

用于中草药重金属去除的 吸附材料的研究进展

李莹 张洛红*

(西安工程大学环境与化学工程学院 陕西西安 710048)

摘要: 吸附法在中草药的重金属去除中是一种可靠而有效的处理手段。本文主要对壳聚糖、麦饭石、海藻、吸附树脂及天然纤维素类物质等几种吸附材料在中草药去除重金属领域中的研究新进展进行综述。

关键词: 中草药 重金属去除 吸附材料

Research progress in adsorption materials for removal of heavy metal ions in Chinese herbal medicine

LI Ying ZHANG Luo-hong*

(School of Environment and Chemical Engineering, Xi'an Polytechnic University, Xi'an 710048, China)

Abstract: Adsorption is a secure and efficient method for controlling the level of heavy metal ions in Chinese herbal medicine. The paper highlighted several adsorption materials such as chitosan, medical stone, kelp, resin and natural cellulosic substances, and reviewed their recent developments in the field of removing heavy metal ions in Chinese herbal medicine.

Key words: Chinese herbal medicine; removal of heavy metal ions; adsorption materials

中图分类号: TS201.2

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2011)03-0438-05

中草药是我国中医药发展的物质基础,对保障人民的健康起着不可忽视的作用。随着中草药事业的不断发展,中草药在世界范围内防病、治病的作用被重新认识和关注,并愈来愈受到国际社会的认可。然而由于中草药在栽培、加工、贮存和生产炮制等过程中受到重金属的污染,常导致其中重金属含量超标^[1-2]。重金属在中草药内积累不仅会大大影响其药性与质量,甚至食用后在人体内积累,引发疾病,严重危及人民健康和生命安全^[3]。因此,中草药中重金属的有效去除是中药行业急需解决的重要问题。传统的重金属去除方法包括化学沉淀法、氧化还原法、铁氧体法、电解法、蒸发浓缩法等,但这些方法通常存在投资大、运行成本高、操作管理麻烦、并且会产生二次污染等问题^[4]。吸附法作为一种操作简单、快速而有效的重金属污染处理方法,已在工农业废水、城市生活污水及各种采矿废水中得到良好运用。近年来,将吸附法用于中草药中重金属的去除,不仅为控制中草药中重金属含量提供了可靠、有效的方法,也为吸附剂的进一步开发、利用提供了新的途径。吸附剂在吸附处理过程中起到关键作用,寻找

高效、经济、环保的新型吸附剂,使其在特异性去除中草药中重金属的同时,还能保留中草药中既有的活性成分是目前研究的主要内容^[5]。本文将对壳聚糖、麦饭石、海藻、吸附树脂、天然纤维素类吸附剂等新型吸附材料在该领域的应用研究现状和发展趋势做以综述。

1 壳聚糖

壳聚糖(chitosan)是甲壳素(chitin)的脱乙酰产物,是甲壳素脱乙酰化率大于60%的产品的特称。甲壳素在自然界的总量仅次于纤维素,广泛存在于蟹壳、虾壳的甲壳和一些真菌类如曲霉菌、毛霉菌等的细胞壁中^[6]。自然界每年生物合成的甲壳素约达100亿t,仅我国每年水产加工业的甲壳废弃物在3万t左右,可获得3000t以上的壳聚糖。

壳聚糖分子中含有许多氨基和羟基,能与金属离子 Hg^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Cr^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Ca^{2+} 及 Fe^{3+} 进行络合吸附而形成稳定的螯合物^[7-8]。利用这个性质,壳聚糖可用于中药液体制剂,尤其是含有矿物类药物的中成药液中重金属离子的吸附、分离,从而有效控制重金属含量,符合安全生产的要求。壳聚糖对重金属离子的吸附能力受重金属离子的浓度、pH、温度、时间及配比等因素的影响。

