

Effect of Production Process on Concentration of Lead and Arsenic in Sunflower Oil

Behrouz Akbari-adergani¹,
Mojgan Ezeddin²,
Hamid Hashemi Mogaddam³,
Shahram Shoeibi¹

¹ Associate Professor, Food and Drug Laboratory Research Center, Food and Drug Organization, Ministry of Health and Medical Education, Tehran, Iran

² MSc. in Food Science and Technology, Faculty of Agriculture, Islamic Azad University, Damghan Branch, Damghan, Iran

³ Assistant Professor, Department of Chemistry, Faculty of Basic Sciences, Islamic Azad University, Damghan Branch, Damghan, Iran

(Received May 17, 2015 ; Accepted July 20, 2015)

Abstract

Background and purpose: Safety control in edible oil industry regarding its pollution to heavy metals is one of the most important factors in maintaining the health of people and assuring their safety. This research aimed at evaluating the effect of production process of sunflower oil on its lead and arsenic content.

Materials and methods: All sunflower samples were collected from a local factory during various stages of production process including raw oil, neutralization, de-coloring, de-odorizing, winterizing and packaging. Sample preparation was performed by closed-vessel microwave extraction and lead and arsenic were analyzed by graphite furnace and vapor hydride atomic adsorption spectrometry, respectively. For calculation of mean and standard deviations, Excell software under Office 2007 was used.

Results: The mean concentration of lead and arsenic in sunflower oil in various stages of production process were 2.9 ± 0.2 and 0.5 ± 0.1 for raw oil, <0.1 and 0.2 ± 0.1 for neutralized oil, 2.0 ± 0.7 and 0.8 ± 0.1 for de-coloring oil, 0.2 ± 0.1 and <0.1 for de-odorizing oil, 1.3 ± 0.1 and 0.9 ± 0.1 for winterized oil, and 5.1 ± 0.3 and 1.6 ± 0.3 $\mu\text{g}/\text{Kg}$ for packaged oil, respectively. Neutralizing the oil and its de-odorizing reduced the concentration of lead and arsenic, while de-coloring and winterizing the oil increased the concentration of these metals in oil.

Conclusion: It seems that heavy metal impurities in Bentonite soil and poor coat conditions of oil reservoirs were the major factors in increasing the concentration of lead and arsenic in de-coloring and packaging phases. Also, saturated glyceride and waxes which are coming out in winterizing phase has a major contribution in polluting the oil by heavy metals.

Keywords: Sunflower oil, treatment process, lead, arsenic, atomic absorption

بررسی تاثیر مراحل فرآیند تولید روغن آفتابگردان بر میزان فلزات سرب و آرسنیک

بهرروز اکبری آدرگانی^۱

مژگان عزالدین^۲

حمید هاشمی مقدم^۳

شهرام شعبی^۱

چکیده

سابقه و هدف: کنترل ایمنی روغن های خوراکی از نظر میزان فلزات سنگین از جمله اقداماتی است که به منظور حفظ سلامت افراد جامعه و نیل به تضمین ایمنی آنها باید مورد توجه قرار گیرد. هدف از این مطالعه بررسی تاثیر مراحل فرآیند تولید روغن آفتابگردان بر میزان سرب و آرسنیک می باشد.

مواد و روش ها: در این مطالعه تحقیقی-کاربردی، طی سه دوره از مراحل مختلف فرآیند تولید روغن شامل روغن خام، خنثی سازی، رنگبری، بیوسازی، وینترایز و بسته بندی در محل کارخانه نمونه برداری شد. آماده سازی نمونه ها به روش هضم مایکروویو، اندازه گیری سرب به روش جذب اتمی کوره گرافیتی و اندازه گیری آرسنیک به روش جذب اتمی بخار هیدرید انجام شد. از نرم افزار اکسل تحت افیس ۲۰۰۷ برای محاسبات میانگین و انحراف معیار استفاده شد.

یافته ها: میانگین غلظت سرب و آرسنیک در روغن آفتابگردان در مراحل مختلف فرآیند به ترتیب در روغن خام $2/9 \pm 0/2$ و $0/5 \pm 0/1$ ، خنثی شده $0/1 <$ و $0/2 \pm 0/1$ ، بی رنگ شده $2/0 \pm 0/7$ و $0/8 \pm 0/1$ ، بی بو شده $0/2 \pm 0/1$ و $0/1 <$ ، وینترایز شده $1/3 \pm 0/1$ و $0/9 \pm 0/1$ و در مرحله بسته بندی $5/1 \pm 0/3$ و $1/6 \pm 0/3$ میکروگرم بر کیلوگرم به دست آمد. مراحل خنثی سازی و بیوسازی سبب کاهش غلظت سرب و آرسنیک و مراحل رنگبری و وینترایز سبب افزایش غلظت این عناصر در روغن شد.

استنتاج: به نظر می رسد ناخالصی های فلزی موجود در خاک بنتونیت و مخازن آهنی فاقد پوشش مناسب به ترتیب از عوامل شاخص افزایش سرب و آرسنیک در مراحل رنگبری و بسته بندی هستند. هم چنین خارج شدن مواد گلیسیریدی اشباع شده و مومها در مرحله وینترایز می تواند تغلیظ عناصر سنگین را در فاز روغنی به جا مانده سبب شود.

