

植物提取物重金属脱除技术研究进展

李永迪^{1,2}, 刘仲华^{1,2,3}, 黄建安^{1,3}, 张贻杨^{1,2}, 李勤^{1,2,3*}

1. 湖南农业大学 教育部茶学重点实验室, 湖南 长沙 410128

2. 国家植物功能成分利用工程技术研究中心, 湖南 长沙 410128

3. 湖南省植物功能成分利用协同创新中心, 湖南 长沙 410128

摘要:近年来,植物提取物得到了广泛的开发与利用,但重金属污染问题已经危及到其安全应用。因此,有效去除植物提取物中的重金属污染成为亟待解决的问题和国内外的研究热点。目前应用较为广泛的重金属脱除技术包括絮凝沉淀法、吸附法、分子筛法等。另外一些新型的技术和材料也逐渐应用于植物提取物重金属脱除,如微生物法、纳米技术、离子/分子印迹技术、仿生材料等。对近年来植物提取物中重金属脱除技术的原理和应用进行综述,对各方法的特点进行归纳总结,并对植物提取物中重金属脱除技术的发展趋势和前景进行展望。

关键词:植物提取物;重金属污染;脱除技术;絮凝沉淀法;吸附法;分子筛法

中图分类号: R284.2 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-2670(2019)07-1727-07

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2019.07.035

Research progress on heavy metals removal from plant extracts

LI Yong-di^{1,2}, LIU Zhong-hua^{1,2,3}, HUANG Jian-an^{1,3}, ZHANG Yi-yang^{1,2}, LI Qin^{1,2,3}

1. Tea Key Lab of the Ministry of National Teaching of Hunan Agricultural University, Changsha 410128, China

2. National Research Center of Engineering Technology for Utilization of Botanical Functional Ingredients, Changsha 410128, China

3. Hunan Co-Innovation Center for Utilization of Botanical Functional Ingredients, Changsha 410128, China

Abstract: In recent years, plant extracts have been widely developed and used, but the pollution of heavy metals has threatened the safe application of plant extracts. Therefore, effective removal of heavy metal pollution in plant extracts has become an urgent problem to be solved and a research hotspot at home and abroad. At present, the widely used heavy metals removal technologies include flocculent precipitation, adsorption, molecular sieve and so on. Other new technologies and materials are also being applied to the removal of heavy metals from plant extracts, such as microbiological methods, nanotechnology, ion/molecular imprinting techniques, biomimetic materials, etc. This paper reviews the related literature about the principle and application of removal of heavy metals in plant extracts in recent years, summarizes the characteristics of each method, and prospects the development trends and prospects for the future.

Key words: plant extract; heavy metal pollution; removal technology; flocculent precipitation; adsorption; molecular sieve

重金属指在标准状况下单质密度大于 4 500 kg/m³ 的金属元素,常见的重金属元素有铅(Pb)、汞(Hg)、镉(Cd)、铬(Cr)、砷(As)、银(Ag)、铜(Cu)、金(Au)、铁(Fe)等。由于重金属在环境中不能被生物降解,而且可以通过食物链在生物体内富集,甚至可以转化为毒性更强的化学形态^[1-2]。所以重金属离子进入生物体后,会对生物体的正常

生理功能和代谢功能造成不同程度的干扰和损害,从而使生物体表现为中毒现象,严重时甚至死亡^[3-6]。一般认为,重金属离子进入生物体后与生物体内的蛋白质、核酸、酶等大分子物质的活性位点或一些非活性位点发生作用,进而影响了生物大分子的正常生理机能^[7]。

植物提取物是指采用一定的溶剂和方法,以植

收稿日期: 2018-12-07

基金项目: 国家重点研发计划(2017YFD0400803); 长沙市重大专项(kq1804003); 湖南农业大学“1515”人才计划

作者简介: 李永迪(1992—),男,硕士研究生,研究方向为茶叶加工及功能成分化学。E-mail: jesse_lee12@163.com

*通信作者 李勤(1983—),男,讲师,研究方向为茶叶深加工与综合利用。E-mail: liqinvip@126.com

物(植物全部或者某一部分)为原料,经过提取、分离、纯化过程,得到的活性成分(如酚酸、黄酮、精油、生物碱、多糖等)^[8],其具有含量稳定、无污染、无残留、易吸收等优点^[9]。目前,植物提取物已被广泛应用于食品添加剂、食品保鲜、养殖业、农药杀虫剂、医药等领域。

植物提取物中重金属主要来源于植物原料^[10-11]:

