

食品中重金属检测与脱除技术研究进展

Progress on detection and removal technology of heavy metals in food

傅亚平 吴卫国

FU Ya-ping WU Wei-guo

(湖南农业大学食品科学技术学院, 湖南 长沙 410128)

(College of Food Science and Technology, Hunan Agricultural University, Changsha, Hunan 410128, China)

摘要:由于重金属在人体内的累积效应会产生潜在的健康危害,使得食品中的重金属脱除与检测技术越来越受到国内外学者的重视。文章对食品中重金属检测方法的原理及特点进行综述,并介绍几种主要的重金属脱除技术(浸泡法、化学法、吸附法、离子交换法等),同时对食品中重金属脱除技术的未来发展进行展望。

关键词:食品;重金属;检测方法;脱除技术

Abstract: With the development of modern industrial society, it becomes an increasingly serious problem of excessive heavy metals in food. For cumulative heavy metals will harm human health, there are many studies about the detection and removal technologies of heavy metals in food. The detection and their removal technologies of heavy metals in food were reviewed, and the development prospects of removal technologies were summarized at last.

Keywords: food; heavy metal; detection; removal technology

重金属是指比重大于 5(即密度大于 4.5 g/cm^3) 的金属,常见的有 As、Hg、Pb、Cd、Gr、Ag、Ni、Cu、Au 等 45 种,其中 As、Hg、Pb、Cd 4 种元素是毒性系数较高的重金属^[1]。近 20 年以来,中国的环境污染问题日益严重:① 水体污染严重,水质逐年下降;② 土壤受重金属污染的程度正在加剧,污染面积不断扩大,这使得中国食品从根源上就受到了污染,并且重金属污染程度愈发严重^[2]。受重金属污染的食品,不仅对人类健康产生严重威胁,还会使中国对外贸易和经济遭受巨大损失^[3,4]。如何控制食品中重金属超标问题成为亟待解决的重大问题。提高重金属的检测技术水平,对加强食品原材料污染的监控具有重要意义,同时,食品中重金属的脱除技术对保障食品安全和经济持续发展具有重大的

现实意义,近年来,学者们对此进行了大量的研究。

1 食品中的重金属检测方法

1.1 传统检测法

国内外学者^[5-8]近几年针对食品中重金属的检测技术进行了大量的研究。其中,比较传统而成熟的分析技术有紫外—可见分光光度法、原子光谱法、电感耦合等离子体质谱法、高效液相色谱法、X 射线荧光光谱法等。这些传统检测技术均有各自的优缺点,根据待测样品的检测需求可选择最合适的检测方法。

1.1.1 紫外—可见分光光度法 紫外—可见分光光度法(ultraviolet and visible spectrophotometry, UV)是利用重金属元素与显色试剂(一般为有机试剂)发生络合反应,会生成稳定的有色分子团,重金属离子浓度和溶液颜色的深浅程度成正比关系,然后在特定的波长下进行比色检测,从而测得重金属的含量。该方法具有设备简单、检测成本较低、检测方法可靠、应用范围广(Cd、Hg、Pb、As、Ni 等元素都以此为国标测定方法)等优点。王静等^[7]对样品进行不同的消化前处理后,采用 UV 法对酵母中锰的含量进行测定,试验结果较稳定,并且具有较好的回收率。但该方法检出限高,灵敏度和选择性不够好,检测过程需要使用大量的有机溶剂,并且有些显色剂不易得到,需要实验室合成后才能使用,操作较为繁琐。

1.1.2 原子光谱法 原子光谱法包括原子发射光谱法(atomic emission spectrometry, AES)、原子吸收光谱法(atomic absorption spectrometry, AAS)、原子荧光光谱法(atomic fluorescence spectrometry, AFS)等方法。AAS 操作简单、检测限低、灵敏度高,但不能同时测定多种元素,设备价格较高,基体干扰较严重,且只对 Pb、Cd 等元素具有较高的灵敏度。它可以采用火焰原子化、电热原子化(石墨炉)或氢化物发生这 3 种(主要)方式。AES 灵敏度高、检测范围广,能同

基金项目:长沙市科技重大专项(编号:K404036-21)

