

黑木耳对六价铬的吸附解毒分析

李冰茹¹, 张全刚², 姚真真¹, 何昭颖¹, 高媛¹, 赵芳¹, 李杨¹, 马智宏¹

(1. 北京农业质量标准与检测技术研究中心, 农业农村部农产品质量安全风险评估实验室, 北京 100097)

(2. 北京市首发天人生态景观有限公司, 北京 102600)

摘要: 本研究探讨了黑木耳对 Cr(VI) 的吸附作用, 分析其在常温下的吸附特性, 并模拟胃和肠环境中黑木耳对 Cr(VI) 的吸附特点, 以及不同条件下的浸出情况, 利用 HPLC-ICP-MS 测定 Cr(VI) 的浓度。结果表明: 黑木耳吸附 Cr(VI) 受 pH 值影响较大, 在 25 °C 时, pH 值为 1.5 时, 吸附剂浓度 1.0 g/L、Cr(VI) 初始浓度 5.0 mg/L 时, 最大吸附量为 2059.4 mg/kg; 相同的吸附条件下, 无论是开水煮 20 min 还是凉水泡发 120 min 的黑木耳对 Cr(VI) 的吸附量基本相同; 胃和肠中 Cr(VI) 含量的色谱图表明, 由于黑木耳的吸附作用, 从胃到肠的消化过程中 Cr(VI) 含量显著降低并最终完全消失。验证了解毒后含铬黑木耳在不同的浸取剂、温度、时间、pH 等条件下浸出 Cr(VI) 的情况。实验进一步证实黑木耳解毒 Cr(VI) 的特性。黑木耳在各种条件下均能够对 Cr(VI) 有效吸附, 同时也证明黑木耳食用后通过对 Cr(VI) 的吸附而起到解毒作用, 为提升人们的膳食安全提供了一条技术路线。

关键词: 黑木耳; 六价铬; 吸附; 解毒

文章编号: 1673-9078(2020)10-308-314

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2020.10.0381

Adsorption and Detoxification of Hexavalent Chromium by Black Fungus

LI Bing-ru¹, ZHANG Quan-gang², YAO Zhen-zhen¹, HE Zhao-ying¹, GAO Yuan¹, ZHAO Fang¹, LI Yang¹,
MA Zhi-hong¹

(1. Beijing Research Center for Agricultural Standards and Testing, Risk Assessment Lab for Agro-products, Ministry of Agriculture, Beijing 100097, China) (2. Beijing Shoufa Tianren Ecological Landscape Co. Ltd., Beijing 102600, China)

Abstract: In this study, the adsorption capacity of black fungus towards Cr(VI) was analyzed. The adsorption characteristics of black fungus towards Cr(VI) at room temperature and in the simulated stomach and intestinal environments, as well as the leaching characteristics under different conditions, were examined. The content of Cr(VI) was determined by HPLC-ICP-MS. The results showed that the adsorption of Cr(VI) on black fungus was greatly influenced by pH. Under the conditions of 25 °C, pH 1.5, adsorbent concentration of 1.0 g/L, and initial concentration of Cr(VI) 5.0 mg/L, the maximum adsorption amount was 2059.4 mg/kg. Under the same adsorption conditions, the black fungi, either cooked in boiling water for 20 min or soaked in cold water for 120 min, had essentially the same amount of absorbed Cr(VI). The chromatograms of the Cr(VI) contents in the simulated stomach and intestine revealed that due to the adsorption of black fungi, the content of Cr(VI) decreased significantly and eventually disappears completely during the digestion process from the stomach to the intestine. It was verified that after detoxification, the leached Cr(VI) from the Cr(VI)-containing black fungi was analyzed under different conditions, such as leaching agents, temperatures, duration and pH. The results confirmed the detoxifying characteristics of black fungus towards Cr(VI). Black fungus can effectively adsorb Cr(VI) under various conditions, and the ingested black fungus may exert the detoxifying effect towards Cr(VI) through adsorbing Cr(VI). This research provides a technical route for improving the safety of human consumption.

Key words: black fungus; hexavalent chromium; adsorption; detoxification

引文格式:

李冰茹,张全刚,姚真真,等.黑木耳对六价铬的吸附解毒分析[J].现代食品科技,2020,36(10):308-314

LI Bing-ru, ZHANG Quan-gang, YAO Zhen-zhen, et al. Adsorption and detoxification of hexavalent chromium by black fungus [J]. Modern Food Science and Technology, 2020, 36(10): 308-314

收稿日期: 2020-04-26

基金项目: 北京市农林科学院创新建设项目(KJGX20170419; KJGX20200302); 国家农产品质量安全风险评估重大专项(GJFP2019016)

