

## The effect of using orange peel (*Citrus Sinensis*) as a biosorbent on the quality properties and heavy metal content of cold-pressed sesame oil

Fathollahy, I.<sup>1\*</sup>, Hasheminejad, R.<sup>2</sup>, Talebi, S.<sup>2</sup>

1. Assistant Professor, Department of Food Science and Technology, Mamaghan Branch, Islamic Azad University, Mamaghan, Iran

2. M.Sc. graduate of Food Science and Technology, Mamaghan Branch, Islamic Azad University, Mamaghan, Iran

\*Corresponding author: isa.fathollahy@gmail.com

(Received: 2022/9/24 Accepted: 2022/11/16)

### Abstract

Nowadays, due to the disadvantages of the conventional methods of removing heavy metals, application of agricultural waste and by-products from food processing as a biosorbent has been considered. This study investigates the effect of orange peel concentration and agitation time on the quality characteristics and the level of heavy metals (Pb, Fe, Cu, Cd and As) in cold-pressed sesame oil. Results showed that the concentration of orange peel and agitation time significantly affected the quality characteristics and the level of heavy metals ( $p < 0.05$ ). Compared to the control sample, the values of conjugated diene, conjugated triene, peroxide value, free fatty acids and chlorophyll of samples containing 6 g/l of orange peel decreased by 68.10, 50.66, 49.61, and 15.1, 44 and 65.76%, respectively. But carotenoid and total polyphenol contents increased by 8.03% and 37.30%, respectively. Also, conjugated diene, conjugated triene, peroxide value, free fatty acids and carotenoid decreased up to 30 minutes, chlorophyll decreased up to 45 minutes, and total polyphenol increased up to 45 minutes of agitation. Comparing with control sample, the content of lead, iron, copper, arsenic and cadmium in the oil sample containing 6 g/liter orange peel, decreased by 24.31, 43.49, 47.16, 36.49 and 21.53% respectively. Increasing agitation time up to 60 minutes, decreased the level of Pb, Fe, Cu, As and Cd by 35.87, 50.65, 56.12, 47.81 and 21.50%, respectively. The results showed that orange peel as a biosorbent can improve quality, reduce heavy metals in oil and create added value.

**Conflict of interest:** None declared.

**Keywords:** Orange peel, Biosorbent, sesame oil, Heavy metals, Oxidation

DOI:10.30495/JFH.2022.1968124.1378

«مقاله پژوهشی»

## تأثیر استفاده از پوست پرتقال (*Citrus Sinensis*) به عنوان جاذب زیستی بر خواص کیفی و مقدار فلزات سنگین روغن کنجد حاصل از پرس سرد

عیسی فتح‌الهی<sup>۱\*</sup>، راحله هاشمی‌نژاد<sup>۲</sup>، سمیه طالبی<sup>۲</sup>

۱. استادیار گروه علوم و صنایع غذایی، واحد ممقان، دانشگاه آزاد اسلامی، ممقان، ایران

۲. دانش‌آموخته کارشناسی ارشد گروه علوم و صنایع غذایی، واحد ممقان، دانشگاه آزاد اسلامی، ممقان، ایران

\*نویسنده مسئول مکاتبات: isa.fathollahy@gmail.com

(دریافت مقاله: ۱۴۰۱/۷/۲ پذیرش نهایی: ۱۴۰۱/۸/۲۵)

### چکیده

امروزه به دلیل معایب روش‌های متداول حذف فلزات سنگین، استفاده از ضایعات کشاورزی و محصولات فرعی حاصل از فرآوری مواد غذایی به عنوان جاذب زیستی مورد توجه قرار گرفته است. در این مطالعه تأثیر غلظت و زمان هم‌زدن پوست پرتقال بر ویژگی‌های کیفی و مقدار فلزات سنگین (سرب، آهن، مس، کادمیوم و آرسنیک) در روغن کنجد حاصل از پرس سرد بررسی شد. نتایج نشان داد که غلظت پوست پرتقال و مدت زمان هم‌زدن تأثیر معنی‌دار بر ویژگی‌های کیفی و مقدار فلزات سنگین داشت ( $p < 0/05$ ). نسبت به نمونه شاهد مقادیر دی‌ان و تری‌ان کونژوگه، اندیس پراکسید، درصد اسیدهای چرب آزاد و کلروفیل برای نمونه حاوی ۶ گرم بر لیتر پوست پرتقال به ترتیب ۶۸/۱۰، ۵۰/۶۶، ۴۹/۶۱، ۴۴/۱۵ و ۶۵/۷۶ درصد کاهش یافت ولی مقدار کاروتنوئید و پلی‌فنول کل به ترتیب ۸/۰۳ و ۳۷/۳۰ درصد افزایش پیدا کرد. همچنین دی‌ان و تری‌ان کونژوگه، اندیس پراکسید، درصد اسیدهای چرب آزاد و کاروتنوئید تا ۳۰ دقیقه و کلروفیل تا ۴۵ دقیقه هم‌زدن کاهش و فنول کل تا ۴۵ دقیقه هم‌زدن افزایش یافت. نسبت به نمونه شاهد مقدار سرب، آهن، مس، آرسنیک و کادمیوم به ترتیب ۲۴/۳۱، ۴۳/۴۹، ۴۷/۱۶، ۳۶/۴۹ و ۲۱/۵۳ درصد در نمونه روغن حاوی ۶ گرم بر لیتر پوست پرتقال کاهش یافت. مقدار سرب، آهن، مس، آرسنیک و کادمیوم نسبت به نمونه شاهد به ترتیب ۳۵/۸۷، ۵۰/۶۵، ۵۶/۱۲، ۴۷/۸۱ و ۲۱/۵۰ درصد با افزایش زمان هم‌زدن تا ۶۰ دقیقه کاهش یافت. نتایج نشان داد که پوست پرتقال به عنوان جاذب زیستی می‌تواند باعث بهبود کیفی، کاهش فلزات سنگین روغن و ایجاد ارزش افزوده گردد.

واژه‌های کلیدی: پوست پرتقال، جاذب زیستی، روغن کنجد، فلزات سنگین، اکسیداسیون

## مقدمه

روغن‌ها از اجزای مهم رژیم‌های غذایی انسان هستند که به دلیل تولید ترکیبات فعال و سمی طی اکسیداسیون و حضور فلزات سنگین می‌تواند برای سلامتی انسان مضر باشد. صنایع تولیدی روغن‌های خوراکی از آنتی‌اکسیدان‌های مصنوعی برای جلوگیری از اکسیداسیون روغن‌ها استفاده می‌کنند که مضرات آن‌ها و تقاضای روزافزون برای محصولات طبیعی، باعث ترغیب محققان به ارزیابی و استفاده از آنتی‌اکسیدان‌های طبیعی جایگزین شده است (Elaiwu *et al.*, 2019). فلزاتی مانند مس، روی، آهن و منگنز به عنوان پراکسیدان باعث افزایش سرعت اکسیداسیون روغن می‌شوند. عناصر دیگری مانند آرسنیک، کادمیوم و سرب به دلیل سمیت و نقش متابولیکی آن‌ها بسیار مهم هستند. منشأ فلزات در روغن‌های گیاهی عواملی مانند خاک، کودها، صنایع شیمیایی و تجهیزات فرآوری روغن است (Fathollahy *et al.*, 2021). روش‌های متداول برای حذف فلزات سنگین از آب و پساب‌های صنعتی شامل ترسیب شیمیایی، تبادل یونی، روش‌های غشایی، روش‌های الکتروشیمیایی، استخراج با حلال و جذب سطحی است. این روش‌ها معایبی مانند تولید لجن سمی، مصرف بالای انرژی و مواد شیمیایی، هزینه‌های عملیاتی بالا و راندمان پایین دارند (Torab-Mostaedi *et al.*, 2013). ضایعات کشاورزی و محصولات جانبی فرآوری مواد غذایی به دلیل ارزان بودن، در دسترس بودن در مقادیر زیاد، غیرسمی بودن، سازگاری با محیط زیست، داشتن گروه‌های عاملی مختلف (مانند کربوکسیل، هیدروکسیل، سولفیدریل و آمین)، سطح و حجم منافذ بالا و داشتن