①原料生长环境,包括土壤、工业“三废”污染、农药和化肥污染等;②植物自身遗传特性,部分植物对重金属具有富集作用;③植物原料的采集、运输、仓储过程中重金属污染。植物提取物重金属污染的控制和去除对其进一步的开发利用有重大意义。

1 植物提取物加工过程中重金属脱除

研究发现,植物提取物在提取加工过程中提取方法、提取溶剂、浸提时间、浸提次数、浸提温度、料液比等均会对其重金属含量造成影响。潘兰等^[12]以 80%乙醇提取甘草有效成分并比较提取前后重金属含量变化,结果表明各重金属含量变化不大,说明乙醇溶出的重金属较少。超临界流体萃取技术是将金属配合反应与超临界流体萃取技术结合形成的新型萃取技术。在提取植物有效成分前,先用超临界萃取技术净化植物原料,可有效降低提取物中重金属含量。张晖芬等^[13]利用超临界 CO₂ 萃取技术净化地黄、淫羊藿中的重金属,净化后重金属含量低于相关标准,且净化后有效成分相对含量损失小于 5%。叶菲菲等^[14]采用超临界萃取技术提取薏苡仁糠中的薏苡仁糠油,得到薏苡仁糠油收率达 24%,铅、砷、汞等重金属含量很低,说明该法可获得薏苡仁糠中有效成分同时降低对重金属的萃取。

2 植物提取物中重金属脱除技术

2.1 絮凝沉淀法

絮凝沉淀法是指将絮凝剂投加到需处理的植物提取物溶液中,通过水解后产生的金属氧化物对溶解态重金属离子产生静电结合作用,使其在溶液中的浓度降低,同时形成密度大、体积大的易沉淀絮凝物,使其从溶液中析出^[15]。其机制主要有压缩双电层、电中和、吸附架桥和沉淀网捕 4 种理论^[16]。絮凝剂种类繁多,有壳聚糖、吸附树脂、天然纤维素、鞣酸、明胶等。其中壳聚糖因来源广泛、价格低廉、具有良好地生物相容性和降解性,已被广泛应用于植物提取物重金属脱除。

吴美媛等^[17]采用壳聚糖脱除猴头菇多糖提取物中的重金属,结果表明当壳聚糖质量浓度为 5

g/mL 时,对多糖中 Pb 和 As 的去除率超过 90%,对 Hg 和 Cd 的去除率超过 80%。任泳等^[18]采用 EDTA 修饰的壳聚糖磁性吸附剂对当归提取液中低浓度的重金属进行脱除,结果表明其对提取液中低浓度的 Cu、Cd、Pb 等有较高清除率,同时对其药效成分影响不大。程红霞等^[19]和潘育方等^[20]研究发现壳聚糖对中药水提物中重金属具有一定的吸附能力,可用于中药提取物重金属脱除。罗玄^[21]通过戊二醛交联后的壳聚糖微球(CCR)和甲基丙烯酸甲酯(MMA)反应制得一种甲基丙烯酸甲酯接枝的交联壳聚糖微球,并用于果蔬汁中重金属的去除,结果表明对 Cd²⁺、Hg²⁺、Pb²⁺去除率分别为 55.9%、64.0%、77.1%。

2.2 吸附法

吸附法是利用吸附剂表面对重金属离子产生特异性吸附作用,从而达到脱除重金属的目的。吸附作用可分为物理吸附和化学吸附,物理吸附通过范德华力作用,化学吸附通过化学键作用^[22]。目前常用的吸附材料有大孔树脂、离子交换树脂、硅胶、金属吸附剂等。

2.2.1 树脂吸附法

(1)大孔树脂吸附:大孔树脂是一种内部具有三维空间立体结构,孔径与比表面积都较大的高分子聚合物,不溶于酸、碱及乙醇、丙酮和烃类等有机溶剂,对氧、热和化学试剂稳定。大孔树脂吸附理论主要分为吸附动力学、吸附热力学、吸附构效关系和吸附选择性 4 个方面^[23]。大孔树脂吸附法一般应用于大分子物质的吸附,如酚类、生物碱类、皂苷类、黄酮类化合物等。但近年来也有学者发现大孔吸附树脂可用于植物提取物中重金属脱除,且对有效成分几乎无影响。王先良等^[24]研究发现 D402 和 D401 型大孔树脂可用于中药粗提物中超标重金属的脱除,且对有效成分类黄酮含量的影响很小。程晓亮等^[25]比较了 D751 和 D403 型大孔螯合树脂对银杏叶提取物中重金属的脱除效果,可使提取物中重金属含量低于国家限量,且有效成分损失率低于 6%。梁贺升等^[26]利用 D751 型大孔吸附树脂脱除板蓝根提取液中的 Cu、Pb、Cd,结果表明过柱速度、重金属初始浓度、板蓝根水提液浓度以及树脂再生对脱除 Pb 和 Cd 的影响不大,两者的脱除率都很高,但对 Cu 的脱除率有一定的影响,经树脂处理后板蓝根提取物主要成分含量变化不大。陈来荫等^[27]发明了一种利用大孔吸附树脂和螯合树脂降

