

Study on potential environmental adsorption of egg shells to removal of lead and cadmium from *Oryza sativa* rice

Sahar Gorgani¹, Parisa Ziarati²

¹ MSc in Food Sciences, Nutrition and Food Sciences Research Center, Tehran Medical Sciences, Islamic Azad University, Tehran, Iran

² Faculty member and Head of Nutrition and Food Sciences Research Center, Tehran Medical Sciences, Islamic Azad University, Tehran, Iran

Abstract

Background: Removal of heavy metal ions from contaminated systems by agricultural and fruit and vegetable processing waste materials is an innovative and auspicious technology. The current study was designed for utilization of bio-adsorption white hard eggshell, as less expensive and much frequently available food waste materials, due to prospective metal bio-sorption capacity to toxic heavy metal ions, including cadmium (Cd) and lead (Pb) from *Oryza sativa* in Iran.

Materials and methods: The effect of soaking rinsed rice samples by NaCl 2% and modified white eggshell adsorbent by different concentration as adsorbent, pH, contact time and association of cooking methods on cadmium and lead contents were studied. Heavy metal contents in raw, rinsed, soaked by adsorbent and cooked and drained rice samples were determined by flame atomic absorption spectrophotometer in 925 samples in 4 different state of raw, soaking, cooked and drained.

Results: Cooking rice by soaking rinsed rice samples by NaCl 2% and white eggshell for 1 hour had the greatest effect with regards to removal of Pb and Cd levels in cooked rice. It significantly reduced the cadmium content by 90.35% and lead content by 91.21% from the cooked rice, when soaked by white eggshell for one hour contact time.

Conclusion: The results of the current study suggest that eggshell waste adsorbent can be used beneficially in treating rice containing heavy metal ions.

Keywords: Heavy metal removal, Adsorption, White eggshell, *Oryza sativa* rice.

Cited as: Gorgani S, Ziarati P. Study on Potential Environmental Adsorption of Egg shells to Removal of Lead and Cadmium from *Oryza Sativa* Rice. Medical Science Journal of Islamic Azad University, Tehran Medical Branch 2020; 30(2): 155-166.

Correspondence to: Parisa Ziarati

Tel: +9821 22140051

E-mail: ziarati.p@iaups.ac.ir

ORCID ID: 0000-0002-9802-9949

Received: 31 Aug 2019; **Accepted:** 1 Jun 2020

بررسی و تهیه جاذب سطحی زیست محیطی با استفاده از پوسته تخم مرغ در حذف فلزات سرب و کادمیوم از برنج هاشمی

سحر گرگانی^۱، پریسا زیارتی^۲

^۱ کارشناسی ارشد علوم صنایع غذایی، مرکز تحقیقات علوم تغذیه و صنایع غذایی، علوم پزشکی تهران، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران
^۲ عضو هیات علمی و ریاست مرکز تحقیقات علوم تغذیه و صنایع غذایی، علوم پزشکی تهران، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

چکیده

سابقه و هدف: ضایعات محصولات کشاورزی و مواد غذایی با فراآوری مناسب می‌تواند در تولید انواع محصولات ارزشمند مورد استفاده قرار گیرد. این مطالعه بر روی کاربرد پوسته سخت سفید تخم مرغ به عنوان یک ماده پسماند غذایی ارزان و در دسترس از لحاظ ظرفیت جذب زیستی یون‌های فلزی سنگین سمی مانند کادمیوم و سرب از برنج هاشمی (*Oryza sativa*) متمرکز شد. **روش بررسی:** میزان محتوای فلزات سنگین در نمونه‌های برنج شسته و خیسانده شده در سدیم کلرید در حضور جاذب زیستی پوسته سخت سفید تخم مرغ با درصدهای مختلف جاذب، pH، زمان تماس و حالت‌های خام، شسته و خیسانده شده و روش‌های مختلف پخت کته و آبکش با روش هضم مرطوب و اندازه‌گیری توسط دستگاه جذب اتمی شعله مورد بررسی قرار گرفت. **یافته‌ها:** برنج پخته شده با برنج‌های شسته و خیسانده شده با سدیم کلرید ۲٪ و بیوجاذب پوسته سخت سفید تخم مرغ به مدت یک ساعت اثر معنی‌دار بر کاهش میزان سرب و کادمیوم داشت، به طوری که باعث کاهش ۹۰/۳۵ درصدی میزان کادمیوم و کاهش ۹۱/۲۱ درصدی سرب شد ($P < 0.05$).

نتیجه‌گیری: نتایج مطالعه اخیر نشان داد که بیو جاذب پوسته سخت سفید تخم مرغ در هنگام خیساندن برنج تاثیر معنی‌داری در حذف فلزات سنگین سرب و کادمیوم در برنج پخته شده با روش‌های مرسوم دارد. **واژگان کلیدی:** حذف فلزات سنگین، پوسته سخت سفید تخم مرغ، *Oryza Sativa*، ماده بیو جاذب.

مقدمه

برنج از گیاهان زراعی مهم قاره آسیاست. برنج اگر چه از نظر سطح زیر کشت پس از گندم قرار دارد، ولی ۸۵ درصد از کل تولید آن به مصرف تغذیه انسان می‌رسد. در صورتی که مصارف انسانی گندم ۶۰ درصد است؛ در نتیجه برنج از لحاظ تولید جهانی نیز می‌تواند با گندم برابری کند. کشورهای گرمسیری و نیمه گرمسیری مانند تایلند، ویتنام، لائوس، اندونزی، فیلیپین، پاکستان، هندوستان، ایالات متحده آمریکا،

ژاپن، ایتالیا، مصر، اسپانیا، چین، برزیل، مکزیک و استرالیا از جمله کشورهای تولید کننده برنج به شمار می‌روند. میزان تولید برنج در کشورهای تایلند، ویتنام و لائوس بیش از مصرف داخلی است و نزدیک به ۹۰ درصد برنج موجود در بازارهای بین‌المللی مربوط به این سه کشور است. ایالات متحده آمریکا، برزیل، ایتالیا و مصر از دیگر کشورهای صادر کننده برنج هستند (۱). روش علمی اخیر بر روی مواد زیستی که همان محصولات فرعی یا پسماندهای عملیات‌های صنعتی در مقیاس بزرگ و مواد کشاورزی پسماند و یا حتی پسماندهای سبزیجات و غذاهای فراآوری شده هستند، معطوف شده است. مزایای عمده جاذب زیستی نسبت به روش‌های تیماری قدیمی عبارتند از: کارایی بالا، عدم نیاز به عناصر غذایی بیشتر،

آدرس نویسنده مسئول: تهران، دانشگاه آزاد اسلامی، مرکز تحقیقات علوم تغذیه و صنایع غذایی، پریسا

زیارتی (email: ziarati.p@iaups.ac.ir)

ORCID ID: 0000-0002-9802-9949

تاریخ دریافت مقاله: ۹/۶/۹

تاریخ پذیرش مقاله: ۹/۱۰/۱۱

قیمت پایین، به حداقل رساندن لجن‌های شیمیایی یا زیستی وعدم نیاز به بازرایی جاذب‌های زیستی (۲). در طی این چند دهه اخیر، روند تصاعدی در استفاده مفید از منابع طبیعی در سراسر جهان مشاهده شده است. دسترسی مستقیم به بقایای کشاورزی و صنعتی به عنوان پسماند در طبیعت حاکی از زیست‌های مهمی است که می‌توان آنها را به طریق زیستی تبدیل به انواع متابولیت‌های مختلف با ارزش تجاری بالا کرد (۳). ترکیب زیست توده اصلی مواد پسماند کشاورزی عبارتند از: همی سلولز، لیگنین، عصاره‌ها، لیپیدها، پروتئین‌ها، قندهای ساده، هیدروکربن‌های محلول، نشاسته حاوی انواع گروه‌های کاربردی تسهیل کننده ترکیبات فلزی برای کمک به جداسازی فلزات سنگین (۴). با توجه به شیوع بالای بیماری‌های مختلف در بین مردم استان‌های شمالی ایران به علت استفاده از برنج‌های آلوده به فلزات سنگین نظیر سرب، نیکل و کادمیوم به عنوان مصرف روزانه، استفاده از جاذب‌های زیستی ارزان قیمت جهت حذف و یا کاهش این آلاینده‌ها در وارسته‌های برنج مورد بررسی قرار می‌گیرد. جاذب‌های ارزان قیمت جاذب‌هایی هستند که به فراوانی یافت شده و در دسترس هستند و هزینه آماده سازی آنها بسیار پایین است. این جاذب‌ها عمدتاً از مواد زائد حاصل از فعالیت‌های صنعتی و به خصوص کشاورزی تهیه می‌شوند و بیشتر پایه سلولزی دارند. در تجارت جهانی مواد غذایی، بهداشت و سلامت آن بسیار حائز اهمیت است و همچنین از نظر آلودگی به میکروارگانیسم‌ها و سموم به طور دقیق مورد بررسی قرار می‌گیرد. از میان تمام آلاینده‌های شیمیایی، عناصر کمیاب و فلزات سنگین اثرات اکولوژیکی بیولوژیکی و یا بهداشتی خاصی روی موجودات زنده ساکن کره زمین و محیط زیست می‌گذارند (۵، ۶). برخلاف پسماندهای ارگانیک، فلزات سنگین زیست تجزیه ناپذیر هستند و می‌توانند در بافت‌های زنده تجمع پیدا کرده و در نتیجه باعث بسیاری از بیماری‌ها شوند. بنابراین آنها باید قبل از تخلیه شدن حذف شوند. محققان به دنبال روش‌هایی برای تولید جاذب‌های ارزان‌تر برای جایگزین کردن آنها با روش‌های تیمار گران قیمت پسماندهای آبی مانند رسوبات شیمیایی، تبادلات یونی، جریان الکتریسته، جداسازی غشاء، خاصیت نفوذ معکوس، الکترودیالیز، استخراج حلال و غیره هستند (۷). جاذب‌ها یکی از روش‌های تیمار فیزیکی شیمیایی کارآمد برای حذف فلزات سنگین از محلول‌ها هستند. ظهور روش "جاذب زیستی" برای مواد زیستی زنده یا غیرزنده آلوده از طریق مکانیسم‌های فیزیوشیمیایی عمل می‌کند و بستگی به فاکتورهای نظیر

