

تأثیر فرایند تصفیه بر میزان فلزات سنگین در روغن سویا

لیلا صداقت بروجنی^{a*}، محمد حجت الاسلامی^b، مریم قراچورلو^c

^a دانشجوی دکترا گروه علوم و صنایع غذایی، واحد علوم و تحقیقات، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران
^b استادیار گروه علوم و صنایع غذایی، دانشکده کشاورزی، واحد شهرکرد، دانشگاه آزاد اسلامی، شهرکرد، ایران
^c دانشیار دانشکده علوم و مهندسی صنایع غذایی، واحد علوم و تحقیقات، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

تاریخ دریافت مقاله: ۱۳۹۴/۹/۲۲

تاریخ پذیرش مقاله: ۱۳۹۵/۳/۶

چکیده

مقدمه: غلظت فلزات سنگین در روغن‌های گیاهی یک معیار مهم برای ارزیابی کیفیت روغن شامل تازگی، خواص نگهداری، ذخیره‌سازی و تأثیر آنها بر تغذیه و سلامت انسان می‌باشد. با توجه به تأثیر فلزات سنگین کم‌مقدار بر سرعت اکسیداسیون روغن، شناسایی آنها ضروری می‌باشد.

مواد و روش‌ها: در این مطالعه غلظت فلزات سنگین شامل سرب، کادمیوم، جیوه، آرسنیک در مراحل مختلف تصفیه روغن سویا بررسی شد. فلزات سنگین در نمونه‌های روغن با استفاده از دستگاه جذب اتمیک اندازه‌گیری شدند.

یافته‌ها: نتایج نشان داد که مهمترین فرآیند در حذف آرسنیک از روغن مربوط به مرحله خنثی‌سازی است که ۶۰ درصد کل آرسنیک خروجی از روغن را شامل می‌شود. بیشترین حذف جیوه مربوط به مرحله اضافه کردن گیرنده‌های فلزات و آنتی‌اکسیدان‌ها است که احتمالاً مربوط به چلاته کردن اسیدسیتریک می‌باشد. قسمت اعظم سرب در مرحله خنثی‌سازی به علت ایجاد صابون نامحلول از روغن در مرحله سانتریفوژ کردن خارج شده است. همچنین مرحله خنثی‌سازی تأثیر قابل توجهی در حذف کادمیوم از روغن داشته است.

نتیجه‌گیری: با توجه به یافته‌های فوق می‌توان دریافت که مراحل خنثی‌سازی و اضافه کردن آنتی‌اکسیدان‌ها و گیرنده‌های فلزات دو مرحله مهم در حذف فلزات سنگین از روغن می‌باشد.

واژه‌های کلیدی: جذب اتمی، روغن سویا، فلزات سنگین، مراحل تصفیه

مقدمه

روغن‌ها و چربی‌ها همراه با کربوهیدرات‌ها و پروتئین‌ها اجزای اصلی رژیم غذایی انسان می‌باشند. آن‌ها منبع انرژی هستند که در دستیابی به یک سطح لازم از کالری مفید هستند. چربی‌ها و روغن‌ها برای جذب ویتامین‌های محلول در چربی (A, D, E, K) لازم می‌باشند. آن‌ها منشاء دریایی، گیاهی یا حیوانی دارند. روغن‌های گیاهی به طور گسترده در پخت و پز، فرآوری، صنایع آرایشی، دارویی و شیمیایی استفاده می‌شوند. یک عامل تصمیم‌گیری مهم در ارزیابی کیفیت در روغن‌های خوراکی ترکیب فلزات سنگین است. مشخص شده است که فلزات سنگین سرعت اکسیداسیون روغن‌ها، ارزش غذایی، خواص نگهداری و پایداری را تحت تاثیر قرار می‌دهند. به این ترتیب تعیین فلزات سنگین در روغن‌های گیاهی بسیار مهم است (Farzin & Moassesi, 2014).

فلزات سنگین عناصر سمی هستند که می‌توانند به مواد غذایی وارد شوند و سلامت افرادی که غذاهای آلوده را مصرف می‌کنند را تحت تاثیر قرار دهند. سطوح فلزات سنگین در مواد غذایی عامل مهمی برای آلودگی محیط زیست و جلب توجه در سراسر جهان به خاطر اثرات سمی آن حتی در غلظت‌های بسیار پایین می‌باشد (Mohammadpourfard *et al.*, 2015). حضور فلزات در روغن‌های گیاهی به دلیل عوامل درون‌زا در ارتباط با متابولیسم گیاه و همچنین عوامل برون‌زا به دلیل آلودگی در طول تکنیک‌های زراعی تولید و جمع‌آوری دانه‌ها در طول فرایندهای استخراج و تیمار روغن و همچنین سیستم‌ها و مواد بسته‌بندی و ذخیره‌سازی می‌باشد (Farzin & Moassesi, 2014). حضور فلزات در روغن‌های گیاهی بستگی به عوامل بسیاری دارد. آنها ممکن است از خاک، کود و ... نشأت بگیرند و در روغن گنجانیده شوند (Pehlivan *et al.*, 2004). آنها همچنین ممکن است در طول فرایند تولید (با پردازش اقداماتی مانند رنگبری^۱، تصفیه و بی‌بو کردن) و یا با آلودگی تجهیزات فرآوری فلزی ایجاد شوند و در نتیجه در روغن به حالت معلق موجود باشند (Leonardis *et al.*, 2000). سطوح بسیار ناچیزی از این یون‌های فلزی اثرات سوء بر رنگ و بو دارند. حضور

