

DOI: 10.16210/j.cnki.1007-7561.2023.04.018

王玥, 陈曦, 伍燕湘, 等. 吸附材料在食品重金属分析中的研究进展[J]. 粮油食品科技, 2023, 31(4): 130-137.

WANG Y, CHEN X, WU Y X, et al. Research progress of adsorption materials for heavy metals analysis in food[J]. Science and Technology of Cereals, Oils and Foods, 2023, 31(4): 130-137.

吸附材料在食品重金属 分析中的研究进展

王 玥, 陈 曦, 伍燕湘, 杨鸣赫, 周明慧✉

(国家粮食和物资储备局科学研究院 粮油质量安全研究所, 北京 100037)

摘 要: 因重金属超标导致的食品安全问题对百姓健康具有潜在危害。开发食品重金属快速检测技术, 是防止重金属超标的食品流入市场行之有效的手段。但由于食品中重金属快速检测技术受限于目标物限量低和快速前处理后样品基质的干扰严重等因素, 检测准确性和稳定性均难以保障。吸附材料对重金属具有较好的富集作用, 同时可有效去除食品基质干扰, 为食品重金属快速检测的实现提供了技术支撑。本文在分析总结吸附材料在食品中重金属的检测应用相关研究文献的基础上, 对不同种类的吸附材料的吸附性能、检出限等优劣势作了详细的论述, 并对今后的发展趋势和前景进行了展望。

关键词: 吸附材料; 食品; 重金属; 前处理技术

中图分类号: TS207.3, TB33 文献标识码: A 文章编号: 1007-7561(2023)04-0130-08

Research Progress of Adsorption Materials for Heavy Metals Analysis in Food

WANG Yue, CHEN Xi, WU Yan-xiang, YANG Ming-he, ZHOU Ming-hui✉

(Institute of Quality and Safety of Grain and Oil, Academy of National Food and Strategic Reserves Administration, Beijing 100037, China)

Abstract: Food safety problems caused by excessive metals have potential health hazards related to people's health. The development of rapid detection technology for heavy metals in food is an effective means to prevent food with excessive heavy metals from entering the market. However, the accuracy and stability of the rapid detection of heavy metals in food is difficult to be guaranteed due to the low limit of the target element and the interference of sample matrix after pretreatment. Adsorption materials could have good accumulation on heavy metals, and are effective to remove the matrix of food, which provides technical support for the realization of rapid detection of heavy metals in food. Based on the analysis and summary of the current research on the application of adsorption materials for detecting heavy metals in food, the advantages and disadvantages of adsorption materials including adsorbability and limit of detection were discussed, and the development trend in the future was also prospected.

收稿日期: 2023-04-28

基金项目: 中央级公益性院所基本科研业务费 (ZX2206)

Supported by: Fundamental Research Funds of non-profit Central Institutes (No. ZX2206)

作者简介: 王玥, 女, 1985 年出生, 博士, 副研究员, 研究方向为粮油质量安全检测新材料的设计及制备。E-mail: wangyue@ags.ac.cn

通讯作者: 周明慧, 女, 1984 年出生, 博士, 研究员, 研究方向为粮油质量安全。E-mail: zmh@ags.ac.cn

Key words: adsorption materials; food; heavy metals; pretreatment technology

随着工业和经济的发展,食品安全问题时有发生,特别是重金属超标问题。为了避免其对人体健康造成不可逆转的危害,在食品流通的各环节,均会通过分析检测手段对其进行排查。食品中最常见且危害较大的重金属是镉、铅、砷、汞,虽然不同的重金属特性不同,但它们的共同点就是在人体中有明显的蓄积性。通常当人体表现出相应症状时,已发生慢性中毒,并可能对生命产生了危害^[1]。我国虽制定了 GB 2762《食品安全国家标准 食品中污染物限量》,但食品中重金属检测技术的完善及其快速检测方法开发,才是应对当前食品安全风险和确保流通中食品重金属含量满足限量要求的重要手段。

食品重金属传统分析方法,样品前处理通常采用消解法,此种方法耗费长、步骤繁琐、环境条件要求高,不能满足食品重金属快速分析的实际需求。稀酸提取^[2]、酶解^[3]等技术,实现了食品中重金属从固体至液体的转移,提高了检测效率,但前处理样液重金属含量低、基质干扰物含量高,严重影响检测的灵敏度和准确性。为此,许多学者进行了大量的尝试、系统性的探究,吸附法因

操作简单、吸附性能较高、富集净化后可提高检测灵敏度等优点,因此废水重金属检测技术逐步进化到食品重金属检测技术。本文在综述现有食品重金属吸附材料相关研究的基础上,对已经建立的方法及效率进行了梳理,并分析了其中存在的问题与不足,对今后的发展趋势和前景进行了展望。