作者简介:傅亚平(1990—),女,湖南农业大学在读硕士研究生。

E-mail: 519801878@qq.com

通讯作者:吴卫国

收稿日期:2014-05-28

时对多种元素进行检测,但它的检测灵敏度比电感耦合等离子体质谱法略差,可用于除 Hg、Cd 外的绝大部分金属元素的定量测定。AFS 灵敏度高(高于 AAS)、选择性强、方法简单、可同时测定多种元素,还可用于测定 Hg、Cd、As、Pb、Sb、Bi、Se、Te、Sn、Ge、Zn 11 种元素(其中 As 和 Hg 元素都以此为国标测定方法)。但 AFS 应用面窄,设备较昂贵,分析周期较长,测定时受散射光影响较严重。Bakkali 等^[8]利用石墨炉原子吸收光谱法(graphite furnace atomic absorption spectrometry,GFAAS)测定西红柿、胡椒和洋葱中 Cd、Cr、Cu、Mn 和 Pb 的含量,结果表明以上 5 种元素的测定具有良好的灵敏性和准确性,检测限(limit of detection,LOD)和定量限(limit of quantity,LOQ)分别为 0.05~2.20 $\mu\text{g/kg}$ 和 0.15~7.34 $\mu\text{g/kg}$ 。胡青等^[9]采用 ICP—AES 法测定红薯和山药中 Cd、Fe、Gr 等 9 种微量元素,试验结果表明回收率较好,且相对标准偏差较小。H. E. Louise Armstrong 等^[10]以海产品为原料,利用 AFS 法检测其中的汞元素,汞的检出限为 0.25 mg/L。

1.1.3 电感耦合等离子体质谱法 电感耦合等离子体质谱法(inductively coupled plasma - mass spectrometry,ICP—MS)是利用电感耦合等离子体作为电离源,将样品汽化并离子化,使样品中的重金属离子分离出来,再进入质谱仪根据元素的质量特征进行测定。ICP—MS 具有高的灵敏度(高于 AAS)、低的检出限(ng/kg)、宽的线性动态范围,还可同时对多种元素进行分析,适合批量样品、多元素同时快速分析;但样品的预处理繁琐,易受污染,仪器价格较贵,且个别元素测定结果的准确度不高,测定元素较少时试验的运行成本相对较高,限制了其普及应用。杨宇等^[11]采用 ICP—MS 技术测定 59 种国内外大米制品中的重金属 Pb 和 Cd 的含量,结果表明 90%的产品符合中国的标准,但米酒中 Cd 污染比较严重。Ashoka 等^[12]比较不同的消解方法对鱼类组织消解之后重金属残留的影响,并采用 ICP—MS 法测定其中 40 种金属元素,但是没有一种消解方法能够同时准确测定所有元素。

1.1.4 其它方法 常见的传统方法还有高效液相色谱法(high performance liquid chromatography,HPLC)和 X 射线荧光光谱法(X-ray fluorescence spectrometry,XRF)。HPLC 操作简便、灵敏度高、重复性好、可实现多元素同时测定。但该方法检测费用高、流动相消耗大且多数有毒,并且可供使用的络合剂有限,给该方法带来了局限性。XRF 是利用待测样品中重金属元素对 X 射线的吸收情况获得对应元素的含量。XRF 检测速度快、操作简单、可测定的元素范围广,最大的特点是对固体样品进行直接测定。

1.2 快速检测法

经过多年的发展,原有的传统分析方法已日趋成熟,但它们仍存在一些难以解决的问题:如仪器设备昂贵、样品前处理复杂、专业技术要求高、难以应用于现场检测等方

面^[13]。相比于传统的检测方法,方便、快速、低成本快速的检测法更能适应和满足当今快速发展的经济需求和高质量的生活需求。这些快速检测方法主要有免疫分析法、电化学法、微生物检测法^[14]、酶抑制分析法、化学显色法^[15]、光纤传感测试法^[16]、拉曼光谱法^[17]等。

1.2.1 电化学法 电化学法是依据电池的某些电学参数(如电流、电导、电位、电流—电压曲线等)与待测物质的浓度之间存在着一定的关系,从而进行分析测定的^[18]。该方法灵敏度、准确度高(低于 AAS),分析速度快,检出限低($\mu\text{g/kg}$),有机物干扰少,线性范围宽($10\sim225\ \mu\text{g/L}$, $r=0.9986$),仪器设备简单、成本低(较 AAS 而言),容易实现自动化,是一种较好的微量和痕量检测方法。但它的检测条件苛刻,测定结果重现性差。陈芙等^[19]采用便携式重金属分析仪(原理基于阳极溶出伏安法)测定大米和圆白菜样品中 Cd 的含量,结果表明用此方法检测食品中 Cd 的含量是可靠的,并且方便快捷、耗材少、成本低,但需要针对不同重金属元素建立相应的消解方法,才能确保食品中重金属检测的准确度。