فلزات در روغن تصفیه شده نهایی نامطلوب است زیرا فلزات می‌توانند تخریب اکسیداتیو روغن و کاهش ماندگاری را تسهیل نمایند (Farzin & Moassesi, 2014). عواملی که سرعت اکسیداسیون را بیشتر تحت تاثیر قرار می‌دهند درجه غیراشباعیت، مقدار اکسیژن، دما، نور و حضور فلزات (به طور عمده انتقال فلزات مانند آهن و مس) هستند. فلزات کمیاب^۲، سرعت اکسیداسیون روغن‌های خوراکی را با افزایش تولید رادیکال‌های آزاد از اسیدهای چرب و یا هیدروپراکسیدها افزایش می‌دهند (Yaşar *et al.*, 2012). (Benedet & Shibamoto, 2008) مشاهده کردند که مقدار بسیار کم آهن، کروم، سرب و کادمیوم به پراکسیداسیون لیپیدها کمک می‌کند. مشخص شده است که برخی از موجودات زنده توانایی گرفتن و تجمع عناصر خاص در ساختار خود به خصوص فلزات در غلظت‌های بالا را دارند. حضور فلزات کمیاب یک فاکتور مهم می‌باشد تا آنجا که به کیفیت روغن خوراکی مربوط می‌شود (Pehlivan *et al.*, 2004).

فلزات سنگین مانند سرب و کادمیوم هر دو باعث مسمومیت حاد و مزمن، عوارض جانبی بر روی کبد، قلب، کلیه و سیستم ایمنی بدن می‌شوند (Hayes, 1997). سرب یک عنصر طبیعی می‌باشد و یک فلز صنعتی مرسوم است که در هوا، آب، خاک و مواد غذایی گسترده شده است. سرب اثرات نامناسب بر روی سلامتی حتی در مقادیر کم دارد و می‌تواند از جفت عبور کند و به سیستم عصبی جنین در حال رشد آسیب برساند (Yu *et al.*, 2001). گزارش شده است مسمومیت با سرب با مشکلات عصبی، اختلال عملکرد کلیوی و کم‌خونی همراه است (Farzin & Moassesi, 2014).

کادمیوم به عنوان یک عنصر اصلی سمی شناخته می‌شود به دلیل اینکه از بسیاری از فرایندهای حیات جلوگیری می‌کند. کادمیوم می‌تواند به طور مستقیم از آب و تا حدی از هوا و از طریق غذا گرفته شود و تمایل به تجمع در گیاهان و حیوانات دارد (Pehlivan *et al.*, 2004). کادمیوم نیز می‌تواند در روغن‌های خوراکی به عنوان یک نتیجه آلودگی از محیط زیست، فرایندهای تصفیه، مخزن ذخیره و یا مواد بسته‌بندی (به عنوان مثال، به عنوان یک رنگدانه و یا پایدارکننده در پلاستیک) موجود باشد. بنابراین،

¹ Bleaching² The Trace Metals

تعیین دقیق محتوای فلز کم مقدار در ارزیابی اثرات مخرب سیار مهم است (Farzin & Moassesi, 2014).

جیوه یکی از عناصر سنگین و بسیار سمی در اکوسیستم ما محسوب می‌شود و می‌تواند به سیستم مغز و اعصاب بدن آسیب وارد کند. از علایم مسمومیت با جیوه می‌توان به بی‌حس شدن دست‌ها و پاها، ضعف عضلانی و ضعف در بینایی، شنوایی و گفتار اشاره کرد (اکبری آدرگانی و همکاران، ۱۳۹۱). در تحقیقی توسط Farzin و Moassesi (۲۰۱۴) سطوح سرب (Pb)، کادمیم (Cd)، نیکل (Ni)، منگنز (Mn)، روی (Zn)، مس (Cu)، آهن (Fe)، کلسیم (Ca) و منیزیم (Mg) در روغن‌های گیاهی خوراکی تولید شده در ایران به روش جذب اتمی (AAS) تعیین گردید و نشان داده شد که مقدار فلزات سنگین در تمام روغن‌های گیاهی کمتر از حداکثر مقادیر توصیه شده توسط FAO/WHO می‌باشد.

اثرات مضر ناشی از فلزات سمی تنها زمانی رخ می‌دهد که بیش از حد مصرف شود. به طور کلی، یک فلز خطرناک به عنوان فلزی توصیف می‌شود که می‌تواند منجر به علائم نامطلوب در بدن انسان شود زمانی که حتی به مقدار بسیار کم مصرف شود. در حال حاضر علاقه قابل توجهی در تعیین فلزات سنگین در مواد غذایی وجود دارد (Kubrakova et al., 1994).

در پژوهشی توسط اکبری آدرگانی و همکاران اثر فرایند تولید روغن آفتابگردان بر غلظت سرب و آرسنیک مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که مراحل خنثی‌سازی و بی‌بو کردن موجب کاهش غلظت سرب و آرسنیک می‌شود درحالی‌که رنگبری و زمستانه کردن سبب افزایش غلظت این عناصر در روغن می‌گردد که به نظر می‌رسد ناخالصی‌های فلزی موجود در خاک بنتونیت و مخازن آهنی فاقد پوشش مناسب به ترتیب از عوامل شاخص افزایش سرب و آرسنیک در مراحل رنگبری و بسته‌بندی هستند. همچنین خارج شدن مواد گلیسریدی اشباع شده و موم‌ها در مرحله وینترایز می‌تواند تغلیظ عناصر سنگین را در فاز روغنی به جا مانده سبب شود (اکبری آدرگانی و همکاران، ۱۳۹۴). در تحقیق که توسط Farzin و Moassesi (۲۰۱۴) در تعیین مقدار فلزات روغن‌های گیاهی خوراکی تولید شده در ایران با استفاده از میکروویو به همراه هضم اسیدی انجام گرفت دریافتند که مقدار فلزات سنگین در