低速溶茶中包括 As、Pb 等重金属的方法, 结果表明 As、Pb 等重金属离子的脱除率达到 50%, 茶多酚损失率小于 5%。目前将大孔树脂直接运用于脱除植物提取物中重金属的研究报道较少, 主要是大孔吸附树脂的吸附效果容易受影响, 而且吸附树脂品种、规格繁多, 在确定工艺条件时需要优选, 对工艺技术条件要求较高, 操作较复杂, 且大孔吸附树脂容易对提取物有效成分造成影响。

(2) 离子交换树脂: 离子交换树脂是一种在交联聚合物结构中含有离子交换基团的功能高分子材料。其对重金属离子的吸附过程见图 1, 可分为 5 个主要部分^[28]: ①重金属离子扩散到树脂表面的静止液膜; ②重金属离子扩散到树脂; ③重金属离子扩散到树脂内部; ④与功能基团所带的相反电荷发生离子交换; ⑤交换后的离子扩散到溶液。周莉等^[29]采用阳离子交换树脂去除丹参提取液中 Cd、

Pb 和 Cu, 结果表明阳离子交换树脂能去除 80% 以上的重金属, 有效成分回收率在 90% 以上。吴聪俊等^[2]采用 001×7 强酸性阳离子交换树脂对中药水提物中重金属进行吸附脱除, 结果表明其对 Pb、Cd、Cu、Hg 等重金属去除效果明显, 同时中药提取物中有效成分回收率超过 90%。董维兵^[30]采用强酸性阳离子交换树脂去除富硒丹参叶提取物中的 Pb、Cd、Cu 和 Hg, 重金属脱除率均在 80% 以上, 丹参总酚酸、总黄酮、总丹参酮的回收率均大于 90%, 总硒的回收率为 85.1%。魏继新等^[31]研究 2 种螯合树脂用于脱除板蓝根提取液中重金属离子的可行性, 结果表明树脂 A 较适合脱除板蓝根提取液中的重金属, 干膏得率损失低于 7%。何琦^[32]发明了一种缩聚型大孔珠状弱碱离子交换树脂, 可用于植物提取物中 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 等二价重金属离子的去除。

