

KONVANSİYONEL EKSTRAKSİYONA ALTERNATİF: YEŞİL TEKNOLOJİLER

Naciye Kutlu, Gülen Yeşilören*, Aslı İşçi, Özge Şakıyan

Ankara Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, Ankara, Türkiye

Geliş / Received: 31.01.2017; Kabul / Accepted: 12.06.2017; Online baskı / Published online: 11.07.2017

Kutlu, N., Yeşilören, G., İşçi, A., Şakıyan, Ö. (2017). Konvansiyonel ekstraksiyona alternatif: Yeşil teknolojiler. *GIDA* (2017) 42 (5): 514-526 doi: 10.15237/gida.GD17016

Öz

Ekstraksiyon, endüstriyel uygulamalar ve analitik amaçlar için oldukça önemlidir. Bu alandaki çalışmalar çoğunlukla gıdaların fonksiyonel özelliklerinin zenginleştirilmesinde kullanılan antosiyanin, fenolik bileşikler gibi gıda bileşiklerinin eldesinde yoğunlaşmaktadır. Bu noktada, çalışılan ekstraksiyon tekniğinin çevre dostu olması yanında, ekstraksiyonu hedeflenen bileşik üzerinde meydana gelebilecek olumsuz etkilerin de azaltılması önem taşımaktadır. Bu amaçla birçok yeni teknik geliştirilmekte ve çeşitli gıdalarda çalışmalar yürütülmektedir. Son yıllarda, geleneksel ekstraksiyon yöntemlerine alternatif olarak geliştirilen yeşil ekstraksiyon yöntemleri ile solvent kullanımının ve ekstraksiyon süresinin azaltılması yanında verimin artırılması da hedeflenmektedir. Bu derleme, son yıllarda sıklıkla kullanılan yeşil ekstraksiyon tekniklerinin (mikrodalga, ultrases, yüksek basınç, vurgulu elektrik alan, ohmik ve süperkritik akışkan ekstraksiyon) prensiplerine, avantajlarına ve kullanım alanlarına odaklanmaktadır.

Anahtar kelimeler: Mikrodalga destekli ekstraksiyon, ultrases destekli ekstraksiyon, ohmik destekli ekstraksiyon, vurgulu elektrik alan destekli ekstraksiyon, yüksek basınç destekli ekstraksiyon, süperkritik akışkan ekstraksiyon.

ALTERNATIVE TO CONVENTIONAL EXTRACTION: GREEN TECHNOLOGIES

Abstract

Extraction is an important method for analytical and industrial applications. The studies related to this subject mostly focus on the extraction of compounds such as anthocyanins, phenolic compounds which can be used for the production of functional foods. It is important to protect not only the extracted compounds from the adverse effects of extraction but also the environment by employing green extraction techniques. Hence, new technologies are being developed and studies are being conducted with different foods. Recently, it is aimed to reduce the solvent consumption and extraction time by employing new green extraction methods which are developed as alternatives to conventional methods. This article reviews the most commonly employed green extraction methods (microwave, ultrasound, high pressure, pulsed electric field, ohmic and supercritical fluid extraction) by focusing on the principals, advantages and applications of the new methods.

Keywords: Microwave assisted extraction, ultrasound assisted extraction, ohmic assisted extraction, pulsed electric field assisted extraction, high pressure assisted extraction, supercritical fluid extraction.

* Yazışmalardan sorumlu yazar / Corresponding author;

✉ gulenyeshiloren@gmail.com,

☎ (+90) 505 632 5905,

☎ (+90) 0312 317 8711

GİRİŞ

Gıda proseslerinde ekstraksiyon, hammaddeden bir veya birden fazla değerli bileşenin ayrılması olarak tanımlanmaktadır (Lebovka vd., 2011). Ekstraksiyon işlemi gıda üretiminde çok önemli bir basamaktır. Birçok gıda üretim prosesinde ekstraksiyon işleminden yararlanılmaktadır. Örneğin ekstraksiyon işlemi, portakal kabuğundan pektin eldesinde (Hosseini vd., 2016), karanfilden esansiyel yağ eldesinde (Tekin vd., 2015) ya da mor patatesten antosiyanin eldesinde (Cai vd., 2016) kullanılmaktadır.

En çok kullanılan konvansiyonel yöntemler başta sokselet ekstraksiyonu olmak üzere maserasyon ve perkolasyondan oluşmaktadır. En eski ve geleneksel ayırma yönteminin sokselet ekstraksiyonu olduğu bilinmektedir (Herrero vd., 2010). 20. yy ortalarında revaçta olan bu yöntem, hala birçok laboratuvarında kullanılmakta olsa da, uzun saatler sürmesi, otomasyona uygun olmaması, yüksek solvent tüketimi, deney örneklerinin hazırlanmasındaki zorluklar gibi nedenlerden dolayı yerini daha modern tekniklere bırakmaktadır (Wan ve Wong, 1996).

Özellikle materyallerden biyoaktif maddelerin ayrıştırılmasında, çevre dostu olarak bilinen, yüksek kalite ve verimde ekstrakt eldesi sağlayan, geleneksel olmayan yöntemlerin kullanılması son 50 yıldır önem kazanmıştır (Azmir vd., 2013). Son yıllarda yapılan çalışmalara bakıldığında, mikrodalga destekli ekstraksiyon, enginardan biyoaktif karbonhidrat (inositol ve inulin) eldesinde (Ruiz-Aceituno vd., 2016), portakal kabuğundan pektin eldesinde (Hosseini vd., 2016), ultrases destekli ekstraksiyon karanfilden esansiyel yağ eldesinde (Tekin vd., 2015), mor patatesten antosiyanin eldesinde (Cai vd., 2016), ohmik destekli ekstraksiyon *Myrtus communis* ve nane bitkilerinden esansiyel yağ eldesinde (Gavahian vd., 2013; Gavahian vd., 2015), vurgulu elektrik alan destekli ekstraksiyon mantardan toplam polifenol eldesinde (Parniakov vd., 2014) ve kanola küspesinden polifenol eldesinde (Teh vd., 2015), yüksek basınç destekli ekstraksiyon domates atığından karetonoid eldesi (Strati vd., 2015) ve yeşil çaydan polifenol eldesinde (Xi vd., 2015), süperkritik akışkan ekstraksiyon ise Sandalos sakızının (*Tetraclinis articulata*) kimyasal kompozisyonunun belirlenmesinde (Herzi vd.,

2013) ve kavundan bazı değerli bileşiklerin eldesinde (Bimacr vd., 2016) kullanıldığı görülmektedir.

Bu çalışmada, modern ekstraksiyon yöntemleri başlığı altında, mikrodalga destekli, ultrases destekli, yüksek basınç destekli, ohmik destekli, vurgulu elektrik alan destekli ve süperkritik akışkan ekstraksiyon yöntemleri ve bunlar ile ilgili çalışmalar hakkında bilgi verilmesi amaçlanmıştır. Tüm yöntemler için örnek çalışmalar Çizelge 1'de verilmiştir.