همه روغن‌های مورد آزمایش کمتر از مقادیر ماکزیمم توصیه شده برای FAO/WHO بود (Farzin & Moassesi, 2014). باتوجه به اهمیتی که فرایند تصفیه بر کیفیت روغن نهایی دارد از این رو در این تحقیق میزان عناصر مضر در هر مرحله تصفیه روغن سویا مورد ارزیابی قرار گرفت و نظر به اینکه در مراحل مختلف مکانیسم‌های متفاوتی می‌تواند در حذف عناصر مضر در روغن موثر باشد (به عنوان مثال آرسنیک از غیرفلزات، سرب، کادمیم و جیوه جزء فلزات می‌باشد) در تحقیق حاضر ترتیب توالی مراحل و تأثیر آنها در کاهش این عناصر مورد بررسی قرار گرفت تا موثرترین مراحل در حذف این مواد بررسی شده و زمینه‌ای برای حذف نهایی این مواد فراهم شود.

مواد و روش‌ها

نمونه‌های روغن سویا در محل شرکت نهان گل بروجن از مراحل مختلف تصفیه شامل روغن خام سویا، روغن خنثی شده خروجی از خشک‌کن، صابون خروجی از سانتریفوژ، آب شستشو، روغن خروجی از مرحله رنگبری، روغن خروجی از بی‌بوکننده و روغن نهایی (روغن خروجی از بی‌بوکننده که به آن اسیدسیتریک و آنتی اکسیدان TBHQ اضافه شده است) تهیه گردید. مواد شیمیایی مورد استفاده در این تحقیق با درجه خلوص تجزیه ای از شرکت مرک آلمان تهیه شد. جهت تعیین میزان فلزات سنگین در نمونه‌های روغن از آنجا که امکان فراریت برخی از عناصر مورد ارزیابی وجود داشت خاکستری به روش مرطوب انجام گرفت. برای این کار، ۵ گرم نمونه از مراحل مختلف با ۳۰ میلی لیتر اسید نیتریک غلیظ و آب اکسیژنه آمیخته شد و بر روی هات پلیت قرار داده شد تا مقدار نهایی به ۶-۳ میلی لیتر برسد. در حین حرارت دادن به آرامی به هم زده می‌شود. سپس ۲۵ میلی لیتر اسید کلریدریک غلیظ به آن افزوده شده و مجدداً حرارت داده می‌شود تا حجم نهایی به ۱۰ میلی لیتر برسد. سپس محلول را خنک کرده تا به دمای محیط برسد سپس در بالن ۵۰ میلی لیتری با استفاده از آب مقطر به حجم رسانده شد. نمونه شاهد به همان روش تیمارها آماده سازی شد با این تفاوت که به جای نمونه‌ها از آب مقطر استفاده گردید (Fakoore et al., 2011). برای اندازه‌گیری عناصر کادمیم، سرب و آرسنیک از دستگاه جذب اتمی ساخت کمپانی Varian مدل 220Z با کوره

گرافیتی استفاده شد و برای سنجش میزان جیوه از دستگاه جذب اتمیک FIMS 400 ساخت کمپانی PERKIN ELMER بهره‌گیری گردید.

- تجزیه و تحلیل آماری

در این تحقیق به منظور بررسی تأثیر هر مرحله تصفیه در کاهش فلزات سنگین، آزمایش‌ها در قالب طرح کاملاً تصادفی یک سویه یا یک طرفه و در ۳ تکرار انجام گرفت. نتایج توسط نرم افزار SPSS ویرایش ۱۸ تحلیل گردید. از آزمون دانکن برای مقایسه میانگین تیمارها با سطح احتمال ۵ درصد استفاده شد.

یافته‌ها

نمونه‌های روغن سویا از مراحل مختلف تصفیه شامل روغن خام سویا، روغن خنثی‌شده خروجی از خشک‌کن، صابون خروجی از سانتریفوژ، آب شستشو، روغن خروجی از مرحله رنگبری، روغن خروجی از بی‌بوکننده و روغن نهایی (روغن خروجی از بی‌بوکننده حاوی آنتی‌اکسیدان) تهیه گردید که پروفایل اسیدهای چرب آن در جدول ۱ آورده شده است.

مقادیر فلزات سنگین در مراحل مختلف تصفیه روغن سویا در جدول ۲ نشان داده شده است. همانطور که در جدول ۲ و نمودار ۱ مشاهده می‌شود پس از مرحله خنثی‌سازی میزان آرسنیک موجود در روغن به ۵۶٪ میزان اولیه می‌رسد و محتوای آرسنیک روغن در خنثی‌سازی و شست و شو ۴۴٪ کاهش می‌یابد. نکته حائز اهمیت آن است که غلظت آرسنیک در صابون خروجی از سانتریفوژ

۶۳٪ بیشتر از آرسنیک موجود در روغن است و بنابراین آرسنیک بیشتر جذب صابون خروجی از سانتریفوژ می‌شود. ترکیبات آرسنیک محلول در آب شست و شو ۲۶٪ ترکیبات محلول در فاز روغنی است. در مرحله رنگبری تنها ۳٪ از محتوای آرسنیک روغن کاسته شده و در مرحله بی‌بوکردن نسبت به مرحله قبل محتوای آرسنیک روغن ۱۰٪ کاهش یافته است که اثر نسبتاً قابل توجهی در کاهش آرسنیک داشته است و در نهایت با افزودن افزودنی‌ها به روغن نیز محتوای آرسنیک روغن ۲۱٪ کمتر نشان داده می‌شود.