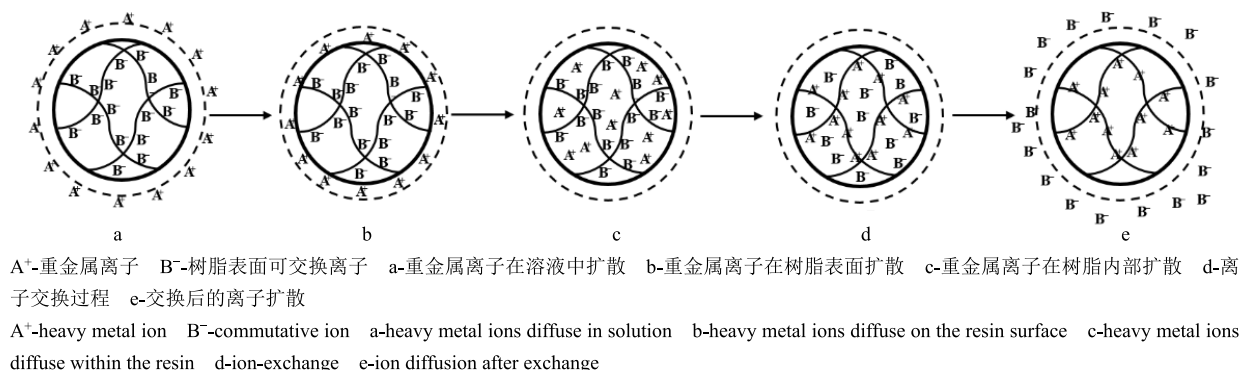


图 1 离子交换树脂对重金属离子的吸附过程

Fig. 1 Adsorption process of heavy metal ions by ion exchange resin

2.2.2 硅胶吸附法 硅胶是一种多孔的非晶态物质, 主要成分为 SiO_2 , 由硅酸钠和硫酸反应并经一系列后续处理而制得, 其分子式为 $m\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ^[33]。原硅胶对重金属吸附量小、选择性差, 需要对硅胶进行修饰和改性来提高性能^[34]。以硅胶为载体, 经过络合基团修饰后的键合硅胶应用广泛, 可用于富集、分离、回收微量的重金属元素。络合基团通过碳链与硅胶表面连接并产生一定的离体位阻, 阻止被分析物与硅胶表面的硅醇基结合; 络合基团另一端为具有吸附金属离子特性的配体原子, 用于重金属离子的吸附。其中应用较多的络合基团包括含巯基 (-SH) 和氨基 (-NH₂) 的一些简单结构的络合基团, 如硫丙基、氨丙基、乙二醇丙基等, 含巯基和氨基络合基团的键合硅胶对 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Cu^{2+} 和 Hg^{2+} 等重金属离子均有吸附作用, 含巯基的硅胶对

亚砷酸盐 (AsO_3^{3-}) 也有很好的选择性吸附能力。部分键合硅胶在重金属离子富集方面的应用见表 1^[35]。

张硕等^[36]利用烷基硫脲功能化修饰后的硅胶脱除刺五加提取物中的重金属, 可选择性的脱除重金属, 脱除率超过 80%, 有效成分变化率小于 2%, 含固量损失率为 0.18%。通过螯合硫丙基片段而成的 γ -硫丙基键合硅胶已被广泛应用于黄连^[37]、龙胆^[38]、金银花^[39]、复方清茶^[40]等植物提取物中重金属的脱除。郭红丽等^[41]使用一种多功能团修饰的硅胶去除灵芝提取物中重金属, 结果表明 Pb、Cd、Hg、As、Cu 平均去除率分别为 73.79%、74.28%、57.73%、76.55%、85.39%, 重金属总去除率达 81.68%, 且对有效成分影响较小。高源等^[42]制备了一种硅胶化合物, 能高效、快速、便捷地去除中药提取物中的重金属元素。

表 1 键合硅胶脱除重金属的应用

Table 1 Examples of application of bonded silica gel in removal of heavy metals

络合基团	脱除重金属
氨基硫脲	从其他干扰离子中选择性地提取和分离 Pb^{2+}
酸性红 88	对 Cd^{2+} 、 Co^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Ni^{2+} 、 Pb^{2+} 和 Zn^{2+} 的吸附容量分别为 11.7、15.1、12.1、3.9、11.3、16.2 和 12.1 $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$
2,4-二氯苯氧基乙酸	分离和富集 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Zn^{2+} 和 Cd^{2+}
2-氨基-1-环戊烯-1-二硫代羧酸	提取 Ag^{+} 、 Hg^{2+} 和 Pb^{2+}
酰肼化合物	提取 Cu^{2+} 、 Cr^{3+} 、 UO_2^{2+} 、 K^{+} 、 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 、 Zn^{2+} 和 Hg^{2+}
铬黑 T	固定相提取 Zn^{2+} 、 Mg^{2+} 和 Ca^{2+}
1-烯丙基-3-疏丙基	对 Hg^{2+} 具有高吸附性能
吡啶	在混合溶液中选择吸附 Cu^{2+}
氨基二硫代甲酸衍生物	提取 Hg^{2+}
对硝基苯偶氮-2-萘酚	富集和分离 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 和 Cu^{2+} ，吸附 Pb^{2+}
3-(1-甲基硫脲) 丙基硅胶	富集和分离 Ag^{+} 、 Au^{3+} 、 Pb^{2+} 和 Pt^{2+}
四苯基卟啉	与 Sn^{4+} 、 In^{3+} 和 Zn^{2+} 形成复合物
2-巯基-5-苯胺基-1,3,4-噻二唑	富集 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Cu^{2+} 和 Hg^{2+}
1,8-二羟基蒽醌	富集 Fe^{3+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 和 Cu^{2+}
二硫代氨基甲酸衍生物	富集 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Pt^{2+} 和 Ag^{+}
甲酞水杨酸	从其他离子中选择性富集 Fe^{3+} ，吸附容量达 $0.95 \sim 0.96 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$
N-苯酰硫脲	富集乙醇溶液中的 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 和 Cd^{2+}