程红霞等^[9]探讨了壳聚糖对中药水提液中铜、镉、铅等重金属残留的吸附特性。结果表明,在室温条件下搅拌6h、pH6~7,粉末壳聚糖用量为中药材用

收稿日期:2010-01-15 * 通讯联系人

作者简介:李莹(1986-),女,在读硕士研究生,研究方向:环境监测与污染控制。

基金项目:西安工程大学博士科研启动费(BS0715)。

量的0.5%时,壳聚糖对茯苓、酸枣仁、柴胡、桔梗等中药水提液中铜和铅有很好的去除效果,吸附率达90%以上,对镉的吸附能力较差。

潘育方等^[10]利用壳聚糖对川芎、巴戟天的水煎液进行吸附处理,探讨了壳聚糖作为中药水煎液中重金属吸附剂的可行性。结果表明,经壳聚糖吸附处理后,川芎和巴戟天药材中砷、铬、铜的含量均有不同程度的下降,而铅和锡的含量都未检出,这与消化过程中铅沉和锡的挥发有一定关系。说明壳聚糖对中药水煎液中的重金属具有一定的吸附能力。同时,通过薄层色谱分析得出壳聚糖不会明显影响药材主要成分的结论,但其药效是否发生变化仍有待深入研究。

此外,为了克服壳聚糖水溶性不好的缺陷,进一步促进其广泛应用,可根据壳聚糖的结构特征,通过交联、接枝、酯化、醚化等化学方法对其进行改性,以制得具有特殊理化性质的壳聚糖衍生物。项朋志、戴云等^[11]对蜚蠊壳聚糖进行改性,在其氨基上引入了羧基制成羧甲基壳聚糖,并研究其与微量浓度的铜离子的吸附作用,探讨了吸附时间、溶液pH对吸附作用的影响。结果表明,其对低浓度铜离子的吸附能力在pH=6时最大,羧甲基壳聚糖对Cu²⁺的饱和吸附量为138.9mg/mg,因此可应用于药物制剂中重金属离子的吸附。

2 麦饭石

麦饭石是由原岩经蚀变、风化作用而形成的结构疏松的层状、脉状、透镜状的活性矿物。它在水中可释放出K、Na、Ca、Mg、Fe等人体血液和体液必需元素,有助于机体介质处于弱碱状态,从而增加对病毒入侵的抵抗力,同时还具有抗疲劳、抗氧化和抗突变的作用,令麦饭石成为一种对生物无毒害,且具有较高生物活性的矿物药^[12]。

长期的地质运动及裂变使得麦饭石具有明显的斑状和丰富的微孔结构,比表面积较大;麦饭石在水中还具有离子交换性能,能对各种重金属离子产生吸附作用^[13]。赵哲、王国庆^[14]研究发现低浓度麦饭石对重金属Pb²⁺、Cd²⁺、Mn²⁺有较高的去除效果,Pb²⁺、Cd²⁺、Mn²⁺去除率最高分别达到91.3%、96.6%和96.5%;但对Cr⁶⁺、NH₄⁺的去除率仅为37.3%和62.0%;麦饭石粒径越小,比表面积越大,有利于提高去除效果。

于化泓等^[15]以麦饭石等为材料进行了蜂胶中重金属铅的吸附去除研究。结果表明,pH在中性附近时吸附效果最好(铅≤0.2mg/kg),且蜂胶的有效成分黄酮类化合物损失率≤5%。麦饭石不但本身也具有优良的保健功能,还对重金属、腐植酸等人体有害物质有很好的吸附作用,因此,利用麦饭石来吸附去除蜂胶中的重金属,为蜂胶的安全生产提供了一种有效的方法,具有重要的应用价值。

邓泽元等在其申请的发明专利中采用麦饭石等除铅工艺。即将麦饭石、沸石、离子交换树脂等预处理后分别装入离子交换柱中,形成串联连接,把经食用酒精浸提后的蜂胶用硅藻土等加速沉降,离心

过滤后成为蜂胶酒精液,加入少量醋酸使其pH在5.0~6.0之间。然后过串联连接的交换柱,过柱后的蜂胶液经低温浓缩、回收酒精,便成为有效除铅的成品,其铅含量≤0.02mg/kg,除铅过程蜂胶有效成分损失≤1%^[16]。