KONVANSİYONEL EKSTRAKSİYON

Konvansiyonel ekstraksiyon yöntemlerinin başında sokselet ekstraksiyonu gelmektedir. Maserasyon ve perkolasyon yöntemleri de diğer önemli konvansiyonel yöntemlerdendir. Sokselet ekstraksiyonu, katı-sıvı ekstraksiyon için kullanılan en eski ve en yaygın yöntemlerdendir. Sokselet ekstraksiyonunun, maliyet düşüklüğü, eş zamanlı birden fazla ve yüksek miktarda ekstrakt eldesi gibi avantajları bulunmaktadır. Soxhlet ekstraksiyonunun kullanımı oldukça kolaydır. Uzun işlem süresi, yüksek miktarda hammadde ihtiyacı ve olumsuz çevresel etkileri önemli dezavantajlarındandır. Ekstraksiyon boyunca örnek, yüksek sıcaklıklara uzun süre maruz kaldığından, sıcaklığa karşı hassas materyallerde kullanımı uygun değildir. Son yıllarda sokselet ekstraksiyon, diğer gelişmiş ekstraksiyon yöntemlerine destek olarak kullanılmaktadır (Luque de Castro ve Priego-Capote, 2010). Maserasyon yönteminde, örnek, gerekli boyut küçültme işlemlerinden sonra, solvent içerisinde çoğunlukla oda sıcaklığında belli bir süre bekletilerek ekstrakt elde edilmektedir. Maserasyon işlemi oldukça kolay ve ekonomiktir, fakat ürün verimi oldukça düşüktür (Cannell, 1998). Perkolasyon yönteminde ise, örnek perkolatöre konulur ve belli zamanlarda içerisindeki solvent yenilenerek ekstraksiyon gerçekleştirilmektedir (Kayahan ve Tekin, 2006). Bu yöntem maserasyona göre daha etkilidir (Cannell, 1998). Perkolasyon sonucunda elde edilen ürün kalitesi çok yüksek olmasına karşın, uzun ekstraksiyon süresi ve aynı zamanda yüksek miktarlarda solvent kullanılması, bu yöntemin kullanımını sınırlayan nedenlerdendir. Bu yöntemler, özellikle hammaddeden yağ eldesinde yaygın bir şekilde kullanılmaktadırlar (Handa vd., 2008). Ayrıca, yapılan çalışmalarda Sokselet

Çizelge 1. Alternatif ekstraksiyon yöntemleri ile ilgili son yıllarda yapılan çalışmalar

Yöntem	Matris	Ekstrakte edilen bileşik	Bağımsız değişkenler	Bağımlı değişkenler	Kaynak
Ultrases destekli ekstraksiyon	Şeker pancar melası	Fenolik bileşikler ve antosiyaninler	Solvent Sıcaklık (20-60 °C) Süre (30-90 dk)	Toplam fenolik madde miktarı Antioksidant aktivite (ABTS) Toplam antosiyanin miktarı	(Chen vd., 2015)
	Böğürtlen	Antosiyanin	Sıcaklık (25 ve 40 °C) Süre (15 ve 30 dk)	Toplam fenolik madde miktarı Toplam antosiyanin miktarı Toplam tanin miktarı Antioksidan aktivite (DPPH) Antioksidan aktivite (FRAP)	(Ivanovic vd., 2014)
	Kuş kirazı meyve suyu atığı	Antosiyanin	Süre (0-240 dk) Sıcaklık (20,45,70 °C) Solvent (0-50% etanol-su) Ultrason gücü (0-100W)	Toplam fenolik bileşik miktarı Antioksidan aktivite (DPPH)	(D'Alessandro vd., 2014)
	Ahududu	Antosiyanin	Katı:solvent oranı Ultrason gücü Süre	RSM ile optimizasyon	(Chen vd., 2007)
	Karadut şırası	Fitokimyasallar	Enzim konsantrasyonu Maserasyon süresi	RSM ile optimizasyon Toplam fenolik bileşik miktarı Toplam flavanoid miktarı Toplam antosiyanin miktarı - Renk Esmerleşme indeksi	(Tchabo vd., 2015)
	Şarap Tortusu	Fenolik bileşikler	Süre (10,20,30,40,50 dk) Sıcaklık (30, 40,50,60 °C) Solvent katı oranı (30:1, 40:1, 50:1)	Optimizasyon Toplam fenolik bileşik miktarı Toplam antosiyanin miktarı	(Tao vd., 2014)
Mikrodalga destekli ekstraksiyon	Üzüm kabuğu	Antosiyanin	Sıcaklık (50-150 °C) Solvent (50-80% metanol-su) Süre (5-20 dk.) Mikrodalga gücü (100-500 W) Ekstraksiyon hacmi (25-50 mL)	HPLC ile antosiyanin geri kazanımı	(Liazid vd., 2011)
	Pirinç tanesi	Fenolik bileşikler	Sıcaklık (125-175 °C) Mikrodalga gücü (500-1000 W) Süre (5-15 dk) Solvent Solvent:Katı oranı (20:1, 10:1)	RSM ile optimizasyon HPLC ile fenolik bileşiklerin tespiti	(Setyaningsih vd., 2015)
	Dut yaprağı	Polisakkaritler	Mikrodalga gücü (50, 150, 250W) Süre (5, 10,15 dk)	RSM ile optimizasyon FR-IR spektroskopisi ile polisakkarit analizi	(Thirugnanasambandham vd., 2015)
	Yabanmersini	Antosiyanin	Süre (2, 5, 8, 11, 14 dk) Sıcaklık (30,50,70,90,110 °C) Etanol konsantrasyon (%v/v, 0-100) Katı:solvent oranı (1:10 - 1:50)	Ekstraksiyon kinetiği -	(Zheng vd., 2013)
	Kiraz	Antosiyanin	Saflaştırma	HPLC ile antosiyaninlerin tespiti	(Grigoros vd., 2012)
	Vişne	Antosiyaninler ve fenolik asitler	Sıcaklık (50-70 °C) Süre (5-12 dk.) Güç (350-500 W)	RSM ile optimizasyon HPLC ile fenolik bileşiklerin tespiti	(Garofulic vd., 2013)

Çizelge 1. Alternatif ekstraksiyon yöntemleri ile ilgili son yıllarda yapılan çalışmalar

Yöntem	Matris	Ekstrakte edilen bileşik	Bağımsız değişkenler	Bağımlı değişkenler	Kaynak
Yüksek basınç destekli ekstraksiyonu	Siyah Havuç	Antosiyanin	Asitlendirilmiş su Sıcaklık (50, 75, 100 °C)	HPLC ile antosiyaninlerin tespiti	(Gizir vd., 2008)
	Nar Kabuğu	Polifenoller	Partikül büyüklüğü Sıcaklık	Toplam fenolik bileşik miktarı Antioksidan aktivite - Toplam flavanoid miktarı HPLC ile polifenollerin tespiti	(Çam ve Hışıl, 2010)
	Yabamersini atıkları	Fenolik bileşikler ve antosiyaninler	Solvent çeşidi	Toplam fenolik bileşik miktarı Antioksidan aktivite Toplam antosiyanin miktarı	(Paes vd., 2014)
	Mor tatlı patates	Antosiyanin	Solvent Süre	Renk Toplam antosiyanin miktarı RSM ile optimizasyon	(Truong vd., 2012)
	Üzüm Posası	Antosiyanin	Sabit basınç Süre Sıcaklık	Toplam fenolik bileşik miktarı Antioksidan aktivite - Toplam antosiyanin miktarı HMF	(Vergara-Salinas vd., 2015)
	Beyaz üzüm posası	Polifenoller	Solvent Sıcaklık Solvent oranı	RSM ile optimizasyon Toplam fenolik bileşik miktarı Antioksidan aktivite Toplam flavanoid miktarı	(Álvarez-Casas vd., 2014)
	Kırmızı soğan	Antosiyanin	Sabit basınç Sabit sıcaklık	Verim Degradasyon	(Petersson vd., 2010)
Ohmik destekli ekstraksiyon	Pirinç kepeği	Esansiyel yağ	Elektrik alan kuvvetleri (60, 100 ve 140 V/cm) Nem içerikleri (%10.5, %21 ve %30)	Ekstraksiyon verimi Serbest yağ asidi	(Lakkakula vd., 2004)
	Kırmızı üzüm posası	Polifenol	Elektrik alan kuvvetleri (100-800 V/cm) Etanol/su oranı (%10, %20, %30 ve %50)	Ekstraksiyon kinetiği Toplam polifenol verimi	(El Darra vd., 2013)
	Siyah pirinç kepeği	Antosiyanin	Elektrik alan kuvvetleri (50, 100, 150 ve 200 V/cm) Nem içerikleri (%30 ve %40)	Kimyasal analizler (nem, kül, ham protein, yağ, toplam diyet lif) Fiziksel özellikler (çözünürlük, renk ve yağın yoğunluk) Toplam antosiyanin miktarı	(Loypimai vd., 2015)
Vurgulu elektrik alan destekli ekstraksiyon	Kırmızı pancar	Betalain	Elektrik alan kuvvetleri (375, 1000 ve 1500 V/cm) Süre (100 µs) Darbe sayısı (0-20)	Betalain miktarı Aktivasyon enerjisi	(Loginova vd., 2011)
	Mor tatlı patates	Antosiyanin	Elektrik alan kuvveti (1-5 kV/cm) Süre (3 µs) Darbe sayısı (3-35)	Ekstraksiyon verimi Toplam antosiyanin miktarı	(Puértolas vd., 2013)
	Yaban mersini	Meyve suyu verimi	Elektrik alan kuvvetleri (1, 3 ve 5 kV/cm) Süre (20 µs) Kare dalga	Toplam polifenol miktarı Toplam antosiyanin miktarı Antioksidan aktivite	(Lamauskas vd., 2015)
Süperkritik akışkan ekstraksiyon	Keçiboynuzu	Fenolik bileşik	Basınç (15-22 MPa) Sıcaklık (40-70 °C)	Antioksidan aktivite Toplam fenolik bileşik miktarı Ekstraksiyon verimi	(Bernardo-Gil vd., 2011)
	Kurutulmuş kekik	Esansiyel yağ	Basınç 35x10 ³ kPa Sıcaklık 35 °C	Antioksidan aktivite	(Rodriguez vd., 2013)
	Cennet hurması	Karotenoid	Basınç 100, 200 ve 300 bar Sıcaklık 40, 50 ve 60 °C Etanol oranı (%5, %15 ve %25) Akış hızı (1, 2 ve 3 mL/dk) Süre (30, 70 ve 110 dk)	Ekstraksiyon verimi Karotenoid miktarı	(Zaghdoudi vd., 2016)