2.2.3 其他吸附剂吸附 张艳红等^[43]比较了 4 种吸附材料对丹参水提液中重金属的脱除效果，结果发现 PEP12 脱除效果最好，且对丹酚酸 B 的影响较小。蔡一楠等^[44]利用金属螯合剂去除提取物卡拉胶中重金属离子，使 Pb、As、Cd 的量分别减少了 69.4%、76.1%、69.2%。张洛红等^[45]使用灯芯草纤维素黄原酸盐吸附去除蜂胶中的 Pb^{2+} ，结果表明 Pb^{2+} 的去除率为 61.64%，最主要活性成分芦丁量仅损失 8%。魏晓杰等^[46]采用电吸附法吸附决明子水煎液中金属元素，结果表明金属元素含量在电吸附过程中均呈现下降趋势，其中 Pb、Cd 质量分数分别降低 47.2% 和 49.6%。

2.3 分子筛

分子筛是由 TO_4 四面体之间通过共享顶点形成的三维四连接骨架，其中 T 通常指 Si、Al、P 等原子，少数也会是 B、Be、Ga 等原子。分子筛对重金属的富集原理表现在 2 个方面：①离子交换反应，在分子筛晶体结构中，部分 Si 被 Al 所取代，使分子筛晶体带负电荷，存在于分子筛大孔洞中的一价或者二价阳离子 (Na^{+} 、 K^{+} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+}) 可与之结合来补偿过剩电荷，这种结合力较弱使得流动性

比较大，容易与通过静电作用吸附于分子筛表面的重金属阳离子或带正电荷的基团发生离子交换反应^[47-48]。②分子大小筛分，分子筛孔径 $< 2 \text{ nm}$ ，重金属离子能通过微孔被吸附，而中药有效成分多为大分子物质，无法通过微孔被吸附^[49]。

近年来，分子筛被广泛应用于水体、土壤中重金属的脱除，在植物及植物提取物中重金属脱除应用较少。余金鹏等^[49]开发出一种以 13X 分子筛原粉、活性氧化铝为原料，以壳聚糖和乙二胺四乙酸 (EDTA) 为扩孔剂的扩孔型吸附剂，用于吸附丹参提取物中 Cu、Pb、Cd、Hg、As，结果表明 5 种重金属的脱除率可达到 21.0%、91.5%、97.5%、60.3%、46.8%。张春秀等^[50]在利用 13X 分子筛在 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 陶瓷管表面制备涂层，并用于丹参提取液中 Pb 和 Cd 的脱除，结果表明铅和镉的脱除率分别为 86.7% 和 44.2%，且提取液含固量、丹酚酸 B 和迷迭香酸保留率分别为 99.6%、96.8%、99.3%。王鹏飞等^[51]制备了一种 Ca-X 分子筛吸附材料，并应用于脱除中药中的重金属，结果表明该分子筛材料可用于中药中 Cu、Cd、Pb、Hg、As 等重金属的脱除，且有效成分损失很少。

2.4 其他方法

除此之外,微生物、纳米技术、分子/离子印迹技术、仿生材料等方法在植物提取物重金属脱除方面也有部分应用且前景广泛。微生物脱除法是近年来广受关注的新型高效重金属脱除技术,目前广泛应用于水体、土壤、食品等领域^[52]。微生物法脱除重金属的机制主要有沉淀作用、表面吸附及络合作用、静电结合作用、离子交换吸附、氧化还原作用、微沉积作用及胞内累积效应等^[53-55]。纳米材料具有高比表面积、高表面能等独特性能,吸附能力相对较高,在植物提取物重金属脱除领域具有良好的应用前景。敖明章等^[56]发明了一种利用 Fe_3O_4 纳米材料脱除银杏叶提取物中银杏酸和重金属的

方法,可以达到同时去除银杏酸和重金属的双重效果。离子/分子印迹技术通常是以离子/分子为模板,制备出对目标离子/分子进行特异性识别并吸附且具有选择性功能材料的技术^[57]。江伟等^[58]采用分子印迹技术,以 Pb 印迹材料脱除红景天水煎液中 $\text{Pb}(\text{II})$ 、 $\text{Cu}(\text{II})$,结果表明吸附率超过 70%且对其活性成分没有影响。张立兵^[7]基于重金属毒理性质合成了细胞壁材料、仿骨材料和含巯基材料 3 种仿生材料用于脱除中药水煎液中的重金属,结果表明 3 种材料对 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Hg^{2+} 、 Cr^{3+} 具有良好的脱除效果。