作者简介: 李冰茹(1979-), 女, 高级工程师, 研究方向: 农产品质量检测及污染评价

通讯作者: 马智宏(1970-), 女, 博士, 研究员, 研究方向: 农田环境有害物质预警、农产品质量以及植物生理生化

铬通常以三价和六价 2 种形态存在, 六价铬 (Cr (VI)) 毒性较大^[1,2], 且更易为人体所吸收, 并在体内蓄积^[3], 是致癌和致突变的中间体^[4-6]。由于环境污染以及铬制品的广泛应用, 增加了人们 Cr (VI) 暴露的风险, 而饮食暴露是 Cr (VI) 暴露的重要途径。如何降低饮食过程中 Cr (VI) 暴露风险及消除 Cr (VI) 的毒性影响, 成为食品中铬污染一个亟待解决的问题。消除 Cr (VI) 毒性的方法有物理法、化学法以及生物方法^[7], 而这些方法主要应用于工业废渣铬污染的消除, 对饮食中 Cr (VI) 污染消除的适用性还有待探讨。

生物方法消除 Cr (VI) 的毒性是当前工业应用研究的热点^[7-12], 但在饮食中的应用尚未见报道。生物方法主要有生物质吸附法和活体微生物法^[7]。生物质吸附法是指利用细菌^[8]、霉菌^[9,10]、酵母菌^[11]、藻类^[12]等生物、非生物活性微生物的成分特性及化学结构来吸附溶于水的 Cr (VI) 离子。活体微生物法是利用细菌的吸附作用、酶的催化作用以及代谢产物的还原作用、沉淀作用和絮凝作用等途径去除 Cr (VI) ^[7]。细菌不适用于饮食过程中对 Cr (VI) 的解毒。部分菌类、藻类是食物来源, 可以通过与 Cr (VI) 同食以达到消除 Cr (VI) 毒性的目的。因此, 利用菌类^[13-15]、藻类等生物消除饮食中 Cr (VI) 的毒性以保障膳食安全有一定的科学意义。

近年来研究发现食用菌对杂环化合物有较强的清除作用^[16,17], 尤其是黑木耳含有大量的多糖、蛋白、胶质及单宁对重金属铬有很强的吸附作用^[18,19], 在去除 Cr (VI) 方面表现出更大潜力^[20-22]。卓琳利用盐酸作为改性剂, 处理后的黑木耳对重金属 Cr (VI) 吸附量达 266 mg/kg^[23]。研究黑木耳对 Cr (VI) 的解毒性为降低饮食过程中铬暴露风险、消除六价铬的毒性影响, 提供了新思路。

1 实验部分

1.1 实验材料

材料: 黑木耳, 来自北京锦绣大地市场, 干样, 粉碎后过 100 目筛, 待用。

仪器装备: 电子天平 XS205DU/220 g, 梅特勒公司; 恒温水浴摇床 MQS-30, 上海旻泉仪器有限公司; HPLC-ICP-MS NEXION350, 德国珀金埃尔默公司; 电热鼓风干燥箱 9642A, 上海精宏仪器公司; 台式恒温振荡器 HZQ-C, 北京东联哈尔仪器制造有限公司; pH 计 827, 瑞士万通公司; 溶出度测试仪 RC-8DS, 北京新诺立华仪器; 超声清洗机 KQ-500, 江苏昆山超声仪器公司; 粉碎机, 德国艾卡集团; 中扬超纯水

系统。

胃蛋白酶 (酶比活力 1:2500 IU/mg)、胆盐、胰酶 (酶比活力 ≥ 4 USP), Sigma 公司; 氯化钠、氢氧化钠、盐酸、柠檬酸、苹果酸、冰乙酸、碳酸氢钠均为分析纯, 北京化工有限公司; 氨水优级纯, 北京市通广精细化工公司; 硝酸优级纯, 德国默克公司; Cr (III) 和 Cr (VI) 标准溶液 1000 mg/L, 北京市环境保护所; 质谱调谐液, PerkinElmer 公司; 高纯氩气; 所用水为超纯水 ≥ 18.2 M Ω ·cm。

1.2 溶液配制

配制模拟胃液 2 L (内含 0.15 mol/L NaCl, 柠檬酸 1 g, 苹果酸 1 g, 乳酸 0.84 mL, 冰乙酸 1 mL), 用 6 mol/L 的盐酸将 pH 值调为 1.5, 加入胃蛋白酶 2.5 g。

1.3 处理方法

(1) 胃液中: 将 50 mL 模拟胃液和 1 g 粉碎的黑木耳分别加入溶出度测试仪的各反应器中, 同时添加 0.1 mL 的 1000 mg/L Cr (VI) 标准液, 使反应器处于 37 °C 的恒温水浴, 100 r/min 匀速搅动 1 h, 同时通入氩气 1 L/min 模拟胃肠的厌氧环境。然后吸取 10 mL 反应液为样品 I, 利用 HPLC-ICP-MS 测定样品 I 中 Cr (VI) 的浓度。其余样品用于模拟小肠中消化实验。

对照实验: 不加黑木耳, 按照上述操作过程及要求得到的样品为对照 I。

(2) 小肠中: 用 NaHCO₃ 粉末将反应液的 pH 值调至 7, 将胰酶 0.054 g、胆盐 0.18 g 加入每个反应器中, 继续以 1 L/min 通入氩气, 100 r/min 转速搅动。其间, 每隔约 30 min 测定反应液的 pH 值, 若偏离初始值, 则用浓 HCl 和 NaHCO₃ 饱和溶液调节, 使反应液 pH 值维持稳定。4 h 后, 吸取 10 mL 反应液为样品 II, 利用 HPLC-ICP-MS 测定样品 II 中 Cr (VI) 的浓度。