1 食品中重金属吸附材料的研究进展

相对于废水中重金属吸附材料研究,食品中重金属吸附材料研究不多,且废水中重金属多以离子态的形式存在,而食品中重金属不仅存在形式较为复杂,不易从基质中分离,而且含量低很多。通常需先对食品浸提、消解等前处理,而后再用吸附材料吸附富集重金属,与食品基质分离,达到净化效果,满足后端仪器的检测(如图 1 所示)。吸附材料可分为天然吸附材料和人工合成的吸附材料,天然吸附材料包括矿物质、农林业废料和动物来源生物质,人工合成的吸附材料包括树脂类、金属有机框架(MOFs)吸附材料、共价有机框架(COFs)吸附材料以及近期备受关注的磁性复合吸附材料。



图 1 吸附材料应用于食品重金属检测的技术流程

Fig.1 The technical process of adsorption materials for heavy metals detection in food

1.1 天然吸附材料

1.1.1 矿物质天然吸附材料

应用于重金属吸附的矿物质吸附材料主要是粘土矿物,如沸石、高岭土、凹凸棒、膨润土、硅藻土等。其具有多孔结构、比表面积大、化学稳定性高等优点,且资源丰富、加工简单、价格

低廉,被广泛用于废水中重金属的吸附,但天然矿物主要借助自身结构的物理吸附性能,而该性能的吸附能力有限,常采用酸、碱改性的方法或其他材料进行复合得以实现其吸附容量的提升^[4],尽管如此,矿物质天然吸附材料还不足以应对具有复杂基质存在的食品样品,大多还是用于各种

水环境中重金属的吸附。

1.1.2 由农林业废料制备的吸附材料

农林业产品的副产物及其加工过程中产生的下脚料和废料,可用于重金属吸附的有秸秆、花生壳、玉米芯、灯心草、甘蔗渣、树皮等^[5],这些农林业废料中含有丰富的纤维素、木质素、蛋白质等大分子物质,这些大分子中又含有大量的互为邻位或间位的氨基、羧基、酚羟基等(图2)可以与重金属结合或形成螯合物的官能团,具有天然的吸附特性。同样,农林业废料作为吸附剂被广泛应用于废水处理中,但与食品相关的报导却很少,这也是由于吸附过程中有大量食品基质的干扰,仅凭物理吸附作用,以及纤维素等植物高分子自身官能团对重金属离子的选择性较差,在吸附过程中会导致食品基质同样被大量消耗,因此,这些废料需要进行一定的化学改性,将具

有选择性的官能团接枝在其表面等手段,才能改善其吸附性能以及特异性。西安工程大学的杨洛红等^[6-7]利用废弃中草药中的灯心草自制纤维素磺酸盐,用于去除蜂胶中的镉和铅,通过对浓度、吸附时间,pH值和吸附温度的调整确定出了最佳吸附条件,结果表明,该吸附剂对蜂胶中的镉离子的吸附率最高可到52.5%,铅离子为61.6%。欧阳小琨课题组^[8]将微晶纤维素进行处理得到羧基化纳米纤维素,将其作为吸附材料对一种由鱼虾经过腌制、发酵后得到的富含氨基酸和多肽的海鲜调味品中的 Pb^{2+} 进行吸附,最大吸附量达到232.6 mg/g,且可在酸性条件下再生。这些农林业废料价低量大、绿色环保,利用其作为吸附材料不仅可以用于吸附重金属,更能废物利用降低资源浪费,为资源利用最大化、高值化提供新思路。

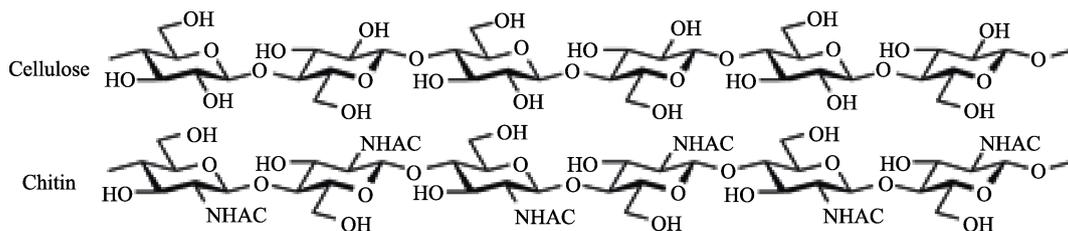


图2 纤维素和甲壳素的化学结构
Fig.2 Chemical structures of cellulose and chitin

1.1.3 动物来源生物质吸附材料

甲壳素(图2)是仅次于纤维素的在自然界中广泛存在的天然高分子,是许多低等动物外壳的重要成分,如虾壳中约含15~30%,蟹壳中约占15~20%。甲壳素在碱性条件下脱乙酰可得到壳聚糖,其是一种可生物降解的高分子,天然无毒,具有丰富的氨基、羟基等可与重金属形成配位络合物的官能团,是性能优良的天然吸附材料^[9]。吴美媛等^[10]先用复合酶提取猴头菇多糖,随后比较了壳聚糖、活性炭以及硅藻土对猴头菇多糖中重金属的吸附效果,经优化条件后,壳聚糖的吸附效果最佳,对铅、砷、汞和镉的吸附率分别为 $99.4\% \pm 2.03\%$ 、 $90.9\% \pm 2.61\%$ 、 $80.3\% \pm 1.76\%$ 和 $89.8\% \pm 2.85\%$ 。壳聚糖通过改性可使其对重金属的选择性得到进一步提高,中国海洋大学的徐莹课题组^[11]利用分子印迹技术,成功制备了 As^{3+} -印迹