پلی‌ساکاریدهای طبیعی، دارای ظرفیت جذب بیشتر بوده و جایگزین مناسب‌تری برای حذف فلزات سنگین هستند (Gadd, 2009; Kwikima *et al.*, 2021; Pal *et al.*, 2021). تولید سالانه میوه پرتقال در سراسر جهان ۷۶۲۹۲/۶ هزار تن است و ایران با تولید ۲۳۰۸/۷ هزار تن مرکبات در رده هشتم بیشترین تولید کنندگان میوه پرتقال جهان است. ۷۵ درصد از میوه پرتقال به صورت تازه‌خوری و مابقی برای تولید آب‌میوه، کنسانتره و مربا استفاده می‌شود (FAO, 2021). پوست با تشکیل حدود ۵۰-۵۵ درصد از میوه، اصلی‌ترین محصول جانبی فرآوری مرکبات است که به علت داشتن مقدار زیادی ترکیبات زیست‌فعال مانند پلی‌فنول‌ها-فلاونوئیدها، اسانس‌ها، رنگدانه‌ها، کربوهیدرات‌ها و ترکیبات طعم‌دهنده می‌تواند انتخاب مناسبی برای استفاده در صنایع غذایی باشد (Wang *et al.*, 2014).

پکتین، سلولز، همی‌سلولز و لیگنین ۵۰-۷۰ درصد از بخش نامحلول پوست پرتقال را تشکیل می‌دهند که غنی از گروه‌های عاملی کربوکسیل و هیدروکسیل هستند و می‌توانند یون‌های فلزی کاتیونی را جذب کنند (Torab-Mostaedi *et al.*, 2013). در سال‌های اخیر، تعداد زیادی از محققین امکان استفاده از جاذب‌های زیستی از جمله پوست انواع محصولات کشاورزی به‌ویژه مرکبات را در حذف فلزات سنگین مورد ارزیابی قرار داده‌اند (Nathan *et al.*, 2021, 2022; Nurain *et al.*, 2021, 2021). جذب زیستی برای کادمیوم، مس، جیوه و نیکل به ترتیب به مقدار ۸۹-۹۲ درصد، ۷۹-۸۷ درصد، ۸۴ درصد و ۷۱-۸۰ درصد با استفاده از پوست موز، پرتقال و سیب‌زمینی گزارش شده است (Nathan *et al.*, 2021). حداکثر

نمونه‌ها با آب مقطر تا pH خنثی شسته و مجدد در هوای آزاد با دمای ۲۰-۳۰ درجه سلسیوس و به دور از نور خورشید خشک (رطوبت ۷ درصد) شدند (Villen-Guzman *et al.*, 2021).

#### - آماده‌سازی نمونه‌های روغن

ابتدا رطوبت دانه کنجد در ۸ درصد تنظیم و با پرس سرد (Iran cold pressing, kerman, Iran; single head, 0.75 kW power, 10 kg seed/h capacity Fathollahi *et al.*, 2021) روغن آن‌ها استخراج گردید (Fathollahi *et al.*, 2021). به روغن حاصل پس از صاف کردن، مقادیر ۰، ۱/۵، ۳، ۴/۵ و ۶ گرم بر لیتر پوست پرتقال اضافه و به مدت زمان ثابت ۳۰ دقیقه با روغن هم‌زده شد و پس از جداسازی پوست پرتقال با استفاده از کاغذ صافی (Whatman, Ashless, Grade 40, UK)، نمونه‌های روغن تا انجام آزمون‌های مربوطه درون شیشه‌های قهوه‌ای رنگ در یخچال ۴ درجه سلسیوس نگهداری شدند. پس از مشخص شدن غلظت با بیشترین قدرت جذب برای حذف فلزات سنگین، تأثیر مدت زمان هم‌زدن (۰، ۱۵، ۳۰، ۴۵ و ۶۰ دقیقه با سرعت ۲۰۰ rpm) در غلظت ثابت پوست پرتقال بررسی شد.

#### - ترکیب شیمیایی پوست پرتقال

مقدار رطوبت از طریق خشک کردن در آون (دمای ۱۳۵ درجه سلسیوس به مدت ۲ ساعت)، پروتئین خام به روش کدال با فاکتور تبدیل ۶/۲۵، چربی به روش سوکسوله با حلال n-هگزان و خاکستر به روش سوزاندن در کوره با دمای ۵۲۵ درجه سلسیوس محاسبه شد. برای محاسبه محتوای فیبر خام ۱ گرم نمونه ( $W_0$ ) با دقت درون بوتله چینی خشک و تمیز وزن شد و به مدت ۳۰ دقیقه همراه ۱۵۰ میلی‌لیتر

ظرفیت جذب ۹۷/۷۸ درصد برای سرب با جاذب زیستی پوست لیمو در غلظت ۰/۵ گرم در لیتر در  $pH = 6$  به دست آمد (Tejada-Tovar *et al.*, 2018). با توجه به روش سطح پاسخ (RSM) شرایط بهینه با استفاده از پوست لیمو برای جذب سرب و نیکل به ترتیب شامل اندازه ذرات ۱ و ۰/۳۵۵ میلی‌متر، دوز جاذب ۰/۰۷۷ و ۰/۱۱۷ گرم و دماهای ۳۴ و ۴۵ درجه سلسیوس مشخص شد (Tejada-Tovar *et al.*, 2021). با مطالعه تحقیقات انجام شده مشاهده می‌شود که بیشتر تحقیقات به استفاده از ضایعات طبیعی برای حذف فلزات سنگین از محیط‌های آبی و پساب‌های صنعتی پرداخته‌اند. هدف از این مطالعه بررسی تأثیر غلظت پوست پرتقال و زمان هم‌زدن بر ویژگی‌های کیفی و مقدار فلزات سنگین روغن کنجد حاصل از پرس سرد به‌عنوان یک ماده غذایی است.

#### مواد و روش‌ها

##### - آماده‌سازی پوست پرتقال

پس از حذف آلودگی‌های احتمالی به‌وسیله شستشو با آب و خشک کردن (تا رطوبت ۷ درصد) در هوای آزاد با دمای ۲۰-۳۰ درجه سلسیوس و به دور از نور خورشید، پوست پرتقال با استفاده از آسیاب خانگی (Moulinex, Depose, France) خرد و برای به‌دست آوردن ذرات یکنواخت از مش شماره ۳۰ (۰/۵۹۵ میلی‌متر) عبور داده شد. با هدف افزایش قابلیت جذب پوست پرتقال برای فلزات سنگین، نمونه‌های ۴ گرمی با ۱۰۰ میلی‌لیتر NaOH ۰/۱ مولار (Sigma-Aldrich, Germany) در مدت ۶ ساعت در دمای ۳۰ درجه سلسیوس پیش‌تیمار شدند. برای حذف محلول قلیایی،

کردن آن درون دسیکاتور وزن آن ( $W_1$ ) تعیین شد. در نهایت محتوای بوته درون کوره ۵۵۰ درجه سلسیوس به مدت حداقل ۳ ساعت خاکستر و بعد از سرد شدن در دسیکاتور وزن شد ( $W_2$ ) و از رابطه زیر مقدار فیبر خام محاسبه شد.

$H_2SO_4$  ۱/۲۵ درصد جوشانیده و محلول حاصل با کاغذ صافی فیلتر و ۲ بار با آب مقطر داغ شستشو گردید. سپس محلول با ۱۵۰ میلی لیتر NaOH ۱/۲۵ درصد به مدت ۳۰ دقیقه جوشانیده و مجدد با کاغذ صافی فیلتر و ۲ بار با آب مقطر داغ شستشو گردید. پس از ۳ بار شستشوی محتوای بوته با استون و سرد

$$\text{Crude fiber (\%)} = \frac{(W_1 - W_2)}{W_0} \times 100$$

مقدار کربوهیدرات به روش محاسبه اختلاف از فرمول زیر به دست آمد.

$$\text{Carbohydrate \%} = 100 - (\text{moisture \%} + \text{protein \%} + \text{ash \%} + \text{lipid \%} + \text{crude fiber \%})$$

نمونه‌ها در طول موج ۲۳۳ و ۲۶۸ نانومتر به ترتیب برای دیان و تریان مزدوج به روش اسپکتروفوتومتری بر طبق فرمول زیر محاسبه شد (Pegg, 2005).