اندازه جاذب زیستی، pH، قدرت یونی و دمای تاثیرگذار بر جاذب زیستی فلز دارند (۶). نقش پوسته تخم مرغ در حفاظت از محتویات داخلی آن و جنین در حال رشد بر کسی پوشیده نیست. کیفیت پایین پوسته و شکستگی‌ها موجب ورود انواع میکروب‌ها و آلودگی‌ها به تخم شده و به دنبال آن کاهش جوجه درآوری در تخم‌های نطفه‌دار دیده می‌شود. پوسته تخم مرغ حاصل کلسیم جدا شده از کربنات کلسیم است که معمولاً این کلسیم از طریق خوراک و منابع متابولیک حاوی کربنات تامین می‌شود. بالانس نبودن جیره‌ها از نظر کلسیم، فسفر و کوله کلسیفرول پیش از تخم‌گذاری یا در طول تولید مستقیماً بر کیفیت پوسته تاثیرگذار است و دریافت این مواد مغذی به خصوص در شرایط استرس گرمایی بسیار مهم به نظر می‌رسد. استفاده از این مواد مغذی تا حدود زیادی نیز متاثر از سن پرند است (۸). پوسته تخم مرغ از یکی از موادی است که به سادگی می‌تواند "مواد معدنی" مورد نیاز بدن انسان را تامین کند، زیرا حدود ۹۰ درصد پوسته تخم مرغ از کلسیم ساخته شده است و در حدود ۶ درصد منیزیم، ۱ درصد فسفر، سدیم، و پتاسیم از سایر عناصر مهم تشکیل دهنده آن است. همچنین مقادیری از روی (زینک)، آهن، سیلیس، مولیبدن و ... در ساختار پوسته وجود دارند. در واقع پوسته تخم مرغ منبع بسیار خوبی برای کلسیم، منیزیم، پتاسیم و فسفر است. طبق تحقیقاتی که بر روی پوسته تخم مرغ انجام شده است، به این نتیجه رسیده‌اند که نصف قاشق پودر پوست تخم مرغ حاوی حدود ۱۰۰۰ تا ۱۵۰۰ میلی گرم کلسیم است. زنان بین سن ۵۰-۱۹ ساله باید ۱۰۰۰ میلی گرم کلسیم روزانه مصرف کنند که متخصصان تغذیه تاکید دارند بهترین راه برای گرفتن کلسیم کافی پوسته تخم مرغ است (۹، ۱۰). با توجه به اینکه ساختار پوسته تخم مرغ همانند ساختار استخوان‌های بدن و دندان‌ها است، به همین دلیل به میزان زیاد و به سهولت در بدن جذب خواهد شد. مصرف مقدار کمی از پوسته تخم مرغ به صورت روزانه انسان را در برابر پوکی استخوان، بیماری‌های مفصلی و بیماری‌های کمبود مواد معدنی به میزان بسیار زیادی محافظت خواهد کرد (۱۱). همچنین بیان کرده‌اند با توجه به وجود ۹۸ درصد بافت کلسیمی خالص در پوسته سخت سفید تخم مرغ، این منبع دامی بهترین منشأ طبیعی کلسیم برای جبران این عنصر حیاتی در مبتلایان به کمبود آن و حتی مادران باردار است. همچنین وجود این عنصر در تنظیم ضربان قلب، عملکرد سیستم عصبی، انعقاد خون، و ترشح برخی هورمون‌ها در بدن بسیار موثر است. کلسیم کربنات یا CaCO_3 یک ماده معدنی

گرفت. تمامی انواع پوسته سخت سفید تخم مرغ برای حذف زیستی کادمیوم و سرب از نمونه برنج های خیسانده شده تحت شرایط مختلف مانند غلظت های پوسته سخت سفید تخم مرغ و زمان تماس مورد آزمایش قرار گرفتند.

روش نمونه گیری برنج

۴ نمونه برنج ایرانی از نوع هاشمی (*Oryza sativa*) از استان مازندران، استان گیلان و منطقه آستارا در شمال ایران و به طور تصادفی از ۱۰ برند مشهور و شناخته شده از فروشگاه های بزرگ و معتبر به شکل تصادفی خریداری شدند. این ۱۰ برند هاشمی در بسته های ۱۰ کیلوگرمی قبل از استفاده با یکدیگر ترکیب شدند و بر اساس مناطق انتخاب شده برنج (مازندران، گیلان و آستارا) در ۳ گروه مورد مطالعه قرار گرفتند. همه آزمایش ها با ۳ بار تکرارپذیری صورت پذیرفت. در مجموع ۹۲۰ نمونه مورد بررسی قرار گرفتند.

آزمایش

غلظت فلزات سنگین سرب و کادمیوم در برنج های خام، شسته شده با آب شرب (۵مرتب)، خیسانده شده، پخت آبکش و پخت کته در مدت زمان های مختلف در هر دو وضعیت تیمار شده و تیمار نشده از طریق روش هضم مرطوب و با استفاده از ۱۰ گرم از هر نمونه برنج هاشمی و همچنین رعایت اصول آنالیز از پروتوکل های استاندارد بین المللی اندازه گیری شد. تهیه مواد و آنالیز محتوای فلزات سنگین با دستگاه اسپکتروفتومتر جذبی اتمی براساس کتاب سالانه استانداردهای ASTM (انجمن مواد و آزمون آمریکا) و AOAC (انجمن رسمی شیمی دانان کشاورزی) انجام شد (۱۷، ۱۸). همه ظروف شیشه ای و آزمایشگاهی مورد استفاده با محلول کف شسته و با آب آب کشی شدند و سپس باز با آب دیونیزه شسته شده و درمحلول نیتریک اسید ۱۰ درصد به مدت ۲۴ ساعت غوطه ور شدند. سپس به طور کامل با آب مقطر شسته و خشک شده تا از فقدان هرگونه آلودگی اطمینان حاصل شود. شاهدها و نمونه ها فرآوری و به سرعت آنالیز شدند. همه مواد شیمیایی مورد درجه بندی آماری (AR) استفاده شدند (۱۹).