با توجه به جدول ۲ و نمودار ۲، مقدار کادمیوم موجود در روغن پس از مرحله خنثی‌سازی به مقدار ۹۲٪ مقدار اولیه خود در روغن خام رسیده است. مقدار کادمیوم در صابون خروجی از سانتریفوژ ۲۰٪ بیشتر از کادمیوم موجود در روغن است که می‌توان آن را به تشکیل صابون فلزات سنگین نسبت داد که این امر با حاکم بودن میزان کادمیوم در آب شست و شو (میزان کادمیوم در آب شست و شو ۹٪ میزان موجود در روغن است) می‌تواند توجیه شود چون که اکثر صابون‌های فلزات سنگین در آب نامحلول هستند. با توجه به استفاده از خاک رنگبر و ذغال فعال در مرحله رنگبری می‌توان انتظار داشت که تغییری در مقدار کادمیوم حاصل شود. رنگبری تنها ۶٪ از مقدار کادمیوم موجود در روغن را کاهش داده است. بی‌بو کردن حدود ۱۰٪ از کادمیوم را نسبت به مرحله قبل کمتر می‌کند و پس از افزودن آنتی‌اکسیدان‌ها نیز حدود ۱۰٪ دیگر در مقدار کادمیوم موجود در روغن کاسته می‌شود در کل مراحل رنگبری و بی‌بو کردن بیشترین تأثیر را در کاهش میزان کادمیوم روغن دارند.

۳۸

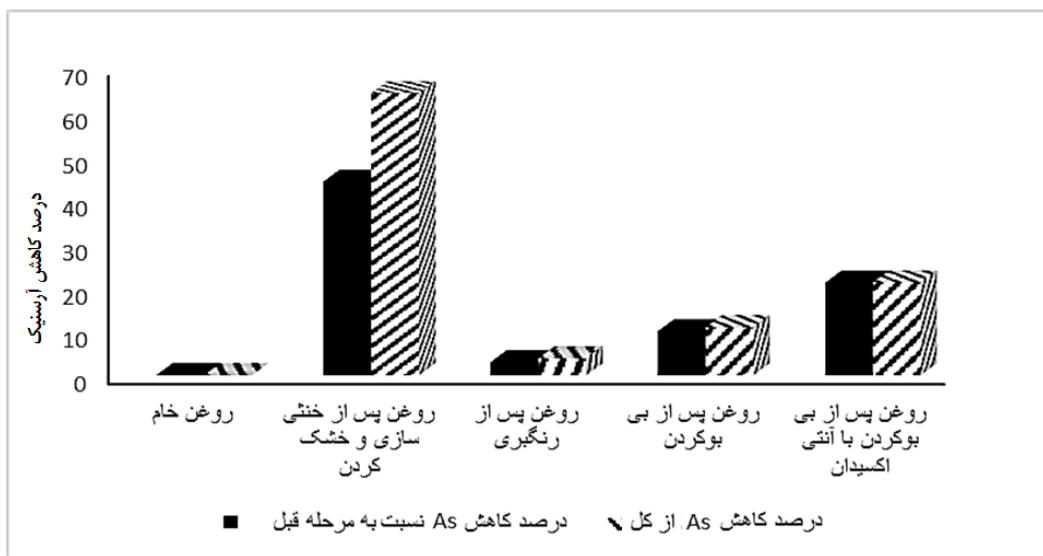
جدول ۱- ترکیب و توزیع اسیدهای چرب در روغن سویا مورد استفاده

ردیف	اسیدچرب	درصد
۱	C۱۴	۰/۱۰
۲	C۱۶	۱۱/۷۰
۳	C۱۸	۴/۸۱
۴	C۱۸:۱cis۹	۲۱/۲۶
۵	C۱۸:۱cis۱۱	۱/۳۲
۶	C۱۸:۲cis	۵۲/۶۹
۷	C۲۰	۰/۲۷
۸	C۱۸:۳trans	۰/۴۵
۹	C۲۰:۱	۰/۵۴
۱۰	C۱۸:۳cis	۶/۸۶

جدول ۲- تغییرات فلزات سنگین در فرآیند تصفیه روغن سویا

مرحله	As(ppb)	Cd(ppb)	Hg(ppb)	Pb(ppb)
روغن خام	۴/۷۱±۰/۲۰ ^b	۲/۲۳±۰/۱۳ ^b	۲/۵۶±۰/۱۴ ^b	۱۲/۸۴±۰/۱۴ ^b
روغن پس از خنثی سازی و خشک کردن	۳/۰۱±۰/۰۱ ^c	۲/۰۵±۰/۱۱ ^c	۱/۹۹±۰/۰۳ ^c	۹/۳۸±۰/۱۲ ^c
صابون خروجی مرحله /خنثی سازی	۴/۹۱±۰/۱۱ ^a	۲/۴۸±۰/۰۵ ^a	۲/۷۴±۰/۰۷ ^a	۱۳/۶۲±۰/۱۵ ^a
آب شستشو	۰/۸۱±۰/۰۷ ^f	۰/۱۹±۰/۰۱ ^e	۰/۲۵±۰/۰۱ ^g	۳/۵۵±۰/۱۸ ^e
روغن پس از رنگبری	۲/۹۱±۰/۰۸ ^c	۱/۹۳±۰/۰۶ ^c	۱/۸۵±۰/۰۴ ^d	۸/۵۷±۰/۱۴ ^d
روغن پس از بی بوکردن	۲/۶۲±۰/۰۹ ^d	۱/۷۴±۰/۰۹ ^d	۱/۷۰±۰/۰۳ ^e	۷/۹۲±۰/۱۰ ^e
روغن پس از بی بوکردن و افزودن آنتی اکسیدان	۲/۰۶±۰/۰۷ ^e	۱/۷۰±۰/۰۶ ^d	۱/۰۰±۰/۰۱ ^f	۵/۰۵±۰/۱۳ ^f

*حروف a,b و ... نشانگر اختلاف معنی دار (در سطح اطمینان ۹۵ درصد) آماری بین نمونه‌ها می باشد.