واژه های کلیدی: روغن آفتابگردان، فرآیند تصفیه، سرب، آرسنیک، جذب اتمی

مقدمه

شده زرد کمرنگ مشابه با سایر روغن ها است. از دانه گل آفتابگردان برای روغن کشی استفاده می شود. این روغن دارای ۸۵ درصد اسید چرب غیر اشباع اولئیکو لینولئیک

روغن آفتابگردان از دانه گیاه آفتابگردان از واریته *Helianthus annuus* تولید و فرآوری می گردد (۱). روغن آفتابگردان خام به رنگ کهربایی روشن و روغن تصفیه

مؤلف مسئول: بهروز اکبری آدرگانی - تهران: خیابان امام خمینی، رسیده به تقاطع خیابان ولی عصر (عج)، آزمایشگاه های مرجع کنترل غذا و داروی وزارت بهداشت، درمان و آموزش پزشکی
E-mail: analystchemist@yahoo.com

۱. دانشیار، مرکز تحقیقات آزمایشگاهی غذا و دارو، سازمان غذا و دارو، وزارت بهداشت، درمان و آموزش پزشکی، تهران، ایران

۲. کارشناس ارشد علوم و صنایع غذایی، گروه علوم و صنایع غذایی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه آزاد اسلامی، دامغان، ایران

۳. استادیار، گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه آزاد اسلامی دامغان، دامغان، ایران

تاریخ دریافت: ۱۳۹۴/۲/۲۷ تاریخ ارجاع جهت اصلاحات: ۱۳۹۴/۲/۲۷ تاریخ تصویب: ۱۳۹۴/۴/۲۹

و ۱۵ درصد اسید چرب اشباع پالمیتیک و استاریک است. فراوان ترین اسید چرب آن لینولئیک با حدود ۷۲ درصد است و دارای اندیس ید ۱۴۴-۱۳۰ بوده و دارای بالاترین میزان آلفاتوکوفرول در بین همه روغن‌ها است. هم چنین به دلیل برخورداری از نقطه دود بالا، برای سرخ کردن مناسب است (۲). روغن آفتابگردان از دانه‌های گل آفتابگردان روغنی با فشار مکانیکی یا توسط حلال و یا ترکیبی از دو روش به دست می‌آید. دانه آفتابگردان یکی از با ارزش ترین دانه‌های روغنی بوده به طوری که روغن آن حدود ۳۰ درصد از کل روغن‌های نباتی تولید شده در جهان را تشکیل می‌دهد. مقدار روغن در دانه آفتابگردان به طور متوسط حدود ۴۰ درصد است که در مقایسه با سویا و تخم پنبه که در حدود ۱۷ درصد روغن دارند، بسیار بیش تر است (۲).

استخراج روغن به طور عمده به دو روش استخراج با حلال هگزان یا به کمک روش پرس سرد انجام می‌شود. روغن تولید شده در این دو روش، دارای طعم ملایم، رنگ زرد روشن، پایداری و ارزش غذایی بالایی است ولی با استفاده از حلال هگزان، درصد استحصال روغن بیش تر است. چربی‌ها و روغن‌های خام حاوی ترکیبات و مواد طبیعی هستند که بر روی مشخصات ظاهری، طعم، بو، ترکیب اسیدهای چرب، ترکیبات پلی فنل و به خصوص پایداری و ماندگاری روغن تاثیر منفی دارند. لذا ضروری است که روغن‌ها قبل از مصرف تحت فرایند پالایش و تصفیه قرار گیرند تا کلیه ناخالصی‌ها و ترکیبات مضر از آن‌ها جدا شوند هدف از تصفیه روغن رسیدن به روغنی با بهترین مشخصات کیفی از نظر مزه، رنگ، بو و پایداری می‌باشد. فرآیند تصفیه روغن شامل مراحل صمغ گیری، خنثی سازی، رنگبری و بی‌بوسازی است. بسته به نوع روغن تولیدی و کاربرد آن مراحل دیگری نظیر هیدروژناسیون، پست بلیچ و وینترایز نیز در طی فرآیندهای تصفیه انجام می‌پذیرد (۳). گزارش‌های متعدد و فزاینده‌ای در رابطه با آلودگی آب، محیط زیست، مواد غذایی و به ویژه روغن‌های خوراکی به فلزات سنگین

وجود دارد که هدف عمده آن‌ها ردیابی، شناسایی و تعیین مقدار آن‌ها در چرخه زنجیره غذایی و ارزیابی مخاطرات بهداشتی آن‌ها بوده است (۹-۴). گسترش آلودگی‌ها در این حوزه به اندازه‌ای بوده که حتی گزارش‌هایی درخصوص تجمع و آلودگی محیط به برخی از فلزات سنگین نادر هم چون لانتانیدها مثل تولیم و لوتسیم وجود دارد به نحوی که محققین برای ردیابی آن‌ها حسگرهای بسیار حساس طراحی نموده‌اند (۱۰، ۱۱). اما تنها چند مطالعه اندک در زمینه بررسی عناصر سنگین در روغن‌های خوراکی و تاثیر مراحل فرایند تولید بر حذف این عناصر انجام شده که در ادامه به برخی از مهم‌ترین آن‌ها اشاره می‌شود. فرزین و مؤسسی در بررسی خود مقدار منیزیم، کلسیم، آهن، مس، روی، منگنز، نیکل، کادمیوم و سرب را در روغن‌های کانولا، آفتابگردان، زیتون و سویا مورد بررسی قرار دادند. نمونه‌های روغن از محل نگهداری فرآورده در انبار انتخاب شده بود که در آن جا در داخل ظرف‌های پلی اتیلنی در دمای ۲۰°C- نگهداری می‌شدند. براساس نتایج این تحقیق همه فلزات سنگین مورد اشاره در تمام روغن‌های مورد بررسی، از مقدار ماکزیم توصیه شده توسط FAO/WHO کم‌تر بوده است. هم چنین نتایج به دست آمده در این تحقیق نشان می‌دهد که مقدار سرب در روغن آفتابگردان، ۱۵/۸۲ میکروگرم بر کیلوگرم بوده است (۱۲). فیضی و همکاران ۸۰ نمونه از روغن‌های کنگد موجود در بازار را در استان خراسان از لحاظ وجود فلزات سنگین مورد بررسی قرار دادند. در این تحقیق سرب و کادمیوم به روش جذب اتمی کوره گرافیتی و آرسنیک به روش جذب اتمی بخار هیدرید اندازه گیری شدند. میانگین غلظت آرسنیک در این روغن‌ها ۵۴ میکروگرم بر کیلوگرم گزارش شده است. میزان سرب در سه نمونه از کل روغن‌های جمع‌آوری شده بیش از حد مجاز بوده و در یک نتیجه گیری کلی ۹۶/۲۵ درصد از این روغن‌ها جهت مصرف خوراکی مجاز شناخته شده است (۱۳). Pehlivan و همکاران در تحقیقی به بررسی و تعیین

نمونه‌های روغن آفتابگردان طی سه دوره متوالی در تابستان ۱۳۹۳ از مراحل مختلف تولید شامل روغن خام، خنثی‌سازی، رنگبری، بی‌بوسازی، وینترایز و بسته‌بندی از یک کارخانه تولید روغن‌های نباتی در تهران برداشت شد و به منظور آماده‌سازی و اندازه‌گیری فلزات سنگین به آزمایشگاه منتقل شد.