对照实验: 不加黑木耳, 按照上述操作过程及要求得到的样品为对照 II。

(3) 称取一定量相同的待用样品 2 份, 用 100 °C 开水煮 20 min 得到样品 A, 室温 25 °C 用水浸泡 120 min 得到样品 B。

1.4 吸附实验

称取一定质量 (m , g) 的黑木耳、样品 A 和样品 B, 加入一定体积 (V , L) 浓度 (C_0 , mg/L) 的 Cr (VI) 溶液中, 保持一定的 pH 值, 在 25 °C 下以 180 r/min 转速振荡达到吸附平衡, 渣、液分离; 用

HPLC-ICP-MS 测定滤液中 Cr (VI) 的平衡浓度 (C_e , mg/L)^[24], 根据溶液中 Cr (VI) 的初始浓度与平衡浓度差, 计算吸附剂上 Cr (VI) 的吸附量 (Q , mg/g), 计算公式见式 (1)。

$$Q = (C_0 - C_e) \times V / m \quad (1)$$

1.4.1 不同时间的吸附实验

pH 值为 3.5, 其它同 1.4 节步骤, 分别在不同的时间 (0.5、1、2、24、48 和 72 h) 取样测定其吸附量 Q , 研究黑木耳对 Cr (VI) 的吸附性能。

1.4.2 不同 pH 值的吸附实验

测定设置不同的 pH 值 (1.0、2.5、3.0、3.5、5.0、6.5) 黑木耳的吸附量 Q , 其它条件同 1.4 节步骤。

1.4.3 不同处理方式黑木耳的吸附实验

在 pH 值为 7, 分别对样品 A 和 B 在相同的浓度中进行吸附实验, 其它条件同 1.4 节步骤, 测试不同时间 (0.5、1、2、24、48 和 72 h) 的吸附量 Q 。

1.5 解毒后黑木耳中 Cr (VI) 的浸出实验

将解毒后的黑木耳于 60 °C 在电热鼓风干燥箱中烘干, 取一定量置于 250 mL 锥形瓶中, 按固液比 1:10 加入浸取剂, 于 150 r/min 振荡器中振荡, 设置不同的实验条件, 进行浸出实验, 利用 HPLC-ICP-MS 测定浸取液中 Cr (VI) 含量。

1.5.1 不同浸取剂实验

选用纯水、0.1 mol/L NaCl 和 0.1 mol/L KNO₃ 作为浸取剂, 在温度为 37 °C, pH 值为 7 (主要考虑接近人体消化环境), 其它条件同 1.5 节步骤, 浸提 24 h, 比较不同的浸取剂浸出 Cr (VI) 的含量。

1.5.2 不同温度实验

利用 0.1 mol/L KNO₃ 作为浸取剂, pH 值为 7, 设置不同的浸提温度, 其它条件同 1.5 节步骤, 浸提 24 h, 比较不同温度下浸出 Cr (VI) 的含量。

1.5.3 不同 pH 值实验

利用 0.1 mol/L KNO₃ 作为浸取剂, 在温度为 37 °C, 设置不同的 pH 值, 其它条件同 1.5 节步骤, 浸提 24 h, 比较不同的 pH 值下浸出 Cr (VI) 的含量。

1.5.4 不同时间实验

利用 0.1 mol/L KNO₃ 作为浸取剂, 在温度为 37 °C, pH 值为 7, 设置不同的时间, 其它条件同 1.5 节步骤, 比较不同的时间浸出 Cr (VI) 的含量。

1.6 数据处理

本实验利用 WPS 表格 (10.1.0.7566) 和 SPSS 17.0 进行数据分析和制图。

2 结果与讨论

对比了不同时间、pH 值以及浸泡条件下黑木耳对 Cr (VI) 的吸附性能, 分析黑木耳在外界环境下的吸附 Cr (VI) 的解毒能力。进而模拟黑木耳在消化系统中对 Cr (VI) 的吸附解毒特点, 进一步验证黑木耳对 Cr (VI) 的吸附特性, 具有解毒功能。

2.1 时间对吸附量的影响

在 25 °C, pH 值为 3.5, 吸附剂浓度为 1.0 g/L 时, Cr (VI) 的初始浓度分别为 5.0 mg/L, 黑木耳的吸附量 Q 随时间变化如图 1 所示。随着时间增长吸附量逐渐增大而后趋于平衡, 吸附时间达到 24 h, 吸附量达到最大, 此时 Cr (VI) 最大吸附量为 868.7 mg/kg。在 0~24 h 达到吸附平衡, 此吸附过程可能并非简单的物理吸附。