ekstraksiyon çıktılarının diğer yöntemler ile karşılaştırılması ve değerlendirilmesi de tek başına kullanımını sınırlandırmıştır. Örneğin, Kala vd. (2017), karahindiba bitkisinden fenolik bileşik ekstraksiyonunda mikrodalga ekstraksiyon yöntemini kullanmışlardır ve sonuçlarını konvansiyonel yöntemlerden sokselet ekstraksiyonu ve maserasyon ile karşılaştırmışlardır. Sokselet ekstraksiyon ve maserasyon 36 saat boyunca devam etmiştir. Mikrodalga ekstraksiyon ile ise maksimum 6 dakika boyunca işlem yapılmıştır. En yüksek fenolik bileşik miktarı 6 dakika ekstraksiyon süresi ve 160 W mikrodalga gücü ile işlem gören örnekte görülmüştür. Toplam fenolik bileşik ve flavonoid verimleri karşılaştırıldığında mikrodalga ekstraksiyonunun sokselet ekstraksiyonuna göre sırasıyla %60 ve %25 daha yüksek olduğu görülmüştür.

MİKRODALGA DESTEKLİ EKSTRAKSİYON

Mikrodalgalar elektromanyetik spektrumda kızılötesi ışınlar ile radyo frekansları arasında 300 MHz-300 GHz frekans aralığında uzanmakta, dalga boyu ise 1-100 cm aralığındadır. Endüstriyel ya da bilimsel amaçla dört farklı frekans (915±25, 2450±13, 5800±75 ve 22125±125 MHz) kullanılmakla birlikte en yaygın olanları 915±25 ve 2450±13 MHz frekanslarıdır (Lebovka vd., 2011). Mikrodalgalar, iyonik parçacıkların göçü ya da dipolar parçacıkların rotasyonu ile moleküler bir harekete sebep olurlar. İyonik iletim, uygulanan elektromanyetik alandaki titreşen iyonların göç etmesi, dipol rotasyon ise polarize olmuş moleküllerin bir hizaya sokulması anlamına gelmektedir (Sumnu, 2001). Mikrodalga destekli ekstraksiyon iki farklı teknikte uygulanabilmektedir. Bunlardan ilki, kapalı kap uygulamalarıdır ve sıcaklık ve basınç kontrol altındadır, diğeri ise açık kap uygulamasıdır ve sistem atmosferik basınç altındadır (Gupta vd., 2012). Kapalı kap uygulamaları daha çok uçucu bileşen ekstraksiyonlarında uygulanmaktadır. Kapalı kap uygulamaları ile karşılaştırıldığında açık kap uygulamaları daha güvenlidir ve ayrıca daha fazla örnek ekstrakte etmeye olanak sağlamaktadır (Kaufmann ve Christen, 2002).

Mikrodalga destekli ekstraksiyon sistemi hızlı ısı üretimi sayesinde daha kısa sürede ve daha iyi kalitede ekstrakt elde edilmesine olanak sağlar

(Dahmoune vd., 2015; Setyaningsih vd., 2015). Ekstraksiyon süresini ve solvent tüketimini azalttığı, ekstraksiyon verimini ise arttırdığı bildirilmiştir (Svarc-Gajic vd., 2013). Yöntemin etkinliği ekstraksiyon süresine, sıcaklığa, sıvı-katı oranına, kullanılan çözücünün türüne ve konsantrasyonuna göre değişebilir. Mikrodalga destekli ekstraksiyon koşulları ile ekstrakte edilmesi hedeflenen bileşiklerin kararlılığı ve kimyasal yapıları arasında net bir ilişki vardır. Örneğin fenolik bileşiklerin fazla sayıda hidroksil grubu içermeleri sebebiyle mikrodalga sırasında meydana gelen ani sıcaklık yükselmelerinden daha kolay etkilendiği tespit edilmiştir (Setyaningsih vd., 2015). Bununla birlikte yüksek mikrodalga gücü ve uzun süreler de hedef bileşiklerin degradasyonuna sebep olabilmektedir. Ayrıca solventin dielektrik özelliklerine göre ekstraksiyonun veriminin değişebileceği ve yüksek etanol içeriğinin mikrodalga ile kombine edildiğinde ekstraksiyonu olumsuz etkileyebileceği belirtilmiştir. (Zheng vd., 2013, Dahmoune vd., 2015; Setyaningsih vd., 2015). Mikrodalga gücü ve örnek miktarının ekstraksiyon verimine etkisinin incelendiği çalışmalar bulunmaktadır (Liazid vd., 2011; Setyaningsih vd., 2015; Thirugnanasambandham vd., 2015). Pirinç tanesinden fenolik bileşiklerin ekstraksiyonunda denenen yöntemde kullanılan solvent ve sürenin, ekstraksiyon verimi üzerine etkili olduğu tespit edilmiş, optimum ekstraksiyon koşulları 1000 W mikrodalga gücüyle 20 dakika ekstraksiyon olarak belirlenmiş ve solvent olarak %100 metanol, 1:10 katı:solvent oranı önerilmiştir (Setyaningsih vd., 2015). Thirugnanasambandham vd. (2015) dut yaprağından polisakkaritlerin eldesi için mikrodalga destekli ekstraksiyonu denemiş ve örnek miktarının ekstraksiyon verimi üzerine etkili olduğunu belirtmişlerdir. Optimum örnek miktarının 20g olarak belirlendiği çalışmada bu değer üzerine çıkıldığında ekstraksiyon veriminin olumsuz etkilendiği tespit edilmiştir. Yabanmersini ile yapılan bir başka çalışmada verim üzerindeki en etkili paramatrenin katı:solvent oranı olduğu, bunu etanol konsantrasyonu ve ekstraksiyon sıcaklığının izlediği belirtilmiştir. Optimum ekstraksiyon koşulları 47 °C ekstraksiyon sıcaklığı 7 dakika ekstraksiyon süresi %55.5 (v/v) etanol konsantrasyonu ve 1:34 (g/mL) katı:sıvı oranı olarak belirtilmiştir (Zheng vd., 2013). Mikrodalga destekli ekstraksiyonun solvent kullanılmadan denendiği bir çalışmada ise 50 g

kiraz örneği 1000 W mikrodalga gücünde 180 saniye ekstrakte edilmiştir. Mikrodalga sayesinde hedeflenen bileşikler içeren hücreler parçalanmış ve hücre içerisindeki sıvı açığa çıkarılmıştır. Verimli, ekonomik ve çevre dostu bir yöntem olarak önerilmiştir (Grigoras vd., 2012).