۳۹

نمودار ۱- درصد کاهش As در مراحل مختلف تصفیه روغن نسبت به آرسنیک ورودی از مرحله قبل و سهم آن از کل حذف آرسنیک



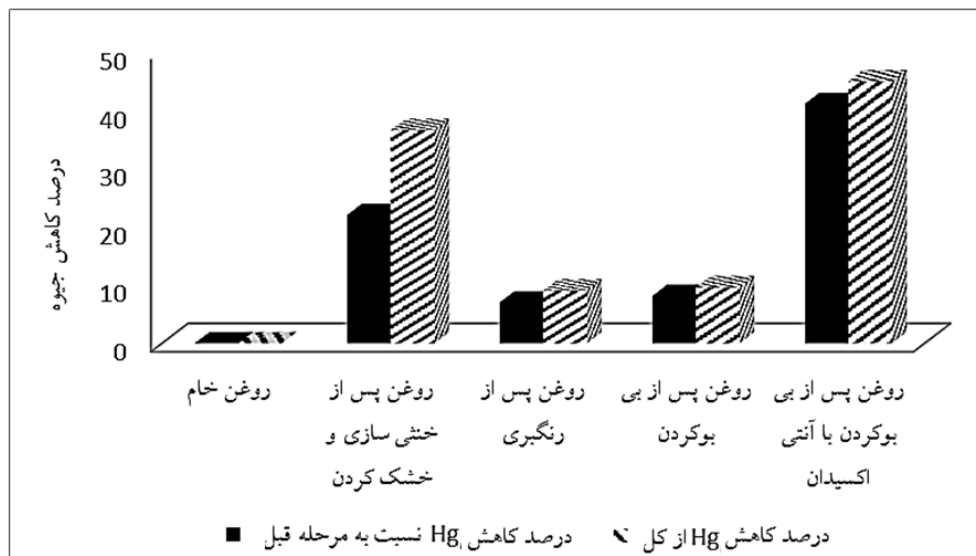
نمودار ۲- درصد کاهش Cd در مراحل مختلف تصفیه روغن نسبت به کادمیوم ورودی از مرحله قبل و سهم آن از کل حذف کادمیوم

تأثیر فرایند تصفیه بر میزان فلزات سنگین در روغن سویا

دلیل توان اسیدسیتریک در جداسازی فلزات است (Wan *et al.*, 2015).

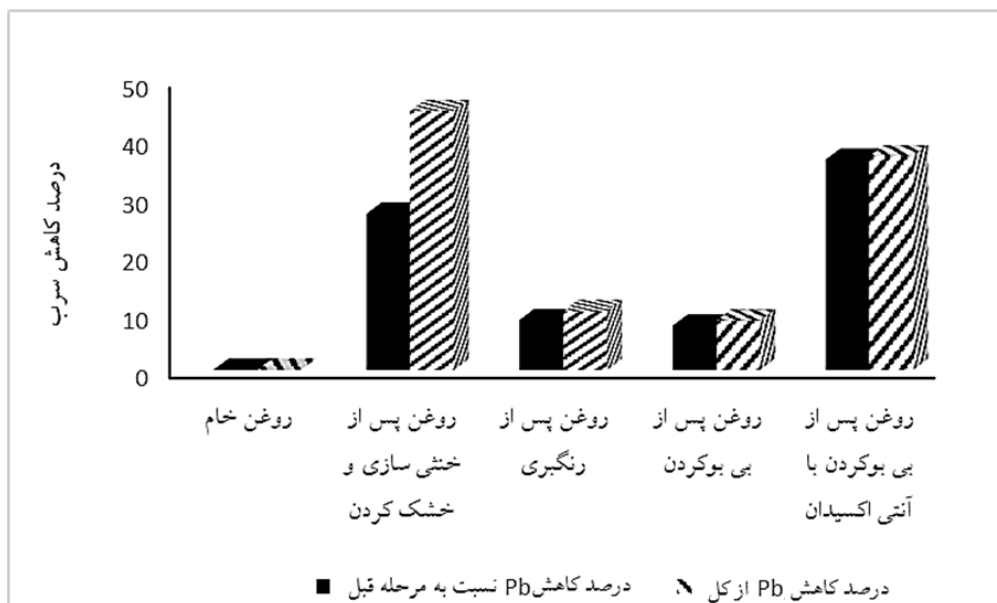
با توجه به نمودار ۴، در فرایند تصفیه روغن سویا حدود ۶۰/۶۷٪ سرب اولیه حذف شده است که مانند جیوه مرحله خنثی‌سازی و اضافه کردن اسیدسیتریک بیشترین تأثیر را در حذف سرب از روغن داشته‌اند و همانگونه که در جدول ۲ مشخص شده است سرب و جیوه به میزان بیشتری در صابون جدا شده‌اند.