壳聚糖树脂,选择性的吸附海带汁中的 As^{3+} ,且这种印迹树脂重复使用10次,仅有13%的再生损失。此种将动物废弃物资源化利用,无污染、低耗能,也是一种非常环境友好的方法。

1.2 人工合成吸附材料

通过对天然吸附材料进行改性可以一定程度上克服其自身局限性,增强其吸附性能,但大多数天然物质还是受本身结构的限制,即使改性也不能达到人们期待的效果,这时就需要通过化学合成手段进行设计和制备自然界本身不存在的吸附材料。因此,合成材料的结构和性能更加具有设计性、可控性、以及性能上的可预期性,可以更好的满足人们的需求。

1.2.1 树脂类吸附材料

树脂类吸附材料大多是由含氧、氮、硫的单体通过聚合反应形成的高分子交联材料,其具有

较大比表面积和多孔网状立体结构,也可以通过在原有高分子材料上通过接枝、修饰等手段进行功能化,通过改变其官能团的组成、含量赋予吸附材料不同的吸附特性。

离子交换树脂是一类常见的树脂类吸附材料,一般作用于重金属的主要是阳离子吸附树脂,利用离子之间的交换作用,将树脂自身的阳离子与重金属进行交换,使重金属离子被吸附到树脂上从而达到分离重金属用于后端检测的目的,通常以固相萃取(solid phase extraction, SPE)色谱柱的形式被广泛应用。王硕课题组^[12]以聚(苯乙烯-衣康酸酐)的共聚物颗粒为核模板,外面以衣康酸酐和 4-丙烯基苯基醚在交联剂二乙烯基苯作用下形成壳层,制备了一种外层羧基官能化中空结构的聚合物微球(图 3),以微球为吸附剂填充到固相萃取柱中,通过等离子体质谱法(ICP-MS)对消化后的食品样品包括紫菜、鱼、和鸡肉,这些样品中的重金属 V^{5+} 、 Cr^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 进行同时测定,这种方法具有较低的检出限(0.20~0.80 $\mu\text{g}/\text{kg}$)和较高的回收率(85%~104%),并且有良好的抗干扰能力,可承受超过 15 次的稳定循环。Durduran 等^[13]用 N-(2-氨基乙基)-2,3-二羟基苯甲醛二胺基对硅胶进行官能团化,随后将其负载在色谱柱上采用 SPE 技术对 Cd^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 和 Pb^{2+} 进行预富集,吸附容量分别为 0.40 mmol/g、0.56 mmol/g、0.50 mmol/g 和 0.23 mmol/g,且此

优化方法可被应用在苹果、马铃薯、蘑菇和菠菜样品的重金属痕量检测上。同样是土耳其研究者^[14]采用有聚苯乙烯/聚丙烯腈/聚吡咯合成的三元聚合物复合材料,采用 SPE 技术对茶叶、咖啡、豆类中的铬、铜、铁、锰、锌、铅离子进行痕量重金属检测分析。离子交换树脂材料,树脂交换容量有限,只适用于低浓度的环境,虽然较适合食品中痕量重金属的检测,但抗有机物污染和抗氧化性较差,且洗脱再生过程中会产生大量含污染物的洗脱液。

多孔吸附树脂也是常见的人工合成聚合物吸附材料,其结构中存在着相互贯通或封闭的空洞,使其具有较高的比表面积,且空洞边界存在较强的剩余力场,使得材料具有较高的比表面能,因而具有较强的吸附性能,但多孔高分子材料的抗基质干扰性较弱,使得其对食品中重金属的吸附性能和特异性较低。直到研究者通过对多孔材料的功能化修饰或复合其他组分制备成复合材料,发现其不同组分所产生的协同效应可以凸显更好的性能^[15]。当材料具有大的孔容积、且孔呈规则有序排列,孔径可调节,形成稳定而连通的框架结构时,这样的结构更加便于修饰和功能化孔隙表面,可以对被吸附物质的尺寸和形状具有良好的选择性,这种具有框架结构的吸附材料在 20 世纪 90 年代被正式命名为金属有机框架(MOFs)材料。