تمامی نمونه های برنج مورد مطالعه به مدت ۲ ساعت در آون در حرارت ۸۰ درجه سانتی گراد گذاشته و پس از خشک شدن و رسیدن به وزن ثابت، 10 ± 0.01 گرم برنج به بشر ۲۵۰ انتقال داده شد. این کار در ۴ بشر برای انجام مراحل خام، شسته، پخت کته و پخت آبکش صورت گرفت. در مرحله اول غلظت سرب، کادمیم و نیکل در برنج خام اندازه گیری شد، به طوری که بعد از وزن کردن، نمونه به مدت ۴۸ ساعت در حرارت ۱۰۵ درجه سانتی گراد قرار گرفت. در هردو وضعیت تیمار شده و تیمار نشده با پوسته تخم مرغ مراحل زیر انجام شد. ابتدا پس از خشک کردن

استثنایی است که در پوسته تخم مرغ نیز موجود است و در کاهش فلزات سنگین بسیار موثر است (۱۲، ۱۳). کلسیم در بدن در انتقال پیام های عصبی با واسطه یون کلسیم، عملکرد عضلات و امکان حرکت، کاهش بی خوابی، تنظیم کار سیستم اعصاب بدن به خصوص در انتقال تحریکات، متابولیسم آهن بدن، تنظیم ضربان قلب و استحکام استخوان ها نقش اساسی دارد. وجود کلسیم کافی در غذای نوجوانان قبل از بلوغ ضروری است تا استخوان ها تراکم مناسبی بیابند و در نتیجه در سالمندی به پوکی استخوان مبتلا نشوند (۱۴، ۱۵). پوکی استخوان نوعی بیماری است که سبب کاهش تراکم استخوان ها شده و منجر به مشکلات استخوانی متعددی می شود که در آن کاهش توده استخوانی می تواند به شکستگی نیز منجر شود. پوسته تخم مرغ که حاوی دو برابر مقدار کلسیم روزانه مورد نیاز بدن است می تواند در بهبود این بیماری بسیار موثر باشد؛ در نتیجه از پوسته تخم مرغ به دلیل محتوای بالای کلسیم، به عنوان جاذبی کم هزینه، ارزان قیمت و در دسترس برای حذف یون های فلزی در برنج نیز می توان به کار برد (۱۶). بنابراین، این مطالعه بر روی کاربرد پوسته سخت سفید تخم مرغ به عنوان یک ماده پسماند غذایی ارزان و در دسترس از لحاظ ظرفیت جذب زیستی یون های فلزی سنگین سمی مانند کادمیوم و سرب از برنج هاشمی (*Oryza sativa*) متمرکز شد.

مواد و روشها

جاذب زیستی

در این مطالعه پوسته سخت سفید تخم مرغ (White Eggshell) به عنوان ماده جاذب زیستی انتخاب شد. پوسته سخت سفید تخم مرغ را با آب کاملاً شسته شده تا آلودگی های احتمالی در آن از بین برود. سپس آن را در آب در حال جوش روی گاز به مدت ۱۵ دقیقه قرار دادیم تا کاملاً استریل شود. پس از آبکش کردن، آن را به ظرفی که از قبل استریل شده بود منتقل کردیم. سپس آن را به طور طبیعی در برابر تابش مستقیم آفتاب قرار دادیم تا کاملاً خشک شود. در مرحله بعدی پوست های خشک شده توسط نور آفتاب را با استفاده از یک مخلوط کن برقی تمیز کردیم و با الک هایی با سوراخ های ۲۵۰ میکرومتر الک کردیم تا ذرات به صورت ریز شکل گیرند. سپس مقدار ۱۰ گرم وزن کرده و در بوته چینی ریخته و به مدت ۲ ساعت در آون در حرارت ۸۰ درجه سانتی گراد گذاشته تا به وزن ثابت برسد. استفاده از بیوجاذب ها به صورت بسته هایی از جنس کاغذ صافی صورت

رسانده شد (۲۱). سپس نمونه‌ها پس از سانتیفریژ شدن و جدا شدن محلول شفاف به دستگاه طیف سنج جذب اتمی شعله با عملکرد بالا و دو پرتویی / اسپکترومتر اتمیک ابزوربشن فلیم‌های پرفورمنس دابل بیم مدل پیناکل ۹۰۰ اف و مقادیر هر یک از فلزات با استفاده از لامپ مربوطه و طول موج مشخص تعیین شده در پروتکل های بین المللی ارزیابی شد.

حذف زیستی سرب از نمونه‌های برنج حذف

جهت بررسی ظرفیت پوسته سخت سفید تخم مرغ برای حذف زیستی فلزات سنگین کادمیوم و سرب از نمونه برنج‌های هاشمی آلوده، بعد از مشخص کردن این فلزات در برنج‌های هاشمی، در وضعیت‌های مختلف مطالعه انجام شد. در این آزمایش، ۰/۵ گرم پودر خشک شده پوسته سخت تخم مرغ به سه فرم پودر قطعات خشک شده، به فرم کربن فعال ایجاد شده از پوسته سخت سفید تخم مرغ حرارت دیده در ۴۰۰ درجه سانتی گراد و پوست‌های پودر شده تیمار شده با فسفریک اسید ۱ درصد، درون تانک‌های پلاستیکی حاوی ۵۰ گرم نمونه برنج شسته شده و ۲۵۰ میلی لیتر آب مقطر در شرایط آزمایشگاهی با pH ۶/۵ و دمای ۲۵ درجه سانتی گراد به مدت ۱ ساعت به حال خود رها شد. نیمی از نمونه‌ها با پوسته تخم مرغ تیمار نشدند تا پتانسیل جذب زیستی آنها مشخص شود. غلظت فلز زیست جذب شده (mg/l) و ظرفیت جذب زیستی (٪) با استفاده از معادلات زیر محاسبه شد (۲۲-۲۰):

$$(۱) \text{ غلظت فلز زیست جذب شده } (mg/l) = C_i - C_f$$

$$(۲) \text{ ظرفیت جذب زیستی } (\%) = \frac{C_i - C_f}{C_i} \times 100$$

در این معادله C_i = غلظت اولیه فلز و C_f = غلظت نهایی فلز

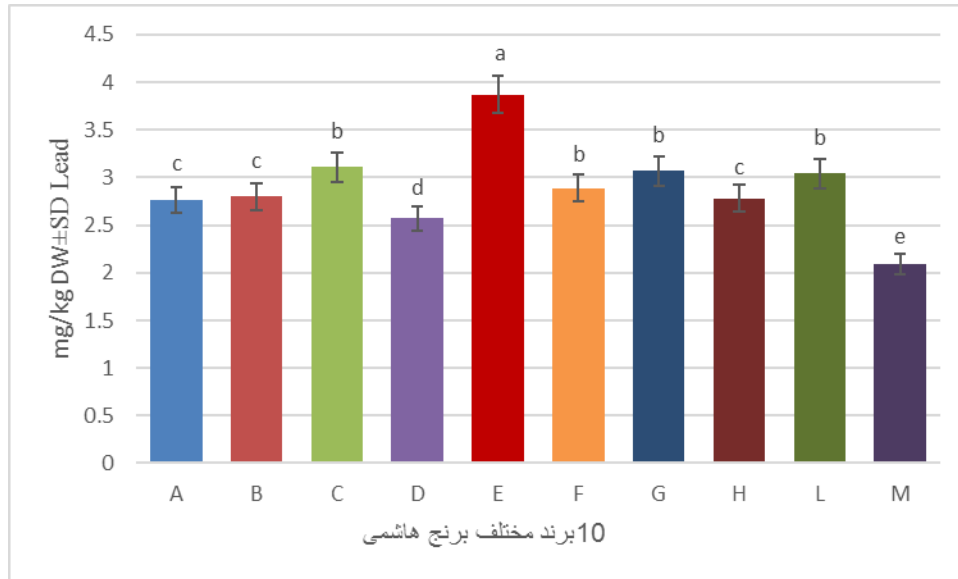
ارزیابی ریسک خطر

به منظور ارزیابی پتانسیل خطر مصرف برنج‌های حاوی فلزات سنگین، میزان موقتی جذب روزانه قابل تحمل (PTDI) برای هر شخص بالغ ۶۰ کیلوگرمی از طریق معادلات زیر استفاده شد که در آن C، غلظت فلز سنگین در برنج، Cons میانگین مصرف برنج در کشور (۱۱۰ گرم به ازای نفر در روز) و BW وزن بدن یک فرد ایرانی بالغ (۶۰ کیلو گرمی) است. داده‌های خروجی با WHO/FAO و سطح استاندارد ایران مقایسه شد.

$$PTDI = C \times Cons / Bw \quad (۳)$$

استاندارد ایران PTDI محدودیت‌هایی برای کادمیوم و سرب پیشنهاد کرده است به ترتیب ۰،۰۰۱ و ۰،۰۰۳۶ mg/day/kg BW (۲۳، ۱).