1.2.2 酶抑制法 酶抑制法是利用重金属能与特定酶的活性部位结合并使酶活力下降,从而使得底物—酶反应系统中的电导率、pH 和颜色等理化参数发生变化,并且这些变化可以借助光电信号或直接通过肉眼等加以区分,从而建立酶系统变化与重金属浓度的定量关系。酶抑制法具有快速、简便、特异性强、能实现在线检测等特点,但该方法可测的重金属种类较少,且对单一重金属检测准确度和灵敏度较低。Kukla 等^[20]将作为敏感单元的脲酶、胆碱脂酶和葡萄糖氧化酶同时固定在电极表面,组成一种同时具有电解液、绝缘体和半导体 3 种不同通道的 EIS(electrolyte-insulator-semiconductor)传感器阵列,然后用它来识别待测混合液中的重金属离子,并成功用此方法测定了样品中重金属的含量。Renbing Shi 等^[21]利用固定化脲酶膜反应器在带有电位检测器的流动注射分析(flow injection analysis,FIA)系统中测定痕量 Hg。这种技术在被用于测定德国两个地区饮用水中的 Hg^{2+} 时,发现其测定结果与商用系统 FIMS 的测定值相近,且误差小于 4 $\mu\text{g/L}$ 。

1.2.3 免疫分析法 免疫分析法是一种特异性和灵敏度都较高的分析检测方法。它的原理是将特定的络合物与待测重金属离子结合,形成特定的空间结构,再将其连接到抗体或抗原中,与特定的抗原或抗体进行特异性反应,从而达到定量检测的目的。重金属特异性单克隆抗体的制备是重金属免疫检测的关键步骤,但重金属特异性单克隆抗体的制备很困难,而比较容易制备的多克隆抗体却不能满足重金属离子的特异性要求,使得重金属的免疫分析方法的研究与发

展在很大程度上受到了限制。

国外对免疫分析方法进行了深入的研究且该方法在环境监测方面得到了广泛的应用。Darwish 等^[22]在 21 世纪初

建立了一种快速又可行的免疫检测方法,主要是利用能识别 Cd^{2+} —EDTA 配合物的单克隆抗体对水样中 Cd 离子的浓度进行检测,该方法对 Cd 离子浓度的检测具有很高的特异性,而且 Cd^{2+} 的检出限为 $3\sim9\text{ ng/mL}$ 。王津等^[23]建立了一种检测水样中 Cd 的间接竞争酶联免疫方法,该方法检测限为 $0.76\text{ }\mu\text{g/L}$,灵敏度为 $11.33\text{ }\mu\text{g/L}$;自来水和河水样品中 Cd 的添加回收率为 $93.95\%\sim107.40\%$,变异系数为 $3.97\%\sim14.69\%$;且此试验成功制得了 Cd 的高特异性多克隆抗体。

1.2.4 其他方法 目前还有一些新型的重金属快速检测方法,如微生物检测法^[14]、化学显色法^[15]、光纤传感测试法^[16]和拉曼光谱法^[17]等。

(1) 微生物检测法是利用微生物的生理代谢、种群结构和生物量对环境中的重金属胁迫所产生的各种变化进行定性和定量检测的;荧光细菌是目前该领域应用最广泛的微生物。该检测方法灵敏度高、检测时间短,但检测结果重现性差、误差较大。

(2) 化学显色法主要是利用重金属离子与显色剂所发生的显色反应进行检测的,再结合试剂盒、试纸、检测管即可实现快速测定;目前多用于重金属的定性和半定量检测。该方法操作简便、成本较低、可实现现场实时快速监测,但检测的精密度和专一性不够,且检出限较高。

(3) 光纤传感测试法的原理是将待测物质与光相互作用后,使光纤中的光信号发生变化,从而进行测定;此方法测定结果稳定可靠,还适用于现场检测分析。该方法检测速度快、操作简单、精密度和灵敏度较高、回收率也较好,但其适用性较窄,目前普遍用于检测水中的重金属离子。