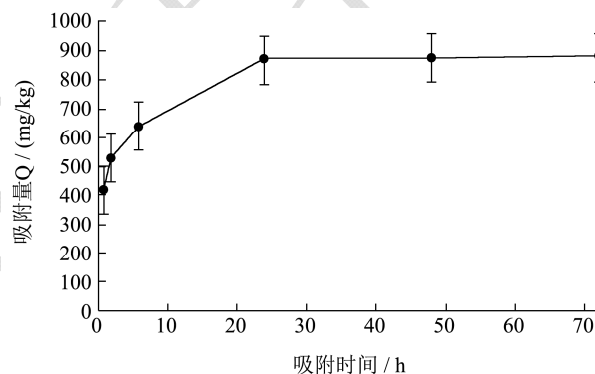


图 1 黑木耳的吸附随时间的变化

Fig.1 The change of adsorption of black fungus with time

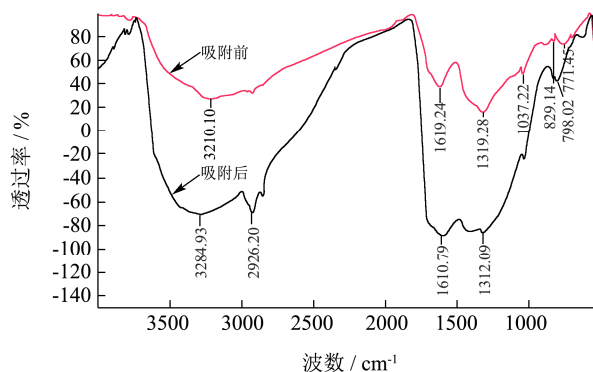


图 2 吸附 Cr (VI) 前后的红外光谱 (IR) 对比

Fig.2 IR spectra before and after Cr(VI) adsorption

对比黑木耳吸附前后的红外光谱 (IR), 如图 2 所示, 可以看出黑木耳中具有丰富的含氧官能团, 分别是位于 1033 cm⁻¹ 和 1238 cm⁻¹ 处, 反映出羟基 (C-O) 伸缩振动, 1725 cm⁻¹ 处羰基 (C=O) 伸缩振动, 3200~3700 cm⁻¹ 处羧基 (O-H) 伸缩振动。这些含氧官能团有利于重金属污染物的去除, 与文献^[25]报道一致。在吸附前后基本峰型不变, 说明吸附前后的黑木

耳结构没有发生破坏,只是在 3210、2926、1610、1312 cm^{-1} 等的位置发生了移动,而且强度发生了变化,说明黑木耳与 Cr(VI) 发生了作用^[26],由此说明该吸附过程并非简单的物理吸附。

2.2 pH 值对吸附量的影响

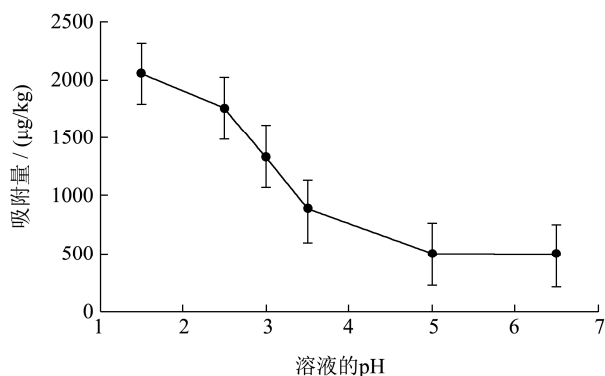


图3 黑木耳的吸附随 pH 值的变化

Fig.3 The change of adsorption of black fungus with pH value

在 25 °C, 吸附剂浓度为 1.0 g/L 时, Cr(VI) 的初始浓度为 5.0 mg/L, 黑木耳在不同 pH 值 (1.0、2.5、3.0、3.5、5.0、6.5) 达到吸附平衡时的吸附量 Q 如图 3 所示。对 Cr(VI) 的吸附量随 pH 值增大而显著降低。在 pH 值为 1.5 时, 最大吸附量为 2059.4 mg/kg, 随后吸附量显著减少。Zhang M 等用零点电荷对不同 pH 值的 Cr(VI) 吸附性能差异做出解释^[26], 酸性条件下, 六价铬以 HCrO_4^- 形式存在, 当溶液 $\text{pH} < \text{pH}_{\text{zpc}}$ (零点电位 pH 值) 时, 吸附材料表面带正电荷, 促进其对 Cr(VI) 的吸附; 而当溶液 $\text{pH} > \text{pH}_{\text{zpc}}$ 时, 吸附材料表面带负电荷, 与 Cr(VI) 相排斥, 从而抑制了对 Cr(VI) 的吸附作用。人胃液的 pH 正常值在 0.9~1.8 之间, 饭后被稀释会上升到 3.5 左右, 说明胃液环境更适合黑木耳对 Cr(VI) 的吸附解毒作用。