ULTRASES DESTEKLİ EKSTRAKSİYON

Ultrases destekli ekstraksiyon sistemlerinin prensibi örneğe uygulanan akustik titreşimlerin içinden geçtiği sıvıda kavitasyon meydana getirmesi ve bu yolla partiküllerin kopması esasına dayanır (Cheok vd., 2013). Ultrases destekli ekstraksiyonun işlem süresini azaltabileceği ve fenoliklerin, antioksidanların ve antosiyaninlerin ekstraksiyonunda yüksek sıcaklığa ve uzun süreye ihtiyaç duyulan diğer ekstraksiyon türlerine göre daha etkili olabileceği bildirilmiştir (Chen vd., 2015).

Chen vd. (2015)'nin yaptığı bir çalışmada, şeker pancarı melasından fenoliklerin, antioksidanların ve antosiyaninlerin ultrases destekli ekstraksiyonunun optimizasyonunda yanıt yüzey yöntemi kullanılmıştır. Solvent olarak asitlendirilmiş etanolün kullanıldığı çalışmada, melas 35 kHz'de 450 W'da ultrasonik uygulamaya tabi tutulmuş ve optimum koşullar 1.55-1.72 mol/L HCl konsantrasyonu, %57-63 etanol konsantrasyonu, 41-48 °C ekstraksiyon sıcaklığı, ve 66-73 dakika ekstraksiyon süresi olarak belirlenmiştir. Düşük HCl konsantrasyonlarının, ultrases destekli ekstraksiyonda hücre duvarının parçalanması ve fenoliklerin ekstrakte edilmesinde faydalı olduğu rapor edilmiştir. Başka bir çalışmada benzer şekilde sonikasyon süresinin ve sıcaklığın ekstraksiyon verimini etkilediği bulunmuştur (Ivanovic vd., 2014). Asitlendirilmiş etanol ile oda sıcaklığında ve 40 °C'de ekstraksiyonun yüksek verimli (%5.3-6.3) ve hızlı (15-30 dk) olduğu ve 40 °C'de 30 dakika sonunda elde edilen ekstraktlarda antosiyaninlerin bozulmadığı belirtilmiştir. Şarap tortusundan fenoliklerin ekstraksiyonu için denenen yöntemde de ekstraksiyon süresi, sıcaklığı ve partikül büyüklüğünün verime etkili olduğu bulunmuştur. Fenoliklerin %90'ının 10 dakikalık ultrases uygulaması ile ekstrakte edilebildiği ve ekstraksiyon veriminin sıcaklık ile birlikte arttığı tespit edilmiştir. Ancak çok yüksek sıcaklıkların fenolik bileşiklere zarar verebileceğine de dikkat çekilmiştir (Tao vd., 2014). Ahudududan ultrases ile antosiyanin ekstraksiyonunun denendiği başka

bir çalışmada, geleneksel ve ultrases destekli ekstraksiyon sonunda meyveler SEM ile görüntülenmiş ve ultrases uygulamasının hücrelerde yüksek bir parçalanmaya sebep olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca ultrases destekli ekstraksiyonun verimi arttırmasına rağmen ekstraktların antosiyanin profilini değiştirmediği tespit edilmiştir (Chen vd., 2007).

YÜKSEK BASINÇ DESTEKLİ EKSTRAKSİYON

Basıncılı sıvı ekstraksiyonu literatürde hızlandırılmış solvent ekstraksiyonu olarak da yer almaktadır. Solvent olarak suyun kullanıldığı teknik ise basınçlı su veya sub-kritik su ekstraksiyonu olarak adlandırılmaktadır. Bu ekstraksiyonun mekanizması yüksek oranda inert bir materyal (çoğunlukla kum) ve örnek ile doldurulmuş ekstraksiyon hücresinde birbirini takip eden dört sıralı adımda gerçekleşir. İlk adım, basınçlı ve yükseltilmiş sıcaklık koşulları altında örnek matrisindeki çeşitli aktif bölgelerden çözünenlerin ayrılmasıdır. İkinci basamak matris içindeki ekstraksiyon solventinin difüzyonunu içerir. Sonraki basamak örnek matrisine bağlı olarak çözünen maddeler ekstraksiyon solventine geçer ve son olarak ekstrakte edilen analit toplama kabında toplanır. Basıncılı sıcak su terimi suyun 100 °C ile 374 °C arasında yoğunluk faz bölgesini belirtmek için kullanılır. Ekstraksiyon süresince suyu yoğunluk fazda tutmak için 200 °C'de 15 bar 300 °C'de 85 bar gibi değerlerde basınç uygulaması gereklidir. 25 °C'de yaklaşık 80 olan suyun dielektrik sabiti, suyu yüksek sıcaklıkta sıvı fazda tutmak için gerekli basınçta (250 °C ve 50 bar), metanol ($\epsilon=33$) ve etanolün ($\epsilon=24$) 25 °C'de sahip olduğu dielektrik sabiti arasında bir değere kadar düşer ($\epsilon=27$). Bu koşullarda su geniş bir aralıkta polariteye sahip analitleri çözebilen organik bir çözücü gibi davranır (Teo vd., 2010). Suyun çözücü olarak kullanımı, yeşil prosesler için oldukça önemlidir. Çünkü su, toksik ve parlayıcı olmayan, güvenilir ve ucuz bir solventtir ve yüksek basınç ve sıcaklıkta hızlı ekstraksiyona olanak sağlamaktadır (Paes vd., 2014). Diğer yeşil ekstraksiyon tekniklerine benzer olarak en önemli avantajı organik solvent kullanımını azaltmasıdır. Bu ekstraksiyon yöntemi 5 ile 250 bar gibi çok geniş bir aralıkta uygulanabilmektedir (Kim vd., 2009; Ong vd., 2007; Ortiz vd., 2015). Ancak orta seviye basınçların (10-80 bar) ekstraksiyon verimliliği üzerine az

etkisi olduğu vurgulanmıştır (Teo vd., 2010). Bu yöntemde ekstraksiyonun etkinliği sıcaklık, basınç, ekstraksiyon süresi, partikül boyutu, solvent çeşidi, örnek miktarı gibi faktörlere bağlı olarak değişebilmektedir.

Basınçlı sıvı ekstraksiyonu ile nar kabuğu (Çam ve Hışıl, 2010), yaban mersini posası (Paes vd., 2014), mor tatlı patates (Truong vd., 2012), kırmızı ve beyaz üzüm posası (Álvarez-Casas vd., 2014; Vergara-Salinas vd., 2015), kırmızı soğan (Petersson vd., 2010) ve siyah havuçtan (Gizir vd., 2008) fenolik bileşiklerin ve antosiyaninlerin ekstraksiyonu araştırılmıştır. Siyah havucun ekstraksiyonunda sülfirik asit kullanımının polimerizasyona ve esmerleşmeye neden olduğu, bu nedenle yüksek sıcaklıklarda yüksek verimli antosiyanin ekstraksiyonu için organik asitlerin daha uygun olduğu ve bu denemede laktik asit kullanımının en iyi sonucu verdiği bildirilmiştir (Gizir vd., 2008). Çam ve Hışıl (2010), tarafından yapılan çalışmada, nar kabuğu polifenollerinin ekstraksiyonunda basınçlı su ekstraksiyonu atmosferik basınçta su ekstraksiyonundan üç kat daha etkili bulunmuştur. Ekstraksiyonu etkileyen parametreler sıcaklık, süre, partikül boyutu olarak belirtilirken optimum koşullar; 40 °C sıcaklık, 5 dakika ekstraksiyon süresi ve 65 µm'den küçük olmamak üzere olabildiğince küçük partikül boyutu olarak bildirilmiştir. Üzüm posasında yapılan bir çalışmada ise sabit sıcaklık, basınç ve akış hızında (40 °C, 20 MPa ve 10 ml/min) farklı oranlarda su, asitlendirilmiş su, etanol ve aseton solvent olarak denenmiş ve en yüksek antioksidan aktivite ve fenolik bileşik konsantrasyonu etanol-su ve su kullanımında, en yüksek antosiyanin konsantrasyonu ise asitlendirilmiş su kullanımında bulunmuştur (Paes vd., 2014).