- دیان و تریان مزدوج روغن

مقدار ۰/۰۴ گرم روغن با استفاده از ایزواکتان به عنوان حلال به حجم ۲۵ میلی لیتر رسانده شد و مقدار دیان و تریان مزدوج پس از اندازه‌گیری جذب

$$E_{1cm}^{1\%} = \frac{A}{C_L \times L}$$

در حضور معرف چسب نشاسته و درصد اسیدهای چرب آزاد (FFA) به روش تیتراسیون با NaOH ۰/۰۱ نرمال در حضور معرف فنل فتالئین محاسبه شد.

در این فرمول، E شاخص دیان و تریان مزدوج (بدون واحد)؛ A جذب اندازه‌گیری شده در ۲۳۳ و ۲۶۸ نانومتر؛  $C_L$  غلظت محلول چربی بر حسب گرم بر ۱۰۰ میلی لیتر و L طول سل بر حسب سانتی‌متر است.

- فنول کل

از واکنش گر فولین سیوکالچئو (Aydeniz and Yilmaz., 2012) استفاده شد. استخراج فنول نمونه‌های روغن با مخلوط آب/متانول (۴۰:۶۰) به نسبت وزنی/وزنی ۱:۱ انجام شد. به یک میلی لیتر از مخلوط

- اندیس پراکسید و درصد اسیدهای چرب آزاد روغن اندیس پراکسید بر اساس روش اسید استیک-کلروفورم و تیتراسیون با تیوسولفات سدیم ۰/۰۱ نرمال

۷/۵ گرم روغن با سیکوهگزان به حجم ۲۵ میلی‌لیتر رسانده شد و جذب نمونه‌ها توسط اسپکتروفوتومتر UV-Vis (Pharmacia Biotech Ltd., Cambridge, UK) در ۶۷۰ و ۴۷۰ نانومتر به ترتیب برای کلروفیل و کاروتنوئید کل اندازه‌گیری و از روابط زیر مقادیر کلروفیل و کاروتنوئید کل به دست آمد (Jabri-Karoui and Marzouk, 2014).

حاصل ۵ میلی‌لیتر محلول ۱۰ درصد (حجمی/حجمی) فولین سیوکالچئو در آب مقطر اضافه و پس از هم‌زدن کامل، به مدت ۵ دقیقه به حال خود رها شد. در ادامه ۱ میلی‌لیتر محلول ۲۰ درصد (وزنی/حجمی) کربنات سدیم به آن اضافه و پس از هم‌زدن، به مدت یک ساعت به حال سکون نگاه‌داری شد. در نهایت جذب نمونه در ۷۲۵ نانومتر اندازه‌گیری شد و غلظت فنول کل بر حسب میلی‌گرم اسیدگالیک در صد گرم روغن و از معادله منحنی استاندارد اسید گالیک در متانول (۰/۹۸ = R<sup>2</sup>) محاسبه گردید.

- کلروفیل و کاروتنوئید کل

$$\text{کلروفیل (mg/kg)} = \frac{A_{670} \times 10^6}{613 \times 100 \times d}$$

$$\text{کاروتنوئید (mg/kg)} = \frac{A_{470} \times 10^6}{2000 \times 100 \times d}$$

به حجم رسانده شد. مقادیر فلزات سنگین با دستگاه طیف‌سنجی جذب اتمی مجهز به کوره گرافیتی (GFAAS) (Shimadzu 6300, Kyoto, Japan) استفاده شد (Fathollahy *et al.*, 2021). تنظیمات دستگاه و برنامه‌های کوره برای آنالیز فلزات سرب، آرسنیک، کادمیوم، آهن و مس در جدول (۱) آورده شده است. آزمایش‌های بازیابی برای اطمینان از دقت داده‌های به دست آمده بر اساس ارزیابی فلزات سنگین در مواد مرجع استاندارد (NIST<sup>®</sup> SRM<sup>®</sup> 1577c - Bovine liver - Sigma-Aldrich) انجام گرفت. با توجه به نتایج حاصل، سازگاری خوبی با مقادیر گزارش شده مشاهده گردید (جدول ۲).

که در روابط بالا A مقدار جذب در طول موج معین، d ضخامت سل بر حسب سانتی‌متر، ۶۱۳ ضریب خاموشی فتوفتین (ترکیب عمده از گروه کلروفیل) و ۲۰۰۰ ضریب خاموشی لوتتین (ترکیب عمده از گروه کاروتنوئید) است.

- فلزات سنگین

به‌طور خلاصه در لوله آزمایش به هر گرم روغن ۱ میلی‌لیتر HNO<sub>3</sub> ۱۰ درصد (حجمی/حجمی) اضافه و هم‌زده شد (۵۰ هرتز، ۶۰ ثانیه) و به مدت ۲ ساعت در حمام آب گرم (۵۰ درجه سلسیوس) قرار گرفت. بعد از سانتریفیوژ (۵۰۰۰rpm، ۱۰ دقیقه)، لایه اسیدی-آبی پایین با پیپت خارج و با آب دیونیزه تا ۱۰ میلی‌لیتر به

جدول (۱) - تنظیمات دستگاه و برنامه‌های کوره برای آنالیز فلزات سنگین سرب، آرسنیک، کادمیوم، آهن و مس

شرایط	مس	سرب	آرسنیک	کادمیوم	آهن
طول موج (nm)	۳۲۴/۸	۲۸۳/۳	۱۹۳/۷	۲۲۸/۸	۲۴۸/۳
جریان لامپ (mA)	۱۵	۲۰	۱۰	۲۵	۳۰
جریان هوا ( $\text{ml min}^{-1}$ )	۲۵۰	۲۵۰	۲۵۰	۲۵۰	۲۵۰
حجم تزریق ( $\mu\text{l}$ )	۱۰	۱۰	۱۰	۱۰	۱۰

  

برنامه دمایی حرارت‌دهی ( $^{\circ}\text{C}$ ) [شیب زمانی (s)، زمان نگهداری (s)]					
خشک کردن ۱	۱۱۰ (۲۰، ۲)	۱۰۰ (۱۰، ۲۰)	۹۵ (۱۰، ۲۰)	۱۰۰ (۲۰، ۲)	۱۱۰ (۳۰، ۱)
خشک کردن ۲	۱۳۰ (۲۰، ۵)	۱۹۰ (۱۰، ۲۰)	۱۱۰ (۱۰، ۲۰)	۱۳۰ (۶۰، ۲۰)	۱۳۰ (۳۰، ۱۵)
تجزیه حرارتی ۱	۹۰۰ (۰، ۱۰)	۹۰۰ (۲۰، ۳۰)	۷۵۰ (۱۰، ۲۰)	۶۰۰ (۲۰، ۱۵)	۱۲۰۰ (۰، ۱۰)
تجزیه حرارتی ۲	۱۲۰۰ (۱۳، ۰)	۱۲۰۰ (۱۵، ۰)	۸۵۰ (۱۵، ۰)	۹۰۰ (۱۵، ۰)	۱۴۰۰ (۱۵، ۰)
اتومیزاسیون	۲۰۰۰ (۲، ۰)	۱۶۰۰ (۵، ۰)	۲۴۵۰ (۵، ۰)	۱۴۰۰ (۵، ۰)	۲۴۰۰ (۵، ۰)
تمیز کردن	۲۲۰۰ (۲، ۰)	۲۴۰۰ (۳، ۱)	۲۵۰۰ (۲، ۰)	۲۳۰۰ (۳، ۵)	۲۵۰۰ (۲، ۵)

جدول (۲) - غلظت عناصر در ماده مرجع تأیید شده (NIST-SRM 1577c) و مقدار بازیابی فلزات آنالیز شده ( $n = 3$ ).