2.3 不同处理方式对吸附量的影响

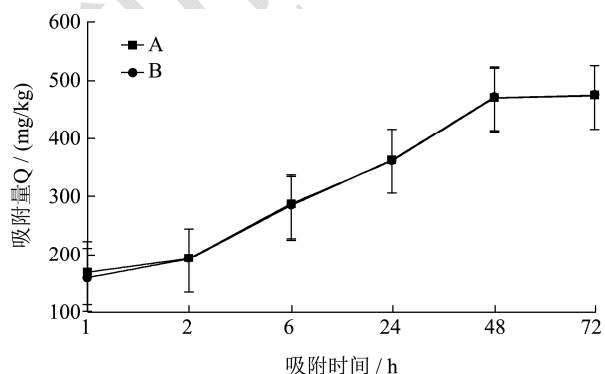


图4 不同处理条件下黑木耳对 Cr(VI) 的吸附量 Q 的影响

Fig.4 The contents change of Cr(VI) absorbed by black fungus treated by different methods

在 25 °C, pH 值为 7, 吸附剂浓度为 1 g/L 时, Cr(VI) 的初始浓度为 5 mg/L, 样品 A 和样品 B 的吸附量 Q 随时间变化如图 4 所示, 均随着吸附时间的增加而增加, 并在 48 h 后趋于稳定。在相同的吸附条件下, 样品 A 和样品 B 的吸附量无显著差异, 说明无论是生黑木耳还是熟黑木耳都对 Cr(VI) 具有较强的吸附性能。证实经过烹饪、蒸煮等高温加工手段处理过的黑木耳仍对 Cr(VI) 起到良好的吸附解毒效果, 这为增强日常膳食安全提供了一个技术参考 (pH=7 主要考虑接近人的饮食条件)。

2.4 胃液的影响

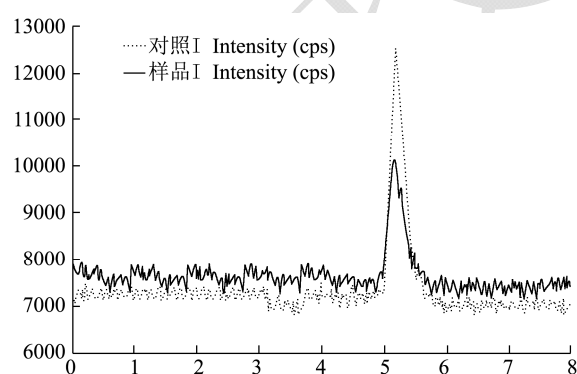


图5 胃液中黑木耳吸附 Cr(VI) 色谱图

Fig.5 Chromatogram of Cr(VI) adsorption by black fungus in gastric juice

生物质在消化系统中的可给性^[27]反映的是污染物在肠胃环境中可以溶出的比例, 表示基质中污染物能被人体吸收的相对量。本实验模拟了黑木耳在消化过程中对 Cr(VI) 的解毒作用。利用 1.3 节的方法先模拟黑木耳在胃中消化过程中对 Cr(VI) 的吸附性能。样品 I 和对照 I 溶液的色谱图如图 5 所示, 对照 I 的 Cr(VI) 峰高明显高于样品 I 的峰高, 这充分说明样品 I 中的 Cr(VI) 被黑木耳吸附了, 证实在胃中虽然存在酶和大量离子的干扰, 黑木耳仍然具有对 Cr(VI) 有效的吸附解毒作用。从峰高可以看出, 在胃中黑木耳对 Cr(VI) 的吸附并不完全, 还有一些残留。

2.5 肠液的影响

随着反应液由胃转移到肠, 对比样品 II 和对照 II 的色谱图 (如图 6 所示), 样品 II 色谱图上已无 Cr(VI) 峰, 说明 Cr(VI) 已经被黑木耳完全吸附。这不仅证实了黑木耳能够在肠中继续吸附 Cr(VI), 而且证明环境的转变, 即 pH 值的变化甚至生物化学环境的变化, 对黑木耳吸附 Cr(VI) 并不能产生根本性影响。对照 II 的峰基本与图 5 的对照 I 一样, 说明在没有黑木耳吸附的条件下, Cr(VI) 在胃和肠中的含量基本

不变,说明黑木耳对 Cr(VI) 吸附的有效性,即黑木耳对 Cr(VI) 的吸附不是单纯的物理吸附,但其生物化学吸附机理有待于进一步研究。黑木耳在消化系统中对 Cr(VI) 具有清除作用,与相关研究相印证^[27]。

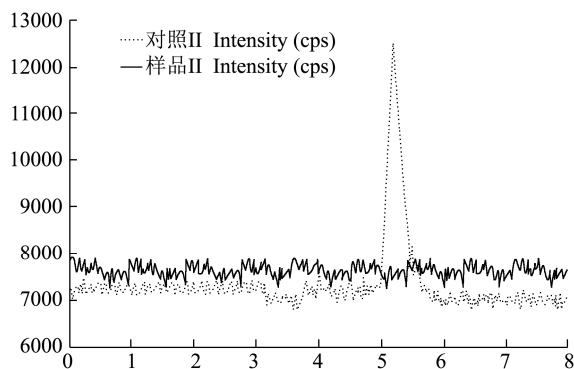


图6 肠中黑木耳吸附 Cr(VI) 色谱图

Fig.6 Chromatogram of Cr(VI) adsorption by black fungus in intestines

2.6 解毒后黑木耳中 Cr(VI) 的浸出验证

黑木耳不论在体外或是在体内对 Cr(VI) 均有较强的吸附性能,是 Cr(VI) 较好的解毒剂。但解毒后的含铬黑木耳是否具有浸出 Cr(VI) 的特点,对其进一步验证。