近年来几种植物提取物重金属脱除方法及各方法的原理及优缺点见表 2。

表 2 植物提取物重金属脱除方法及特点

Table 2 Method and characteristics of removal of heavy metals from plant extracts

方法	优点	缺点
絮凝沉淀法	工艺简单,成本低无污染,重金属去除率高	机制不明确
大孔吸附树脂法	成本较低,吸附效果好	吸附效果易受影响
离子交换树脂法	脱除效果好,有效成分损失小	树脂材料污染和损伤,树脂再生较复杂
硅胶吸附法	操作简单易行,吸附效果好且有效成分损失小	对重金属离子选择性强,对重金属形态要求高,对微量重金属去除效果有限
其他吸附剂	有效成分损失小	吸附效果差异较大
分子筛	有效成分几乎没有损失,应用前景广泛	材料制备较复杂,机制不明确
微生物	吸附容量大,对痕量重金属吸附效果好,应用前景广泛	目前在植物提取物领域应用较少,机制不明确
纳米材料	使用方便,吸附效果好,应用前景广泛	尺寸小不易分离,易造成二次污染
分子/离子印迹技术	选择性高,稳定性好,应用前景广泛	重金属元素选择性较单一,聚合容量较小

3 结语

近年来,随着植物提取物应用范围越来越广泛,其安全问题也受到了关注,其中重金属的污染已经成了制约其安全发展的的问题之一。因此,有效地脱除植物提取物中重金属残留意义重大。本文总结了近年来几种植物提取物重金属脱除方法及各方法的原理及优缺点。吸附法是应用最广泛的方法,包括大孔吸附树脂法、离子交换树脂法、硅胶吸附法、吸附剂法等。相比之下硅胶吸附法脱除效果最好且有效成分损失小,但其对重金属离子选择性强,需更多的开发键合基团;离子交换树脂法对重金属脱除效果好,有效成分损失小,但树脂种类较少;大孔吸附树脂法成本低,但吸附效果易受影响,应用于植物提取物重金属脱除的研究较少。絮凝沉淀法脱除重金属工艺简单、成本低且脱除效果好,但由

于其机制尚不清晰,所以选择时应慎重考虑其对提取物有效成分的影响。此外,一些新型的技术和材料也逐渐应用于植物提取物重金属脱除,如微生物法、纳米技术、离子/分子印迹技术、仿生材料等,这些新型技术和新型材料将会成为未来研究和发展的热点,尤其是在机制、安全性和适用性等方面。在开展研究时,除综合考虑有效成分的保留率和重金属脱除效率外,还应关注脱除的重金属类别及脱除机制。

参考文献

- [1] Hong K J, Tokunaga S, Kajiuchi T. Evaluation of remediation process with plant-derived biosurfactant for recovery of heavy metals from contaminated soils [J]. *Chemosphere*, 2002, 49(4): 379-387.
- [2] 吴聪俊,余以刚,刘欣欣,等. 中药提取物中重金属离