عنصر	مقدار تأیید شده	مقدار اندازه‌گیری شده	بازیابی (درصد)
آهن	۱۹۷/۹۴ (mg/kg)	$196/05 \pm 3/17$	۹۹/۰۵
مس	۲۷۵/۲ (mg/kg)	$272/03 \pm 2/94$	۹۸/۸۵
کادمیوم	۹۷ ( $\mu\text{g/kg}$ )	$94/23 \pm 1/13$	۹۷/۱۵
سرب	۶۲/۸ ( $\mu\text{g/kg}$ )	$61/95 \pm 1/15$	۹۸/۶۵
آرسنیک	۱۹/۶ ( $\mu\text{g/kg}$ )	$18/98 \pm 0/98$	۹۶/۸۵

## روش تجزیه و تحلیل آماری

## یافته‌ها

تحلیل اطلاعات با تجزیه واریانس بر پایه طرح کاملاً تصادفی و مقایسه میانگین‌ها با آزمون توکی در سطح معنی‌داری ۵ درصد با نرم‌افزار مینی‌تب نسخه ۲۱/۲ انجام شد. تمامی تیمارها با سه تکرار انجام شد.

- ترکیب تقریبی پوست پرتقال در جدول شماره (۳) آورده شده است. کربوهیدرات بیشترین ترکیب تشکیل‌دهنده پوست پرتقال بود.

جدول (۳) - ترکیب تقریبی پوست پرتقال (گرم بر ۱۰۰ گرم پوست خشک)

ترکیبات	رطوبت	پروتئین	چربی	خاکستر	فیبر خام	کربوهیدرات
مقدار	$9/66 \pm 0/45$	$10/15 \pm 0/40$	$8/24 \pm 0/41$	$5/19 \pm 0/31$	$13/97 \pm 0/23$	$53/44 \pm 0/63$

## - ویژگی‌های کیفی روغن

نتایج مربوط به تأثیر افزودن مقادیر متفاوت پوست پرتقال (زمان هم‌زدن ثابت ۳۰ دقیقه) و همچنین تأثیر زمان هم‌زدن پوست پرتقال (غلظت ثابت ۶ گرم بر لیتر) با روغن پرس سرد کنجد بر روی ویژگی‌های کیفی روغن پرس سرد کنجد به ترتیب در جدول (۴) و جدول (۵) آورده شده است.

بر اساس نتایج حاصل مقدار پوست پرتقال تأثیر معنی‌دار بر ویژگی‌های اندازه‌گیری شده داشت ( $p < 0.05$ ). بر این اساس به غیر از مقدار کاروتنوئید و پلی‌فنول کل روغن، سایر ویژگی‌ها با افزایش مقدار پوست پرتقال کاهش یافت. به طوری که نسبت به نمونه شاهد مقادیر دی‌ان و تری‌ان کونژوگه، اندیس پراکسید، درصد FFA و کلروفیل برای نمونه حاوی ۶ گرم بر لیتر پوست پرتقال به ترتیب ۶۸/۱۰، ۵۰/۶۶، ۴۹/۶۱،

۴۴/۱۵ و ۶۵/۷۶ درصد کاهش یافت ولی مقدار کاروتنوئید و پلی‌فنول کل به ترتیب ۸/۰۳ و ۳۷/۳۰ درصد افزایش پیدا کرد. به غیر از درصد FFA و کاروتنوئید کل، بین نمونه شاهد و نمونه حاوی ۱/۵ گرم بر لیتر پوست پرتقال از نظر دی‌ان و تری‌ان کونژوگه، اندیس پراکسید، کلروفیل و فنول کل اختلاف معنی‌دار مشاهده نشد ( $p > 0.05$ ). از سوی دیگر زمان هم‌زدن پوست پرتقال با روغن تأثیر معنی‌دار روی ویژگی‌های کیفی روغن پرس سرد کنجد داشت ( $p < 0.05$ ). به طوری که دی‌ان و تری‌ان کونژوگه، اندیس پراکسید، درصد FFA و کاروتنوئید تا ۳۰ دقیقه و کلروفیل تا ۴۵ دقیقه هم‌زدن افزایش یافت.

جدول (۴) - تأثیر غلظت پوست پرتقال در زمان هم‌زدن ثابت ۳۰ دقیقه بر ویژگی‌های کیفی روغن پرس سرد کنجد

ویژگی	گرم پوست پرتقال بر لیتر روغن			
	۰ (کنترل)	۱/۵	۳	۴/۵
دی‌ان مزدوج	۱/۸۵ ± ۰/۱۱ <sup>a</sup>	۱/۶۱ ± ۰/۱۲ <sup>ab</sup>	۱/۲۳ ± ۰/۱۳ <sup>b</sup>	۰/۸۷ ± ۰/۰۹ <sup>c</sup>
تری‌ان مزدوج	۰/۷۵ ± ۰/۱۰ <sup>a</sup>	۰/۶۵ ± ۰/۰۹ <sup>a</sup>	۰/۵۱ ± ۰/۰۷ <sup>b</sup>	۰/۴۳ ± ۰/۰۸ <sup>c</sup>
اندیس پراکسید (meq O <sub>2</sub> /kg <sub>oil</sub> )	۱/۲۹ ± ۰/۰۹ <sup>a</sup>	۱/۱۷ ± ۰/۰۶ <sup>a</sup>	۰/۹۵ ± ۰/۰۷ <sup>b</sup>	۰/۷۷ ± ۰/۰۹ <sup>bc</sup>
اسیدهای چرب آزاد (درصد)	۰/۷۷ ± ۰/۰۳ <sup>a</sup>	۰/۷۱ ± ۰/۰۱ <sup>b</sup>	۰/۶۵ ± ۰/۰۲ <sup>c</sup>	۰/۵۵ ± ۰/۰۱ <sup>d</sup>
کاروتنوئید (mg/kg <sub>oil</sub> )	۴۱/۸۱ ± ۰/۳۶ <sup>d</sup>	۴۲/۱۹ ± ۰/۲۷ <sup>c</sup>	۴۲/۷۳ ± ۰/۳۳ <sup>c</sup>	۴۳/۸۹ ± ۰/۲۹ <sup>b</sup>
کلروفیل (mg/kg <sub>oil</sub> )	۱/۸۴ ± ۰/۰۲ <sup>a</sup>	۱/۵۵ ± ۰/۰۲ <sup>a</sup>	۱/۱۵ ± ۰/۰۱ <sup>b</sup>	۰/۸۷ ± ۰/۰۱ <sup>c</sup>
فنول کل (mg GAE/100 g oil)	۱۰/۵۵۱ ± ۰/۱۷۱ <sup>d</sup>	۱۰/۵۹۵ ± ۰/۱۹۵ <sup>d</sup>	۱۱/۷۴۱ ± ۰/۲۰۷ <sup>c</sup>	۱۳/۱۵۸ ± ۰/۱۴۹ <sup>b</sup>

a, b, c, d اعداد حداقل یا یک حرف مشابه به ترتیب در هر ردیف از لحاظ آماری معنی‌دار نیستند ( $p > 0.05$ ).