(4) 拉曼光谱法是通过分子的振动光谱识别和区分不同的物质结构,从而达到间接检测重金属离子的目的。相对于红外光谱法,该方法可以检测的物质范围较广,且可检测小面积的样品,但对被测物的熔点有较高要求,且容易造成微小成分的漏检。

2 食品中重金属的脱除技术

重金属检测技术能起到预警和监控的作用,针对那些含有重金属或重金属超标的食品,还需要采用重金属的脱除技术加以处理,从而使这些产品达到食品安全标准或是高质量食品要求。因此,研究和探索食品中重金属的脱除技术成为近几年食品行业热门的研究方向。

食品中重金属的脱除主要分为两个途径:① 从外源生长环境入手,通过控制和脱除食品原材料生长环境中的重金属,最终确保食品中重金属含量达标;② 直接采取一些方法对食品原材料和加工成品进行必要的处理从而达到去除超标重金属的目的。

2.1 从外源生长环境入手

(1) 重金属首先污染大气和水体,不能被生物降解的重

金属随着水体的流动进而富集于土壤中。然而,土壤中的重金属可通过螯合作用与水或含羟基的有机物结合,形成的螯合物易被植物吸收和富集,因此,有学者^[24]发现并提出了“超富集植物”这一新概念。在新概念提出后,国内外学者^[25,26]对此进行了大量的研究并提出了脱除重金属的植物修复法。近年来,国内外学者^[25-27]开展了大量的植物修复和微生物修复方面的研究并取得了可观的进展。利用植物和微生物富集修复被重金属污染的土壤,可使种植在这片土壤上的农作物和植物体内的重金属含量大大降低。

(2) 对于植物性食材而言,可以通过选择合适的栽培方式和在培养液中添加相应的吸附剂来降低植物中的重金属含量。李优琴等^[28]通过在培养料中添加不同比例的吸附剂和硒制剂来控制金针菇对 Cd 的富集,结果表明在培养料中添加一定量的草炭作吸附剂并且添加硒可降低金针菇子实体中 Cd 的含量,且吸附剂添加量最好控制在 10% 以内,硒制剂的添加浓度也要控制在 10 mg/kg 以内。徐丽红等^[29]进行了两种不同的香菇栽培方式的比较试验,结果表明:当培养料中 Cd 浓度较高时,香菇子实体中的 Cd 主要来源于培养料;而当培养料中 Cd 浓度较低时,香菇子实体中的 Cd 主要来源于土壤,在本底值较高的土壤中,Cd 可能通过毛细管进入培养料后为香菇子实体所吸收富集。试验最后筛选出 Cd 低富集的栽培方式为“离地层架栽培方式”。

(3) 对于动物性食材而言,主要是通过饲料中添加天然矿物吸附剂和营养素来降低动物食品中的重金属污染。周岩民等^[30]研究发现,在饲料中添加一定量的沸石和凹凸棒石黏土可明显降低肉鸡肌肉中的重金属 Pb、Cd 的含量。余东游等^[31]在日粮中添加 0.5% 蒙脱石可以显著改善 Pb 含量为 10 mg/kg Pb 诱导的损伤,并且明显降低猪全血、脑、肝、肾、骨和毛等组织中 Pb 的含量。

2.2 从食品本身入手

近几年,国内外学者^[32-39]研究出了一些食品中重金属的脱除方法,根据食品原材料状态的不同,选择的重金属脱除技术也有所不同。液体中重金属的脱除技术主要有吸附法、离子交换法、化学沉淀法等;固体中重金属的脱除技术主要包括浸泡法、化学法、酶—化学法等。

2.2.1 固体原料中重金属的脱除方法

(1) 浸泡法:浸泡法是利用固相和液相中渗透压达到平衡的原理来脱除重金属离子的,固相中含有较高浓度的重金属离子,当固体物质浸泡于重金属含量较低的液相时,固相中的重金属离子就会往液相中迁移,从而使固体物质中重金属的含量降低。此方法一般在固体量较少且重金属含量较低的情况下适用。刘晶等^[32]在研究大米浸泡过程中重金属含量的变化规律的过程中发现:大米在浸泡过程中,部分重金属会迁移到浸泡液中,且温度越高迁移越多,以 $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 浸泡 30 h 为终点,则 As、Hg、Pb、Cd 的迁移量分别是 43.48% 、 60.26% 、 39.22% 、 33.71% 。