OHMİK DESTEKLİ EKSTRAKSİYON

Ohmik ısıtma, gıdanın içerisinde elektrik akımının geçişi ile uygulanan bir prosestir. Joule ısıtma, elektro ısıtma, elektriksel direnç ısıtma olarak da bilinmektedir. Ohmik ısıtma, gıdanın elektriksel direncine bağlı olarak, elektrik enerjisinin ısı enerjisine dönüşmesi ile gerçekleşmektedir. Başka bir deyişle, gıda, akıma karşı bir direnç gösterirken içerisinde ısı oluşumu görülmektedir. Bir gıdanın elektriksel direnci ne kadar yüksek ise o kadar homojen ısıtma sağlanmaktadır.

Dolayısı ile katı materyallerin iletkenliği daha yüksek olduğu için, proses koşulları doğru uygulanırsa, sıvı materyallere göre daha hızlı ısınmaktadır (Baysal vd., 2011). Ohmik ısıtmanın avantajlarından biri, gıdayı homojen olarak ve çok hızlı ısıtmasıdır. Isıtma sırasında yüzeyde sıcak bölgenin oluşmamasından dolayı sıcaklığa hassas materyaller için oldukça uygundur (Ramaswamy vd., 2014). Sistemin, yüksek kalitede ürün sağlaması, sessiz çalışması, partiküllü gıdalar içinde kullanılabilmesi, önemli diğer avantajlarından (Baysal vd., 2011). Ohmik ısıtmanın başarılı olabilmesi, öncelikle ısı üretim hızına, gıdanın elektriksel iletkenliğine, gıdanın bileşimine, elektrik alan şiddetine ve kalma süresine bağlıdır.

Ohmik ısıtma sistemlerinin, ekstraksiyon proseslerinde ön-işlem olarak kullanıldığı çalışmalara örnek olarak, Lakkakula vd. (2004)'nın, farklı elektrik alan şiddetleri (60, 100 ve 140 V/cm) ve nem içerikleri (%10.5, %21 ve %30) ile 60 Hz frekansta pirinç kepeğine ön-işlem uygulayıp, solvent ekstraksiyonu ile yağ ekstrakte etmeleri gösterilebilir. Ohmik ısıtma ile ön-işlem yapılan örneklerde verim %49-92 arasında değişmiş olup, ön-işlemsiz örneklerde verim %53 olarak bulunmuştur. El-Darra vd. (2013), kırmızı üzüm posasından vurgulu ohmik ısıtma destekli (VOI) ekstraksiyon ile polifenol elde etmişlerdir. 50 °C'de yapılan VOI işleminin, ekstraksiyon kinetiği ve toplam polifenol verimi üzerine belirgin bir etkisi olduğu gözlenmiştir. Loypimai vd. (2015) ise siyah pirinç kepeğinden, ohmik ısıtma destekli solvent ekstraksiyon ile antosiyanin elde etmişler ve ekstraktların doğal gıda boyası olarak kullanımı üzerine çalışmışlardır. Sonuçlar karşılaştırıldığında, ohmik destek kullanılarak elde edilen verim %19.67-%20.63 aralığında değişirken, buharlı solvent ekstraksiyon veriminin %17.64-%17.95 aralığında olduğu görülmüştür.

VURGULU ELEKTRİK ALAN DESTEKLİ EKSTRAKSİYON

Vurgulu elektrik alan, ısı olmayan gıda işleme yöntemlerinden biridir. Vurgulu elektrik alan sisteminin temel prensibi, elektrot arasına yerleştirilen gıdanın, mikro ya da milisaniye aralıklarla ve 10-80 kV/cm etki şiddet aralıklarında

kısa elektrik vurgulara maruz kalmasına dayanmaktadır. Geleneksel yöntemler ile karşılaştırıldığında vurgulu elektrik alan uygulamaları gıdanın kalite özellikleri için daha uygundur. Gıdanın duyu ve fiziksel özelliklerindeki değişim, minimum düzeydedir (Mohamed ve Eissa, 2012). En büyük avantajlarında birisi, işlenmemiş gıdalarda, proses sıcaklığının düşük olmasından dolayı besin değeri, renk, tekstür ve aromayı en iyi şekilde koruyarak, mikroorganizmaların inaktivasyonunda etkin bir şekilde kullanılabilmesidir (Barbosa-Cánovas ve Zhang, 2001). Aynı zamanda vurgulu elektrik alan prosesinde enerji verimliliği yüksektir ve ürün daha az maliyet ile elde edilir. Son yıllarda özellikle biyolojik materyallerden, değerli bileşiklerin ekstraksiyonu çalışmalarında kullanılmaktadır (Dons vd., 2010; Lebovka vd., 2011; Martín-Belloso ve Soliva-Fortuny, 2011). Prosesin başarılı olabilmesi için elektrik alan gücü, vurgu şekli (üssel azalma veya kare dalga) ya da sayısı önemli faktörlerin başında gelmektedir (Loeffler, 2006). Üssel azalma vurgusu, zamanla elektrik alan gücünün artmasıyla artmakta ve hızlı bir şekilde maksimum noktaya ulaşip tekrar sıfıra inmektedir. Kare dalga ise, maksimum noktaya çıktıktan sonra belli bir süre o değerde kalmakta ve sonra sıfıra düşmektedir. Elektrik alanın uygulanması, hücre zarı boyunca kritik bir elektrik potansiyeline neden olmaktadır. Bu durum hücrenin yapısını hızlı bir şekilde bozmakta ve yapısal değişimlere neden olmaktadır (Angersbach vd., 2000).

Vurgulu elektrik alan prosesinin ekstraksiyon işlemlerinde kullanıldığı çalışmalara örnek olarak, kırmızı pancardan vurgulu elektrik alan destekli ekstraksiyon işlemi ile renklendirici eldesi üzerine çalışmalar gösterilebilir. Solvent olarak su kullanılan çalışmada, örnekler 10 mm kalınlığında ve 41 mm çapında hazırlanmış, 375, 1000 ve 1500 V/cm elektrik alan güçlerinde 100 mikro saniyelik 20 darbe uygulanmıştır. Sonuç olarak, vurgulu elektrik alan uygulamasının betalain ekstraksiyonunu arttırdığı ve ekstraksiyon süresini düşürdüğü bulunmuştur Loginova vd. (2011). Puértolas vd. (2013) mor patatesten antosiyanin eldesinde bu yöntemi uygulamışlardır. Çalışmada, 3.4 V/cm elektrik alan gücü ile 3 mikro saniyelik süreyle 35 darbe uygulamışlardır. Solvent olarak su ve etanol kullanmışlardır. En düşük ekstraksiyon sıcaklığında, solvent su olduğu halde, antosiyanin

veriminin çok yüksek olduğunu bildirmişlerdir. Bu yönüyle yöntemin çevreci özelliğine vurgu yapmışlardır. Lamanauskas vd. (2015) yaban mersinini, farklı elektrik alan güçlerinde (1, 3 ve 5 kV/cm) 20 mikro saniyelik kare dalgalara maruz bırakmışlardır. Vurgulu elektrik alan işleminin hücre geçirgenliğini etkilediğini belirtmişler ve elde edilen yaban mersini ekstraktında toplam polifenol, antosiyanin içeriği ve antioksidan aktivite değişkenlerini incelemişlerdir. Sonuç olarak, elektrik alan uygulanan örneklerde, uygulanmayan örneklere göre toplam polifenol, antosiyanin ve antioksidan aktivite veriminin, sırasıyla %8, %8.3 ve %16.7 oranlarında arttığı rapor edilmiştir.