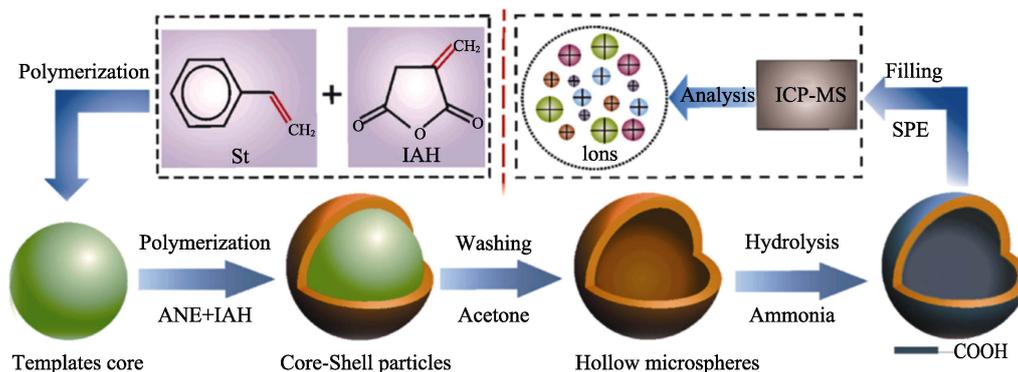


图 3 外层羧基官能化的聚合物微球吸附材料对食品重金属检测的应用^[12]

Fig.3 Application of a polymer microsphere functionalized with carboxyl group for detection of trace elements in food^[12]

1.2.2 金属有机框架(MOFs)吸附材料

MOFs 是一类无机-有机配位的多孔材料,是由无机二级结构单元和有机配体通过配位键组合而成,也是吸附材料首次以“三维多孔结构”

亮相^[16]。近年来,Stoddart 的诺奖团队提出了攻破吸附界难题的逆平衡吸附——机械吸附理论,而 MOFs 就是实现这一目标的理想平台^[17]。MOFs 的诞生可谓是吸附材料发展史上里程碑式的杰

作, 其作为 SPE 吸附材料, 在食品重金属研究中也有着广泛的前景。

MOFs 除了具有高吸附量的特性之外, 还具有对客体的高选择性, 在食品检测中去除基质干扰, 提高检测重金属的灵敏度一直是行业中的难点之一, Huang 等^[18]报导采用壳聚糖/硫醇改性金属有机框架复合材料作为 SPE 吸附剂, 经优化条件后, 对 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 的检出限分别为 $0.033 \mu\text{g/L}$ 和 $0.008 \mu\text{g/L}$, 此方法具有较高的准确度可应用在水稻、小麦和茶叶中铅和镉离子的痕量检测中。

Wu 等^[19]合成了一种新型巯基功能化多孔 MOFs $[\text{Cu}_4\text{O}(\text{BDC})]_n$, 其对 Hg^{2+} 表现出了良好的吸附容量和选择性, 检出限低至 $0.01 \mu\text{g/L}$ 。Wang 等^[20]制备了一种 DNA 功能化铁卟啉 MOFs $(\text{Fe-P})_n\text{-MOF-Au-GR}$, 以这种功能材料作为信号探针, 以纳米金修饰的纸工作电极为传感平台, 在铅离子存在下, GR 可以特异性的切断核苷酸位点, 从而使纳米金工作电极表面的发夹 DNA 杂交, 获得酶促放大信号 (图 4), 该方法的检出限可低至 0.02nmol/L 。

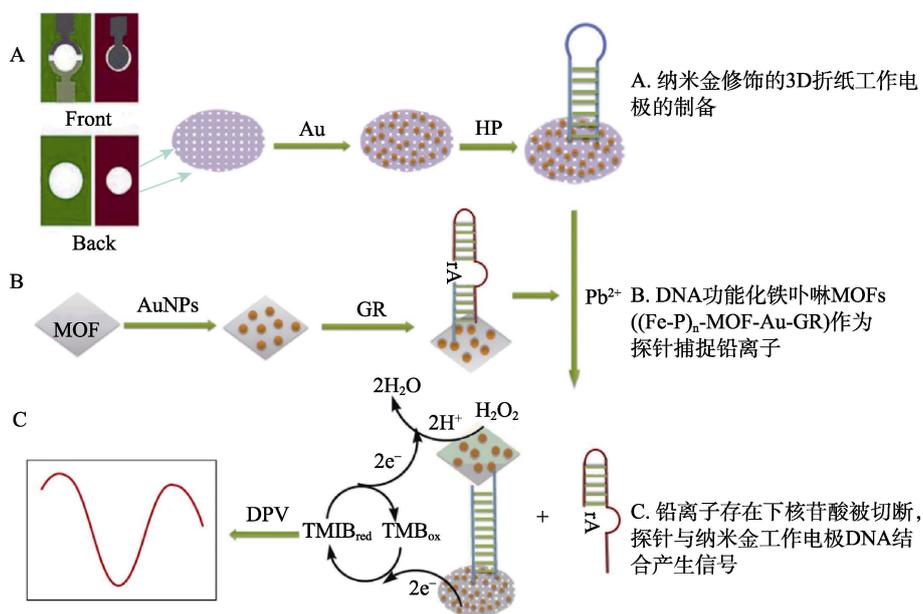


图 4 电化学生物传感器的制备工艺^[20]