و به وزن ثابت رساندن به صورت پودر در آورده سپس به آن ۵ میلی لیتر هیدروکلریک اسید ۳۷٪ و ۱۵ میلی لیتر نیتریک اسید ۶۵٪ افزوده و بعد از گذشت ۱۲۰ دقیقه در دمای آزمایشگاه بر روی هیتر قرار داده شده تا به آرامی محلول بجوشد و حجمش به کمتر از ۲۰ میلی لیتر برسد. سپس محلول شفاف بدست آمده، بعد از خنک شدن از کاغذ صافی عبور داده و پس از ۳ بار تکرار با نیتریک اسید ۱۰٪ حجمی-حجمی، به حجم ۵۰ میلی لیتر رسانده شد (۱۹، ۱). در مرحله دوم (شسته شدن)، نمونه‌ها ۴ بار شسته شدند. در هر مرحله از شستن به نمونه ۱۵۰ میلی لیتر آب مقطر دیونیزه با دمای ۲۵ درجه سانتی گراد اضافه شد و ۲ دقیقه بر روی استیرر قرار داده شد و پس از ته نشین شدن فاز آبی جدا شد. پس از اتمام مرحله شستن، نمونه به مدت ۴۸ ساعت در آون با دمای ۱۰۵ درجه سانتی گراد قرار داده شد. سپس با اضافه کردن ۵ میلی لیتر هیدروکلریک اسید ۳۷٪ و ۱۵ میلی لیتر نیتریک اسید ۶۵٪ افزوده و بعد از گذشت ۱۲۰ دقیقه در دمای آزمایشگاه بر روی هیتر قرار داده شده تا به آرامی محلول بجوشد و حجمش به کمتر از ۲۰ میلی لیتر برسد. سپس محلول شفاف به دست آمده، بعد از خنک شدن از کاغذ صافی عبور داده و پس از ۳ بار تکرار پذیری با نیتریک اسید ۱۰٪ حجمی-حجمی، به حجم ۵۰ میلی لیتر رسانده شد (۲۱، ۲۰). در مرحله سوم (پخت کته)، به نمونه بعد از اتمام شستن ۵۰ میلی لیتر آب مقطر دیونیزه افزوده و به مدت ۱۰ دقیقه حرارت داده شده تا آب آن تبخیر شود. سپس با اضافه کردن ۵ میلی لیتر هیدروکلریک اسید ۳۷٪ و ۱۵ میلی لیتر نیتریک اسید ۶۵٪ افزوده و بعد از گذشت ۱۲۰ دقیقه در دمای آزمایشگاه بر روی هیتر قرار داده شده تا به آرامی محلول بجوشد و حجمش به کمتر از ۲۰ میلی لیتر برسد سپس محلول شفاف به دست آمده، بعد از خنک شدن از کاغذ صافی عبور داده و پس از ۳ بار تکرار پذیری با نیتریک اسید ۱۰٪ حجمی-حجمی، به حجم ۵۰ میلی لیتر رسانده شد (۲۱، ۲۰). در مرحله چهارم (پخت آبکش)، به نمونه بعد از اتمام شستن ۱۵۰ میلی لیتر آب مقطر دیونیزه افزوده و بر روی هیتر با دمای ۲۰۰ درجه سانتی گراد قرار گرفته تا شروع به جوشیدن کند. بعد از ۱۰ دقیقه جوشیدن در صافی ریخته شده و یک بار با آب مقطر دیونیزه شسته شد. سپس ۵ میلی لیتر هیدروکلریک اسید ۳۷٪ و ۱۵ میلی لیتر نیتریک اسید ۶۵٪ افزوده و بعد از گذشت ۱۲۰ دقیقه در دمای آزمایشگاه بر روی هیتر قرار داده شد تا به آرامی محلول بجوشد و حجمش به کمتر از ۲۰ میلی لیتر برسد. سپس محلول شفاف به دست آمده، بعد از خنک شدن از کاغذ صافی عبور داده و پس از ۳ بار تکرار پذیری با نیتریک اسید ۱۰٪ حجمی-حجمی، به حجم ۵۰ میلی لیتر



شکل ۱. مقایسه میانگین مقدار سرب (mg/kg DW ± SD) در ۱۰ نوع نمونه متفاوت برنج هاشمی خام. حروف انگلیسی متفاوت نشان دهنده اختلاف معنی دار آماری است ($P < 0.05$).

تحلیل آماری

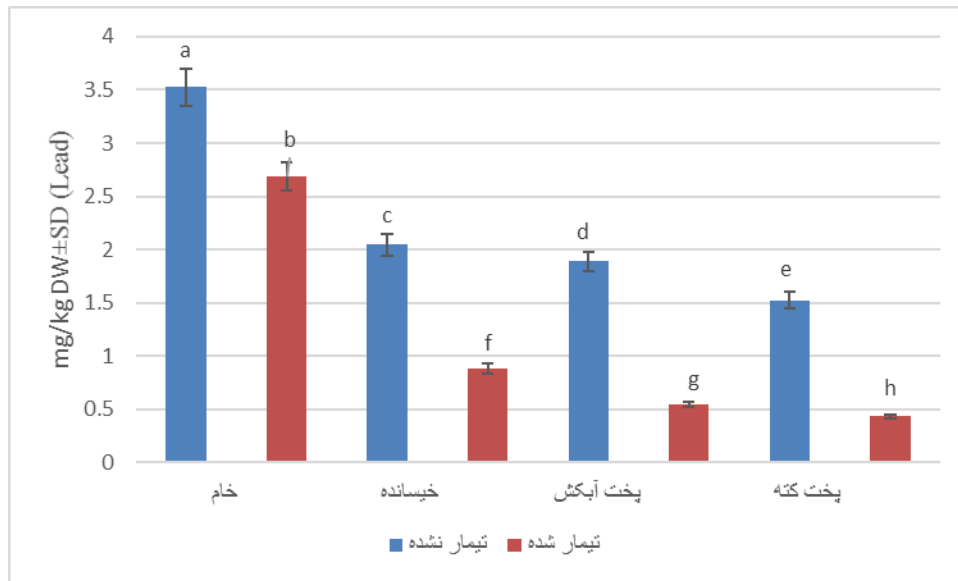
ظرفیت پوسته سخت سفید تخم مرغ در کاهش فلزات سنگین سرب و کادمیوم از برنج هاشمی انتخاب شده از مناطق شمالی مازندران، گیلان و آستارا در حالات مختلف بررسی شد. میانگین ۱۰ نمونه با حداقل ۳ بار تکرار پذیری در ۴ حالت برنج خام، برنج خیسانده، پخت کته و پخت آبکش محاسبه شد و برای ارزیابی پارامترهای وزن پوسته سخت سفید تخم مرغ و زمان تماس قبل از تیمار و بعد از تیمار با جاذب پوسته سخت سفید تخم مرغ از آزمون t استفاده شد. تحلیل داده‌ها با استفاده از نرم افزار SPSS.۲۲ انجام شد.

یافته‌ها

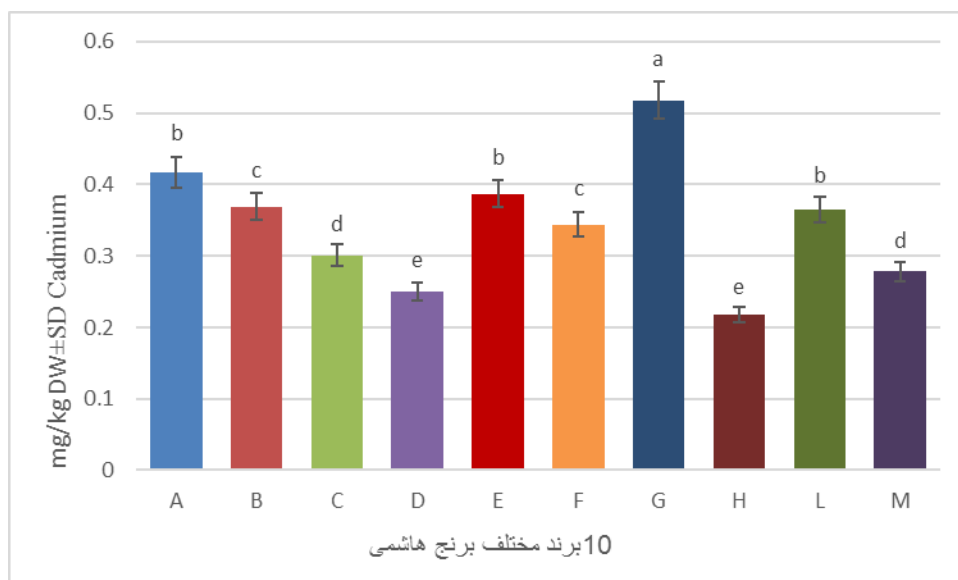
در ابتدا برنج‌های هاشمی (*Oryza sativa*) به ۳ گروه ۱، گروه ۲ و گروه ۳ تقسیم شدند که این ۳ گروه به ترتیب برگرفته از استان گیلان، استان مازندران و منطقه آستارا در شمال ایران بودند. استاندارد تحقیقات صنعتی ایران حداکثر محدودیت غلظت سرب در برنج را حدود ۰/۱۵ میلی گرم بر کیلوگرم و بالاترین محدودیت غلظت کادمیوم در برنج را حدود ۰/۰۶ میلی گرم بر کیلوگرم در نظر گرفته است (۲۴). گرچه غلظت سرب و کادمیوم در بین نمونه‌ها متغیر بود، اما ۶۰ درصد نمونه‌های برنج در این پژوهش حاوی مقادیر پایین‌تر از بالاترین سطح ۰/۱۵ و ۰/۰۶ میلی گرم بر کیلوگرم پیشنهاد شده از سوی استاندارد ایران بودند.