SÜPERKRİTİK AKIŞKAN EKSTRAKSİYONU

Bir madde kritik sıcaklık (T_c) ve kritik basınç (P_c) değerleri üzerine çıkarıldığında katı, sıvı ve gaz fazları dışında bir faza geçmektedir. Bu faza geçen maddeye "süperkritik akışkan" adı verilmektedir. Süperkritik ekstraksiyonun çalışma prensibi, depolanan akışkan bir kompresör veya pompayla istenen basınca kadar sıkıştırılır ve istenen sıcaklığa gelmesi için bir ısıtıcıdan geçirilir. Sonra ekstraksiyon tankında bulunan ham maddeyle temas geçer ve bileşenlerden biri ya da daha fazlasını seçici olarak ekstrakte eder. İstenecek bileşikler içeren çözücünün basınç ve sıcaklığı düşürülerek ayırma tankında ekstraktlar çöktürülür ve çözücüyle birbirinden ayrıştırılır. Çözücü prosese geri gönderilir ve ekstraktlar ayırma tankından alınır (Bozkurt, 2011). Daha basit bir ifadeyle, bir maddenin, süperkritik koşullardaki bir akışkan içinde çözünmesi ve daha sonra basınç azaltılarak ürünün akışkandan ayrılması olarak tanımlanmaktadır (Güvenç, 1997).

Süperkritik akışkanın en önemli özelliği, yoğunluğunun basınç ve sıcaklığa bağlı olarak değişebilmesidir. Kritik nokta civarında sıcaklık ya da basınç değerlerinde yapılan ufak değişimler, çözünürlük özelliğinde 100 kata varan değişimlere neden olabilmektedir (Çolak ve Tülek, 2003). Diğer bir önemli özelliği ise, ısı iletkenlikleridir. Isıl iletkenlik (λ), sıcaklık, basınç ya da sıvının yoğunluğuna bağlı olarak değişmektedir ve süperkritik şartlarda ısıl iletkenlik sıcaklığın artması ile azalmaktadır (Balaban, 1989). Süperkritik akışkanlar kullanılacakları uygulamaya uygun olarak seçilmekte ve akışkanın ucuz olması,

kolay bulunabilmesi, yanıcı ve yakıcı olmaması, çevreye ve ürüne zararlı olmaması ve inert olması gibi özellikler aranmaktadır. Seçilecek akışkanın T_c ve P_c değerleri de enerji tüketimi açısından önem taşımaktadır (Nakamura vd., 1986). Süperkritik akışkan ekstraksiyonunun avantajlarından birisi, difüzyon katsayılarının yüksek ve viskozitelerinin düşük olmasından dolayı normal akışkanlara göre katılara daha hızlı nüfuz edebilmeleridir. Çözme gücünün sıcaklık veya basınç ile değişebilmesi ve bu değişikliğin kontrol edilebilir olması uygulamalar için çok önemlidir. Bu yöntemde kullanılan akışkan miktarı oldukça azdır (yaklaşık 1-2 g). Isıya karşı hassas olan ürünlerin ekstraksiyonunda da kullanımı oldukça uygundur ve çok az miktarda örnek ile analiz gerçekleştirilebilmektedir. Prosesin başarılı olabilmesi için kritik sıcaklık ve kritik basıncın uygun bir şekilde belirlenmesi çok önemlidir (Kayan, 2009).

Bernardo-Gil vd. (2011) öğütülmüş keçiyoynuzunu süperkritik CO_2 ile ekstrakte etmişlerdir. Elde edilen ekstraktların antioksidan kapasitesi ve toplam fenolik içeriği incelenmiştir. Verim açısından değerlendirildiğinde en iyi proses koşulları, 22 MPa basınç, 40 °C sıcaklık, 0.27 mm partikül boyutu ve 0.29 kg/h akış hızı olarak belirtilmiştir. Rodriguez vd. (2013), farklı sıcaklık ve hava hızlarında kurutulmuş kekik örneklerini süperkritik CO_2 ile ekstrakte etmiş ($T_c=35$ °C, $P_c=35 \times 10^3$ kPa) ve elde edilen esansiyel yağın antioksidan kapasitesini incelemişlerdir. Daha kısa sürede kurutulan örneklerden elde edilen ekstraktların, antioksidan kapasitesinin maksimum olduğu görülmüştür. Zaghdoudi vd. (2016), cennet hurması meyvesinden, süperkritik CO_2 ekstraksiyon yöntemi ile karotenoid elde etmişlerdir. CO_2 sıcaklığı, basınç, akış hızı, etanol oranı ve ekstraksiyon süresinin ekstraksiyona etkilerini, yüzey yanıt yöntemi ile incelemişlerdir. En iyi ekstraksiyon verimi, 300 bar basınç, 60 °C sıcaklık, %25 etanol oranı, 3 ml/dk akış hızı ve 30 dakika ekstraksiyon süresi koşullarında elde edilmiştir. Sokselet ekstraksiyonu ile karşılaştırıldığında, süperkritik akışkan ekstraksiyonunun ortalama %135 daha yüksek verime sahip olduğunu rapor etmişlerdir.

SONUÇ

Sonuç olarak, ekstraksiyon yöntemleri her geçen gün yenilenerek ve çevreye daha az olumsuz etki gösterecek şekilde gelişmektedir. Son yıllarda yapılan çalışmalarda etkili bulunan yöntemlerin, mikrodalga destekli, ultrases destekli, ohmik destekli, vurgulu elektrik alan destekli, yüksek basınç destekli ve süperkritik akışkan ile yapılan ekstraksiyon olduğu görülmüştür. Alternatif yöntemler, konvansiyonel yöntemler ile kombine olarak da kullanılabilir. Bu şekilde kombine kullanım, sadece geleneksel ekstraksiyon yöntemlerinin kullanıldığı çalışmalara göre, zaman tasarrufu, düşük solvent tüketimi ve kaliteli son ürün elde edilmesine olanak sağlamaktadır. Araştırma aşamasında olan alternatif yöntemler geliştirilerek endüstriyel olarak da kullanıma geçebilecek ve etkileri daha iyi görülecektir.

KAYNAKLAR

- Álvarez-Casas, M., Garc a-Jares, C., Llompart, M., Lores, M. (2014). Effect of experimental parameters in the pressurized solvent extraction of polyphenolic compounds from white grape marc. *Food Chem*, 157, 524-532.
- Angersbach, A., Heinz, V., Knorr, D. (2000). Effects of pulsed electric fields on cell membranes in real food systems. *Innov Food Sci Emerg Technol*, 1(2), 135-149.
- Azmir, J., Zaidul, I., Rahman, M., Sharif, K., Mohamed, A., Sahena, F., Omar, A. (2013). Techniques for extraction of bioactive compounds from plant materials: a review. *J Food Eng* 117(4), 426-436.
- Balaban, M. (1989). Supercritical extraction: Recovering process materials. *Agr Eng*, 24-25.
- Barbosa-Cánovas, G.V., Zhang, Q.H. (2001). *Pulsed electric fields in food processing: fundamental aspects and applications*: CRC Press.
- Baysal, T., İçier, F., Baysal, A. (2011). Güncel Elektriksel Isıtma Yöntemleri. *Sidas Yayınları, İzmir*.