2.6.1 不同浸取剂的影响

表1 不同浸取剂中 Cr(VI) 浓度

Table 1 The contents of Cr(VI) in different leaching agents (T=37 °C, pH=7)

浸取剂	空白	纯水	0.1 mol/L NaCl	0.1 mol/L KNO ₃
Cr(VI)含量/(mg/L)	0.000	0.000	0.000	0.000

参考张平等^[28]的研究成果,选择水、NaCl、KNO₃ 作为浸取液。从表1可以看出,3种浸取剂液中 Cr(VI) 的含量均与空白值相同,说明3种浸取剂液在相同的

表4 不同时间条件下 Cr(VI) 浓度

Table 4 The contents of Cr(VI) with different times (pH=7, T=37 °C)

浸取时间/h	1	16	24	36	72
空白 Cr(VI)含量/(mg/L)	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Cr(VI)含量/(mg/L)	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000

3 结论

实验证明,黑木耳具有解毒 Cr(VI) 的特性。在室温条件下,黑木耳对 Cr(VI) 具有吸附作用,虽然吸附量会随时间增加而增加,但吸附效率则显著降低,因此黑木耳在 0.5 h 时间内即可达到吸附目的。黑木耳对 Cr(VI) 的吸附能力受 pH 值影响较大,酸性较强吸附能力较大,在胃酸中发挥更大吸附作用。无论生与熟的黑木耳均对 Cr(VI) 具有有效的吸附作用,

条件下,均不能浸取黑木耳中的 Cr(VI),可见解毒后的黑木耳不具有浸出毒性的特点。但为较大限度地探讨解毒后黑木耳中 Cr(VI) 的浸出性,以下实验均选用 KNO₃ 为浸取剂^[28]。

2.6.2 不同温度的影响

从表2可以看出,在 pH 值为 7,浸取 24 h 时,解毒后的含铬黑木耳不论低温环境还是人体温度环境,均不能浸出 Cr(VI),说明解毒后的黑木耳在正常温度下不能浸出毒性。

表2 不同温度条件下 Cr(VI) 浓度

Table 2 The contents of Cr(VI) with different temperatures (t=24 h, pH=7)

浸取温度/°C	15	25	37
空白 Cr(VI)含量/(mg/L)	0.000	0.000	0.000
Cr(VI)含量/(mg/L)	0.000	0.000	0.000

2.6.3 不同 pH 值的影响

从表3可以看出,在温度为 37 °C,无论是酸性环境或碱性环境,浸取 24 h 时, Cr(VI) 的含量均与空白值相同,可认为解毒后含铬黑木耳不能浸出毒性 Cr(VI)。

表3 不同 pH 值条件下 Cr(VI) 浓度

Table 3 The contents of Cr(VI) with different pH values (T=37 °C, t=24 h)

pH	3	7	10
空白 Cr(VI)含量/(mg/L)	0.000	0.000	0.000
Cr(VI)含量/(mg/L)	0.000	0.000	0.000

2.6.4 不同时间的影响

从表4可以看出,在温度为 37 °C,中性环境下,不同时间的 Cr(VI) 含量均与空白值相同,进一步证实解毒后含铬黑木耳不能浸出毒性 Cr(VI)。

因此加热烹煮不影响黑木耳对 Cr(VI) 的吸附解毒作用。实验证明在消化系统中黑木耳对 Cr(VI) 具有有效的吸附解毒作用,随着 Cr(VI) 从胃到肠的消化转移,黑木耳对 Cr(VI) 的吸附作用不受影响,这充分证明黑木耳对 Cr(VI) 解毒作用。验证了解毒后含铬黑木耳并无浸出毒性的 Cr(VI),进一步证实了黑木耳对 Cr(VI) 的吸附不是物理吸附,但黑木耳对 Cr(VI) 的解毒生物化学机理还需进一步深入研究。