جدول (۵) - تأثیر زمان همزدن در غلظت ثابت ۶ گرم بر لیتر پوست پرتقال بر ویژگی‌های کیفی روغن پرس سرد کنجد

ویژگی	زمان همزدن (دقیقه)				
	۰	۱۵	۳۰	۴۵	۶۰
دی‌ان مزدوج	۱/۸۳ ± ۰/۰۹ <sup>a</sup>	۱/۵۱ ± ۰/۰۲ <sup>b</sup>	۰/۵۸ ± ۰/۰۸ <sup>c</sup>	۰/۵۵ ± ۰/۰۱ <sup>c</sup>	۰/۵۵ ± ۰/۰۲ <sup>c</sup>
تری‌ان مزدوج	۰/۷۵ ± ۰/۰۱ <sup>a</sup>	۰/۶۳ ± ۰/۰۴ <sup>b</sup>	۰/۳۷ ± ۰/۰۱ <sup>c</sup>	۰/۳۳ ± ۰/۰۲ <sup>c</sup>	۰/۳۳ ± ۰/۰۲ <sup>c</sup>
اندیس پراکسید (meq O <sub>2</sub> /kg <sub>oil</sub> )	۱/۲۹ ± ۰/۰۱ <sup>a</sup>	۱/۱۴ ± ۰/۰۳ <sup>b</sup>	۰/۶۵ ± ۰/۰۶ <sup>c</sup>	۰/۶۰ ± ۰/۰۲ <sup>c</sup>	۰/۵۷ ± ۰/۰۴ <sup>c</sup>
اسیدهای چرب آزاد (درصد)	۰/۷۹ ± ۰/۰۱ <sup>a</sup>	۰/۶۵ ± ۰/۰۶ <sup>b</sup>	۰/۴۳ ± ۰/۰۲ <sup>c</sup>	۰/۴۳ ± ۰/۰۲ <sup>c</sup>	۰/۴۱ ± ۰/۰۳ <sup>c</sup>
کارتونوئید (mg/kg <sub>oil</sub> )	۳۸/۹۵ ± ۰/۳۵ <sup>c</sup>	۴۱/۷۴ ± ۰/۴۰ <sup>b</sup>	۴۶/۹۶ ± ۰/۱۳ <sup>a</sup>	۴۷/۱۷ ± ۰/۶۳ <sup>a</sup>	۴۷/۴۸ ± ۰/۹۰ <sup>a</sup>
کلروفیل (mg/kg <sub>oil</sub> )	۱/۸۲ ± ۰/۰۲ <sup>a</sup>	۱/۵۱ ± ۰/۰۲ <sup>b</sup>	۰/۶۳ ± ۰/۰۱ <sup>c</sup>	۰/۵۹ ± ۰/۰۱ <sup>d</sup>	۰/۵۸ ± ۰/۰۱ <sup>d</sup>
فنول کل (mg GAE/100 g oil)	۱۰/۵۵۱ ± ۰/۱۷۱ <sup>d</sup>	۱۲/۲۳۸ ± ۰/۲۹۳ <sup>c</sup>	۱۴/۴۸۷ ± ۰/۱۱۷ <sup>b</sup>	۱۵/۹۲۰ ± ۰/۱۷۶ <sup>a</sup>	۱۵/۸۲۰ ± ۰/۲۴۵ <sup>a</sup>

a, b, c, d: اعداد حداقل با یک حرف مشابه به ترتیب در هر ردیف از لحاظ آماری معنی‌دار نیستند ( $p > 0.05$ ).

#### - فلزات سنگین

لیتر مشاهده نشد. همچنین زمان همزدن پوست پرتقال با روغن تأثیر معنی‌دار روی مقدار فلزات سنگین داشت ( $p < 0.05$ ) (جدول (۷)). به طوری که با افزایش زمان هم زدن تا ۳۰ دقیقه مقدار فلزات سنگین کاهش پیدا کرد ( $p < 0.05$ ) ولی اختلاف معنی‌دار بین زمان همزدن ۴۵ و ۶۰ دقیقه مشاهده نشد ( $p > 0.05$ ). مقدار فلزات سرب، آهن، مس، آرسنیک و کادمیوم نسبت به نمونه شاهد به ترتیب ۳۵/۸۷، ۵۰/۶۵، ۵۶/۱۲، ۴۷/۸۱ و ۲۱/۵۰ درصد با افزایش زمان همزدن تا ۶۰ دقیقه کاهش نشان داد. افزایش غلظت پوست پرتقال و همچنین افزایش زمان همزدن بیشترین و کمترین مقدار کاهش را به ترتیب برای مس و کادمیوم ایجاد کردند.

با توجه به جدول (۶) مشاهده می‌شود که افزودن پوست پرتقال تأثیر معنی‌دار بر روی مقدار فلزات مورد ارزیابی (As, Cu, Fe, Pb, Cd) داشت ( $p < 0.05$ ). به طوری که با افزایش مقدار پوست پرتقال در نمونه‌های روغن مقدار فلزات سنگین کاهش یافت. در مقایسه با نمونه روغن شاهد (بدون پوست پرتقال) مقدار فلزات سرب، آهن، مس، آرسنیک و کادمیوم به ترتیب ۲۴/۳۱، ۴۳/۴۹، ۴۷/۱۶، ۳۶/۴۹ و ۲۱/۵۳ درصد در نمونه روغن حاوی ۶ گرم بر لیتر پوست پرتقال کاهش یافت. برای فلز سرب، تفاوت معنی‌داری بین تیمارهای ۴/۵ و ۶ گرم بر لیتر و برای فلزات آرسنیک و کادمیوم تفاوت معنی‌داری بین تیمارهای ۰ با ۱/۵ و ۴/۵ با ۶ گرم بر

جدول (۶) - تأثیر غلظت پوست پرتقال در زمان هم‌زدن ثابت ۳۰ دقیقه بر مقدار فلزات سنگین روغن پرس سرد کنجد

لیتر روغن	فلز سنگین (mg/kg)				
	سرب	آهن	مس	آرسنیک	کادمیوم
۰ (کنترل)	۰/۲۴۵ ± ۰/۰۰۹ <sup>a</sup>	۳/۳۱۶ ± ۰/۰۹۵ <sup>a</sup>	۰/۱۴۳ ± ۰/۰۰۱ <sup>a</sup>	۰/۰۱۹ ± ۰/۰۰۰ <sup>a</sup>	۰/۰۰۲ ± ۰/۰۰۰ <sup>a</sup>
۱/۵	۰/۲۲۷ ± ۰/۰۰۵ <sup>b</sup>	۲/۸۵۱ ± ۰/۱۲۷ <sup>b</sup>	۰/۱۳۴ ± ۰/۰۰۵ <sup>b</sup>	۰/۰۱۸ ± ۰/۰۰۰ <sup>a</sup>	۰/۰۰۲ ± ۰/۰۰۰ <sup>a</sup>
۳	۰/۲۰۷ ± ۰/۰۰۴ <sup>c</sup>	۲/۶۳۸ ± ۰/۰۳۳ <sup>c</sup>	۰/۱۲۰ ± ۰/۰۰۱ <sup>c</sup>	۰/۰۱۵ ± ۰/۰۰۰ <sup>b</sup>	۰/۰۰۲ ± ۰/۰۰۰ <sup>b</sup>
۴/۵	۰/۱۸۷ ± ۰/۰۰۳ <sup>d</sup>	۲/۲۲۱ ± ۰/۰۲۷ <sup>d</sup>	۰/۰۹۹ ± ۰/۰۰۰ <sup>d</sup>	۰/۰۱۲ ± ۰/۰۰۰ <sup>c</sup>	۰/۰۰۲ ± ۰/۰۰۰ <sup>c</sup>
۶	۰/۱۸۵ ± ۰/۰۰۴ <sup>d</sup>	۱/۸۷۳ ± ۰/۰۶۱۳ <sup>e</sup>	۰/۰۷۵ ± ۰/۰۰۰ <sup>e</sup>	۰/۰۱۲ ± ۰/۰۰۰ <sup>c</sup>	۰/۰۰۲ ± ۰/۰۰۰ <sup>c</sup>

a, b, c, d, e اعداد حداقل یا یک حرف مشابه به ترتیب در هر ستون از لحاظ آماری معنی‌دار نیستند ( $p > 0.05$ ).