مواد و تجهیزات

اسید نیتریک، آب اکسیژنه، اسید کلریدریک، اکسید منیزیم، نیترات منیزیم، هیدروکسیل آمین، هیدروکلراید، یدید پتاسیم، اسید اسکوربیک همه ساخت شرکت مرک آلمان بودند. در این تحقیق از دستگاه تولید آب دیونیزه مدل Elga ساخت کشور انگلستان، اتوسمپلر، ترازو دیجیتال با دقت ۰/۰۰۱ گرم، هیتر، کوره مدل Furnace ساخت کشور چین، دستگاه جذب اتمی مدل Varian-AA 240 FS ساخت کشور استرالیا، دستگاه هضم میکروویو مدل Berghof-Speed Wave 4 ساخت کشور آلمان استفاده شده است.

تهیه محلول‌های استاندارد

جهت تهیه محلول‌های استاندارد، از محلول سرب استوک خالص با غلظت ۱۰۰۰ ppm ساخت شرکت Panreac کشور اسپانیا استفاده شد. محلول‌های استاندارد کاری به غلظت ۱/۰، ۲/۵، ۵، ۱۰ و ۲۰ ppm از رقیق‌سازی حجم مناسبی از محلول استوک در بالن ژوژه‌های اسیدواش شده تهیه گردید. محلول‌های استاندارد کاری آرسنیک در دامنه غلظت مشابه با رقیق‌سازی مناسب محلول استوک ۱۰۰۰ ppm آن ساخت شرکت Aldrich - آمریکا تهیه گردید.

آماده‌سازی و آنالیز نمونه‌ها

به منظور استخراج عناصر از نمونه‌ها، ۰/۵ گرم نمونه روغن هموژن درون ظرف تفلونی مخصوص میکروویو ریخته شد. ظرف حاوی نمونه در زیر هود قرار داده شد و سپس ۵ میلی لیتر اسید نیتریک غلیظ و ۲

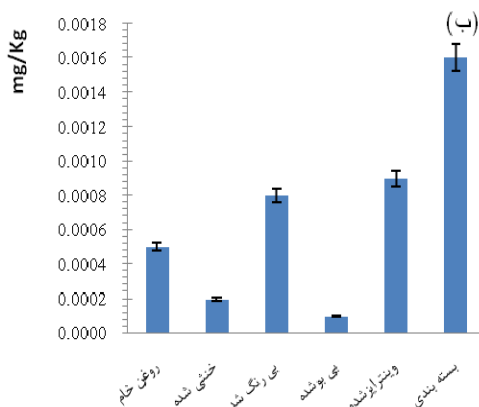
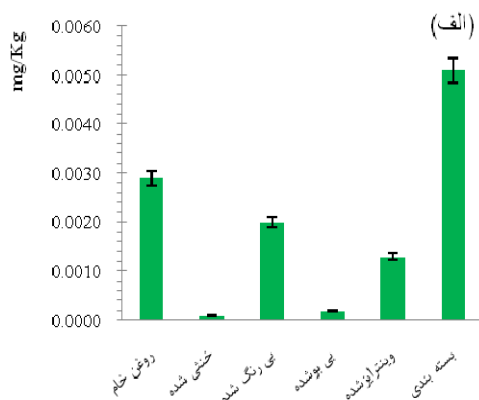
فلزات سنگین در ۱۷ نوع از روغن‌های خوراکی موجود در بازار از جمله سویا، آفتابگردان و زیتون پرداختند. سرب و سایر فلزات به روش جذب اتمی پلاسمای القایی (ICP-AES) مورد اندازه‌گیری قرار گرفتند. هر یک از نمونه‌های روغن با استفاده از محلول اسید نیتریک هضم شده و شناسایی و تعیین محدوده فلزات سنگین در این نمونه‌ها به روش جذب اتمی انجام گردید. نتایج این بررسی حاکی از مجاز بودن میزان عناصر مورد بررسی در روغن‌های مورد مطالعه تنها با یک اختلاف ۲۰ درصدی نسبت به حدود مجاز بوده است (۱۴).

در مطالعه دیگری که توسط Kucukkolbasi و همکاران بر روی ۴ نمونه روغن ذرت، آفتابگردان، فندق و زیتون انجام شده، عناصری هم‌چون روی، کادمیوم، سرب و مس در نمونه‌های روغن خام و تصفیه شده به روش الکتروشیمیایی مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج این بررسی نشان داده که میزان این عناصر در طی فرایند تصفیه کاهش یافته است (۱۵). Bakircioglu و همکاران نیز در مطالعه خود بر روی روغن‌های آفتابگردان، کلزا، ذرت و زیتون غلظت عناصری مانند کادمیوم، سرب، منگنز، آهن، مس و نیکل را مورد بررسی قرار دادند و نتایج این بررسی حاکی از بالاتر بودن میزان عناصر مس و آهن در مقایسه با سایر عناصر بوده است (۱۶). از آن‌جا که در تحقیقات گذشته، میزان فلزات سنگین غالباً با تمرکز روی تعیین سطح آن‌ها در فرآورده انجام شده و اثر مراحل مختلف فرایند بر نتایج لحاظ نشده است و از طرف دیگر پتانسیل بالقوه مراحل فرایند تولید روغن برای افزایش یا کاهش سطح فلزات سنگین و با عنایت به فقدان گزارشی در این زمینه، در این مطالعه تحقیقی - کاربردی برای اولین بار به بررسی تاثیر مراحل فرایند تولید روغن آفتابگردان بر میزان فلزات سرب و آرسنیک پرداخته شده است.