参考文献

- [1] 任源,韦朝海,吴超飞,等.焦化废水水质组成及其环境学与生物学特性分析[J].环境科学学报,2007,27(7):1094-1100
REN Yuan, WEI Chao-hai, WU Chao-fei, et al. Environmental and biological characteristics of coking waste water [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2007, 27(7): 1094-1100
- [2] 罗志勇.焦化废水的物化处理技术研究进展[J].工业水处理, 2012,32(10): 4-8
LUO Zhi-yong. Research progress in the physicochemical techniques for coking waste water treatment [J]. Industrial Water Treatment, 2012, 32(10): 4-8
- [3] 王而今,曾明.六价铬化合物的肝脏毒性及其作用机制研究进展[J].生态毒理学报,2019,14(2): 63-70
WANG Er-jin, ZENG Ming. Research overview on hepatotoxicity and the related mechanism of hexavalent chromium compounds [J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2019, 14(2): 63-70
- [4] Gómez V, Callao M P. Chromium determination and speciation since 2000 [J]. Trends in Analytical Chemistry, 2006, 25: 1006-1015
- [5] US Department of Health and Human Services. Toxicological Profile for Chromium [R]. Public Health Service Agency for Toxic substances and Diseases Registry, Washington, DC, 1991
- [6] Medeiros M G, Rodrigues A S, Batoreu M C, et al. Elevated levels of DNA-protein crosslinks and micronuclei in peripheral lymphocytes of tannery workers exposed to trivalent chromium [J]. Mutagenesis, 2003, 18(1): 19-24
- [7] 秦利玲.六价铬的细菌解毒研究[D].郑州:河南工业大学, 2011
QIN Li-ling. Detoxification of chromium (VI) by bacteria [D]. Zhengzhou: Henan University of Technology, 2011
- [8] Srinath T, Verma T, Ramteke P W, et al. Chromium (VI) biosorption and bioaccumulation by chromate resistant bacteria [J]. Chemosphere, 2002, 48: 427-435
- [9] Khambhaty Y, Mody K, Basha S, et al. Kinetics, equilibrium and thermodynamic studies on biosorption of hexavalent chromium by dead fungal biomass of marine *Aspergillus niger* [J]. Chemical Engineering Journal, 2009, 145: 489-495
- [10] 李会东,彭智辉,康健,等.根霉吸附水体中重金属铬与吸附机理的研究[J].生命科学研究,2010,14(3):226-229
LI Hui-dong, PENG Zhi-hui, KANG Jian, et al. Research on sorption Cr(VI) with *Rhizopus* in water and the mechanism of sorption [J]. Life Science Research, 2010, 14(3): 226-229
- [11] Kaszycki P, Fedorovych D, Ksheminska H, et al. Chromium accumulation by living yeast at various environmental conditions [J]. Microbiological Research, 2004, 159: 11-17
- [12] Gupta V K, Shrivastava A K, Jain N. Biosorption of chromium (VI) from aqueous solutions by green algae *spirogyra* species [J]. Water Research, 2001, 35(17): 4079-4085
- [13] Park d, Yun Y S, Park J M. Use of dead fungal biomass for the detoxification of hexavalent chromium: screening and kinetics [J]. Process Biochemistry, 2005, 40: 2559-2565
- [14] N Ertugay. Biosorption of Cr (VI) from aqueous solutions by biomass of *Agaricus bisporus* [J]. Journal of Hazard Materials, 2008, 154: 432-439
- [15] 王姝凡.平菇改性生物吸附剂对六价铬的吸附性能研究[D].长沙:湖南大学,2016
WANG Shu-fan. Biosorption of Cr (VI) from aqueous solutions using the modified *Pleurotus ostreatus*: characteristic and mechanisms [D]. Changsha: Hunan University, 2016
- [16] 王会娟,刘阳,邢福国.高产漆酶平菇的筛选及其在降解黄曲霉毒素 B1 中的应用[J].核农学报,2012,26(7):1025-1030
WANG Hui-juan, LIU Yang, XING Fu-guo. Screening high-production laccase of *Pleurotus ostreatus* and degradation of a_{FB1} by *Pleurotus ostreatus* laccas [J]. Journal of Nuclear Agricultural Sciences, 2012, 26(7): 1025-1030
- [17] 任大军,鲍欣,瞿晶晶,等.白腐真菌对受吡啶污染模拟土壤的修复研究[J].环境污染与防治,2013,35(8):5-8
REN Da-jun, BAO Xin, ZHAI Jing-jing, et al. Study on the bioremediation of indole-contaminated soil by white rot fungi [J]. Environmental Pollution & Control, 2013, 35(8): 5-8
- [18] 夏珍珠,范秀芝,王明锐,等.黑木耳菌丝对铅、铬和镉重金属富集规律的研究[J].湖北农业科学,2017,56(24):4875-4877
XIA Zhen-zhen, FAN Xiu-zhi, WANG Ming-rui, et al. Study on the accumulation of heavy metal lead, chromium and cadmium in mycelia of *Auricularia heimuer* [J]. Hubei Agricultural Sciences, 2017, 56(24): 4875-4877
- [19] 柴红梅,汪禄祥,和丽忠,等.黑木耳菌丝及子实体对铬的富集研究[J].中国食用菌,2012,31(5):45-47
CHAI Hong-mei, WANG Lu-xiang, HE Li-zhong, et al. Research on the bioaccumulation characteristics to Cd of mycelia and fruiting bodies of *Auricularia auricularia-judae* strains [J]. Edible fungi of China, 2012, 31(5): 45-47
- [20] 周利英,周锦帆,左鹏飞.六价铬和三价铬的检测[J].化学通报,2013,76(10):915-922