مقایسه میزان سرب در ۱۰ نمونه متفاوت برنج هاشمی خام در برندهای مختلف که به صورت تصادفی خریداری شده در نمودار ۱ مشاهده می‌شود. میزان سرب در برنج‌های خام، خیسانده، پخت آبکش و پخت کته در شکل ۲ مقایسه شده است. آنالیز ANOVA نشان داد که تفاوت معنی‌داری بین سرب تمام نمونه‌های برنج هاشمی قبل از تیمار با بیوجاذب و بعد از تیمار با بیوجاذب پوسته سخت تخم مرغ وجود دارد ($p < 0.05$).

در نمودار ۱ و مقایسه ای که بین ۱۰ نمونه ی متفاوت برنج هاشمی خام در برندهای مختلف که به صورت تصادفی خریداری شده اند انجام شد و بر اساس استاندارد تعیین شده توسط استاندارد ملی ایران به شماره ۱۲۹۶۸ حداکثر مقدار مجاز سرب در برنج معادل ۰/۱۵ میلی گرم بر کیلوگرم است. نتایج حاصل از مطالعه حاضر نشان داد که میزان سرب در تمامی نمونه‌های مورد ارزیابی بیشتر از حد مجاز تعیین شده توسط استاندارد ایران (۰/۱۵ میلی گرم بر کیلوگرم) بود، به طوری که برند E با عدد ۳/۸۷۱ میلی گرم بر کیلوگرم بالاترین میزان سرب را داشت. این برند متعلق به استان مازندران بود. برند M با عدد ۲/۰۸۹ میلی گرم بر کیلوگرم پایین ترین میزان سرب را داشت که متعلق به آستارا بود. در شکل ۲ و بر اساس نتایج بدست آمده، آنالیز ANOVA نشان داد که تفاوت معنی‌داری در میزان سرب در نمونه‌های برنج به روش‌های مختلف قبل و بعد از تیمار با پوسته سخت سفید تخم مرغ وجود دارد، به طوری



شکل ۲. مقایسه میانگین مقدار سرب (mg/kg DW ± SD) در نمونه‌های برنج هاشمی به ۴ حالت خام، خیسانده، پخت آبکش و پخت کته. حروف انگلیسی متفاوت نشان دهنده اختلاف معنی دار آماری است ($P < 0.05$).



شکل ۳. مقایسه میانگین مقدار کادمیوم (mg/kg DW ± SD) در ۱۰ نوع نمونه متفاوت برنج هاشمی خام. حروف انگلیسی متفاوت نشان دهنده اختلاف معنی دار آماری است ($P < 0.05$).

صورت تصادفی خریداری شده بودند، تفاوت معنی‌دار بین برندهای برنج و محل کشت آنها مشاهده شد. بر اساس استاندارد تعیین شده توسط استاندارد ملی ایران به شماره ۱۲۹۶۸ حداکثر مقدار مجاز کادمیوم در برنج معادل ۰/۰۶ میلی گرم بر کیلوگرم است. نتایج حاصل از مطالعه حاضر (نمودار ۳) نشان داد که میزان کادمیوم در تمامی نمونه برنج‌های هاشمی خام مورد ارزیابی بیشتر از حد مجاز تعیین شده توسط استاندارد ایران (۰/۰۶ میلی گرم بر کیلوگرم) بود بطوری که برند G با عدد ۰/۵۱۸ میلی گرم

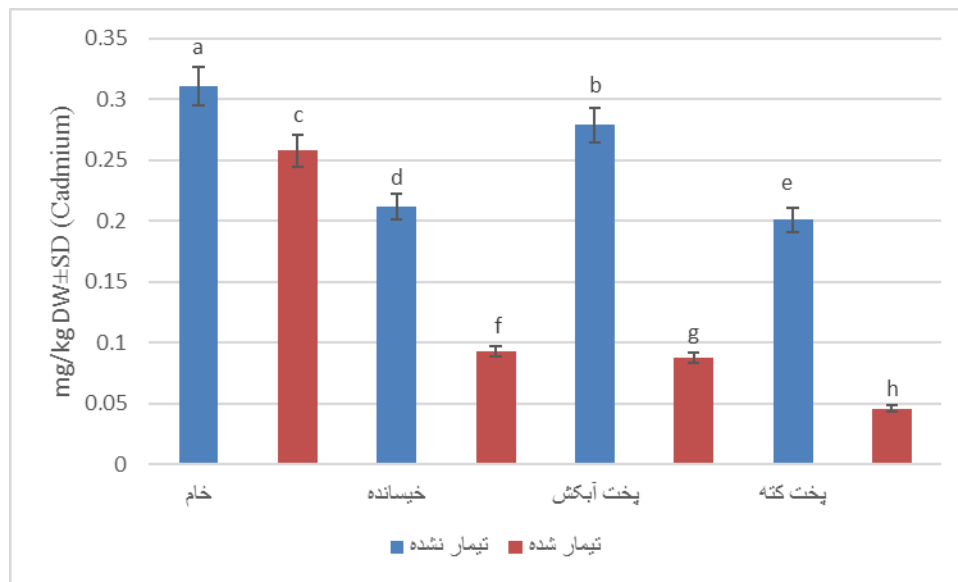
که بیشترین کاهش میزان سرب در روش پخت کته تیمار شده در حضور بیو جاذب پوسته سخت سفید تخم مرغ دیده می‌شود که معادل ۰/۴۳۲ میلی گرم بر کیلوگرم است که در مقایسه با برنج خام ۸۷/۷۵ درصد تقلیل یافت ($P < 0.05$).

مقایسه میزان کادمیوم را در ۱۰ نمونه متفاوت برنج هاشمی در برند مختلف که به صورت تصادفی خریداری شده در نمودار ۳ مشاهده می‌شود. در مقایسه ۱۰ نمونه متفاوت برنج‌های هاشمی خام در برندهای متفاوت که به

جدول ۱. مقایسه میانگین فلز کادمیوم و سرب بر حسب (mg/kg DW $\pm$ SE) در نمونه‌های برنج هاشمی به روش خام، شستشو (۵ مرتبه)، خیسانده شده، پخت کته و آبکش

عنوان	سرب (mg/kg DW) $\pm$ SE میانگین	کادمیوم (mg/kg DW) $\pm$ SE میانگین
برنج خام	^a ۳/۵۲۷ $\pm$ ۰/۰۹۱	^a ۰/۳۱۱ $\pm$ ۰/۰۱۸
برنج شسته شده (۵ مرتبه)	^b ۲/۶۹۱ $\pm$ ۰/۱۴۱	^b ۰/۲۵۸ $\pm$ ۰/۰۵۳
برنج شسته شده با نسبت آب:برنج ۴:۱ و خیسانده شده با سدیم کلرید ۲٪	^c ۲/۰۳۷ $\pm$ ۰/۱۲۶	^b ۰/۲۵۱ $\pm$ ۰/۰۱۴
برنج شسته و خیسانده شده با سدیم کلرید ۲٪ در حضور پوسته سخت سفید تخم مرغ	^e ۰/۸۸۱ $\pm$ ۰/۰۵۶	^c ۰/۰۹۳ $\pm$ ۰/۰۰۹
برنج آبکشی شده بعد از ۴ مرتبه شستن و خیسانده شده در محلول نمکی	^d ۱/۸۸۹ $\pm$ ۰/۱۳۸	^b ۰/۲۷۹ $\pm$ ۰/۰۲۳
برنج آبکشی شده بعد از ۴ مرتبه شستن در حضور پوسته سخت سفید تخم مرغ و سدیم کلرید ۲٪	^f ۰/۵۴۴ $\pm$ ۰/۰۵۴	^c ۰/۰۸۸ $\pm$ ۰/۰۰۸
برنج کته بعد از ۴ مرتبه شستن	^d ۱/۵۲۳ $\pm$ ۰/۰۶۷	^b ۰/۲۰۱ $\pm$ ۰/۰۰۸
برنج کته بعد از ۴ مرتبه شستن در حضور پوسته سخت سفید تخم مرغ سدیم کلرید ۲٪	^g ۰/۴۳۲ $\pm$ ۰/۰۳۴	^d ۰/۰۴۶ $\pm$ ۰/۰۰۹

حروف کوچک غیر مشابه، بیانگر اختلاف معنی دار در سطح ۰/۰۵ است.