با مطالعه جدول ۲ و نمودار ۳ درمی‌یابیم که در مراحل عملیات تصفیه شامل خنثی‌سازی و بی‌بو کردن با آنتی‌اکسیدان‌ها در مجموع ۶۰/۹۴٪ مقدار جیوه اولیه حذف می‌شود و بیشترین تأثیر را در کاهش میزان جیوه دارند که احتمالاً در اثر اضافه کردن اسیدسیتریک و سایر مواد چلاته کننده فلزات است که می‌تواند حدود ۴۲٪ جیوه را از دسترس خارج کند که مطابق با نظر Wan و همکاران به



۴۰

نمودار ۳- درصد کاهش Hg در مراحل مختلف تصفیه روغن نسبت به جیوه ورودی از مرحله قبل و سهم آن از کل حذف جیوه



نمودار ۴- درصد کاهش Pb در مراحل مختلف تصفیه روغن نسبت به سرب ورودی از مرحله قبل و سهم آن از کل حذف سرب

برای جیوه مورد استفاده قرار گیرد. بنابراین خاک رنگبر می تواند دلیلی برای کاهش مقدار فلزات سنگین در مرحله رنگبری باشد. برای تعیین کارایی این مواد در جذب فلزات می توان آنها را جداگانه بر روغن تاثیر داد تا نسبت کارایی آنها را بدست آورد. با توجه به تعدد کارهای انجام شده و اثبات توان ذغال فعال در کاهش میزان فلزات و جذب آنها می توان دلیل اصلی کاهش میزان فلزات را به ذغال فعال نسبت داد که مکانیسم کاهش این فلزات جذب بر سطح ذغال فعال است (Taker *et al.*, 1999; سعیدی و همکاران، ۱۳۸۸).

در مرحله بی بو کردن نیز مقدار عناصر نامطلوب کاهش نشان داده اند، دلیل این کاهش را می توان به فراریت این عناصر بخصوص جیوه و آرسنیک در دماهای بالا که در مرحله بی بو کردن روغن استفاده می شوند نسبت داد (Miller and Ihnat, 1997; Mindak and Cheng, 2010).

در روغن حاوی آنتی اکسیدان به دلیل مقدار کم آنتی اکسیدان نباید تغییری در میزان گراوی متری فلزات پیدا می شد ولی وجود تغییر در میزان این فلزات احتمالا ناشی از چلاته شدن با اسید سیتریک به عنوان چلاته کننده فلزات و هم چنین خروج آنها در فیلتراسیون نهایی روغن بی بو شده قبل از بسته بندی می باشد که می تواند مقدار آنها را به حد معنی داری کاهش دهد (Rao *et al.*, 2010; Wan *et al.*, 2015).

با توجه به جداول ۳، ۴، ۵ و ۶، ۱۵٪ آب اضافه شده جهت شست و شو محتوای ۵۰۰۰ ppm صابون در آب خروجی و ۳٪ وزن صابون خروجی می توان دریافت که حلالیت آرسنیک در صابون ۳ برابر مقدار آن در آب است.

نتیجه گیری

نتایج این تحقیق نشان می دهد که در عملیات تصفیه روغن عناصر مضر مانند آرسنیک بیشتر در مرحله تصفیه روغن از روغن جدا می شوند و در این مرحله حدود ۶۰ درصد از کل حذف آرسنیک از روغن در مرحله خنثی سازی انجام می شود و باقی مراحل مجموعاً کمتر از ۴۰ درصد آرسنیک را از روغن جدا می کنند در حالیکه در کاهش میزان کادمیوم از روغن عملیات بی بو کردن در رده نخست اهمیت قرار دارد که در این مرحله ۴۰ درصد از کل

همانگونه که در جدول ۲ قابل مشاهده است، مقدار تمامی عناصر مورد بررسی پس از مرحله خنثی سازی در روغن کاهش نشان داده است.

خروج فلزات در زمان خنثی سازی و تصفیه را می توان به ورود آنها در ساختمان صابون و طبعاً تولید صابون هایی با حلالیت پایین تر نسبت داد که این صابون تولیدی به علت نامحلول بودن با جذب در فاز صابونی همراه با صابون خروجی خارج می شود (Fraser, 1943). پس دلیل بالاتر بودن مقدار فلزات در صابون خروجی همین واکنش است. مشابه آنچه در آبهای سخت برای صابون اتفاق می افتد. خروج آرسنیک به عنوان یک غیرفلز که نمی تواند وارد واکنش های صابونی شود، جذب آن را می توان توسط سورفاکتانت ها نسبت داد همانگونه که در تحقیقی توسط Mukhopadhyay و همکاران (۲۰۱۵) نشان داده شد که سورفاکتانت ها بیشترین کارایی را در جذب آرسنیک داشتند. به علت انحلال اندک صابون این فلزات در آب شستشو، مقدار آنها در آب شستشوی روغن بسیار کم بوده و بیشتر در فاز صابون جدا می شوند و همانگونه که در جدول ۲ مشاهده می شود خروج این فلزات در آب خروجی از سانتریفوژها حداقل است.

در روغن خروجی از مرحله رنگبری نیز مقادیر فلزات سنگین کاهش غیر معنی داری در کادمیوم و کاهش معنی داری در سطح اطمینان ۹۵ درصد در سرب و جیوه از خود نشان داده است که این امر به دو دلیل مرتبط است:

۱- جذب توسط ذرات ذغال فعال

۲- جذب به وسیله خاک رنگبر

در بسیاری از تحقیقات برای خارج کردن فلزات سنگین از ذغال فعال استفاده شده که استفاده از ذغال فعال در مرحله رنگبری می تواند به عنوان عاملی برای کاهش مقدار فلزات در روغن باشد (Huang, 1983; Salmani *et al.*, 2012; سعیدی و همکاران، ۱۳۸۸). از آنجا که مخصوصاً در روغن سویا استفاده از ذغال فعال به عنوان یکی از فاکتورهای مهم در رنگبری روغن ها است لذا بخشی از کاهش فلزات سنگین در مرحله رنگبری را می توان به استفاده از ذغال فعال نسبت داد.

در تحقیقات Panagiotou و همکاران (۲۰۰۰) مشخص شد خاک رنگبر زئولیتی می تواند به عنوان جاذبی

تأثیر فرایند تصفیه بر میزان فلزات سنگین در روغن سویا

کادمیموم خروجی از روغن جدا می‌شود.