مواد و روش‌ها

مطالعه حاضر از نوع تحقیقی - کاربردی می‌باشد.

آرسنیک در مراحل مختلف تولید روغن آفتابگردان نشان داده شده است. هم چنین مقادیر انحراف استاندارد نتیجه آزمون برای سنجش عناصر در سه نمونه‌ای که از هر مرحله فرایند برداشت شده‌اند، در این جدول ارائه شده است. در نمودار شماره ۱ نتایج این بررسی به طور مقایسه‌ای به تفکیک برای سرب و آرسنیک برای مراحل مختلف فرایند تولید نشان داده شده است. همان طور که در این تصویر ملاحظه می‌شود، مراحل خنثی سازی و بی‌بوسازی بر حذف سرب به نحو چشمگیری موثر بوده‌اند (نمودار شماره ۱-الف).



نمودار شماره ۱: میانگین غلظت سرب (الف) و آرسنیک (ب) در روغن آفتابگردان در مراحل مختلف تولید

اما مراحل رنگبری و ویتراژ در مقایسه با مرحله قبلی خود سبب افزایش غلظت سرب شده‌اند. هم چنین میزان سرب در فرآورده نهایی در مرحله بسته‌بندی نسبت به روغن خام اولیه بیش تر بوده که این نشان می‌دهد که

میلی لیتر آب اکسیژنه بر روی آن افزوده شد. در ادامه نمونه‌ها جهت انجام عمل هضم داخل مایکروویو قرار گرفتند. در جدول شماره ۱ برنامه هضم نمونه‌ها در دستگاه مایکروویو ارائه شده است. مطابق این برنامه، عملیات هضم در سه مرحله در فشار ثابت ۵۰ بار با اعمال شیب دمایی و افزایش توان برخورد امواج مایکروویو انجام شد و دما از ۵۰ درجه در مرحله اول به ۱۷۵ درجه در مرحله سوم افزایش یافت. پس از پایان عملیات هضم، محلول حاصل در داخل لوله‌های فالكون اسیدوآش شده وارد گردید و یک میلی لیتر از آن به داخل میکروتیوب وارد گردید و جهت سنجش میزان سرب به دستگاه جذب اتمی تزریق شد (۱۷، ۱۸).

جدول شماره ۱: برنامه هضم نمونه های روغن در دستگاه مایکروویو

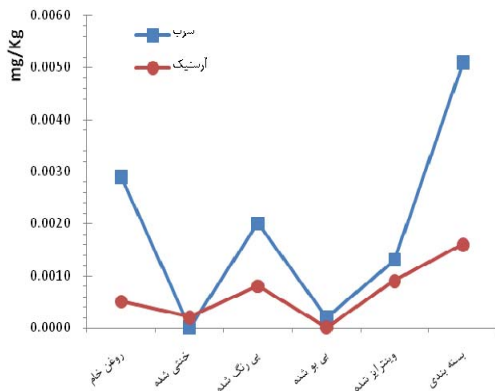
مرحله	دما (سانتیگراد)	فشار (bar)	زمان (دقیقه)	توان (وات)
۱	۵۰	۵۰	۱	۰
۲	۱۶۰	۵۰	۱۵	۴۰
۳	۱۷۵	۵۰	۳۵	۵۰

در ادامه به منظور تعیین مقدار آرسنیک، حجم معینی از محلول هضم میکروویو به داخل بالن ژوژه ۱۰ میلی لیتری وارد شد و ۲/۰ میلی لیتر محلول کمک خاکستر (شامل اکسید و نیترات منیزیم) به آن افزوده شد. با حرارت غیرمستقیم ظرف، محلول حاصل به طور کامل تبخیر شد و به مدت ۶-۵ ساعت در دمای ۱۵۰ تا ۴۵۰ درجه سانتی گراد در داخل کوره قرار گرفت. به خاکستر حاصل ۴/۵ میلی لیتر اسید کلریدریک ۶N افزوده شد و پس از انحلال خاکستر به ترتیب ۲/۰ ml هیدروکسیل آمین ۵۰ درصد، ۰/۵ ml محلول شامل یدید پتاسیم ۲۵ درصد و اسید اسکوربیک ۲۰ درصد به آن افزوده شد و در پایان با آب مقطر دیونیزه به حجم رسانده شد. این محلول جهت تعیین مقدار آرسنیک به دستگاه جذب اتمی بخار هیدرید تزریق شد (۱۹).

یافته ها

در جدول شماره ۲ مقادیر میانگین غلظت سرب و

چهار برابر و ۱/۸ برابر افزایش داشته اند. مقایسه این تغییرات برای کل فرایند نیز نشان می دهد که مقدار سرب و آرسنیک به ترتیب حدود ۲ و ۳ برابر نسبت به روغن خام اولیه افزایش داشته اند (نمودار شماره ۲).



نمودار شماره ۲: روند تغییرات میانگین غلظت سرب و آرسنیک در مراحل مختلف تولید روغن آفتابگردان

پس از مرحله آماده سازی و هضم نمونه توسط دستگاه مایکروویو، مرحله ارزیابی صحت آزمون با انجام بررسی میزان بازیابی عناصر مورد بررسی در نمونه های انجام گردید. برای این کار هر نمونه روغن با سه سطح مختلف از عنصر مورد بررسی به صورت دستی آلوده شد و غلظت حاصل در سه روز متوالی مورد ارزیابی قرار گرفت. در جداول شماره ۳ و ۴ به ترتیب نتایج مربوط به بازیابی عناصر سرب و آرسنیک ارائه شده است. همان طور که از نتایج این جداول مشخص است، میانگین درصد بازیابی برای سرب بین ۹۵/۲ تا ۱۰۹/۹ و برای آرسنیک ۹۴/۹ تا ۱۰۹/۵ به دست آمده است.