شکل ۴. مقایسه میانگین مقدار کادمیوم (mg/kg DW $\pm$ SD) در نمونه‌های برنج هاشمی به روش خام، خیسانده، پخت آبکش و پخت کته. حروف انگلیسی متفاوت نشان دهنده اختلاف معنی دار آماری است ($P < 0.05$).

که میزان کادمیوم در تمامی نمونه‌های تیمار شده در حضور بیوجاذب پوسته سخت سفید تخم مرغ کمتر از حد مجاز تعیین شده توسط استاندارد ایران (۰/۰۶ میلی گرم بر کیلوگرم) بود.

با توجه به یافته‌های این تحقیق که در جدول ۱ آمده است نتیجه‌گیری می‌شود که شستشوی ۵ مرتبه برنج‌های مورد مطالعه روشی مناسب برای کاهش کادمیوم و سرب موجود در نمونه‌های خام است و خیساندن این نمونه‌ها در حضور جاذب زیستی پوسته سخت و سفید تخم مرغ می‌تواند کاهش معنی‌داری را در غلظت این فلزات داشته باشد و همچنین در روش پخت کته میزان سرب و کادمیوم به ترتیب به مقدار ۸۲٪ و ۸۷٪ کاهش می‌یابد که نسبت به

بر کیلوگرم بالاترین میزان کادمیوم را داشت و برند H متعلق به آستارا با مقدار ۰/۲۱۸ میلی گرم بر کیلوگرم پایین‌ترین میزان سرب را داشت. میزان مقایسه کادمیوم در نمونه برنج‌های خام، خیسانده، پخت آبکش و پخت کته در شکل ۴ مشاهده می‌شود. آنالیز ANOVA نشان داد که تفاوت معنی‌داری بین میزان کادمیوم تمام نمونه‌های برنج هاشمی قبل از تیمار با بیوجاذب و بعد از تیمار با بیوجاذب پوسته سخت تخم مرغ وجود دارد، به طوری که بیشترین کاهش میزان کادمیوم در روش پخت کته تیمار شده در حضور بیو جاذب پوسته سخت سفید تخم مرغ دیده شد که معادل ۰/۰۴۶ میلی گرم بر کیلوگرم بود که نسبت به نمونه خام ۸۵/۲۱ درصد کاهش یافت. نتایج بررسی‌ها نشان داد

روش پخت آبکش به ترتیب ۵٪ و ۳٪ بیشتر و موثرتر است.

بحث

فلزات سنگین از جمله آلاینده‌های زیست محیطی هستند که در تمام نقاط جوامع صنعتی یافت می‌شوند. همچنین سمیت فلزات سنگین و تجمع آنها در زنجیره‌های غذایی یکی از اصلی‌ترین معضلات زیست محیطی و بهداشتی جوامع امروزی است. آلودگی خاک به وسیله فلزات سنگین با آلودگی آب یا هوا متفاوت است، چرا که فلزات سنگین در داخل خاک به مدت طولانی‌تری نسبت به سایر بخش‌های بیوسفر باقی می‌مانند و در خاک دوام و بقای بیشتری دارند (۲۶). فلزات سنگین سرب و کادمیم از عناصر سمی و شایع موجود در غذا و محیط زیست هستند که عمر و بقای طولانی در بدن انسان و حیوانات دارند و می‌توانند اثرات ناخواسته و ناخوشایندی بر ارگان‌های داخلی، سیستم عصبی، کلیه، کبد و شش‌ها و ... بگذارند. آلودگی مواد غذایی و محصولات کشاورزی به فلزات سنگین از جمله فلزات سرب و کادمیم به علت آبیاری فاضلاب‌های شهری، حشره کش‌ها و کودهای شیمیایی و ... رخ می‌دهد و همچنین در تمامی کشت، برداشت، انبار کردن و حمل و نقل و بسته بندی این امکان وجود دارد. در ضمن رابطه خوبی بین غلظت عناصر سنگین در فاضلاب و میزان جذب آنها در گیاهان و میوه محصولات زراعی وجود دارد (۲۷). جذب فلزات سنگین از زمین و آب توسط برنج‌ها، بستگی به عوامل مختلفی چون نوع برنج و میزان آن فلزات در زمین دارد تا اینکه آیا برنج به روش ارگانیک پرورش یافته است یا نه. مواد پسماند کشاورزی معمولاً شامل لیگنین و سلولز به عنوان اجزای تشکیل دهنده اصلی هستند. دیگر ترکیبات شامل همی سلولز، لیپیدها، پروتئین‌ها، قندهای ساده، نشاسته، آب، هیدروکربن‌ها خاکستر و ترکیبات بسیار دیگر که حاوی یک گروه کاربردی هستند (۲۸). گروه‌های کاربردی موجود در زیست توده شامل گروه‌های مولکولی استامید، کربونیل، فنول، پلی ساکاریدهای ساختاری، آمید، آمین، گروه الکلی سولفیدریل کربوکسیل و استرها هستند. این گروه‌ها ارتباط نزدیکی با ترکیبات فلزی دارند. برخی زیست جاذب‌ها غیرانتخابی هستند و با طیف گسترده‌ای از فلزات سنگین ارتباط دارند، درحالی که برخی دیگر مخصوص انواع خاصی از فلزات هستند که بستگی به ترکیبات شیمیایی آنها دارد (۲۸، ۲۹). فلزات سنگین کادمیم و سرب در مقایسه با دیگر فلزات

سنگین نسبتاً قابل حل در آب هستند؛ بنابراین در خاک سیال بوده و تمایل به تجمع زیستی دارند. مواد با طول عمر بالا مانند قاب پنجره‌های PVC، پلاستیک‌ها و پلاستین موجود در فولاد منابع اصلی کادمیم در محیط زیست هستند. کادمیم در بدن انسان، به خصوص در کلیه‌ها، تجمع می‌یابد و باعث از کار افتادگی کلیه‌ها می‌شود (۳۰). استفاده از دیگر بخش‌های گیاهان مانند پوست هلو، برگ انجیر، پوست پرتقال، پوست ازگیل و پوست میوه‌ها به عنوان جاذب که کارایی بالایی در حذف فلزات سنگین در pH اسیدی دارند، گزارش شده است (۳۱). اکثر مطالعات نشان داده‌اند که پسماندهای کشاورزی چه به فرم طبیعی چه به فرم اصلاح شده کارایی بالایی در حذف یون فلز کادمیم دارند. منبع اصلی سرب در محیط زیست، پلاستیک‌ها، وسایل ماهیگیری، لامپ با اشعه کاتدی، سرامیک، لحیم، قطعات سرب تابان و محصولات دیگر مانند فولاد و کابل‌های بازیافتی هستند. سرب می‌تواند باعث ایجاد طیف گسترده‌ای از اثرات زیستی بسته به میزان و مدت حضورش در محیط زیست شود (۲۸، ۳۲). در مطالعه حاضر با استفاده از پوسته سخت سفید تخم مرغ به عنوان یک بیو جاذب ارزان قیمت و در دسترس از ضایعات کشاورزی و افزودن آن به برنج هاشمی میزان کادمیم آن در مقایسه با برنج تیمار نشده بطور معنی‌داری تقلیل یافت ($p < 0.05$). تمامی نمونه‌های برنج پس از تیمار یک ساعته در حضور پوسته تخم مرغ و سدیم کلرید ۲٪ و شستشوی ۵ مرتبه برنج خام در مرحله ابتدایی همگی به سطح مقادیر فلزات سنگین کمتر از بیشینه رواداری فلزات سنگین در برنج رسیده و استفاده از این جاذب ارزان قیمت و قابل دسترس برای عام مردم در منازل روشی بسیار کارآمد و کم هزینه است و می‌تواند به راحتی در منازل از این روش جهت سم زدایی و ایمن‌تر کردن برنج به عنوان یک محصول غذایی پرمصرف استفاده شود.