麦饭石来源广泛,价格低廉,但天然麦饭石的孔隙中填充有各种杂质,影响麦饭石的吸附能力,若能去除这些杂质,便可疏通麦饭石的孔隙、增大麦饭石的比表面积,从而有效改善其吸附、溶出等各种性能,增加其生物活性。此外,为了提高吸附效率,还可以麦饭石为载体,利用浸渍法制得复合吸附剂,如麦饭石-壳聚糖复合吸附剂。该复合吸附剂可以产生协同作用;壳聚糖负载在较大面积的麦饭石上,使其具有更大的活性吸附点,能更高效地与金属离子作用;复合后,壳聚糖分子进入麦饭石层间,增大了麦饭石层间距,使麦饭石晶层膨胀,产生较大亲水表面,也有利于重金属离子的吸附^[17]。

李爱阳等^[17]通过X射线衍射和扫描电子显微镜对其结构进行了表征,并研究了不同pH、不同吸附时间、不同吸附剂投加量对麦饭石-壳聚糖吸附Zn²⁺的影响。结果在pH为6~8、吸附时间为40min、复合吸附剂的投加量为4.0g/L的条件下,复合吸附剂对Zn²⁺的吸附率达到95%以上;复合吸附剂还具有较好的再生回用价值。这项研究为麦饭石去除中药中重金属的应用提供了新的思路。

3 海藻

生物吸附重金属离子的技术是一种利用生物体及其衍生物来吸附水中重金属离子的方法。以海藻做生物吸附剂吸附分离重金属离子,国外早在20世纪80年代就开始进行这方面的研究工作^[18-19],在我国则是近几年才发展起来的一种新型的吸附分离方法。与细菌、真菌等生物体相比,海藻来源广,产量高,且容易收集加工,是一种丰富的可再生资源。

藻类的细胞壁主要由多糖、蛋白质和脂类组成,具有粘性,带有一定的电荷,可提供许多能与离子结合的官能团,比如羟基、氨基、羧基、硫酸基、巯基等,此外细胞膜是具有高度选择性的半透膜,这些特点决定了藻类可以富集许多离子^[4]。自然界中海藻类植物可分为绿藻、红藻及褐藻等几大类,其中褐藻属于多细胞巨型藻,不仅对各种重金属离子都有较高的吸附量,还可根据需要做成不同形状,故采用褐藻类生物吸附材料具有更多的优势^[20]。

海带属于褐藻类海藻,陈志勇等^[21]用海带处理含Cu²⁺、Ni²⁺废水,结果表明,在适宜的条件下,海带对Cu²⁺、Ni²⁺的去除率分别为95.17%、97.23%。秦益民等^[22]研究了天然海带及化学改性后的海带对铜离子的吸附性能。结果表明,天然海带对铜离子有良好的吸附性能,而把海带先用盐酸处理去除其本身含有的金属离子,再用氢氧化钠把海带中的海藻酸还原成海藻酸钠后可大大提高其对铜离子的吸附性能。天然海带、HCl处理后的海带及NaOH处理后的海带对铜离子的吸附量分别为59.3、38.6和88.0mg/g。

此外,海带的细胞具有中空结构,遇水后可以很快吸湿膨胀,容易破裂。为了增加其机械强度,提高多聚糖细胞壁的化学稳定性及减少其细胞溶胀性,可采用二乙烯砜交联或甲醛交联的固定化方法^[20]。

目前,利用海带吸附去除中药材中重金属的研究报道还比较少^[20],但海带来源丰富、成本低廉、对重金属离子有较高的吸附容量以及易于洗脱等的优点,为其开辟新的应用领域创造了条件。此外,海带本身亦具有药用价值,可补充人体必需的碘元素,当用海带吸附去除中草药中的重金属时,海带的活性成分还可通过溶解等方式进入草药中,使其得到最大限度的再利用,可谓一举两得。因此,有必要对海带这种生物吸附现象进行更加深入的研究,进一步探索吸附机理,以期去除中草药中重金属的研究提供有益的理论依据。