جدول (۷) - تأثیر زمان هم‌زدن در غلظت ثابت ۶ گرم بر لیتر پوست پرتقال بر مقدار فلزات سنگین روغن پرس سرد کنجد

زمان هم‌زدن (دقیقه)	فلز سنگین (mg/kg)				
	سرب	آهن	مس	آرسنیک	کادمیوم
۰	۰/۲۴۵ ± ۰/۰۰۹ <sup>a</sup>	۳/۳۱۶ ± ۰/۰۹۵ <sup>a</sup>	۰/۱۴۳ ± ۰/۰۰۱ <sup>a</sup>	۰/۰۱۹ ± ۰/۰۰۰ <sup>a</sup>	۰/۰۰۲ ± ۰/۰۰۰ <sup>a</sup>
۱۵	۰/۲۱۶ ± ۰/۰۰۶ <sup>b</sup>	۲/۸۲۱ ± ۰/۰۷۰ <sup>b</sup>	۰/۱۱۳ ± ۰/۰۰۱ <sup>b</sup>	۰/۰۱۵ ± ۰/۰۰۰ <sup>b</sup>	۰/۰۰۲ ± ۰/۰۰۰ <sup>b</sup>
۳۰	۰/۱۸۵ ± ۰/۰۰۴ <sup>c</sup>	۱/۸۷۳ ± ۰/۰۶۱ <sup>c</sup>	۰/۰۷۵ ± ۰/۰۰۰ <sup>c</sup>	۰/۰۱۲ ± ۰/۰۰۰ <sup>c</sup>	۰/۰۰۲ ± ۰/۰۰۰ <sup>c</sup>
۴۵	۰/۱۶۵ ± ۰/۰۰۶ <sup>d</sup>	۱/۶۳۹ ± ۰/۰۱۴ <sup>d</sup>	۰/۰۶۳ ± ۰/۰۰۱ <sup>d</sup>	۰/۰۱۰ ± ۰/۰۰۰ <sup>cd</sup>	۰/۰۰۲ ± ۰/۰۰۰ <sup>c</sup>
۶۰	۰/۱۵۷ ± ۰/۰۰۳ <sup>d</sup>	۱/۶۳۶ ± ۰/۰۲۵ <sup>d</sup>	۰/۰۶۳ ± ۰/۰۰۱ <sup>d</sup>	۰/۰۱۰ ± ۰/۰۰۱ <sup>d</sup>	۰/۰۰۲ ± ۰/۰۰۰ <sup>c</sup>

a, b, c, d, e اعداد حداقل یا یک حرف مشابه به ترتیب در هر ستون از لحاظ آماری معنی‌دار نیستند ( $p > 0.05$ ).

## بحث و نتیجه‌گیری

نتایج حاصل برای ترکیب تقریبی پوست پرتقال با وجود اختلاف‌هایی که ممکن است به دلیل تفاوت در واریته یا عوامل جغرافیایی باشد در محدوده نتایج گزارش شده (پروتئین (۹/۷۳ درصد)، چربی (۸/۷۰ درصد)، خاکستر (۵/۱۷ درصد)، فیبر خام (۱۴/۱۹ درصد) و کربوهیدرات (۵۳/۲۷ درصد) (Romelle et al., 2016) بود.

وضعیت اکسیداتیو هر روغن گیاهی را می‌توان از بررسی ترکیبی اندیس پراکسید و جذب ویژه آن در ۲۳۲ (K232) و ۲۷۰ نانومتر (K270) ارزیابی کرد که به ترتیب نشان دهنده وجود محصولات اولیه و ثانویه اکسیداسیون است و مقدار ضریب خاموشی K232 و K270 را به ترتیب در محدوده ۰/۱۱-۰/۶۸ درصد، ۰/۷۵-۲/۸۳

K270 روغن دانه کنجد حاصل از پرس کشت‌شده در کشور مراکش به ترتیب ۱/۷۳ و ۰/۵۲ گزارش شده است (Gharby et al., 2015). برای روغن دانه کنجد حاصل از پرس کشورهای مراکش، سودان، کنگو و نیجریه مقدار درصد اسیدهای چرب آزاد به ترتیب ۰/۹۲، ۰/۴۹، ۱/۸ و ۰/۹ درصد و مقدار اندیس پراکسید به ترتیب ۲/۷، ۶/۹، ۰/۰۶ و ۳/۹۵ (meq O<sub>2</sub>/kg<sub>oil</sub>) گزارش شده است (Gharby et al., 2017). همچنین برای روغن دانه کنجد (انواع ژنوتیپ کشور مراکش) استخراج شده به روش سوکسوله مقادیر درصد اسیدهای چرب آزاد، اندیس پراکسید و ضریب خاموشی K232 و K270 را به ترتیب در محدوده ۰/۱۱-۰/۶۸ درصد، ۰/۷۵-۲/۸۳

مختلف و تغییرات ساختاری آن‌ها را می‌توان با استفاده از تکنیک‌های مرسوم مانند تیتراسیون (Fourest *et al.*, 1996) یا آنالیزهای ابزاری پیشرفته‌تر مانند FT-IR، میکروسکوپ Raman، EDS، XPS، XRD، EPR و غیره نشان داد (Nakbanpote *et al.*, 2007). یون‌های فلزات سنگین با مکانیسم‌های مختلفی مانند جذب در سطح و منافذ، تبادل یونی، ریز رسوب (micro sedimentation)، جذب شیمیایی (شامل تشکیل کمپلکس و شلاته شدن)، جذب فیزیکی و گیر افتادن در لوله‌های موئین و فضاهای شبکه پلی‌ساکاریدی به جاذب زیستی متصل می‌شوند. این مکانیسم‌ها بر اساس ماده‌ای که باید جذب شود، ماهیت جاذب زیستی و فرآوری آن متفاوت است (Dias *et al.*, 2021; Farooq *et al.*, 2010; Fomina and Gadd, 2014; Gadd, 2009; Mahmudiono *et al.*, 2022; Pehlivan *et al.*, 2009; Robalds *et al.*, 2016; Witek-Krowiak *et al.*, 2011). برای مطالعه مکانیسم، داشتن اطلاعات دقیق در مورد ساختار شیمیایی زیست توده از قبیل گروه‌های عملکردی موجود، نوع و اندازه منافذ، زنجیره‌های پلی‌ساکاریدی و پروتئینی و همچنین شیمی محلول ضروری است. پوست پرتقال حاوی سلولز، پکتین (اسید گالاتورونیک)، همی سلولز، لیگنین، رنگدانه‌ها و هیدروکربن‌های مختلف با وزن مولکولی کم است که به‌عنوان مواد جاذب مناسب هستند (Abd-*Talib et al.*, 2020). طیف سنجی FT-IR پوست پرتقال وجود گروه‌های عاملی O-H و C-H (مربوط به سلولز، پکتین، همی سلولز و لیگنین)، C=O و COO<sup>-</sup> (مربوط به پکتین) و C-O (مربوط به اسیدهای کربوکسیلیک، فنول‌ها و الکل‌ها) را نشان داد (Feng and Guo, 2012).

(meq O<sub>2</sub>/kg<sub>oil</sub>)، ۶/۴۹-۰/۹۹۶ و ۲/۱۸۸۵-۰/۲۴۹۹ گزارش شده است (El Harfi *et al.*, 2015). نتایج نشان داد که پایداری روغن پرس سرد دانه کنجد در برابر اکسیداسیون نسبتاً خوب است و با افزایش مقدار پوست پرتقال و زمان هم‌زدن افزایش یافت که می‌تواند ناشی از ترکیبات فنولی راه یافته از پوست پرتقال به روغن باشد. مقدار ترکیبات فنولی پوست پرتقال ۱۳/۵۴ درصد گزارش شده است (Romelle *et al.*, 2016). تعیین درصد FFA به‌ویژه برای اهداف صنعتی مهم است زیرا درصد FFA می‌تواند خواص ارگانولپتیک یا کیفی روغن را تغییر دهد (El Harfi *et al.*, 2015). در مقایسه با نمونه شاهد افزایش مقدار پوست پرتقال و همچنین افزایش زمان هم‌زدن به ترتیب باعث کاهش ۴۴/۱۵ و ۴۸/۱۰ درصد در مقدار FFA روغن پرس سرد کنجد شد. غلظت کم کلروفیل به دلیل اثر حساس‌کننده احتمالی آن در فتواکسیداسیون روغن ترجیح داده می‌شود (Fathollahi *et al.*, 2021). در مقایسه با نمونه شاهد افزایش مقدار پوست پرتقال و همچنین افزایش زمان هم‌زدن به ترتیب باعث کاهش ۶۵/۷۶ و ۶۸/۱۳ درصد در مقدار کلروفیل روغن پرس سرد کنجد شد.