در مجموع فرایند تصفیه روغن سبب افزایش غلظت سرب در فراورده شده است. روند مشابهی نیز در مورد تاثیر مراحل فرایند بر غلظت آرسنیک مشاهده می شود (نمودار شماره ۱-ب). در مورد آرسنیک نیز اگرچه میزان تاثیر مراحل فرایند در مقایسه با سرب متفاوت است، اما در این مورد نیز مراحل خنثی سازی و بی بو سازی سبب کاهش غلظت آرسنیک شده است و مراحل رنگبری و وینترایز نسبت به مرحله قبلی خود سبب افزایش غلظت آرسنیک در نمونه روغن شده است. در نمودار شماره ۲ روند تغییرات میانگین غلظت سرب و آرسنیک در مراحل مختلف تولید روغن آفتابگردان نشان داده شده است. همان طور که در این شکل ملاحظه می شود، روند تغییرات غلظت این عناصر در مراحل فرایند برای هر دو گونه فلزی یکسان است و علی رغم متفاوت بودن شیب تغییرات آن ها در مراحل مختلف، الگوی مشابهی برای کاهش یا افزایش آن ها وجود دارد. این الگو نشان می دهد که عناصر سرب و آرسنیک به ترتیب در مرحله خنثی سازی بیش از ۹۶/۵ و ۶۰ درصد و در مرحله بی بو سازی ۹۰/۰ و بیش از ۸۷/۵ درصد کاهش یافته اند اما این روند در مراحل رنگبری و وینترایز برعکس بوده و یک روند افزایشی به خود گرفته است به طوری که مقدار آن ها نسبت به مرحله قبلی خود در مرحله رنگبری به بیش از ۲۰/۰ و ۴/۰ برابر و در مرحله وینترایز به ترتیب به ۶/۵ و بیش از ۹/۰ برابر افزایش یافته اند. در مرحله بسته بندی یعنی در فراورده نهایی نیز یک روند افزایشی وجود دارد به طوری که غلظت سرب و آرسنیک نسبت به مرحله قبلی خود به ترتیب تا حدود

جدول شماره ۲- میانگین غلظت سرب و آرسنیک در مراحل مختلف فرایند تولید

مرحله تولید	سرب (µg/Kg)		آرسنیک (µg/Kg)	
	کمینه	بیشینه	کمینه	بیشینه
روغن خام	۲/۸	۳/۲	۰/۴	۰/۷
خنثی شده	<۰/۱	<۰/۱	۰/۲	۰/۳
بی رنگ شده	۱/۵	۲/۸	۰/۷	۰/۹
بی بو شده	۰/۱	۰/۳	<۰/۱	<۰/۱
وینترایز شده	۱/۲	۱/۵	۰/۸	۱/۱
بسته بندی	۴/۸	۵/۵	۱/۳	۱/۹

* مقادیر میانگین به غلظت فلز سنگین در نمونه روغن در سه دوره نمونه برداری مربوط می باشد (n=۳).

جدول شماره ۳: مقادیر بازیابی سرب از نمونه های روغن در سه سطح مختلف

سطح آلوده سازی	نصف حد مجاز استاندارد (۵۰ µg/Kg)			حد مجاز استاندارد (۱۰۰ µg/Kg)			دو برابر حد مجاز استاندارد (۲۰۰ µg/Kg)		
	۱	۲	۳	۱	۲	۳	۱	۲	۳
روز کاری									
غلظت به دست آمده	۵۴/۹	۵۲/۶۱	۵۳/۸	۱۱۴/۲۴	۱۰۵/۴۱	۱۱۰/۲	۱۹۷/۴۳	۱۸۱/۲۵	۱۹۳/۸۲
بازیابی (درصد)	۱۰۹/۸	۱۰۵/۲۲	۱۰۷/۶	۱۱۴/۲۴	۱۰۵/۴۱	۱۱۰/۲	۹۸/۲۱	۹۰/۶۲	۹۶/۹۱
میانگین بازیابی (درصد)	۱۰۷/۵۴				۱۰۹/۹			۹۵/۲	

جدول شماره ۴: مقادیر بازیابی آرسنیک از نمونه های روغن در سه سطح مختلف

سطح آلوده سازی	نصف حد مجاز استاندارد (۵۰ µg/Kg)			حد مجاز استاندارد (۱۰۰ µg/Kg)			دو برابر حد مجاز استاندارد (۲۰۰ µg/Kg)		
	۱	۲	۳	۱	۲	۳	۱	۲	۳
روز کاری									
غلظت به دست آمده	۵۳/۲	۵۱/۳۶	۵۰/۸۷	۱۱۱/۵	۱۰۹/۲	۱۰۷/۶۹	۱۹۷/۴۲	۱۷۹/۸۶	۱۹۲/۳۲
بازیابی (درصد)	۱۰۶/۴	۱۰۲/۷۲	۱۰۱/۷۴	۱۱۱/۵	۱۰۹/۲	۱۰۷/۶۹	۹۸/۷۱	۸۹/۹۳	۹۶/۱۶
میانگین بازیابی (درصد)	۱۰۳/۶۲				۱۰۹/۴۷			۹۴/۹	

بحث

وجود فلزات سنگین در روغن نه تنها برای سلامت مصرف کننده مضر است، بلکه با ایفای نقش کاتالیزوری در مرحله آغازین از واکنش های اکسایشی روغن، تشکیل رادیکال های آزاد را در آن تسریع می کند. از بین فلزات سنگین، سرب و آرسنیک از نظر گسترش انتشار در محیط و ورود به چرخه مواد غذایی پتانسیل بیش تری دارند. دریافت سرب از طریق مواد غذایی برای مصرف کننده بسیار سمی بوده و موجب اختلال در سامانه اعصاب و مشکلات رفتاری می شود. آرسنیک نیز عنصر سمی دیگری است که به سرعت در دستگاه گوارش جذب می شود و می تواند باعث مسمومیت شود. این عنصر از طریق ترکیب با آنزیم های بدن در متابولیسم سلولی اختلال ایجاد می کند و می تواند باعث سیروز کبدی شود (۲۰). در جدول شماره ۵ غلظت سرب و آرسنیک در روغن آفتابگردان مورد بررسی در این مطالعه (مرحله بسته بندی) با تحقیقات دیگران مورد مقایسه قرار گرفته است. در این مطالعات دامنه غلظت سرب و آرسنیک در روغن آفتابگردان بسیار گسترده است و مقادیر بسیار کم تر از حدود مجاز تا مقادیر در آستانه مجاز را شامل می شود. از این رو مواجهه مصرف کنندگان با در نظر گرفتن میزان مصرف روغن آفتابگردان در سبد غذایی خانوار متغیر خواهد بود. بر اساس اطلاعات منتشر شده توسط انستیتو تحقیقات

تغذیه ای ایران به عنوان مرجع اصلی برای سبد غذایی ملی، هر ماده غذایی که در استاندارد ملی ایران به شماره ۱۲۹۶۸ نیز منعکس گردیده، میزان سرانه مصرف روغن نباتی خام و تصفیه شده ۴۰ گرم در روز می باشد (۲۸). در این سند، استاندارد میزان حد مجاز سرب و آرسنیک ۱۰۰ میکروگرم بر کیلوگرم اعلام شده است (جدول شماره ۶).