- ZHOU Li-ying, ZHOU Jin-fan, ZUO Peng-fei. Detection technology for Cr(VI) and Cr(III) [J]. Chemistry Bulletin. 2013, 76(10): 915-922
- [21] 陈亚精. 常见食用菌对五种有害重金属的吸附及其危害分析评估[D]. 广州: 华南农业大学, 2016
- CHEN Ya-jing. Testing and hazardous risk assessment of the five harmful metallic elements in dried edible fungi [D]. Guangzhou: College of Food Science, South China Agricultural University, 2016
- [22] 李春冬, 徐伟良, 郭梁. 食用菌对重金属吸附作用的研究进展[J]. 江苏农业科学, 2019, 47(5): 23-27
- LI Chun-dong, XU Wei-liang, GUO Liang. Research progress on heavy metal adsorption by edible fungi [J]. Jiangsu Agricultural Sciences, 2019, 47(5): 23-27
- [23] 卓琳. 改性黑木耳对重金属 Cr(VI) 的吸附影响因子研究[J]. 重庆工商大学学报(自然科学版), 2012, 29(11): 55-60
- ZHUO Lin. Research on influential factors for adsorption of heavy metal chromium (VI) by modified *Auricularia auricular-judae* [J]. J Chongqing Technol Business Univ, (Nat Sci Ed), 2012, 29(11): 55-60
- [24] LU Xiu-guo, DUAN Jian-ju, HUANG Yan-mei. Adsorption of Cr(VI) in water with phosphoric acid modified and ordinary walnut shells [J]. Agricultural Science & Technology, 2015, 16(9): 1989-1993
- [25] Sevilla M, Fuertes A B. Chemical and structural properties of carbonaceous products obtained by hydrothermal carbonization of saccharides [J]. Chemistry-A European Journal, 2009, 15(16): 4195-4203
- [26] ZHANG Ming-ming, LIU Yun-guo, LI Ting-ting, et al. Chitosan modification of magnetic biochar produced from *Eichhornia crassipes* for enhanced sorption of Cr(VI) from aqueous solution [J]. Rsc Advances, 2015, 5(58): 46955-46964
- [27] 李冰茹, 左骥民, 李杨, 等. 黑木耳中不同形态的铬在 *in vitro* 系统中生物可给性分析[J]. 现代食品科技, 2019, 35(6): 308-313
- LI Bing-ru, ZUO Ji-min, LI Yang, et al. Bioaccessibility of different speciation of chromium in *Auricularia auricular* during the *in vitro* system [J]. Modern Food Science and Technology, 2019, 35(6): 308-313
- [28] 张平, 李科林, 肖剑波, 等. 米糠在微波条件下解毒铬渣中六价铬的研究[J]. 环境科学与技术, 2010, 33(12): 124-127
- ZHANG Ping, LI Ke-lin, XIAO Jian-bo, et al. Detoxification of chromium (VI) in chromic slag with rice bran under microwave irradiation [J]. Environmental Science & Technology, 2010, 33(12): 124-127
-
- (上接第 67 页)
- [25] 朱战波, 刘宇, 贾永全, 等. 二次正交旋转组合设计优化罗伊乳杆菌发酵培养基[J]. 中国生物制品学杂志, 2008, 6: 527-530
- ZHU Zhan-bo, LIU Yu, JIA Yong-quan, et al. Optimization of fermentation medium for *Lactobacillus reuteri* by quadratic orthogonal rotation combination design [J]. Chinese Journal of Biological Products, 2008, 6: 527-530
- [26] 秦鹏, 谢鹏, 刘广宇, 等. 响应曲面法优化罗伊氏乳杆菌发酵培养基[J]. 安徽农业科学, 2016, 44(6): 91-93
- QIN Peng, XIE Peng, LIU Guang-yu, et al. Optimization of fermentation medium of *Lactobacillus reuteri* by response surface methodology [J]. Journal of Anhui Agricultural Sciences, 2016, 44(6): 91-93
- [27] 陈国, 肖雅琴, 陈宏文. 罗伊氏乳杆菌培养基优化及其生长代谢研究[J]. 食品科学, 2010, 31(13): 174-179
- CHEN Guo, XIAO Ya-qin, CHEN Hong-wen. Optimal medium and growth metabolism of *Lactobacillus reuteri* [J]. Food Science, 2010, 31(13): 174-179
- [28] 秦鹏, 吴振强. 基于 BP 神经网络的丝状真菌生长预测研究[J]. 现代食品科技, 2009, 25(4): 388-390
- QIN Peng, WU Zhen-qiang. Study of growth status of a high laccase-producing strain by back propagation neural network [J]. Modern Food Science and Technology, 2009, 25(4): 388-390
- [29] Choi B, Lee J. Comparison of generalization ability on solving differential equations using backpropagation and reformulated radial basis function networks [J]. Neurocomputing, 2009, 73(1-3): 115-118
- [30] Girosi F, Poggio T. Networks and the best approximation property [J]. Biological Cybernetics, 1990, 63(3): 169-176
- [31] Riesenber D, Guthke R. High cell density cultivation of microorganisms [J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 1999, 51(4): 422-430