گروه‌های عاملی خاص مانند آمین، کربوکسیل، هیدروکسیل، فسفات، سولفیدریل و غیره در ساختار ترکیبات زیستی می‌تواند عامل جذب انواع ترکیبات باشد (Wang, 2002). گروه‌های عاملی اصلی با استفاده از مفهوم پایه اسیدی سخت و نرم، مقادیر pKa و اتم دهنده جفت الکترون طبقه‌بندی شده است که از طریق تبادل یونی، جذب، کمپلکس و غیره به جذب زیستی کمک می‌کنند (Volesky, 2007). نقش گروه‌های

کاهش یافت. همچنین در تحقیقی (Villen-Guzman *et al.*, 2021) نزدیک به ۱۰۰ درصد از نیکل و کادمیوم محلول به ترتیب با دوز ۵ و ۲/۵ گرم بر لیتر از پوست لیمو حذف شدند ولی با افزایش دوز جاذب زیستی مقدار جذب کاهش یافت. تفاوت در مقدار کاهش فلز کادمیوم و مس با تحقیقات حاضر می‌تواند به نوع محیط حضور فلز سنگین (آب در مقایسه با روغن) و همچنین تنوع بیشتر فلزات در روغن مورد بررسی ارتباط داشته باشد. افزایش زمان تماس به ماده جاذب زیستی اجازه می‌دهد تا حداکثر ظرفیت جذب زیستی را نشان دهد. هنگامی که جاذب زیستی در شرایط تعریف شده به حداکثر ظرفیت جذب زیستی خود می‌رسد، جایگاه‌های اتصال آن به طور کامل اشباع می‌شود و لذا افزایش زمان تماس تأثیر بیشتری نخواهد داشت (Hajahmadi *et al.*, 2015). احتمالاً پس از اشغال جایگاه‌های اتصال خالی در سطح جاذب، از آنجایی که برهم‌کنش بین یون‌ها و جاذب ممکن است دارای طبیعت فیزیکی و بدون اتصال شیمیایی باشد، یون‌های فلزی با هم‌زدن طولانی‌مدت آزاد شوند. تفاوت وزن اتمی یون‌های فلزی، شعاع یونی و انواع برهم‌کنش یون‌های فلزی و جاذب می‌تواند دلیل تفاوت در مقدار جذب انواع فلزات توسط یک نوع جاذب باشد (Yang *et al.*, 2011). در دوزهای کم ماده جاذب زیستی، افزایش جذب یون‌های فلزی مشاهده شده است. با این وجود، استفاده از دوز کم ماده جاذب زیستی در محیط‌های کمپلکس (حاوی چندین یون فلزی)، رقابت را برای جایگاه اتصال ماده جاذب زیستی افزایش می‌دهد و ظرفیت جذب زیستی ماده جاذب زیستی را محدود خواهد کرد. افزایش دوز جاذب زیستی رقابت بین

از میان این چندین گروه عاملی، کربوکسیلیک اسید و گروه‌های هیدروکسیل پلی‌فنول‌ها و پلی‌ساکاریدها نقش کلیدی در حذف کاتیون‌های فلزی دارند. اجزای بیولوژیکی (پروتئین، کربوهیدرات و لیپید) با نمک‌های فلزی از طریق برهم‌کنش این گروه‌های عاملی مرتبط هستند. این گروه‌های عاملی از طریق مبادله یون‌های هیدروژن با یون‌های فلزی و یا مبادله یک جفت الکترون برای ایجاد کمپلکس با یون‌های فلزی آن‌ها را جذب می‌کنند (Nurain *et al.*, 2021). نقش گروه‌های کربوکسیل در جذب کادمیوم تأیید و مشاهده گردید هنگامی که گروه‌های کربوکسیل استری شدند، به دلیل به حداقل رساندن تعداد گروه‌های کربوکسیل ظرفیت جذب بیولوژیکی فلز کاهش ولی پس از هیدرولیز مجدد مواد، افزایش جذب زیستی مشاهده شد (Tan and Xiao, 2009). pH، دما، زمان تماس، مقدار جاذب، سطح جاذب، غلظت اولیه و تنوع فلزات موجود، مهمترین عوامل مؤثر در ظرفیت جذب فلزات توسط جاذب هستند (Ali Redha, 2020). در محلولی با pH کمتر از نقطه ایزوالکتریک، سطح پوست پرتقال بار مثبت دارد، در حالی که در pH بیشتر از نقطه ایزوالکتریک پوست پرتقال بار منفی دارد و جذب یون‌های فلزی با بار مثبت را افزایش می‌دهد (Yirga *et al.*, 2022). بر اساس نتایج یک تحقیق (Yirga *et al.*, 2022) تعادل جذب برای یون‌های مس و کادمیوم با استفاده از پوست پرتقال به ترتیب در ۱۲۰ و ۱۵۰ دقیقه به دست آمد و در pH بهینه و مقدار جاذب زیستی ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر به ترتیب ۹۶/۹ و ۹۸/۱ درصد از مس و کادمیوم را در عرض ۲ ساعت حذف کرد. با این حال، درصد حذف یون‌های فلزی با افزایش غلظت اولیه آن‌ها

استفاده از جاذب طبیعی مانند پوست پرتقال می‌تواند از طریق جذب سطحی و برهم‌کنش با گروه‌های عاملی موجود باعث بهبود ویژگی‌های کیفی و اکسیداسیونی روغن پرس سرد کنجد شده و مقدار فلزات پراکسیدان و سنگین موجود در روغن را کاهش داده و یا به محدوده مجاز برساند و باعث ایجاد ارزش افزوده از یک محصول جنبی حاصل از فرآوری گردد.

### تعارض منافع

نویسندگان هیچ‌گونه تعارض منافی برای اعلام ندارند.

یون‌های فلزی موجود برای اتصال به گروه‌های عاملی را کاهش می‌دهد، به‌ویژه زمانی که بیش از یک یون فلزی وجود دارد (Sao *et al.*, 2014).

طبق استانداردهای بین‌المللی، مقدار مجاز عناصر فلزی سنگین در روغن‌های خوراکی شامل مس، سرب، آرسنیک (۰/۱ ppm)، آهن (۱-۱/۵ ppm)، نیکل (۰/۲ ppm) و کادمیوم (۰/۰۵ ppm) است (Fathollahy *et al.*, 2021). نتایج حاصل نشان می‌دهد که به غیر از کادمیوم مقدار سرب، آهن، مس و آرسنیک در روغن پرس سرد کنجد بیشتر از حد مجاز است. آهن و مس در روغن‌های گیاهی به‌عنوان پراکسیداسیون شناخته شده و می‌توانند پایداری روغن را کاهش دهند. لذا

### منابع

- Abd-Talib, N., Chuong, C.S., Mohd-Setapar, S.H., Asli, U.A., Pa'ee, K.F. and Len, K.Y.T. (2020). Trends in Adsorption Mechanisms of Fruit Peel Adsorbents to Remove Wastewater Pollutants (Cu (II), Cd (II) and Pb (II)). *Journal of Water and Environment Technology*, 18(5), 290–313.
- Ali Redha, A. (2020). Removal of heavy metals from aqueous media by biosorption. *Arab Journal of Basic and Applied Sciences*, 27(1), 183–193.
- Aydeniz, B. and Yilmaz, E. (2012). Enrichment of frying oils with plant phenolic extracts to extend the usage life. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 114(8), 933–941.
- Dias, M., Pinto, J., Henriques, B., Figueira, P., Fabre, E., Tavares, D. *et al.* (2021). Nutshells as efficient biosorbents to remove cadmium, lead, and mercury from contaminated solutions. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 18(4), 1–17.
- Elaigwu, E.D., Ogo, O.A. Esienanwan Esien Efiang, E.E.E. and Oche, O.G. (2019). Effects of Ethanolic Leaf Extracts of Neem (*Azadirachta indica*) on Oxidative Stability of Palm Oil. *Research Journal of Phytochemistry*, 13(1), 1-10.
- El Harfi, M., Nabloussi, A., Rizki, H., Latrache, H. and Ennahli, S. (2015). Biochemical Assessment of Moroccan Sesame (*Sesamum Indicum*) Genotypes. *Journal of Multidisciplinary Engineering Science and Technology*, 2(5), 1005–1015.
- FAO. (2021). Food and Agriculture, Organization of the United Nations. *Citrus Fruit Statistical Compendium 2020*. Rome.
- Farooq, U., Kozinski, J.A., Khan, M.A. and Athar, M. (2010). Biosorption of heavy metal ions using wheat based biosorbents - A review of the recent literature. *Bioresource Technology*, 101(14), 5043–5053.
- Fathollahi, I., Farmani, J., Kasaai, M.R. and Hamishehkar, H. (2021). Some physical properties of Persian lime (*Citrus Latifolia*) seeds and physicochemical properties of the seed oil as affected by solvent extraction and cold pressing methods. *Journal of Food Measurement and Characterization*, 15(2), 1169–1178.
- Fathollahy, I., Pezeshki, A. and Sorouraddin, S.M. (2021). Effect of different extraction methods on