جدول شماره ۵: مقایسه غلظت سرب و آرسنیک در روغن آفتابگردان در محصول نهایی با تحقیقات پیشین

منبع	آرسنیک	سرب	محل بررسی	روغن نباتی
(۲۱)	—	۰/۰۰۶-۰/۰۱۵ µg/g	چین	آفتابگردان
(۲۲)	۰/۰۰۶ mg/Kg	—	تایوان	آفتابگردان
(۲۳)	۵/۲ µg/L	—	برزیل	آفتابگردان
(۲۴)	۵۴ µg/Kg	۴۵ µg/Kg	اسپانیا	آفتابگردان
(۲۵)	—	۰/۰۱ µg/g	ترکیه	آفتابگردان
(۱۲)	—	۱۵/۸۲ µg/Kg	ایران	آفتابگردان
(۱۶)	—	۹۰ µg/L	ترکیه	آفتابگردان
(۲۶)	—	۰/۰۶ µg/Kg	اسپانیا	آفتابگردان
(۲۷)	۲/۳-۶/۵ µg/Kg	۶/۴-۳۹/۴ µg/Kg	اسپانیا	آفتابگردان
تحقیق حاضر	۱/۶ µg/Kg	۵/۱ µg/Kg	ایران	آفتابگردان

جدول شماره ۶: مقایسه مقادیر میانگین غلظت سرب و آرسنیک (بر حسب میکروگرم بر کیلوگرم) در روغن آفتابگردان با حدود مجاز آن برای مصرف انسان

منبع	تحقیق حاضر	Codex	ISIRI	FAO/WHO	FDA	فلز سنگین	روغن نباتی
(۲۸-۳۰)	۵/۱	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰	سرب	آفتابگردان
	۱/۶	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰	آرسنیک	

FDA: سازمان غذا و داروی آمریکا

FAO/WHO: سازمان خواربار و کشاورزی ملل متحد / سازمان بهداشت جهانی

ISIRI: موسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران

Codex: کمیسیون کدکس مواد غذایی

آن نسبت به ارتقای فرایند ته نشینی صمغ‌ها و در کنار آن به بهبود فرایند هم‌رسوبی فلزات سنگین کمک کرد (۳۱). در دومین مرحله از فرایند تولید، خنثی‌سازی با قلیا و عموماً با هدف خارج کردن اسیدهای چرب آزاد از روغن انجام می‌شود. این مرحله دارای این پتانسیل است که مقداری از ناخالصی‌ها را نیز از طریق جذب روی صابون تشکیل شده از محیط روغن خارج نماید. در این مرحله استفاده از غلظت مناسب قلیا می‌تواند در حذف فلزات سنگین بسیار موثر باشد، به طوری که نتایج این بررسی هم حاکی از کاهش غلظت سرب و آرسنیک به ترتیب تا کم‌تر از ۰/۱ و تا ۰/۲ میکروگرم بر کیلوگرم بوده است. مرحله رنگبری یکی از مراحل مهم فرایند تولید روغن‌های نباتی می‌باشد که طی آن با عبور روغن از یک خاک رنگبر، رنگدانه‌های نارنجی (کاروتنوئیدها) و رنگدانه‌های سبز (کلروفیل‌ها) را از روغن خارج می‌کند. معمولاً استفاده از خاک بنتونیت یا کلسیم مونت مویلونیت برای رنگبری انتخاب اول است که خود می‌تواند منشاء ورود ناخالصی فلزات سنگین به داخل روغن باشد. نتایج این تحقیق نیز نشان دهنده افزایش غلظت سرب و آرسنیک به ترتیب تا ۲/۰ و ۰/۸ میکروگرم بر کیلوگرم در روغن رنگبری شده است. استفاده از کربن فعال به جای خاک بنتونیت و پالایش کافی بستر رنگبری پیش از استفاده و مواجهه با روغن می‌تواند از ورود ناخالصی‌های فلزی جلوگیری کند. مرحله وینترایز یا زمستانه کردن، مرحله‌ای پیش از بسته‌بندی روغن است که با هدف خارج کردن مقادیر اندک ناخالصی‌هایی انجام می‌شود که در زمان نگهداری روغن در سرما سبب کدر شدن آن می‌شوند. این مرحله با خارج کردن مواد گلیسریدی اشباع شده و موم‌ها که حلالیت اندکی در روغن دارند، به دستیابی به محصولی شفاف کمک زیادی می‌کنند. اما در عوض با افزایش ناخالصی‌های به جا مانده می‌توانند غلظت عناصر سنگین را بالا ببرند. نتایج این بررسی حاکی از افزایش غلظت سرب و آرسنیک تا ۱/۳ و ۰/۹ میکروگرم