Fig.4 Fabrication process of the electrochemical biosensor^[20]

1.2.3 共价有机框架 (COFs) 吸附材料

共价有机框架 (COFs) 结构则是一类单纯只有有机相单体通过共价结合所形成的多孔材料, 其同样具有孔道规则有序、比表面积大等特点^[21]。相较于通过配位键连接的 MOFs 材料, COFs 材料构筑基元间是通过共价键结合形成晶型, 不易受外界条件影响使骨架坍塌, 表现出更优异的化学稳定性。农业农村部环境保护科研检测所和天津大学合作^[22]研发了一种羟基功能化卟啉 COFs, 其具有丰富的酚羟基可以高效的吸附 Cd^{2+} , 并且协同卟啉分子对 Cd^{2+} 的荧光响应, 实现了对 Cd^{2+} 的高效吸附和光学识别双重功能的体现, 并且这一研究还可对小麦和大米中的镉进行提取检测, 检出限可低至 $1.5 \mu\text{g/kg}$ 。

1.2.4 磁性复合吸附材料

磁性吸附材料凭借其优异的磁响应性能, 在吸附污染物后可以进行高效简单的固液/固固分离, 已经在多学科发挥着越来越重要的作用。磁性复合材料通常以 Fe_3O_4 为磁源, 通过官能团修饰或与其他材料复合, 可制备出多种形式的磁性复合材料, 常见的有磁性介孔硅复合材料、磁性树脂材料、以及磁性有机框架材料。瞿静等^[23]通过 L-半胱氨酸修饰氨基磁珠, 使材料表面含硫量达到了 8.2%, 其对镉离子的最大吸附量达到了 238.1mg/g , 并且对大米和虾仁进行了实际样品的验证, 回收率在 87%~94%。Bagheri 等^[24]制备的希夫碱功能性磁性复合材料 ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{L}$), 其可对金枪鱼、虾中的痕量 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 进行高选

择性富集, 优化条件并建立快速、灵敏的检测方法, 检出限低至 0.14~0.19 $\mu\text{g/L}$ 。王松雪团队^[25]合成了一种羧基磁珠 ($\text{Fe}_3\text{O}_4@$ 琼脂糖@亚氨基乙酸), 该材料可从被污染的谷物浸提液中, 去除基质干扰, 通过电化学检测平台检测痕量 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} , 检出限分别为 0.02 mg/kg 和 0.01 mg/kg, 这项研究为粮食中铅镉重金属快速筛查和监测方面提供了设计思路。近年来, 将有机框架材料中复合磁响应成分, 制备的各种磁性有机框架材料

是一个比较热门的方向, 其被用于包括茶叶、果蔬、水产、谷物等食品重金属检测研究中^[26-34](表 1), 这一技术在实现基于有机框架材料对重金属的固相萃取的优势之外, 还使得样品的前处理步骤变得更为简便易操作。检测自动化是现代工农业生产链末端的新需求, 磁性复合材料搭载自动化检测平台, 可以实现食品中重金属富集净化到检测的自动化操作, 能够有效减轻人力负担, 提升效率。

表 1 磁性有机框架材料在食品重金属中的应用

Table 1 Application of magnetic organic frameworks materials in food heavy metals detection

材料	重金属	样品	洗脱剂	吸附量/(mg/g)	检出限	文献
$\text{Fe}_3\text{O}_4@$ En/MIL-101(Fe)	Cd^{2+}	韭菜, 萝卜, 水芹, 香菜, 葫芦巴, 甜菜叶	EDTA/ HNO_3	155	0.15 ng/mL	[26]
	Pb^{2+}			198	0.80 ng/mL	
	Zn^{2+}			164	0.20 ng/mL	
	Cr^{3+}			173	0.50 ng/mL	
$\text{Fe}_3\text{O}_4@$ HKUST-1	Hg^{2+}	鱼	Thiourea	254	10 ng/L	[27]
$\text{SH-Fe}_3\text{O}_4/\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$	Pb^{2+}	大米, 猪肝, 茶叶, 奶粉	HNO_3	198	0.29 mg/L	[28]
$\text{Fe}_3\text{O}_4@$ TAR/HKUST-1	Cd^{2+}	鱼, 虾, 西兰花, 苹果, 生菜, 蘑菇	EDTA	210	0.15 ng/mL	[29]
	Pb^{2+}			185	0.80 ng/mL	
	Ni^{2+}			196	0.40 ng/mL	
$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Py}/\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$	Pd^{2+}	鱼	NaOH/ K_2SO_4 EDTA/NaOH	105	0.37 ng/mL	[31]
	Cd^{2+}			186	0.2 ng/mL	
	Pb^{2+}			198	1.1 ng/mL	
$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-DHZ}/\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$	Cd^{2+}	鱼	Thiourea/NaOH	188	0.39 ng/mL	[32]
	Pb^{2+}			104	0.98 ng/mL	
	Ni^{2+}			98	1.20 ng/mL	
	Zn^{2+}			206	1.40 ng/mL	
$\text{Fe}_3\text{O}_4@$ DMcT/ $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$	Cd^{2+}	婴儿食品	EDTA	155	0.10 ng/mL	[33]
	Pb^{2+}			173	0.15 ng/mL	
	Zn^{2+}			190	0.75 ng/mL	
$\text{Fe}_3\text{O}_4@$ BITC/ $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$	Cd^{2+}	韭菜, 萝卜, 水芹, 香菜, 葫芦巴, 甜菜叶	EDTA	175	0.12 ng/mL	[34]
	Pb^{2+}			168	0.70 ng/mL	
	Zn^{2+}			210	0.16 ng/mL	
	Cr^{3+}			196	0.40 ng/mL	