- 子的去除方法研究 [J]. 现代食品科技, 2011, 27(10): 1268-1270.
- [3] Messner B, Bernhard D. Cadmium and cardiovascular diseases: Cell biology, pathophysiology, and epidemiological relevance [J]. *Biometals*, 2010, 23(5): 811-822.
- [4] Alp O, Merino E J, Caruso J A. Arsenic-induced protein phosphorylation changes in HeLa cells [J]. *Anal Bioanal Chem*, 2010, 398(5): 2099-2107.
- [5] Jomova K, Jenisova Z, Feszterova M, et al. Arsenic: Toxicity, oxidative stress and human disease [J]. *J Appl Toxicol*, 2015, 31(2): 95-107.
- [6] Klaudia J, Marian V. Advances in metal-induced oxidative stress and human disease [J]. *Toxicology*, 2011, 283(2): 65-87.
- [7] 张立兵. 具有脱除中药中重金属功能的仿生材料的合成与应用 [D]. 天津: 天津理工大学, 2013.
- [8] Cowan M M. Plant products as antimicrobial agents [J]. *Clin Microbiol Rev*, 1999, 12(4): 564-582.
- [9] 彭密军, 王翔, 彭胜. 植物提取物在健康养殖中替代抗生素作用研究进展 [J]. 天然产物研究与开发, 2017, 29(10): 1797-1804.
- [10] 常晓红, 李静. 浅论中药与重金属 [J]. 中国药业, 2011, 20(10): 79-80.
- [11] 高锐. 黄连饮片中小檗碱的提取与重金属去除工艺的研究 [D]. 合肥: 安徽农业大学, 2012.
- [12] 潘兰, 刘海涛, 贾新岳, 等. 醇提对甘草中各形态重金属含量的影响 [J]. 新疆中医药, 2015, 33(6): 44-45.
- [13] 张晖芬, 赵春杰. 熟地黄中重金属超临界 CO₂ 净化技术研究 [J]. 药物分析杂志, 2005, 25(8): 895-898.
- [14] 叶菲菲, 马龙利, 于海, 等. 超临界 CO₂ 萃取薏苡仁糠油及重金属和脂肪酸组成分析 [J]. 贵州师范学院学报, 2016, 32(6): 10-13.
- [15] 王陈珑. 废催化剂复活废水处理工艺研究 [D]. 青岛: 中国石油大学, 2014.
- [16] 孙姣. 中药提取液絮凝除杂效果及机理研究 [D]. 天津: 天津大学, 2014.
- [17] 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.
- [18] 任泳, 孙明慧, 彭红, 等. EDTA 修饰的壳聚糖磁性吸附剂对当归提取液中的重金属的去除 [J]. 中国中药杂志, 2013, 38(21): 3709-3712.
- [19] 程红霞, 林强. 壳聚糖对中药水提液中重金属残留的吸附特性研究 [J]. 北京联合大学学报: 自然科学版, 2006, 21(1): 69-72.
- [20] 潘育方, 黄丹莹. 壳聚糖去除中药水煎液中重金属的初探 [J]. 化工时刊, 2005, 19(11): 27-28.
- [21] 罗玄. 果蔬中重金属脱除剂的制备研究 [D]. 长春: 吉林大学, 2015.
- [22] 胡锐. 多孔材料的制备及去除水中重金属离子的研究 [D]. 无锡: 江南大学, 2018.
- [23] 娄嵩, 刘永峰, 白清清, 等. 大孔吸附树脂的吸附机理 [J]. 化学进展, 2012, 24(8): 1427-1436.
- [24] 王先良, 王小利, 徐顺清. 大孔螯合树脂可用于处理中药重金属污染 [J]. 中成药, 2005, 27(12): 16-19.
- [25] 程晓亮, 杨亚妮, 倪力军, 等. 两种螯合树脂用于银杏叶提取液脱重金属的研究 [J]. 中药新药与临床药理, 2008, 19(6): 492-495.
- [26] 梁贺升, 陈少瑾, 刘贵深, 等. D751 树脂柱脱除板蓝根水煎液中铅、镉和铜的研究 [J]. 安徽农业科学, 2012, 40(4): 2144-2146.
- [27] 陈来荫, 吴庆山, 岳鹏翔. 一种降低速溶茶中砷、铅等重金属离子含量的方法: 中国, CN104642614A [P]. 2015-05-27.
- [28] 雷兆武, 孙颖. 离子交换技术在重金属废水处理中的应用 [J]. 环境科学与管理, 2008, 33(10): 82-84.
- [29] 周莉, 董维兵, 邱倩, 等. 中江丹参植株中 Cd、Pb、Cu 的溶剂提取及离子交换去除研究 [J]. 中国测试, 2017, 43(8): 60-65.
- [30] 董维兵. 基于光谱检测的富硒丹参叶有效成分提取和重金属去除方法研究 [D]. 成都: 成都理工大学, 2015.
- [31] 魏继新, 张立国, 倪力军. 两种螯合树脂用于板蓝根提取液脱重金属的比较 [J]. 中药新药与临床药理, 2007, 18(2): 139-141.
- [32] 何琦. 缩聚型大孔珠状弱碱离子交换树脂及其制备方法: 中国, CN101537375 [P]. 2009-09-23.
- [33] Jiang Y J, Gao Q M, Yu H G, et al. Intensively competitive adsorption for heavy metal ions by PAMAM-SBA-15 and EDTA-PAMAM-SBA-15 inorganic-organic hybrid materials [J]. *Microp Mesopor Mater*, 2007, 103(1): 316-324.
- [34] Johari K, Saman N, Mat H. Adsorption enhancement of elemental mercury onto sulphur-functionalized silica gel adsorbents [J]. *Environ Technol*, 2014, doi: 10.1080/09593330.2013.840321.
- [35] 赵良. 键合硅胶的合成及选择性脱除中药提取液中重金属的技术适应性研究 [D]. 北京: 中国中医科学院, 2011.
- [36] 张硕, 刘利亚, 郭红丽, 等. 烷基硫脲功能化硅胶脱除刺五加提取物中重金属的技术适应性研究 [J]. 中草药, 2017, 48(8): 1561-1570.
- [37] 邝才志, 陈两绵, 高慧敏, 等. γ -巯丙基硅键合硅胶脱除黄连药液中重金属 [J]. 中国实验方剂学杂志, 2012, 18(18): 20-23.
- [38] 陈两绵, 邝才志, 高慧敏, 等. γ -巯丙基键合硅胶脱除