حدود در نظر گرفته شده در این استاندارد با ضوابط سایر مراجع مانند سازمان غذا و داروی آمریکا (FDA)، کمیته مشترک سازمان خواربار و کشاورزی ملل متحد و سازمان بهداشت جهانی (FAO/WHO) و کمیسیون کدکس موادغذایی (Codex) کاملاً همخوانی دارد. چنانچه بدون در نظر گرفتن سایر عوامل و با فرض تامین کل روغن نباتی مصرفی خانوار از روغن آفتابگردان، با توجه به مقدار حد مجاز در نظر گرفته شده و میانگین ۵/۱ میکروگرم بر کیلوگرم به دست آمده برای غلظت سرب در روغن آفتابگردان بسته‌بندی شده، درخواهیم یافت که میزان مواجهه مصرف‌کنندگان با سرب ناشی از مصرف روغن آفتابگردان کم‌تر از میزان حد مجاز و حدود ۰/۱ درصد خواهد بود. چنانچه میزان حد مجاز ۱۰۰ میکروگرم بر کیلوگرم را برای آلودگی روغن به آرسنیک مدنظر قرار دهیم، میزان مواجهه مصرف‌کنندگان با توجه به مقدار میانگین ۱/۶ میکروگرم بر کیلوگرم به دست آمده برای روغن آفتابگردان بسته‌بندی شده، حدود ۰/۰۵ درصد خواهد بود. بیشک هدف اصلی از اجرای مراحل تصفیه و هر یک از مراحل پالایش روغن، دستیابی به بالاترین مشخصات فیزیکوشیمیایی، بهبود پایداری و حذف آلاینده‌ها و مواد مضر می‌باشد. مرحله صمغ‌گیری که به طور مستقیم بر روی روغن خام انجام می‌شود، اولین مرحله از مراحل تولید روغن است که دارای پتانسیل بالایی برای آلودگی روغن به فلزات سنگین می‌باشد. هدف از این مرحله فرایند، عمدتاً کاهش باقیمانده فسفاتیدها و فلزات سنگین است. میانگین سرب و آرسنیک در این مرحله از فرایند به ترتیب ۲/۹ و ۰/۵ میکروگرم بر کیلوگرم بوده است که این مقادیر اندک و مطلوب می‌تواند شاخص خوبی برای مناسب بودن محل کشت دانه‌های روغنی آفتابگردان باشد. از آن جا که صمغ‌ها در حالت خشک در روغن خام محلول بوده، ولی بر اثر هیدراته شدن و جذب آب به صورت رسوبات نامحلولی ته‌نشین می‌شوند، از این رو می‌توان با افزودن مواد شیمیایی نظیر اسید فسفریک و بهینه کردن غلظت

بهبود خواص ظاهری و فیزیکوشیمیایی، افزایش پایداری و ماندگاری روغن انجام می‌شود که هر یک از مراحل این فرایند بر میزان سرب و آرسنیک موثر هستند. براساس نتایج این بررسی، مراحل خنثی‌سازی و بی‌بوسازی سبب کاهش غلظت این عناصر و مراحل رنگبری، وینترایز و بسته‌بندی افزایش غلظت این عناصر را به همراه دارند. از این رو با توجه به آثار سوء مصرف روغن‌های حاوی سرب و آرسنیک بر سلامت انسان، لازم است ضمن کنترل غلظت آن‌ها در مراحل فرایند و به ویژه در فرآورده نهایی، بهینه بودن فرایند از نظر کاهش غلظت سرب و آرسنیک در کنار فاکتورهای دیگر مورد توجه قرار گیرد.

سپاسگزاری

نویسندگان مقاله بر خود لازم می‌دانند از همکاری کارشناسان محترم آزمایشگاه‌های مرجع کنترل کیفی و ایمنی غذا در مجموعه آزمایشگاه‌های مرجع کنترل غذا و داروی وزارت بهداشت، درمان و آموزش پزشکی تشکر و قدردانی نمایند.

بر کیلوگرم است که با این موضوع همخوانی دارد. برای جلوگیری از این افزایش لازم است این مرحله از فرایند در حضور عوامل کمپلکس دهنده با یون‌های فلزی مثل EDTA انجام شود. کنترل کیفی و ایمنی روغن وارد شده به مرحله بسته‌بندی از اهمیت زیادی برخوردار است. استفاده از مخازن آهنی بدون پوشش و امکان ورود ناخالصی‌های فلزی به روغن یکی از منابع اصلی ورود فلزات سنگین به روغن در این مرحله است. نتایج این بررسی افزایش غلظت سرب و آرسنیک را در این مرحله نشان می‌دهد که با این موضوع و مطالعات Polvillo و همکاران و امکان آلودگی روغن به فلزات سنگین ناشی از جنس نامناسب مخازن نگهداری و انتقال به ظروف بسته‌بندی همخوانی دارد. استفاده از مخازن و خطوط انتقال دارای پوشش یا بی‌اثر می‌تواند راه کار مناسبی برای ورود ناخالصی‌های ثانوی باشد (۳۲). روغن‌های نباتی و به ویژه روغن آفتابگردان از جمله اقلام غذایی هستند که در اغلب خانوارها در سبد غذایی قرار دارد. فرایند تولید، تصفیه و پالایش روغن با اهداف

References

1. Codex alimentary international food standards. Codex standard for named vegetable oils. 1999; Codex STAN, 210.
2. Sanchez-Muniz FJ, Cuesta C. Sunflower oil. Universidad complutense de Madrid, Madrid, Spain. 2003. p. 5672-5680.
3. Morrison WH, Robertson JA. Solvent winterization of sunflower seed oil. Journal of the American Oil Chemists' Society 1975; 52(5): 148-150.
4. Zazouli MA, Koushki Z, Tabarinia F, Tabarinia H, Gholinia H. Assessing the Microbial and Physicochemical Quality and Concentration of Heavy Metal in Bottled Water. J Mazandaran Univ Med Sci 2015; 25(121): 264-274 (Persian).
5. Akbari-adergani B, Akbari Z. Separation of heavy metals from effluent: scale-up of process from lab to pilot scale. Journal of Water and wastewater 1999; 36: 56-65 (Persian).
6. Akbari-adergani B, Soheyl E, KelarestaniNejad H. Bioaccumulation of Some Metallic Elements in EddibleTextrue of Shrimp PenaeusSemisulcatus Collected from Persian Gulf. Iranian South Medicine Journal 2013; 3: 345-357 (Persian).
7. Farahani S, Eskandari S, Akbari-adergani B, Hadiani MR, Shoeibi S. Assessment of mercury contamination in the marketed shrimp in Tehran: A health consideration, Journal of Veterinary Research 2014; 69(2): 191-195 (Persian).