در مقایسه‌ای که بین نمونه برنج خام و برنج ۵ مرتبه شستشو داده شده صورت گرفت، بالاترین میزان سرب در نمونه خام ۴/۵۷۶ میلی گرم بر کیلوگرم ارزیابی شد، در حالی که مقدار سرب برنج بعد از ۵ مرتبه شستشو تغییرات معنی‌داری در کاهش این فلز سنگین از برنج خام داشت و مقدار سرب به عدد ۲/۵۸۶ میلی گرم بر کیلوگرم نزول یافت. مقدار سرب برنج بعد از خیساندن به مدت یکساعت در حضور سدیم کلرید ۲٪ تغییرات معنی‌داری داشت و میانگین مقدار سرب به ۲/۰۰۱ میلی گرم بر کیلوگرم کاهش یافت. همچنین در مقایسه‌ای که بین نمونه ی برنج ۵ مرتبه شستشو و

خیسانده شده در حضور سدیم کلرید ۲٪ صورت گرفت، نتایج حاکی از آن است که میزان سرب در نمونه برنج ۵ مرتبه شسته شده، ۲/۸۴۲ میلی گرم بر کیلوگرم ارزیابی شد که میزان سرب برنج بعد از خیساندن در حضور سدیم کلرید ۲٪ به عدد ۲/۰۰۱ تقلیل یافت. نتایج حاصل در این مطالعه بیانگر آن بود که نمونه‌های برنج که در ۵ مرتبه شسته نشده و با پوسته تخم مرغ تیمار نشده بودند بالاترین میزان سرب را داشتند، در حالی که بعد از تیمار کردن به مدت یک ساعت در حالت خیسانده شده و مجاورت بیوجاذب پوسته سخت سفید تخم مرغ در حضور سدیم کلرید ۲٪ میزان سرب به عدد ۰/۴۷۹ میلی گرم بر کیلوگرم تقلیل یافت ($p < 0/05$)، در حالی که این مقدار قبل از تیمار ۲/۶۹۱ میلی گرم بر کیلوگرم ارزیابی شد. با توجه به مقایسه‌ای که بین نمونه برنج به روش پخت آبکش تیمار نشده و پخت آبکش تیمار نشده در حضور سدیم کلرید ۲٪، و پخت آبکش تیمار شده در حضور پوسته سخت سفید تخم مرغ و سدیم کلرید ۲٪ صورت گرفت، مشاهده شد که میانگین میزان سرب در برنج پخت آبکش قبل از تیمار با بیوجاذب پوسته سخت سفید تخم مرغ ۱/۸۸۹ میلی گرم بر کیلوگرم است، در حالی که مقدار سرب بعد از تیمار کردن با بیوجاذب پوسته سخت سفید تخم مرغ در حضور سدیم کلرید ۲٪ به عدد ۰/۳۳۱ میلی گرم بر کیلوگرم کاهش می‌یابد ($p < 0/05$) که خود نشان دهنده کاهش ۸۲ درصدی میزان سرب است. آنالیز ANOVA نشان داد که تفاوت معنی‌داری در میزان سرب برنج به روش‌های مختلف قبل و بعد از تیمار با پوسته سخت سفید تخم مرغ وجود دارد، به طوری که بیشترین کاهش میزان سرب در روش پخت کته تیمار شده در حضور بیوجاذب پوسته سخت سفید تخم نیز دیده می‌شود که معادل ۰/۳۰۷ میلی گرم بر کیلوگرم است. لذا می‌توان نتیجه گرفت که ۵ مرتبه شستشوی نمونه‌های برنج‌های خام هاشمی و سپس خیساندن به مدت یک ساعت در حضور سدیم کلرید ۲٪ و جاذب زیستی پوسته سخت سفید تخم مرغ به عنوان ضایعات مصرفی مواد غذایی می‌تواند روش بهینه‌ای برای حذف فلزات سنگین سرب و کادمیوم باشد. به علاوه، روش پخت کته علاوه بر کاهش بیشتر فلزات به حفظ خواص برنج و ویتامین‌های آن کمک می‌کند؛ پس می‌توان بدون وجود خطر از پخت برنج به عنوان وعده غذایی مفید استفاده کرد.

در مطالعه‌ای در سال ۱۳۹۳، زیارتی و عزیزی ۸۰۰ نمونه برنج علی کاظمی را به صورت تصادفی از استان گیلان انتخاب کردند و تاثیر شستشو و روش‌های مختلف پخت بر میزان

سرب و کادمیوم را اندازه گرفتند. نتایج نشان داد که شستن برنج حداقل ۴ بار، تاثیر قابل ملاحظه‌ای در کاهش سرب و کادمیوم دارد ($p < 0/002$). نتایج بیانگر آن بود که مقدار فلزات سنگین در برنج قهوه‌ای کمتر از بیشینه حد مجاز استاندارد ملی ایران است که این امر به دلیل مقادیر بالای عناصر معدنی مثل زینک، آهن و منگنز است (۳۳). محور اصلی مطالعه حاضر بر استفاده از پوسته سخت سفید تخم مرغ به عنوان بیوجاذب بود که فلزات سنگین کادمیوم و سرب را به میزان معنی‌داری کاهش داد، به طوری که میانگین فلزات سنگین کادمیوم ($p < 0/05$) و سرب ($p < 0/003$) در تمام نمونه‌ها از حد مجاز کمتر شد.

زیارتی و علیدوست سحرخیز لاهیجی در سال ۱۳۹۵ تحقیقی انجام دادند و خاصیت بیوجاذب شلتوک برنج بر شالیزار برنج هاشمی واقع در رودبنه از توابع شهرستان لاهیجان بررسی شد تا میزان کاهش فلزات سنگین سرب، نیکل و کادمیوم بررسی شود. در ابتدا ۱۰ مزرعه شالیزار برنج هاشمی با وسعت‌های ۱۰ هکتار در شهرستان لاهیجان و ۲۰ روز قبل از نشاکاری با افزایش مقادیر مشخص و متفاوت از شلتوک برنج به مساحت حدود ۱۰ متر مربع در هریک از مزارع خاک را در pH متفاوت و برداشت محصول برنج پس از شالیکوبی و سپس مطالعه بر روی برنج عرضه شده از این مزارع در حالت خام، خیسانده، کته، و آبکش و تعیین مقادیر فلزات سنگین سرب، کادمیوم، و نیکل به روش هضم مرطوب و توسط دستگاه اسپکتروفتومتری جذب اتمی شعله صورت گرفت و در نهایت اثر افزایش شلتوک در خاک مزارع و عدم حضور شلتوک بر روی ۴۵۰ نمونه برنج مقایسه شد. آنها مشاهده کردند که میزان کادمیوم در برنج خام به میزان معنی‌داری ($p < 0/05$) به میزان ۷۲ درصد و همین طور میزان سرب و نیکل نیز به میزان معنی‌داری ($p < 0/05$) کاهش یافت. سطح میانگین سرب در تمام نمونه‌های برنج در شالیزارهای تیمار نشده ۰/۰۵۵±۲/۴۰۳۸ میلی گرم به ازای هر کیلوگرم بود که این میزان برای شالیزارهایی که توسط شلتوک ۱۰ روز قبل از نشاکاری برنج تیمار داده شدند تا ۰/۰۲۵±۰/۱۳۶ میلی گرم به ازای هر کیلوگرم بود. میزان کادمیوم در ۸۳/۴ درصد نمونه‌های سنتی در شالیزارهای رودبنه بیشتر از حداکثر مجاز سازمان استاندارد ملی ایران (۲۰۱۳) بود، اما در شالیزارهایی با خاک تیمار شده با شلتوک تمام نمونه‌ها کمتر از سطح مجاز شد. نکته برجسته این مطالعه ظرفیت شلتوک برنج در کاهش غلظت فلزات سنگین سرب، کادمیوم و نیکل از خاک و برنج هاشمی مورد عرضه به بازار است. وجه تشابه این تحقیق با مطالعه مورد نظر در

ظرفیت شلتوک برنج با ظرفیت پوسته سخت سفید تخم مرغ به عنوان جاذب زیستی است. نتایج نشان داد که حضور بیوجاذب به عنوان یک بیوجاذب ارزان قیمت تاثیر معنی داری بر کاهش فلزات سنگین از جمله فلزات سنگین سرب و کادمیوم دارد که با تحقیق مورد نظر مطابقت دارد (۳۴). زیارتی و قلی زاده در سال ۱۳۹۵ پژوهشی تحت عنوان کاربرد تفاله سیب به عنوان پسماند مواد غذایی از لحاظ ظرفیت جذب زیستی یونهای فلزی سمی سرب و کادمیوم و نیکل برنج طارم کاشت شده در شهرستان بابل در شمال ایران انجام دادند (۳۵). مقدار فلزات سنگین سرب و کادمیوم و نیکل در نمونههای تفاله سیب مورد استفاده که از کارخانجات صنایع غذایی از جمله سن ایچ تهیه شده بود به عنوان بیوجاذب ۱۰ روز قبل از نشاءکاری برنج به مزارع مورد مطالعه اضافه شده بود و طبق پرتکل بین المللی استاندارد به روش هضم مرطوب با استفاده از دستگاه جذب اتمی مورد آنالیز قرار گرفت. میانگین نیکل، سرب و کادمیوم در نمونه های برنج موردنظر با استفاده از ANOVA در حضور و عدم حضور بیوجاذب مورد تجزیه و تحلیل واقع شدند. این مطالعه نشانگر این واقعیت بود که غلظت سرب در برنج خام مورد مطالعه که با بیوجاذب تیمار شده بود، مقدار قابل توجهی کاهش یافت ($p < 0.05$). به این صورت که تمام نمونه های برنج مورد مطالعه در برنج خام

تیمار نشده 3.527 ± 0.091 ، اما برای نمونه های مورد مطالعه پس از تیمار به مقدار 0.307 ± 0.032 کاهش یافت که با مطالعه حاضر از لحاظ کاهش میزان فلزات سنگین وجه تشابه دارد (۳۲).