(2) 化学法:化学法的原理是利用化学提取剂将重金属由不可溶态转变为可溶性的离子态。化学提取剂一般是无机酸、有机酸、螯合剂和一些无机化合物,其中,柠檬酸是常用的一种食用脱除剂。舒本胜等^[33]以柠檬酸作为脱除剂,对海带中的重金属 As 进行脱除研究,结果表明:以 3%柠檬酸为脱除剂、料液比 1 : 15(*m* : *V*)、温度 40 ℃、时间 40 min 的脱 As 工艺效果较为理想,总 As 脱除率达到 65.71%,无机 As 脱除率达到 74.39%,且发现脱 As 后的海带营养成分显著提高。

(3) 酶—化学法:酶—化学法是利用特定的酶和化学试剂共同作用于固体原材料表面,使固体表皮脱除,从而达到脱除原材料表皮中的重金属的目的。传统的化学试剂浸泡对重金属的脱除有一定的效果,但是不利于维持原材料的体表结构。单恩莉等^[34]采用酶—化学法脱除东海乌参体表的重金属,试验发现最优的脱除条件是采用 0.10%(*m/m*)的木瓜蛋白酶,在 37 ℃下酶解 1 h,再用 2.0%(*m/V*)食品级柠檬酸浸泡 48 h。经过酶—化学法处理后的东海乌参重金属脱除率高达 90%以上。

2.2.2 液体原料中重金属的脱除方法

(1) 化学沉淀法:化学沉淀法主要利用的是一些化学反应原理,如氧化还原、离子置换和络合反应等,使重金属离子转化生成难溶性盐后得以去除。戴志远等^[35]发明了一种用植酸降低贻贝蒸煮液中重金属的方法,结果表明该方法有效降低了贻贝蒸煮液中主要重金属 Gr 和 Cd 的含量,且较程度地保留了该蒸煮液中总糖和蛋白质的含量。

(2) 吸附法:吸附法是利用一些固体表面能对重金属离子产生特异的吸附作用从而达到脱除重金属的目的,吸附过程中往往还伴随着离子交换作用和螯合作用。吸附剂可以分为无机吸附剂和有机吸附剂两类,应用较多的吸附剂主要有淀粉衍生物、活性氧化铝、壳聚糖类、沸石、改性膨润土等。张洛红等^[36]发明了用灯芯草纤维素黄原酸盐吸附脱除蜂胶中重金属 Pb 的方法,结果表明该吸附剂对蜂胶中的 Pb 的脱除率可高达 61.64%,并且蜂胶通过脱 Pb 后,其中的生物活性成分黄酮类物质仅损失 8%左右。李庆丽^[37]利用壳聚糖海藻酸钠金属硫蛋白凝胶球层析柱处理含 Pb 标准品的蚝油时,发现脱 Pb 后的蚝油中的营养物质含量并没有明显变化,而蚝油中的 Pb 含量几乎降低至 1/6。这就说明此种吸附剂对于脱除蚝油中的重金属 Pb 具有良好的效果。活性氧化铝是分离和富集重金属 Gr 的首选无机吸附剂,氧化铝在酸性或中性介质中吸附 Gr 离子,然后用 0.1 mol/L 的氨水溶液将 Gr 离子洗脱下来^[38]。

(3) 离子交换法:离子交换法是通过离子交换剂中某些可解离的基团与溶液中的重金属离子发生置换作用,从而达到去除重金属的目的。离子交换剂一般是不溶性的高分子化合物,如纤维素、树脂、葡聚糖等。近年来应用离子交换树脂分离和富集食品中有害重金属离子的报道甚多。邢文元

等^[39]发明了一种利用离子交换法脱除沙棘果汁中重金属 Pb 的方法,他用强酸性苯乙烯系阳离子交换树脂有效降低了沙棘果原汁中 Pb 的含量。这种方法处理后的产品中 Pb 含量小于 0.35 mg/L,且很好地保持了果汁中的营养成分,使果汁的口感清爽绵软。

3 结论与展望

目前食品中重金属的污染情况日益严重,重金属污染引起的食品安全问题也越来越多。提高重金属的检测水平对于监控食品原材料污染情况具有重要意义,近年来国内外学者对重金属的检测方法进行了大量的研究,并且形成了一系列较为成熟的重金属检测技术。而食品中重金属的脱除技术对保障食品安全和国家经济持续发展更加具有重大的现实意义,但重金属的脱除技术在中药和水的净化方面研究较为成熟,而有关于食品中重金属脱除技术的报道较少。食品中重金属脱除技术的未来发展应着眼于以下几个方面:

(1) 更加注重研究重金属的上游脱除技术,追溯至源头,从食材的生长环境着手,针对动植物生长环境中存在的重金属开展更多的研究,并将研发出来的重金属脱除技术运用到实际的栽培和饲养环境中,最后对动植物食材中的重金属含量进行追踪检测和评价分析,形成一系列比较成熟的重金属脱除方案。

(2) 针对食品原材料和成品而言,重金属的脱除技术会在一定程度上破坏食品的外观,并对食品中的营养成分造成一定的损失。因而研发出一种操作条件温和、安全性高、经济效益高、且不影响食品外形和营养成分的重金属脱除技术将成为今后研究的主要方向。

(3) 现行的食品重金属脱除技术大都是运用单一的重金属脱除方法,而大多数方法都存在其限制性和弊端,如能将多种方法结合起来,充分利用各个方法的优势,从而达到互补的效果,将有可能大大提高重金属的脱除效果。因此将两种或两种以上的重金属脱除方法联用也将成为今后研究的热门方向。

参考文献

- 1 Canli M, Fumess RW. Toxicity of heavy metals dissolved in sea-water and influence of sex and size on metal accumulation and tissue distribution in the Norway lobster *Nephrops norvegicus*[J]. *Mar Eneiron Res*, 1993, 36(4): 217~236.
- 2 欧忠平,潘教友. 食品中的重金属污染及其检测技术[J]. *中国仪器仪表*, 2008(2): 68~70,78.
- 3 Kitagawa H. Metal-organic frameworks: transported into fuel cells[J]. *Nat Chem.*, 2009, 1(9):689~690.
- 4 Habi S, Daba H. Plasmid incidence, antibiotic and metal resistance among enterobacteriaceae isolated from Algerian streams [J]. *Pak J. Biol. Sci.*, 2009, 12(22):1 474~1 482.
- 5 吴献花,林洪,李海涛,等. 用快速分离柱高效液相色谱法测定食

品中的重金属元素的研究[J]. 食品科学, 2005, 26(6): 218~220.

6 张思冲,周晓聪,叶华香,等. X 射线荧光光谱法测定哈尔滨城郊菜地土壤重金属[J]. 中国农学通报, 2009, 25(13): 230~233.

7 王静,孙合美,谷巍. 分光光度法测定有机物中锰的含量[J]. 中国粮油学报, 2010, 25(6): 123~125.

8 Bakkali K, Martos N R, Souhail B, et al. Characterization of trace metals in vegetables by graphite furnace atomic absorption spectrometry after closed vessel microwave digestion[J]. Food Chemistry, 2009, 116(2): 590~594.

9 胡青,王莹,高倩倩,等. ICP—AES 测定山药与红薯中的微量元素[J]. 沈阳师范大学学报(自然科学版), 2011, 29(4): 553~555.

10 Louise Armstrong H E, Corns W T, Stockwell P B, et al. Comparison of AFS and ICP—MS detection coupled with gas chromatography for the determination of methyl mercury in marine samples[J]. Analytica Chimica Acta, 1999, 390(3): 245~253.

11 杨宇,张玉军. 国内外大米制品中重金属 Cd、Pb 含量研究[J]. 河南工业大学学报(自然科学版), 2009, 30(1): 29~32.

12 Ashoka S, Peake B M, Bremmer G, et al. Comparison of digestion methods for ICP—MS determination of trace elements in fish tissues[J]. Analytica Chimica Acta, 2009, 653(2): 191~199.

13 王磊,胡晓飞,邢广旭,等. 食品中重金属检测方法研究进展[J]. 中国公共卫生, 2012, 28(10): 1 390~1 392.

14 Li Bin, Li Pei-Jun, Wang Jing, et al. Photobacterium phosphoreum assay on the toxicity of soil contaminated by heavy metal[J]. Chin J. Appl Ecol, 2001, 12(3): 443~446.

15 祝波,周杰华,杨钊,等. 鲜活海产品中重金属汞的试纸法快速检测研究[J]. 中国海洋药物杂志, 2011, 30(4): 49~54.