- Bernardo-Gil, M.G., Roque, R., Roseiro, L.B., Duarte, L.C., G rio, F., Esteves, P. (2011). Supercritical extraction of carob kibbles (*Ceratonia siliqua* L.). *J Supercrit Fluid*, 59, 36-42.
- Bimakr, M., Rahman, R.A., Ganjloo, A., Taip, F.S., Adzahan, N.M., Sarker, M.Z.I. (2016). Characterization of valuable compounds from winter melon (*Benincasa hispida* (Thunb.) Cogn.) seeds using supercritical carbon dioxide extraction combined with pressure swing technique. *Food Bioprocess Technol*, 9(3), 396-406.
- Bozkurt, P.A. (2011). *Atık Lastik-Kömür Karışımlarının Pirolez Ve Kritik Üstü Ekstraksiyonla Değerli Ürünler Dönüştürülmesi* (Doktora Tezi), Ankara Üniversitesi, Ankara.
- Cai, Z., Qu, Z., Lan, Y., Zhao, S., Ma, X., Wan, Q., Li, P. (2016). Conventional, ultrasound-assisted, and accelerated-solvent extractions of anthocyanins from purple sweet potatoes. *Food Chem*, 197, 266-272.
- Cannell, R.J.P. 1998. *Natural Products Isolation*, Humana Press Inc 999 Rtvervte Drive, Suite 208 Totowa, New Jersey, 475 s.
- Chen, F., Sun, Y., Zhao, G., Liao, X., Hu, X., Wu, J., Wang, Z. (2007). Optimization of ultrasound-assisted extraction of anthocyanins in red raspberries and identification of anthocyanins in extract using high-performance liquid chromatography–mass spectrometry. *Ultrason Sonochem*, 14(6), 767-778.
- Chen, M., Zhao, Y., Yu, S. (2015). Optimisation of ultrasonic-assisted extraction of phenolic compounds, antioxidants, and anthocyanins from sugar beet molasses. *Food Chem*, 172, 543-550.
- Cheok, C., Chin, N., Yusof, Y., Talib, R., Law, C. (2013). Optimization of total monomeric anthocyanin (TMA) and total phenolic content (TPC) extractions from mangosteen (*Garcinia mangostana* Linn.) hull using ultrasonic treatments. *Ind Crops Prod*, 50, 1-7.
- Çam, M., Hışıl, Y. (2010). Pressurised water extraction of polyphenols from pomegranate peels. *Food Chem*, 123(3), 878-885.
- Çolak, N., Tülek, Y. (2003). Süperkritik Akışkan Ekstraksiyonu. *GIDA*, 28(3).
- D'Alessandro, L.G., Dimitrov, K., Vauchel, P., Nikov, I. (2014). Kinetics of ultrasound assisted extraction of anthocyanins from *Aronia melanocarpa* (black chokeberry) wastes. *Chem Eng Res Des*, 92(10), 1818-1826.
- Dahmoune, F., Nayak, B., Moussi, K., Remini, H., Madani, K. (2015). Optimization of microwave-assisted extraction of polyphenols from *Myrtus communis* L. leaves. *Food Chem*, 166, 585-595.
- Dons, F., Ferrari, G., Pataro, G. (2010). Applications of pulsed electric field treatments for the enhancement of mass transfer from vegetable tissue. *Food Eng Rev*, 2(2), 109-130.
- El Darra, N., Grimi, N., Vorobiev, E., Louka, N., Maroun, R. (2013). Extraction of polyphenols from red grape pomace assisted by pulsed ohmic heating. *Food Bioproc Technol*, 6(5), 1281-1289.
- Garofulic, I.E., Dragovic-Uzelac, V., Jambrak, A.R., Jukic, M. (2013). The effect of microwave assisted extraction on the isolation of anthocyanins and phenolic acids from sour cherry Marasca (*Prunus cerasus* var. *Marasca*). *J Food Eng*, 117(4), 437-442.
- Gavahian, M., Farahnaky, A., Javidnia, K., Majzoobi, M. (2013). A novel technology for extraction of essential oil from *Myrtus communis*: Ohmic-assisted hydrodistillation. *J Essent Oil Res*, 25(4), 257-266.
- Gavahian, M., Farhoosh, R., Javidnia, K., Shahidi, F., Farahnaky, A. (2015). Effect of applied voltage and frequency on extraction parameters and extracted essential oils from *Mentha piperita* by ohmic assisted hydrodistillation. *Innov Food Sci Emerg Technol*, 29, 161-169.
- Gizir, A.M., Turker, N., Artuvan, E. (2008). Pressurized acidified water extraction of black carrot [*Daucus carota* ssp. *sativus* var. *atrorubens* Alef.] anthocyanins. *Eur Food Res Technol*, 226(3), 363-370.
- Grigoras, C.G., Destandau, E., Zubrzycki, S., Elfakir, C. (2012). Sweet cherries anthocyanins: An environmental friendly extraction and purification method. *Sep Purif Technol*, 100, 51-58.
- Gupta, A., Naraniwal, M., Kothari, V. (2012). Modern extraction methods for preparation of bioactive plant extracts. *Int J Appl N Sci*, 1(1), 8-26.

- Güvenç, A. (1997). *Etanolün fermantasyon çözeltilisinden süperkritik CO₂ ile ekstraksiyonu*. (Doktora tezi), Ankara Üniversitesi, Ankara.
- Handa, S.S., Khanuja, S.P.S., Longo, G., Rakesh, D.D. 2008. Extraction Technologies for Medicinal and Aromatic Plants, International Centre For Science and High Technology, Trieste, Italy, 266 s.
- Herrero, M., Mendiola, J.A., Cifuentes, A., Ibáñez, E. (2010). Supercritical fluid extraction: Recent advances and applications. *J Chromatogr A* 1217(16), 2495-2511.
- Herzi, N., Bouajila, J., Camy, S., Romdhane, M., Condoret, J.S. (2013). Comparison of different methods for extraction from *Tetraclinis articulata*: Yield, chemical composition and antioxidant activity. *Food Chem*, 141(4), 3537-3545.
- Hosseini, S.S., Khodaiyan, F., Yarmand, M.S. (2016). Optimization of microwave assisted extraction of pectin from sour orange peel and its physicochemical properties. *Carbohydr Polym* 140, 59-65.
- Ivanovic, J., Tadic, V., Dimitrijevic, S., Stamenic, M., Petrovic, S., Zizovic, I. (2014). Antioxidant properties of the anthocyanin-containing ultrasonic extract from blackberry cultivar "*Cacanska Bestrna*". *Ind Crops Prod*, 53, 274-281.
- Kala H. K., Metha R., Sen K. K., Tandey R., Mandal V. (2017). Strategizing method optimization of microwaveassisted extraction of plant phenolics by developing standard working principles for universal robust optimization. *Analytical Methods*, 9, 2089-2103.
- Kaufmann, B., Christen, P. (2002). Recent extraction techniques for natural products: microwave-assisted extraction and pressurised solvent extraction. *Phytochem Anal* 13(2), 105-113.
- Kayahan M, Tekin A. (2006). Zeytinyağı Üretim Teknolojisi. TMMOB Gıda Mühendisleri Odası, Kitaplar Serisi.15 198.s Ankara.
- Kayan, B. (2009). *Taxus baccata l'nin farklı ekstraksiyon yöntemleri ile ekstraksiyonu ve ekstraksiyon verimlerinin karşılaştırılması*. (Doktora tezi), Mersin Üniversitesi.
- Kim, J.W., Nagaoka, T., Ishida, Y., Hasegawa, T., Kitagawa, K., Lee, S.C. (2009). Subcritical water extraction of nutraceutical compounds from citrus pomaces. *Separ Sci Technol*, 44(11), 2598-2608.
- Lakkakula, N.R., Lima, M., Walker, T. (2004). Rice bran stabilization and rice bran oil extraction using ohmic heating. *Bioresource Technol*, 92(2), 157-161.
- Lamanauskas, N., Bobinaite, R., Satkauskas, S., Viskelis, P., Pataro, G., Ferrari, G. (2015). Pulsed electric field-assisted juice extraction of frozen/thawed blueberries. *Zemdirbyste-Agri*, 102(1), 59-66.
- Lebovka, N., Vorobiev, E., Chemat, F. (2011). *Enhancing extraction processes in the food industry*: CRC Press.
- Liazid, A., Guerrero, R., Cantos, E., Palma, M., Barroso, C. (2011). Microwave assisted extraction of anthocyanins from grape skins. *Food Chem*, 124(3), 1238-1243.
- Loeffler, M.J. (2006). Generation and application of high intensity pulsed electric fields *Pulsed Electric Fields Technology for the Food Industry* (pp. 27-72): Springer
- Loginova, K., Lebovka, N., Vorobiev, E. (2011). Pulsed electric field assisted aqueous extraction of colorants from red beet. *J Food Eng*, 106(2), 127-133.
- Loypimai, P., Moongngarm, A., Chottanom, P., Moontree, T. (2015). Ohmic heating-assisted extraction of anthocyanins from black rice bran to prepare a natural food colourant. *Innov Food Sci Emerg Technol*, 27, 102-110.
- Luque de Castro, M.D., Priego-Capote, F. (2010). Soxhlet extraction: Past and present panacea. *Journal of Chromatography A*, 1217, 2383-2389.
- Martin-Belloso, O., Soliva-Fortuny, R. (2011). Pulsed electric fields processing basics. In V. M. B.-C.G.H.Q. Zhang, V. Balasubramaniam, C.P. Dunne, D.F. Farkas, J. T. C. Yuan (Ed.), *Nonthermal processing technologies for food* (pp. 155-175): Blackwell Publishing Ltd.
- Mohamed, M.E.A., Eissa, A.H.A. (2012). Structure and Function of Food Engineering. In A.A. Eissa (Ed.), *Pulsed Electric Fields for Food Processing Technology* (pp. 275-306)
- Nakamura, K., Chi, Y.M., Yamada, Y. (1986). Lipase activity and stability in supercritical carbon dioxide. *Chem Eng Commun*, 45, 207-212.
- Ong, E.S., Heng, M.Y., Tan, S.N., Hong Yong, J.W., Koh, H., Teo, C.C., Hew, C.S. (2007). Determination of gastrodin and vanillyl alcohol in *Gastrodia elata* Blume by pressurised liquid extraction at room temperature. *J Sep Sci*, 30(13), 2130-2137. doi: 10.1002/jssc.200700002