- trace metal elements content of Persian lime (*Citrus latifolia*) seed oil. OCL - Oilseeds and Fats, Crops and Lipids, 28.
- Feng, N.C. and Guo, X.Y. (2012). Characterization of adsorptive capacity and mechanisms on adsorption of copper, lead and zinc by modified orange peel. Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition), 22(5), 1224–1231.
  - Fomina, M. and Gadd, G.M. (2014). Biosorption: Current perspectives on concept, definition and application. Bioresource Technology, 160, 3–14.
  - Fourest, E., Serre, A. and Roux, J.C. (1996). Contribution of carboxyl groups to heavy metal binding sites in fungal wall. Toxicological and Environmental Chemistry, 54(1–4), 1–10.
  - Gadd, G.M. (2009). Biosorption: Critical review of scientific rationale, environmental importance and significance for pollution treatment. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 84(1), 13–28.
  - Gharby, S., Harhar, H., Bouzoubaa, Z., Asdadi, A., El Yadini, A. and Charrouf, Z. (2017). Chemical characterization and oxidative stability of seeds and oil of sesame grown in Morocco. Journal of the Saudi Society of Agricultural Sciences, 16(2), 105–111.
  - Gharby, S., Harhar, H., Guillaume, D., Roudani, A., Boulbaroud, S., Ibrahim, M., et al. (2015). Chemical investigation of *Nigella sativa* L. seed oil produced in Morocco. Journal of the Saudi Society of Agricultural Sciences, 14(2), 172–177.
  - Hajahmadi, Z., Younesi, H., Bahramifar, N., Khakpour, H. and Pirzadeh, K. (2015). Multicomponent isotherm for biosorption of Zn (II), CO (II) and Cd (II) from ternary mixture onto pretreated dried *Aspergillus niger* biomass. Water Resources and Industry, 11(Ii), 71–80.
  - Jabri-Karoui, I. and Marzouk, B. (2014). Bioactive compounds, antioxidant activities and heat stability of corn oil enriched with tunisian *citrus aurantium* L. peel extract. JAOCS, Journal of the American Oil Chemists' Society, 91(8), 1367–1375.
  - Kwikima, M.M., Mateso, S. and Chebude, Y. (2021). Potentials of agricultural wastes as the ultimate alternative adsorbent for cadmium removal from wastewater. A review. Scientific African, 13, e00934.
  - Mahmudiono, T., Bokov, D., Widjaja, G., Konstantinov, I.S., Setiyawan, K., Abdelbasset, W.K., et al. (2022). Removal of heavy metals using food industry waste as a cheap adsorbent. Food Science and Technology (Brazil), 42.
  - Nakbanpote, W., Goodman, B.A. and Thiravetyan, P. (2007). Copper adsorption on rice husk derived materials studied by EPR and FTIR. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 304(1–3), 7–13.
  - Nathan, R.J., Barr, D. and Rosengren, R.J. (2022). Six fruit and vegetable peel beads for the simultaneous removal of heavy metals by biosorption. Environmental Technology (United Kingdom), 43(13), 1935–1952.
  - Nathan, R.J., Martin, C.E., Barr, D. and Rosengren, R.J. (2021). Simultaneous removal of heavy metals from drinking water by banana, orange and potato peel beads: a study of biosorption kinetics. Applied Water Science, 11(7), 116.
  - Nurain, A., Sarker, P., Rahaman, M.S., Rahman, M.M. and Uddin, M.K. (2021). Utilization of Banana (*Musa sapientum*) Peel for Removal of Pb<sup>2+</sup> from Aqueous Solution. Journal of Multidisciplinary Applied Natural Science, 1(2), 117–128.
  - Pal, K., Banerjee, I., Sarkar, P., Bit, A., Kim, D., Anis, A. and Maji, S. (2021). Food, Medical, and Environmental Applications of Polysaccharides. 1<sup>st</sup> edition, Elsevier, pp. 627–665.
  - Pegg, R.B. (2005). Measurement Of Primary Lipid Oxidation Products. Handbook of Food Analytical Chemistry, 1–2, 515–529.
  - Pehlivan, E., Altun, T., Cetin, S. and Iqbal Bhangar, M. (2009). Lead sorption by waste biomass of hazelnut and almond shell. Journal of Hazardous Materials, 167(1–3), 1203–1208.
  - Robalds, A., Naja, G.M. and Klavins, M. (2016). Highlighting inconsistencies regarding metal biosorption. Journal of Hazardous Materials, 304, 553–556.

- Romelle, F.D., Rani, A. and Manohar, R.S. (2016). Chemical composition of some selected fruit peels. *European Journal of Food Science and Technology*, 4(C), 2–5.
- Sao, K., Khana, F., Pandey, P.K. and Pandey, M. (2014). A Review on Heavy Metals Uptake by Plants through Biosorption Kajaal. *International Proceedings of Economics Development and Research*, 75(17), 78–83.
- Tan, G. and Xiao, D. (2009). Adsorption of cadmium ion from aqueous solution by ground wheat stems. *Journal of Hazardous Materials*, 164(2–3), 1359–1363.
- Tejada-Tovar, C., Villabona-Ortíz, Á., Diofanor Acevedo, C., NoridaPajaro, G., and María Otero, A. (2018). Lead (II) Remotion in Solution Using Lemon Peel (*Citrus limonum*) Modified with Citric Acid. *International Journal of Engineering and Technology*, 10(1), 117-122.
- Tejada-Tovar, C., Villabona-Ortíz, Á., Sierra-Ardila, C., Meza-Acuña, M. and Ortega-Toro, R. (2021). Adsorption in a binary system of Pb (II) and Ni (II) using lemon peels. *Revista Facultad de Ingenieria*, 101, 31–44.
- Torab-Mostaedi, M., Asadollahzadeh, M., Hemmati, A. and Khosravi, A. (2013). Equilibrium, kinetic, and thermodynamic studies for biosorption of cadmium and nickel on grapefruit peel. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 44(2), 295–302.
- Villen-Guzman, M., Cerrillo-Gonzalez, M.M., Paz-Garcia, J.M., Rodriguez-Maroto, J.M. and Arhoun, B. (2021). Valorization of lemon peel waste as biosorbent for the simultaneous removal of nickel and cadmium from industrial effluents. *Environmental Technology and Innovation*, 21, 101380.
- Volesky, B. (2007). Biosorption and me. *Water Research*, 41(18), 4017–4029.
- Wang, J. (2002). Biosorption of copper(II) by chemically modified biomass of *Saccharomyces cerevisiae*. *Process Biochemistry*, 37(8), 847–850.
- Wang, X., Chen, Q. and Lü, X. (2014). Pectin extracted from apple pomace and citrus peel by subcritical water. *Food Hydrocolloids*, 38, 129–137.
- Witek-Krowiak, A., Szafran, R.G. and Modelski, S. (2011). Biosorption of heavy metals from aqueous solutions onto peanut shell as a low-cost biosorbent. *Desalination*, 265(1–3), 126–134.
- Yang, Z., Peng, H., Wang, W. and Liu, T. (2011). Adsorption Characterization of Lead(II) and Cadmium(II) on Crosslinked Carboxymethyl Starch. *Journal of Applied Polymer Science*, 116(5), 2658–2667.
- Yirga, A., Yadav, O.P. and Dey, T. (2022). Waste Orange Peel Adsorbent for Heavy Metal Removal from Water. *Pollution*, 8(2), 553–566.