16 黄晓琛,陆斌,国峰. 光纤反射型传感器用于水中铅的测定[J]. 净水技术, 2003, 23(3): 44~45, 48.

17 刘燕德,施宇,蔡丽君. 拉曼光谱在重金属分析中的研究进展[J]. 食品与机械, 2012, 28(4): 1~4.

18 付静. 水环境重金属检测的电化学传感器研究[J]. 浙江大学学报, 2008, 12(2): 123~125.

19 陈芙,方军,吴升海. 基于阳极溶出伏安法(HM-3000P)测定食品中镉(Cd)的应用[J]. 现代科学仪器, 2013(1): 16~18.

20 Kukla A L, Kanjuk N I, Starodub N F, et al. Multienzyme electrochemical sensor array for determination of heavy metal ions[J]. Sensors and Actuators, 1999, 57(1): 213~218.

21 Renbing Shi, Kathrin Stein, Georg Schwedt. Determination of mercury (Ⅱ) traces in drinking water by inhibition of an urease reactor in a flow injection (FIA) system[J]. Fresenius J. Anal Chem., 1997, 357(6): 752~755.

22 Darwish I A, Blake D A. One-step competitive immunoassay for cadmium ions: development and validation for environmental water samples[J]. Analytical Chemistry, 2001, 73(8): 1 889~1 895.

23 王津,生威,王俊平,等. 间接竞争酶联免疫法检测水样中的重金属镉[J]. 食品与机械, 2012, 28(3): 84~86.

24 Sandrigailo N F. The sokolov-sarbai ore concentration plant[J]. Metallurgist, 1958, 1(3): 141~144.

25 Chaney R L. Plant uptake of inorganic waste constituents[C]// Parr J F. Land treatment of hazardous wastes. Noyes Data Corporation. New Jersey: Park Ridge, 1983: 50~76.

26 任秀娟,朱东海,吴海卿,等. 镉富集植物筛选研究[J]. 资源开发与市场, 2014, 30(8): 961~962.

27 齐栋. 固定化微生物富集重金属镉的研究[D]. 太原: 山西大学, 2010.

28 李优琴,吴素玲,王雪峰,等. 吸附剂和硒制剂对金针菇镉富集的控制[J]. 江苏农业学报, 2011, 27(6): 1 363~1 366.

29 徐丽红,吴应森,陈俏彪,等. 香菇(Lentinus edodes)对重金属镉(Cd)的吸收规律及控制技术研究[J]. 农业环境保护, 2011, 30(7): 1 300~1 304.

30 周岩民,郭芳,王恬. 沸石及凹凸棒石黏土对铅、镉在肉鸡肌肉和肝脏中残留的影响[J]. 非金属矿, 2007, 30(5): 7~8.

31 余东游,杨晓刚,许梓荣. 微粒蒙脱石对猪组织铅水平、红细胞生成和肝脏 ALA-D 酶活性及铅诱导的脂质过氧化的影响[J]. 中国兽医学报, 2006, 26(6): 673~676.

32 刘晶,任佳丽,林亲录,等. 大米浸泡过程中重金属迁移规律研究[J]. 食品与机械, 2013, 29(5): 66~67, 79.

33 舒本胜,刘俊荣,宁劲松,等. 正交试验优化海带中砷的脱除方法[J]. 食品科学, 2012, 33(24): 11~15.

34 单恩莉,林赛君,薛亚平,等. 东海海参重金属脱除工艺的研究[J]. 食品工业科技, 2013, 34(16): 239~244.

35 浙江工商大学. 用植酸降低贻贝蒸煮液中重金属的方法: 中国, 200710066983. 9[P]. 2008—08—08.

36 张洛红,李莹,全攀瑞. 灯芯草纤维素黄原酸盐用于脱除蜂胶中铅的研究[J]. 食品工业科技, 2012, 33(1): 226~229.

37 李庆丽. 重金属吸附剂的研究及其在蚝油中的应用[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2009.

38 吴骋,俞璐,王慧,等. 食品中有害元素的富集与分离及其在一些光学及电化学分析方法中的应用[J]. 理化检验—化学分册, 2011, 47(10): 1 243~1 247.

39 青海康普生物科技股份有限公司. 离子交换法减除沙棘果汁原料中重金属铅含量的方法: 中国, 200710050726. 6[P]. 2008—05—14.