با توجه به داده های حاصل از این مطالعه با مطالعات قبلی همسو و مشابه، استفاده از پوسته تخم مرغ به عنوان یک جاذب زیستی ارزان قیمت و دور ریز خانگی توصیه می شود. جذب زیستی فرایند نسبتاً جدیدی است که تاثیر بسیار زیادی در از بین بردن آلودگی های فاضلابی دارد. در مطالعه اخیر بر روی جاذب های زیستی فلزات سمی از مواد ارزان قیمت و کارآمد تهیه شده از پسماندهای فرآوری شده کشاورزی، غذایی و سبزی نشان داد که این مواد جایگزین مناسبی برای سیستم های قدیمی و پر هزینه موجود هستند، زیرا ضایعات کشاورزی تجدید پذیر هستند و میل ترکیبی زیادی با فلزات سنگین نیز دارند (۳۶). استفاده از این جاذب های زیستی ارزان قیمت و در دسترس توصیه می شود، زیرا آنها نسبتاً ارزان یا مجانی بوده، به راحتی در دسترس هستند، تجدیدپذیر بوده و کارایی بالایی در جذب فلزات سنگین دارند. نتایج این مطالعه ثابت کرد که بیوجاذب پوسته سخت سفید تخم مرغ پتانسیل بالایی در از بین بردن فلزات سنگین سرب و کادمیوم از برنج که غذای ثابت اکثر مردم ایران و دیگر کشورهاست، دارد.

REFERENCES

- Ziarati P, Arbabi S, Arbabbid-Bidgoli S, Qomi M. Determination of lead and cadmium contents in (*Oryza Sativa*) rice samples of agricultural areas in Gilan, Iran. Int J Food Allied Sci 2013; 2: 268- 271.
- Bailey, SE, Olin TJ, Bricka RM, Adrian DD. A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals: Water Res 1999; 33: 2469-2479.
- Thomsen MH. Complex media from processing of agricultural crops for microbial fermentation. Appl Microbiol Biotechnol 2005;68: 598- 606.
- Hashem A, Akasha RA, Ghith A, Hussein DA. Adsorbent based on agricultural wastes for heavy metal and dye removal: a review. Energy Edu Sci Technol 2005;19:69-86.
- Ayyappan R, Carmalin Sophiab A, Swaminathan K, Sandhya S. Removal of Pb(II) from aqueous solution using carbon derived from agricultural wastes. Process Biochem 2005;40: 1293-1299.
- Dhiraj S, Garima M, Kaur MP. Agricultural waste material as potential adsorbent for sequestering heavy metal ions from aqueous solutions, a review. Bioresour Technol 2008;99: 6017-27.
- Namasivayam, C, Ranganathan, K. Removal of Pb(II), Cd(II) and Ni(II) and mixture of metal ions by adsorption onto waste Fe(III)/Cr(III) hydroxide and fixed bed studies. Environ Technol 1995; 16: 851-60.
- Nys Y, Gautron J, Garcia-Ruiz JM, Hincke MT. Avian eggshell mineralization: biochemical and functional characterization of matrix protein. C R Palevol 2004;3:549-562.
- Ar A, Rahn H, Paganelli CV. The avian egg. Mass and strength. C R Palevol 1979; 81: 331-337.
- Macneil J. Composition of egg shell. Egg Indust 1997;102:15-17.
- Hincke MT, Gautron J, Panheleux M, Garcia-Ruiz J, McKee MD, Nys Y. Identification and localization of lysozyme as a component of eggshell membranes and eggshell matrix. Matrix Biol 2000;19: 443-453.
- Kremer B, Kazmierczak J, Stal LJ. Calcium carbonate precipitation in cyanobacterial mats from sandy tidal flats of the North Sea. Geobiology 2008; 6: 46-56.

13. Food and Nutrition Board (FNB), Institute of Medicine (IOM). Dietary reference intakes for calcium, phosphorus, magnesium, vitamin d, and fluoride Washington (DC): National Academies Press (US); 1997.
14. Balaban RS, Bader JP. The efficiency of (Na⁺⁺K⁺)-ATPase in tumorigenic cells. *Biochim Biophys Acta* 1983;730:271-275.
15. Cooke AS, Balch DA. Studies of membrane, mammary cores and cuticle of the hen egg shell. *Br Poul Sci* 1970;11: 345-352.
16. Haji Ghasemkhan A. Industrial toxicology. Tehran: Baraye Farda Pub; 2007. [In Persian]
17. AOAC. The association of analytical communities focuses on method validation and laboratory quality assurance: Official methods of analysis. Gaithersburg, USA: AOAC International; 1998.
18. ASTM D4638-16, Standard Guide for Preparation of Biological Samples for Inorganic Chemical Analysis. West Conshohocken, PA: ASTM International; 2016.
19. Jaffari-Moghadam R, Ziarati P, Salehi-Sormaghi MH. Comparative perspective to the chemical composition of imported rice: association of cooking method. *Biomed Pharmacol J* 2015; 8: 149-55.
20. Ziarati P, Moslehisahd M. Determination of heavy metals (Cd, Pb, Ni) in Iranian and imported rice consumed in tehran. *Iranian Journal of Nutrition Sciences & Food Technology* 2017; 12: 97-104.
21. Jafari- Moghadam R, Ziarati P. Reduction of arsenic content in imported polished rice: association of cooking method. *J Chem Pharm Res* 2016; 8:622-7.
22. Husoon ZA, Al-Azzawi MNA, Al-Hiyaly SAK. Investigation biosorption potential of copper and lead from industrial waste water using orange and lemon peels. *Iraqi J Med Sci* 2013; 16: 713-9.
23. Niu H, Volesky B. Characteristics of anionic metal species bisorption with waste crab shells. *Hydrometallurgy* 2003; 71: 209-15.
24. Iranian National Standardization Organization; 2013. [Available from: <http://www.isiri.com>]
25. Codex Alimentarius Commission. Codex Committee on Contaminants in foods. Accessed at: July 2011. [Available from: www.codexalimentarius.org.]
26. Garg UK, Kaur MP, Garg VK, Sud D. Removal of hexavalent Cr from aqueous solutions by agricultural waste biomass. *J Hazard Mater* 2007;140:60-68.
27. Gupta VK, Ali I. Utilization of bagasse fly ash (a sugar industry waste) for the removal of copper and zinc from wastewater. *Sep Purif Technol* 2000; 18: 131-14.
27. Bayramoglu GA, Denizli S, Bektaş MY. Arica. Entrapment of Lentinus sajor-cajuinto Ca-alginate gel beads for removal of Cd (II) ions from aqueous solution: preparation and bio-sorption kinetic analysis. *Microchem J* 2002; 72: 63-76.
29. Wang J C, Weissman G. Ramesh R. Varadarajan J R. Benemann. Parameters for removal of toxic heavy metals by water milfoil. *Bull Environ Contam Toxicol* 1996; 57:779- 786.
30. Ahluwalia SS, Goyal D. Removal of heavy metals from waste tea leaves from aqueous solution. *Eng Life Sci* 2005; 5:158-162.
31. Sud D, Mahajan G, Kaur MP. Agricultural waste material as potential adsorbent for sequestering heavy metal ions from aqueous solutions – a review. *Bioresource Technol* 2008;99:6017-6027.
32. Gholizadeh E, Ziarati P. Remediation of contaminated rice farmlands soil and oryza sativa rice product by apple pomace as adsorbent. *Biosci Biotech Res Asia* 2016;13:2245-2253..
33. Ziarati P, Azizi N. Chemical characteristics and mineral contents in whole rice grains, hulls, brown rice, bran and polished Ali Kazemi rice in Gilan province-North of Iran. *Intl J Farm* 2013; 2: 1203-68.
34. Alidoost Saharkhiz Lahiji F, Ziarati P, Jafarpour A. Potential of rice husk biosorption in reduction of heavy metals from oryza sativa rice. *Biosci Biotech Res Asia* 2016;13: 2231-2237.
35. Ziarati P, Mostafidi M, Shirkhan F, Tamaskoni Zahedi M. Analysis of removal methods of toxic heavy metals using bio-absorbs. *Technogenic and Ecological Safety* 2018; 4: 62-76.
36. Razafsha A, Ziarati P. Removal of heavy metals from *Oryza sativa* rice by sour lemon peel as bio-sorbent. *Biomed Pharmacol J* 2016;9:21-26.