جدول ۳- مقدار وزنی سرب عبوری از هر مرحله از فرایند تصفیه روغن.

مرحله	نسبت وزنی ^۱	مقدار میلی گرم در هر تن
روغن خام	۱۰۰۰	۱۲/۸۴
روغن پس از خنثی سازی و خشک کردن	۹۷۰	۹/۱
صابون خروجی مرحله خنثی سازی	۳۰	۰/۴۱
آب شستشو	۱۵۰	۰/۵۳
روغن پس از رنگبری	۹۵۰	۸/۱۴
روغن پس از بی بوکردن	۹۵۰	۷/۵۲
روغن پس از بی بوکردن با آنتی اکسیدان	۹۵۰	۴/۸

جدول ۴- مقدار وزنی جیوه عبوری از هر مرحله از فرایند تصفیه روغن.

مرحله	نسبت وزنی	مقدار میلی گرم در هر تن
روغن خام	۱۰۰۰	۲/۵۶
روغن پس از خنثی سازی و خشک کردن	۹۷۰	۱/۹۳
صابون خروجی مرحله خنثی سازی	۳۰	۰/۰۸
آب شستشو	۱۵۰	۰/۰۴
روغن پس از رنگبری	۹۵۰	۱/۷۶
روغن پس از بی بوکردن	۹۵۰	۱/۶۲
روغن پس از بی بوکردن با آنتی اکسیدان	۹۵۰	۰/۹۵

جدول ۵- مقدار وزنی آرسنیک عبوری از هر مرحله از فرایند تصفیه روغن.

مرحله	نسبت وزنی	مقدار میلی گرم در هر تن
روغن خام	۱۰۰۰	۴/۷۱
روغن پس از خنثی سازی و خشک کردن	۹۷۰	۲/۹۲
صابون خروجی مرحله خنثی سازی	۳۰	۰/۱۵
آب شستشو	۱۵۰	۰/۱۲
روغن پس از رنگبری	۹۵۰	۲/۷۶
روغن پس از بی بوکردن	۹۵۰	۲/۴۹
روغن پس از بی بوکردن با آنتی اکسیدان	۹۵۰	۱/۹۶

جدول ۶- مقدار وزنی کادمیموم عبوری از هر مرحله از فرایند تصفیه روغن.

مرحله	نسبت وزنی	مقدار میلی گرم در هر تن
روغن خام	۱۰۰۰	۲/۲۳
روغن پس از خنثی سازی و خشک کردن	۹۷۰	۱/۹۹
صابون خروجی مرحله خنثی سازی	۳۰	۰/۰۷
آب شستشو	۱۵۰	۰/۰۳
روغن پس از رنگبری	۹۵۰	۱/۹۳
روغن پس از بی بوکردن	۹۵۰	۱/۶۵
روغن پس از بی بوکردن با آنتی اکسیدان	۹۵۰	۱/۶۲

^۱ نسبت وزنی عبارتست از مقدار وزن خروجی در هر مرحله در ازای ۱۰۰۰ گرم روغن خام ورودی

شده در شهر تهران به روش ولتامتری چرخه‌ای. مجله پاتوبیولوژی مقایسه‌ای، سال نهم، شماره ۴، صفحه ۷۸۵. اکبری آدرگانی، ب.، عزالدین، م.، هاشمی مقدم، ح. و شعبی، ش. (۱۳۹۴). بررسی تأثیر مراحل فرایند تولید روغن آفتابگردان بر میزان فلزات سرب و آرسنیک. مجله دانشگاه علوم پزشکی مازندران، سال ۲۵، شماره ۱۲۷، صفحه ۳۸-۳۹.

سعیدی، م.، جمشیدی، ا.، عابسی، ع. و بیات، ج. (۱۳۸۸). جذب کادمیوم محلول از آب توسط زغال ساخته شده از پوست گردو و بادام و مقایسه آن با کربن فعال گرانولی. مجله آب و فاضلاب، شماره ۲، صفحات ۱۶-۲۰.

Benedet, J. A. & Shibamoto, T. (2008). Role of Transition Metals, Fe(II), Cr(II), Pb(II), and Cd(II) in Lipid Peroxidation. *Food Chemistry*, 107, 165-168.

Fakoor, J. S. S., beheshti, H. R., Feizy, J. & khoshbakht, F. N. (2011). Determinations of cadmium, lead, arsenic and mercury in rice from Iran. *International Journal of Industrial Chemistry*, 196- 197.

Farzin, L. & Moassesi, M. E. (2014). Determination of metal contents in edible vegetable oils produced in Iran using microwave-assisted acid digestion. *Journal of Applied Chemical Research*, 8(3), 35-43.

Fraser, H. M. (1943). Production of lubricants containing lead soap of hydrogenated ricinoleic acid. U.S. Patent No. 2, 308,599. 19 Jan.

Fraser, H. M. (1943). Internat Lubricant Corp, *Production of lubricants containing lead soap of hydrogenated ricinoleic acid*. U.S. Patent 2,308,599.

Huang, C. P. (1983). Activated carbon process for the treatment of cadmium (11)-Containing Wastewaters. EPA-600/2-83-06.

Hayes, R. B. (1997). The carcinogenicity of metals in humans. *Cancer Causes Control*, 8(3), 371-85.

Ihnat, M. I. L. A. N. & Miller, H. J. (1977). Acid digestion, hydride evolution atomic absorption spectrophotometric method for determining arsenic and selenium in foods: collaborative study. tpart I. *Journal-Association of Official Analytical Chemists*, 60(6), 1414-1433.

