, H. Bakhshabadi, Optimizing the extraction process of sesame seed's oil using response surface method on the industrial scale, *Industrial crops and products*, Vol. 58, No. 1, pp. 160-165, 2014.
- [48] S. Asavasanti, W. Ristenpart, P. Stroeve, D. M. Barrett, Permeabilization of plant tissues by monopolar pulsed electric fields: effect of frequency. *Journal of Food Science*, Vol. 76, No. 1, pp. 98-111, 2011.
- [49] I. P. C. Brito, E. K. Silva, Pulsed electric field technology in vegetable and fruit juice processing: A review, *Food Research International*, Vol. 1, No. 1, pp. 114207-114216, 2024.
- [50] G. Brunner, Supercritical fluids: technology and application to food processing, *Journal of food engineering*, Vol. 67, No. 1, pp. 21-33, 2005.
- [51] D. B. Pal, A. K. Tiwari, (Eds.), *Agricultural and Kitchen Waste: Energy and Environmental Aspects*, Vol. 1, No. 1, pp. 36-38, 2023.
- [52] N. Vafaei, C. B. Rempel, M. G. Scanlon, P. J. Jones, M. N. Eskin, Application of supercritical fluid extraction (SFE) of tocopherols and carotenoids (hydrophobic antioxidants) compared to non-SFE methods, *AppliedChem*, Vol. 2, No. 2, pp. 68-92, 2022.
- [53] Y. Zhang, H. Du, X. Qian, E. Y. X. Chen, Ionic liquid- water mixtures: enhanced K w for efficient cellulosic biomass conversion, *Energy & Fuels*, Vol. 24, No. 4, pp. 2410-2417, 2010.