8. Sadeghzadeh FS, Akbari-adergani B. Bioaccumulation and Exposure Assessment of Lead and Cadmium Due to Consumption of *Penaeus Semisulcatus*, A Post-market Surveillance in Tehran, 2012. *Journal of Health System Research* 2014; 10(3): 628-639 (Persian).
9. DianatiTilaki RA, Yousefi Z, YazdaniCherati J, Ghasemi M. Efficiency Evaluation of Natural (Crude) and Citric Acid Modified Rice Straw for Removal of Pb from Aqueous Solutions. *J Mazandaran Univ Med Sci* 2015; 24(120): 220-231.
10. Ganjali MR, Norouzi P, Akbari-adergani B. Thulium(III) ions monitoring by a novel Thulium(III) microelectrode based on a S-N schiff base. *Electroanalysis* 2007; 19(11): 1145-1151.
11. Ganjali MR, Norouzi P, Akbari-adergani B, Riahi B, Larijani B. An asymmetric Lutetium(III) microsensor based on N-(2-Furylmethylene) pyridine-2,6-diamine for determination of Lutetium(III) ions. *Analytical Letters* 2007; 40(10): 1923-1938.
12. Farzin L, Moassesi ME. Determination of Metal Contents in Edible Vegetable Oils Produced in Iran Using Microwave-assisted Acid Digestion. *Journal of Applied Chemical Research* 2014; 8(3): 35-43.
13. Feizy J, Khoshbakht-Fahim N, Beheshti HR, Sadat-FakoorJanati S, Feizy J. Survey of cadmium, lead, and arsenic in sesame from Iran. *International Journal of Industrial Chemistry* 2013; 4(10): 1-3.
14. Pehlivan E, Arslan G, Gode F, TurkanAltun, M, Özcan M. Determination of some inorganic metals in edible vegetable oils by inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy (ICP-AES). *Grasas y Aceites* 2008; 59(3): 239-244.
15. Kucukkolbasi S, Temur O, Kara H. Monitoring of Zn(II), Cd(II), Pb(II) and Cu(II) During Refining of Some Vegetable Oils Using Differential Pulse Anodic Stripping Voltammetry. *Food Analytical Methods* 2014; 7(4): 872-878.
16. Bakircioglu D, Kurtulus YB, Yurtsever S. Comparison of extraction induced by emulsion breaking, ultrasonic extraction and wet digestion procedures for determination of metals in edible oil samples in Turkey using ICP-OES. *Food Chem* 2013; 138(2-3): 770-775.
17. Akbari-adergani B, Physical and chemical experiments for Water Quality control. 1st ed. Chap 4. Esfahan: Esfahan University of Medical Sciences Publication; 2013. p. 59-78 (Persian).
18. Mindak WR, Dolan SP. Determination of Arsenic and Selenium in Food using a Microwave Digestion–Dry Ash Preparation and Flow Injection Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry. *Journal of Food Composition and Analysis* 1999; 12(2): 111-122.
19. AOAC. Official Methods of Analysis. 15th ed. AOAC international, Washington, DC; 2005;
20. Pruvot, C, Douay F, Fourrier H, Christophe W. Heavy Metals in Soil, Crops and Grass as a Source of Human Exposure in the Former Mining Areas. *Journal of Soils & Sediments: Protection, Risk Assessment, & Rem* 2007; 7(6): 376.
21. Zhu F, Fan W, Wang X, Qu L, Yao S. Health risk assessment of eight heavy metals in nine varieties of edible vegetable oils consumed in China. *Food Chem Toxicol* 2011; 49(12): 3081-3085.

-
22. Chen S, Cheng C, Chou S. Determination of Arsenic in Edible Oils by Direct Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry. *Journal of Food and Drug Analysis* 2003; 11(3): 214-219.
 23. Vieira MA, De Oliveira LCC, Goncalves RA, De Souza V, De Campos RC. Determination of as in vegetable oil and biodiesel by graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Energy and Fuels* 2009; 23(12): 5942-5946.
 24. Llorent-Martínez EJ, Ortega-Barrales P, Fernández-de Córdoba ML, Domínguez-Vidal A, Ruiz-Medina A. Investigation by ICP-MS of trace element levels in vegetable edible oils produced in Spain. *Food Chem* 2011; 127(3): 1257-1262.
 25. Mendil D, Uluözlü OD, Tüzen M, Soyak M. Investigation of the levels of some element in edible oil samples produced in Turkey by atomic absorption spectrometry. *J Hazard Mater* 2009; 165(1-3): 724-728.
 26. López-García I, Vicente-Martínez Y, Hernández-Córdoba M. Determination of cadmium and lead in edible oils by electrothermal atomic absorption spectrometry after reverse dispersive liquid-liquid microextraction. *Talanta* 2014; 124: 106-110.
 27. Bakkalia K, Martosa NR, Souhail B, Evaristo B. Determination of Heavy Metal Content in Vegetables and Oils From Spain and Morocco by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. *Analytical Letters* 2012; 45(8): 907-919.
 28. ISIRI, Institute of Standard and Industrial Research of Iran. Iranian National Standard, Food and Feed. Maximum limit of heavy metals 2010; No. 12968.
 29. Codex alimentarius commission. Joint FAO/WHO Food Standards programme Codex Committee on Contaminants in Foods. Fifth Session, Working Document for Information and Use in Discussions Related to Contaminants and Toxins in the GSCTFF 2011; CF/5 INF/1.
 30. FAO/WHO. Lists of contaminants and their maximum levels in foods. Working document for information and use in discussions related to contaminants and toxins in the GSCFF, Prepared by Japan and Netherlands 2007; 1st ed. Rome.
 31. Bailealton E. Baily's Industrial Oil and Fat Product. Sixth ed. Publisher: Wiley-Interscience; 2005. p. 3616.
 32. Polvillo M, Albi T, Guinda A. Determination of trace elements in edible vegetable oils by atomic absorption spectrophotometry. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 1994; 71(4): 347-353.