MIL-101: MIL 系列 MOFs 材料前驱体; HKUST-1: HKUST 系列铜基 MOFs 材料前驱体; En: 乙二胺; SH: 巯基; BTC: 苯三酸; DMcT: 2,5-二巯基-1,3,4-噻二唑; TAR: 4-(2-噻唑偶氮)间苯二酚; Py: 吡啶基; DHZ: 双硫脲; BITC: 苯酰异硫氰酸酯

2 总结与展望

食品中虽然仅存在痕量的重金属, 但其对人体健康的危害不容忽视, 也正是因为其浓度低对检测方法和检出限带来了重大的挑战。这其中食品样品的前处理阶段是一个关键环节, 为了在减少复杂多样的食品基质对检测端的干扰, 采用吸附材料对待测样品进行富集净化是去除基质提高检测准确性的有效手段。近些年, 随着吸附材料领域的发展以及结合对食品前处理方法研究的深入, 大量新兴复合材料的研究层出不穷, 虽然大部分还仅在实验室研发阶段, 但这为食品中重金属的富集净化技术的发展提供了重要的参考, 为

研究高效快速的食品中重金属检测方法拓宽了思路。

综合上述食品中吸附材料当前的研究状况, 以下几个方面还有待改善和创新:

(1) 可富集净化的重金属种类尚不能覆盖食品安全限量指标: 多数研究还是限于对铅和镉两种重金属的提取和检测, 而对砷、汞、铬等多价态重金属的研究相对较少, 这也是因为不同重金属在食品中的存在形式、结合形态等不同导致其被分离的难易程度亦不同;

(2) 材料抗基质干扰性和工业化存在一定问题: 食品样品中的不同危害物和复杂多样的有机

基质可能对检测端传感体系带来各种干扰甚至不同程度的损坏, 虽然新兴复合材料使得食品中的有机分子基质干扰问题得到了部分改善, 但复合材料的成本普遍较高, 目前的应用也通常局限于实验室范围, 离工业生产和技术普及还存在着较远的距离, 而成本低廉、绿色环保的天然吸附材料并不能对基质干扰进行高效的避免;

(3) 材料稳定性还有待进一步提升: 新兴复合材料虽然操作方便, 检测高效, 但部分材料的稳定性较差, 如部分 MOFs 材料的水稳定性较差、一些生物质材料的酸碱稳定性较差等, 这些吸附材料在吸附、洗脱、再生过程中结构不断坍塌, 降低了其吸附性能及重复利用效率;

(4) 富集净化的前处理步骤较为繁琐: 用于食品重金属的吸附材料之所以研究较少的关键原因在于, 在使用吸附材料之前, 不得不先对食品中重金属从固体迁移到液体的操作, 简单的可以捣汁、酸提、酶解, 繁琐的需要进行消解, 这大大的增加了前处理步骤时间、加重了其繁琐程度、也提高了成本, 虽然这种富集净化操作, 可明显提升检测灵敏度和降低检出限, 但想将其普及在食品行业重金属检测中还需不断改善方法和技术。

因此, 在现有技术的基础上, 改善以上不足, 进一步研发可在一定媒介下对食品样品直接进行重金属吸附的吸附材料, 将是一次关键的技术革新, 不仅可将吸附材料广泛普及于食品重金属检测中, 还可将提升快速检测技术在灵敏度、精准度上的不足, 这将会成为食品中重金属检测技术方面需要探究的重要方向。

参考文献:

- [1] SHI Y Q, HONG E L, ZHAO J N, et al. Toxicity of cadmium and its competition with mineral nutrients for uptake by plants: A review[J]. *Pedosphere*, 2020, 30(2): 168-180.
- [2] 周明慧, 王松雪, 伍燕湘. 稀酸温和提取直接进样快速测定大米中镉含量的研究[J]. *中国粮油学报*, 2015, 30(2): 97-102.
ZHOU M H, WANG S X, WU Y X. Rapid direct sampling detection of Cd in rice using diluted acid extraction[J]. *Journal of the Chinese Cereals and Oils Association*, 2015, 30(2): 97-102.
- [3] QU Y B X, YANG Z G, LI H P, et al. Ultrasound-assisted enzymatic extraction method for multi-element analysis of rice[J]. *Food Analytical Methods*, 2020, 13(8): 1549-1555.
- [4] 李超, 王丽萍. 矿物材料处理废水的研究进展[J]. *矿产保护与利用*, 2020, 40(1): 65-71.
LI C, WANG L P. Research progress of minerals in waste water treatment[J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 2020, 40(1): 65-71.
- [5] 易锦馨, 霍志鹏, ABDULLAH M A, 等. 农林废弃生物质吸附材料在水污染治理中的应用[J]. *化学进展*, 2019, 31(5): 760-772.
YI J X, HUO Z P, ABDULLAH M A, et al. Application of agroforestry waste biomass adsorption materials in water pollution treatment[J]. *Progress in Chemistry*, 2019, 31(5): 760-772.
- [6] 李波, 张洛红, 李莹. 灯芯草纤维素黄原酸盐的制备及吸附蜂胶中镉的效果分析[J]. *黑龙江畜牧兽医*, 2013, 15: 128-130.
LI B, ZHANG L H, LI Y. The preparation of xanthogenate using *Juncus roemerianus* fiber and its effect on the adsorption of cadmium in propolis[J]. *Heilongjiang Animal Science and Veterinary Medicine*, 2013, 15: 128-130.
- [7] 张洛红, 李莹, 仝攀瑞. 改性废弃灯芯草吸附去除蜂胶中的铅[J]. *西安工程大学学报*, 2011, 25(4): 503-508.
ZHANG L H, LI Y, TONG P R. Preparation of xanthogenate by modifying common rush residues for removing lead from propolis[J]. *Journal of Xi'an Polytechnic University*, 2011, 25(4): 503-508.
- [8] WANG N, JIN R N, OMER A M, et al. Adsorption of Pb(II) from fish sauce using carboxylated cellulose nanocrystal: Isotherm, kinetics, and thermodynamic studies[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2017, 102: 232-240.
- [9] PRASHANTH K V H, THARANATHAN R N. Chitin/chitosan: modifications and their unlimited application potential-an overview[J]. *Trends in Food Science & Technology*, 2007, 18(3): 117-131.
- [10] 吴美媛, 周英, 何慧明, 等. 猴头菇多糖复合酶法提取及重金属去除工艺研究[J]. *食品研究与开发*, 2013, 34(16): 15-17.
WU M Y, ZHOU Y, HE H M, et al. Study on complex enzymatic extraction and heavy metal removal process of *Hericium polysaccharide*[J]. *Food Research and Development*, 2013, 34(16): 15-17.
- [11] LIU B, WANG D, GAO X, et al. Removal of arsenic from *Laminaria japonica* Aresch juice using As(III)-imprinted chitosan resin[J]. *European Food Research and Technology*, 2011, 232(5): 911-917.
- [12] QIN J X, SU Z, MAO Y H, et al. Carboxyl-functionalized hollow polymer microspheres for detection of trace metal elements in complex food matrixes by ICP-MS assisted with solid-phase extraction[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2021, 208: 111729-111736.
- [13] DURDURAN E, ALTUNDAG H, IMAMOGLU M, et al. Simultaneous ICP-OES determination of trace metals in water and food samples after their preconcentration on silica gel