در خصوص حذف عنصر جیوه استفاده از آنتی‌اکسیدان‌ها و نیز خورنده‌های فلزات مانند اسید سیتریک مهمترین عامل در خروج این عنصر از روغن بوده است که احتمالاً دلیل اصلی آن باند شدن با اسید سیتریک به عنوان عامل چلاته کننده و باقیماندن آن بر روی فیلترهای پولیشر^۱ در مرحله قبل از بسته بندی است.

در خصوص حذف فلز سرب، در رده اول اهمیت مرحله خنثی سازی قرار دارد که در این مرحله مطابق نظر Fraser (۱۹۴۳) سرب قادر است به شکل صابون نامحلول همراه با صابون خروجی در مرحله سانتریفوژ کردن جدا شود (این امر با توجه به جدول ۲ در مورد باقی فلزات نیز می‌تواند صادق باشد) که بیشتر بودن غلظت این فلز در صابون خروجی نسبت به روغن گویای این امر است. به علاوه در مرحله اضافه کردن آنتی‌اکسیدان و اسید سیتریک نیز این فلز کاهش چشمگیری (حدود ۳۵ درصد) داشته است که دلیل آن مانند جیوه، جذب و چلاته شدن به وسیله اسید سیتریک و خروج آن در مرحله فیلترهای پولیشر است. با توجه به یافته‌های فوق می‌توان دریافت که دو مرحله خنثی‌سازی و اضافه کردن آنتی‌اکسیدان‌ها و خورنده‌های فلزات دو مرحله مهم در حذف فلزات سنگین از روغن است که این امر از دو نظر می‌تواند حایز اهمیت باشد:

- صابون خروجی از مرحله خنثی‌سازی گاهی در مواد شوینده مورد استفاده قرار می‌گیرد، بنابراین کنترل میزان فلزات سنگین در این محصولات بسیار مهم و ضروری است. گرچه این فرآورده‌ها به مصرف تغذیه نمی‌رسند ولی ورود آنها به فاضلاب‌ها و آبهای سطحی می‌تواند مشکل آفرین باشد.

- تغلیظ و جداسدن فلزات در مرحله اضافه کردن اسید سیتریک موجب می‌شود تا دفع این ضایعات در محیط زیست به عنوان عاملی خطر آفرین تلقی شده و موجب نگرانی در این مورد شود.

منابع

اکبری آدرگانی، ب.، نویدپور، ل. و شکرچی، م. (۱۳۹۱). ارزیابی سطح آلودگی به جیوه در کپسول‌های روغن ماهی امگا۳- استحصالی از ماهی‌های راسته کوسه و تن عرضه

¹ Polisher Filter

- Kubrakova, I., Kudinova, T., Formanovsky, A., Kuz'min, N., Tsysin, G. & Zolotov, Y. (1994). Determination of chromium (III) and chromium (VI) in river water by electrothermal atomic absorption spectrometry after sorption preconcentration in a microwave field. *Analyst*, 119(11), 2477-2480.
- Leonardis, D. A., Macciola, V. & Felice, D. M. (2000). Copper and Iron Determination in Edible Vegetable Oils by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectroscopy. *International Journal of Food Science & Technology*, 35(0), 371-375.
- Mindak, W. R. & Cheng, J. (2010). *Elemental Analysis Manual: Section 4.3 Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometric Determination of Cadmium and Lead in Food Using Microwave Assisted Digestion*. Food and Drug Administration.
- Mohammadpourfard, I. & Shariatifar, N. (2015). Determination of Heavy Metals in Apricot and Almond Oils. *Iranian Journal of Health Sciences*, 3(1), 18-24.
- Mukhopadhyay, S., Hashim, M. A., Allen, M. & Gupta, B. S. (2015). Arsenic removal from soil with high iron content using a natural surfactant and phosphate. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 12(2), 617-632.
- Panagiotou, T. Momncy, J. R. & Senior, C. L. (2000). Zeolite-based mercury sorbent-laboratory testing and modeling. In abstracts of papers of the american chemical society (vol. 220, pp. U386-u386). 1155 16th st, nw, washington, dc 20036 usa: amer chemical soc.
- Pehlivan, E., Arslan, G., Gode, F., Altun, T. & Musa Özcan, M. (2008). Determination of some inorganic metals in edible vegetable oils by inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy (ICP-AES). *Grasas y Aceites*, 59(3), 239-244.
- Rao, K. S., Mohapatra, M., Anand, S. & Venkateswarlu, P. (2010). Review on cadmium removal from aqueous solutions. *International Journal of Engineering, Science and Technology*, 2(7), 81-103.
- Salmani, M. H., Ehrampoush, M. H., Sheikhalishahi, S. & Dehvari, M. (2012). Removing Copper from Contaminated Water Using Activated Carbon Sorbent by Continuous Flow. *Journal of Health Researches*, 1(1), 11-18.
- Teker, M., Imamoglu, M. & Saltabas, O. (1999). Adsorption of copper and cadmium ions by activated carbon from rice hulls. *Turkish Journal of Chemistry*, 23(2), 185-191.
- Wan, J., Meng, D., Long, T., Ying, R., Ye, M., Zhang, S. & Lin, Y. (2015). Simultaneous Removal of Lindane, Lead and Cadmium from Soils by Rhamnolipids Combined with Citric Acid. *PloS one*, 10(6), 0129978.
- Yaşar, S. B., Baran, E. K. & Alkan, M. (2012). Metal Determinations in Olive Oil. In *Agricultural and biological sciences: Olive oil—Constituents, quality, health properties and bioconversions*, 89-108.
- Yu, B., Zhang, Y., Shukla, A., Ukla, S. S. & Dorris, L. K. (2001). The removal of heavy metals from aqueous solution by sawdust adsorption-removal of lead and comparison of its adsorption with copper. *Journal of Hazardous Materials*, 84, 83-94.