- 龙胆提取液中的镉 [J]. 中国中药杂志, 2012, 37(17): 2548-2553.
- [39] 赵良, 王智民, 高慧敏, 等. γ -巯丙基键合硅胶脱除金银花提取液中的铅离子 [J]. 中国中药杂志, 2011, 36(9): 1179-1182.
- [40] 赵良, 高慧敏, 王智民, 等. γ -巯丙基键合硅胶用于脱除清茶复方水提液中的铅离子 [J]. 中国实验方剂学杂志, 2011, 17(4): 49-52.
- [41] 郭红丽, Christopher N, 刘利亚, 等. 新型固体吸附技术去除灵芝提取物中重金属的初步研究 [J]. 中草药, 2015, 46(12): 1764-1767.
- [42] 高源, 曹丽莲. 一种硅胶化合物、其制备方法及其应用: 中国, CN101822970A [P]. 2010-09-08.
- [43] 张艳红, 蓝闽波, 唐英. 重金属吸附材料用于丹参水提液脱除重金属的研究 [J]. 中国现代中药, 2017, 19(3): 419-421.
- [44] 蔡一楠, 宋洪波, 郑宝东, 等. 卡拉胶提取过程中螯合去除重金属离子 [J]. 福建轻纺, 2014(10): 39-42.
- [45] 张洛红, 李莹, 仝攀瑞. 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.
- [46] 魏晓杰, 李飞, 孙建民. 电吸附对决明子中金属元素含量的影响 [J]. 微量元素与健康研究, 2012, 29(5): 44-45.
- [47] 刘意. 开孔地质聚合物与多级孔分子筛的制备及吸附 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 的研究 [D]. 武汉: 中国地质大学, 2018.
- [48] 石飞, 刘红, 刘鲁建, 等. 4A 和 13X 分子筛去除水中重金属 Cd^{2+} 及其吸附性能研究 [J]. 武汉科技大学学报, 2014, 37(1): 54-58.
- [49] 余金鹏, 唐英, 张艳红, 等. 选择性脱除丹参提取液中重金属的吸附剂制备研究 [J]. 中草药, 2018, 49(5): 1068-1074.
- [50] 张春秀, 王鹏飞, 徐华胜, 等. 13X 分子筛涂层制备及用于脱除丹参中铅和镉 [J]. 精细化工, 2017, 34(8): 858-867.
- [51] 王鹏飞, 余金鹏, 张佳, 等. 一种分子筛吸附材料在脱除中药重金属中的应用: 中国, CN104474739A [P]. 2015-04-01.
- [52] 张丽娜, 解万翠, 杨锡洪, 等. 微生物法脱除重金属技术的研究进展 [J]. 食品工业科技, 2015, 36(24): 356-359.
- [53] 刘磊, 宋文成. 微生物吸附重金属离子机理研究进展 [J]. 安徽农业科学, 2018, 46(5): 15-17.
- [54] Tabak H H, Lens P, van Hullebusch E D, *et al.* Developments in bioremediation of soils and sediments polluted with metals and radionuclides-1. Microbial processes and mechanisms affecting bioremediation of metal contamination and influencing metal toxicity and transport [J]. *Rev Envir Sci Biotechnol*, 2005, 4(3): 115-156.
- [55] Li P S, Tao H C. Cell surface engineering of microorganisms towards adsorption of heavy metals [J]. *Crit Rev Microbiol*, 2015, 41(2): 140-149.
- [56] 敖明章, 余龙江, 石振拓, 等. 一种利用纳米材料脱除银杏叶提取物中银杏酸和重金属的方法: 中国, CN103110671A [P]. 2013-05-22.
- [57] Zhang H J, Liang H L, Chen Q D, *et al.* Synthesis of a new ionic imprinted polymer for the extraction of uranium from seawater [J]. *J Rad Nucl Chem*, 2013, 298(3): 1705-1712.
- [58] 江伟, 苏海佳, 谭天伟. 分子印迹吸附剂对红景天水煎液中重金属的吸附 [J]. 化工学报, 2008, 59(5): 1179-1183.