- Ortiz, R.W.P., Benincá, C., Zanoelo, E.F. (2015). Cyclically pressurized extraction of solutes from ground coffee: Kinetic experiments and modeling. *Sep Purif Technol*, 141, 256-262.
- Paes, J., Dotta, R., Barbero, G.F., Mart nez, J. (2014). Extraction of phenolic compounds and anthocyanins from blueberry (*Vaccinium myrtillus L.*) residues using supercritical CO₂ and pressurized liquids. *J Supercrit Fluid*, 95, 8-16.
- Parniakov, O., Lebovka, N., Van Hecke, E., Vorobiev, E. (2014). Pulsed electric field assisted pressure extraction and solvent extraction from mushroom (*Agaricus bisporus*). *Food Bioprocess Technol*, 7(1), 174-183.
- Petersson, E.V., Liu, J., Sjöberg, P.J., Danielsson, R., Turner, C. (2010). Pressurized hot water extraction of anthocyanins from red onion: A study on extraction and degradation rates. *Analytica chimica acta*, 663(1), 27-32.
- Puértolas, E., Cregenzán, O., Luengo, E., Álvarez, I., Raso, J. (2013). Pulsed-electric-field-assisted extraction of anthocyanins from purple-fleshed potato. *Food Chem*, 136(3), 1330-1336.
- Ramaswamy, H.S., Marcotte, M., Sastry, S., Abdelrahim, K. (2014). *Ohmic heating in food processing*: CRC press.
- Rodriguez, J., Melo, E., Mulet, A., Bon, J. (2013). Optimization of the antioxidant capacity of thyme (*Thymus vulgaris L.*) extracts: Management of the convective drying process assisted by power ultrasound. *J Food Eng*, 119(4), 793-799.
- Ruiz-Aceituno, L., Garc a-Sarrió, M.J., Alonso-Rodriguez, B., Ramos, L., Sanz, M.L. (2016). Extraction of bioactive carbohydrates from artichoke (*Cynara scolymus L.*) external bracts using microwave assisted extraction and pressurized liquid extraction. *Food Chem*, 196, 1156-1162.
- Setyaningsih, W., Saputro, I., Palma, M., Barroso, C. (2015). Optimisation and validation of the microwave-assisted extraction of phenolic compounds from rice grains. *Food Chem*, 169, 141-149.
- Strati, I.F., Gogou, E., Oreopoulou, V. (2015). Enzyme and high pressure assisted extraction of carotenoids from tomato waste. *Food Bioprod Process*, 94, 668-674.
- Sumnu, G. (2001). A review on microwave baking of foods. *Int J Food Sci Technol*, 36(2), 117-127.
- Svarc-Gajic, J., Stojanovic, Z., Carretero, A.S., Román, D.A., Borrás, I., Vasiljevic, I. (2013). Development of a microwave-assisted extraction for the analysis of phenolic compounds from *Rosmarinus officinalis*. *J Food Eng*, 119(3), 525-532.
- Tao, Y., Wu, D., Zhang, Q.A., Sun, D.W. (2014). Ultrasound-assisted extraction of phenolics from wine lees: Modeling, optimization and stability of extracts during storage. *Ultrason Sonochem*, 21(2), 706-715.
- Tchabo, W., Ma, Y., Engmann, F.N., Zhang, H. (2015). Ultrasound-assisted enzymatic extraction (UAEE) of phytochemical compounds from mulberry (*Morus nigra*) must and optimization study using response surface methodology. *Ind Crop Prod*, 63, 214-225.
- Teh, S.S., Niven, B.E., Bekhit, A.E.D.A., Carne, A., Birch, E.J. (2015). Microwave and pulsed electric field assisted extractions of polyphenols from defatted canola seed cake. *Int J Food Sci Technol*, 50(5), 1109-1115.
- Tekin, K., Akalın, M.K., Şeker, M.G. (2015). Ultrasound bath-assisted extraction of essential oils from clove using central composite design. *Ind Crops Prod*, 77, 954-960.
- Teo, C.C., Tan, S.N., Yong, J.W.H., Hew, C.S., Ong, E.S. (2010). Pressurized hot water extraction (PHWE). *J Chromatogr A* 1217(16), 2484-2494.
- Thirugnanasambandham, K., Sivakumar, V., Maran, J.P. (2015). Microwave-assisted extraction of polysaccharides from mulberry leaves. *Int J Biol Macromol*, 72, 1-5.
- Truong, V.D., Hu, Z., Thompson, R., Yencho, G.C., Pecota, K. (2012). Pressurized liquid extraction and quantification of anthocyanins in purple-fleshed sweet potato genotypes. *J Food Comp Anal*, 26(1), 96-103.
- Vergara-Salinas, J., Vergara, M., Altamirano, C., Gonzalez, Á., Pérez-Correa, J. (2015). Characterization of pressurized hot water extracts of grape pomace: chemical and biological antioxidant activity. *Food Chem*, 171, 62-69.

Wan, H., Wong, M. (1996). Minimization of solvent consumption in pesticide residue analysis. *J Chromatogr A* 754(1), 43-47.

Xi, J., He, L., Yan, L. (2015). Kinetic modeling of pressure-assisted solvent extraction of polyphenols from green tea in comparison with the conventional extraction. *Food Chem*, 166, 287-291.

Zaghdoudi, K., Framboisier, X., Frochot, C., Vanderesse, R., Barth, D., Kalthoum-Cherif, J., Guiavarch, Y. (2016). Response surface methodology applied to Supercritical Fluid Extraction (SFE) of carotenoids from Persimmon (*Diospyros kaki L.*). *Food Chem*, 208, 209-219.

Zheng, X., Xu, X., Liu, C., Sun, Y., Lin, Z., Liu, H. (2013). Extraction characteristics and optimal parameters of anthocyanin from blueberry powder under microwave-assisted extraction conditions. *Sep Purif Technol*, 104, 17-25.