4 吸附树脂

大孔吸附树脂^[23-25]是20世纪70年代末发展起来的一类新型的非离子型高分子吸附剂。它以苯乙烯和丙烯酸酯为单体,加入乙烯苯为交联剂,甲苯、二甲苯为致孔剂,相互交联聚合形成多孔骨架结构。大孔吸附树脂不含离子交换基团,其本身由于范德华力或氢键的作用具有吸附性;又因其具有网状结构和很高的比表面积而有筛选性能。近年来,大孔吸附树脂在我国广泛用于中草药有效成分的提取、分离和纯化工作中,而对于中药材中的重金属,更多采用螯合树脂进行脱除。

不同于传统的离子交换树脂吸附法,螯合树脂以交联聚合物(如苯乙烯-二乙烯苯树脂)为骨架,连接以特殊功能基构成,是一类能与金属离子形成多配位络合物的交联功能高分子材料。它吸附金属离子的机理是树脂上的功能原子与金属离子发生配位反应,形成类似小分子螯合物的稳定结构。因此,与传统的离子交换树脂相比,螯合树脂与金属离子的结合力更强,选择性也更高。螯合树脂吸附技术被广泛用于脱除水、酒等液态物质中的重金属离子^[26],近几年来用于中药中重金属脱除的研究亦有报道。

王先良等^[27]成功地将大孔螯合树脂D401和D402应用于中药重金属超标的处理,处理后中药粗提物中的重金属含量显著降低,如Cu的含量由0.500mg/L降为0.117mg/L和0.236mg/L,Pb的含量由0.521mg/L降为0.174mg/L和0.165mg/L,Cd的含量由0.078mg/L降为0.024mg/L和0.043mg/L,Hg和As的含量分别由0.005mg/L和0.002mg/L降至检测限以下;同时保持了有效成分黄酮和避免引入新的杂质,从而建立了一种新的中药重金属超标的处理技术。

程晓亮等^[28]选择两种以苯乙烯-二乙烯基苯共聚体为骨架,带有不同活性基团的树脂D751和D403,分别考察其脱除银杏叶提取物中重金属的可行性与适应性。结果表明,D751和D403树脂用于银杏叶提取物脱重金属,处理后重金属含量低于国家限量,对黄酮类活性成分没有强的吸附,对银杏叶提取物的得率和成分没有显著影响,故均适用于脱

除银杏叶提取液中的重金属。最后推测D751和D403两种螯合树脂可以用于脱除以黄酮为主要活性成分的中药提取物中的重金属离子。

5 天然纤维素类吸附剂

天然纤维素是广泛存在的一种可再生资源,具有比表面积大和多孔结构等特点,它可分为纤维素及其衍生物和含纤维素的农林副产品两大类。近年来,随着社会对循环经济的重视,以含纤维素的农林副产品为原料制备高效吸附剂,去除废水中的重金属离子已被人们普遍地关注。这些农林副产品包括:苹果渣及麦草^[29]、橘子皮^[30]、香蕉皮^[31]、大麦壳^[32]、稻壳^[33]、玉米茎秆^[34]、树皮^[35-36]、椰壳纤维^[37]、大豆皮^[38]、甘蔗渣^[39-40]等。

以上述材料为基体制备吸附剂,需对其中的纤维素类物质进行化学改性,改性方法有两种^[41]:一种基于纤维素类高分子化合物中含有大量羟基,通过对羟基改性反应在其分子中引入对阳离子具有吸附能力的羧基、磺酸基、磷酸基等阴离子基团,提高离子交换吸附性能;另一种方法则是在纤维素等天然高分子化合物中连接上螯合基团,通过离子键和配位键与溶液中金属离子作用,形成多元环状络合物。