- functionalized with N-(2-aminoethyl)-2,3-dihydroxybenzaldimine[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2015, 27: 245-250.
- [14] DASBASI T, SOYKAN C. A synthesized ternary polymer composite and its use for SPE of trace metals in Coffee, tea and legumes[J]. *Food Chemistry*, 2021, 365: 130518-130525.
- [15] HABIBA U, AFIFI A M, SALLEH A, et al. Chitosan/(polyvinyl alcohol)/zeolite electrospun composite nanofibrous membrane for adsorption of Cr^{6+} , Fe^{3+} and Ni^{2+} [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, 322(Part A): 182-194.
- [16] YAGHI O M, O'KEEFFE M, OCHWIG N W, et al. Reticular synthesis and the design of new materials[J]. *Nature*, 2003, 423(6941): 705-714.
- [17] FENG L, QIU Y Y, GUO Q H, et al. Active mechanisorption driven by pumping cassettes[J]. *Science*, 2021 374(6572): 1215-1221.
- [18] HUANG L J, HUANG W, SHEN R J, et al. Chitosan/thiol functionalized metal-organic framework composite for the simultaneous determination of lead and cadmium ions in food samples[J]. *Food Chemistry*, 2020, 330: 127212-127218.
- [19] WU Y Z, XU G H, LIU W, et al. Postsynthetic modification of copper terephthalate metal-organic frameworks and their new application in preparation of samples containing heavy metal ions[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2015, 210: 110-115.
- [20] WANG X, YANG C L, ZHU S H, et al. 3D origami electrochemical device for sensitive Pb^{2+} testing based on DNA functionalized iron-porphyrinic metal-organic framework[J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2017, 87: 108-115.
- [21] COTE A P, BENIN A I, OCKWIG N W, et al. Porous, crystalline, covalent organic frameworks[J]. *Science*, 2005, 310(5751): 1166-1170.
- [22] JIN W L, LI W, WANG H X, et al. Sponge-supported monolithic materials of porphyrin covalent organic frameworks for selective recognition, convenient removal and extraction of Cd^{2+} [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2022, 10: 107662-107673.
- [23] 瞿静, 毕晓彤, 张爱琳, 等. 功能化磁性吸附材料制备及其在食品重金属检测中的应用[J]. *食品研究与开发*, 2020, 41(9): 6-11.
- QU J, BI X T, ZHANG A L, et al. Preparation and application of functionalized magnetic material in quantification of heavy metal ions in foodstuffs[J]. *Food Research and Development*, 2020, 41(9): 6-11.
- [24] BAGHERI H, AFKHAMI A, SABER-TEHRANI M, et al. Preparation and characterization of magnetic nanocomposite of Schiff base/silica/magnetite as a preconcentration phase for the trace determination of heavy metal ions in water, food and biological samples using atomic absorption spectrometry[J]. *Talanta*, 2012, 97: 87-95.
- [25] TIAN W, ZHOU M H, LIU Y L, et al. A rapid magnetic-based purification of Cd^{2+} and Pb^{2+} prior to portable electrochemical determination for grain[J]. *Food Chemistry: X*, 2023, 18: 100636-100642.
- [26] BABAZADEH M, HOSSEINZADEH-KHANMIRI R, ABOLHASANI J, et al. Solid phase extraction of heavy metal ions from agricultural samples with the aid of a novel functionalized magnetic metal-organic framework[J]. *RSC Advances*, 2015, 5(26): 19884-19892.
- [27] TADJARODI A, ABBASZADEH A. A magnetic nanocomposite prepared from chelator-modified magnetite(Fe_3O_4) and HKUST-1(MOF-199) for separation and preconcentration of mercury(II) [J]. *Microchimica Acta*, 183(4):1391-1399.
- [28] WANG Y, CHEN H H, TANG J, et al. Preparation of magnetic metal organic frameworks adsorbent modified with mercapto groups for the extraction and analysis of lead in food samples by flame atomic absorption spectrometry[J]. *Food Chemistry*, 2015, 181: 191-197.
- [29] GHORBANI-KALHOR E. A metal-organic framework nanocomposite made from functionalized magnetite nanoparticles and HKUST-1 (MOF-199) for preconcentration of Cd(II), Pb(II), and Ni(II)[J]. *Microchimica Acta*, 2016, 183(9): 2639-2647.
- [30] SOHRABI M R, MATBOUIE Z, ASGHTINEZHAD A A, et al. Solid phase extraction of Cd(II) and Pb(II) using a magnetic metal-organic framework, and their determination by FAAS[J]. *Microchimica Acta*, 2013, 180(7-8): 589-597.
- [31] BAGHERI A, TAGHIZADEH M, BEHBAHANI M, et al. Synthesis and characterization of magnetic metal-organic framework (MOF) as a novel sorbent, and its optimization by experimental design methodology for determination of palladium in environmental samples[J]. *Talanta*, 2012, 99: 132-139.
- [32] TAGHIZADEH M, ASGHTINEZHAD A A, POOLADI M, et al. A novel magnetic metal organic framework nanocomposite for extraction and preconcentration of heavy metal ions, and its optimization via experimental design methodology[J]. *Microchimica Acta*, 2013, 180(11-12): 1073-1084.
- [33] GHORBANI-KALHOR E, HOSSEINZADEH-KHANMIRI R, BABAZADEH M, et al. Synthesis and application of a novel magnetic metal-organic framework nanocomposite for determination of Cd, Pb, and Zn in baby food samples[J]. *Canadian Journal of Chemistry*, 93(5): 485-491.
- [34] HASSANPOUR A, HOSSEINZADEH-KHANMIRI R, BABAZADEH M, et al. Determination of heavy metal ions in vegetable samples using a magnetic metal-organic framework nanocomposite sorbent[J]. *Food Additives & Contaminants: Part A*, 2015, 32(5): 725-736. 
- 备注: 本文的彩色图表可从本刊官网 (<http://lspkj.ijournal.cn>)、中国知网、万方、维普、超星等数据库下载获取。