姜玉等^[42]用三氯氧磷对甘蔗渣进行改性,制备了含有强吸附能力的磷酸基团的甘蔗渣吸附剂。磷酸化改性的最佳反应条件为:反应时间120min,反应温度110℃,三氯氧磷和甘蔗渣用量比为1mL/g。甘蔗渣吸附剂对离子吸附动力学与二级吸附动力学模型有较高的一致性($R^2 = 0.9999$),对3种离子的吸附效果为 $Cr^{3+} > Cu^{2+} > Pb^{2+}$ 。

罗儒显等^[43]以蔗渣纤维素为原料,经碱化后与二硫化碳反应,制得蔗渣纤维素黄原酸酯。探讨了它对重金属离子、阳离子染料的交换吸附性能以及再生性能。结果表明,蔗渣纤维素黄原酸酯的交换吸附性能优于粒状活性炭,是一种效率较高且价廉的污水处理材料。

尽管以农林副产物制备的吸附材料用于废水中重金属离子的去除研究已取得了很大进展,但鉴于中草药提取液和废水性质相差甚远,使得该项技术在中草药中重金属去除方面的应用尚处于实验阶段^[44]。因此,开发利用这类资源,还应做好如下几方面的工作:a.寻找更多新颖的适合吸附重金属离子的农林副产物,进一步探讨其对重金属离子吸附的特性,从而深入地揭示吸附的规律^[4];b.加强这类材料的改性研究,使其能以阳离子吸附为主,尽量减少物理性吸附,以避免中草药中活性成分的流失;c.进一步提高吸附剂(与中草药液)的固液分离性能、再生性能和使用寿命等,从而降低成本,为其商业化应用创造条件。

传统的农林副产物处置方式常是焚烧或自然降解,其有效利用率很低,同时还带来了环境污染的问题。通过对农林副产物进行改性处理制备离子吸附剂,不仅实现了对废弃资源的再利用,做到变废为宝,还改善了环境,促进可持续发展。从这个意义上讲,天然纤维素类物质具有较高的开发利用价值和

良好的发展前景,其将会是一种很有竞争力的吸附材料。

6 结语

近年来,中草药中重金属含量已成为国内外用药安全关注的焦点,更是成为制约中草药材出口的一个重要因素。采用吸附法,并通过选择适宜的吸附材料能够有效地去除中草药中的重金属,故吸附法在中草药的重金属去除中将是一种发展前景很广阔的重金属污染处理手段。而寻找高效、经济、环保的新型吸附材料将继续成为今后该应用领域研究的热点^[45]。

综上所述,壳聚糖具有吸附容量大、无毒和可生化降解的特点,但其价格较昂贵;天然吸附材料麦饭石和海藻来源广泛,价格低廉,吸附脱除中草药中重金属的同时,其药用价值还能得到最大限度的再利用;螯合树脂虽与重金属离子的结合力较强,但其价格较高,另外使用过程中也可能发生崩解,容易给处理液带来二次污染,故应开发高性能的新型树脂材料以进一步提高其处理效率;以农林副产品中所含的纤维素类物质具有吸附交换能力为基础,制备高效重金属离子吸附剂,因其符合“循环经济”的理念而可能成为今后该类天然高分子材料应用的发展方向。

然而,单纯依靠末端治理以使中草药中的重金属含量达到国际要求,并不能从根本上解决中草药中重金属污染的现象。归根结底,还是应从中草药的源头上对重金属含量进行控制,如其生产加工过程进行有效的管理,这才是更具现实意义的方法和措施。

参考文献

- [1]陈涛.中药中重金属的研究进展[J].江苏中医药,2008,40(5):89-90.
- [2]杨美华,吴剑威,赵润怀.中药材中重金属检测及脱除技术研究进展[J].中国现代中药,2008,10(1):3-7.
- [3]宗良纲,李嫦玲,郭巧生.中药材中重金属污染及其研究综述[J].安徽农业科学,2006,34(3):495-497,499.
- [4]黄君涛,熊帆,谢伟立,等.吸附法处理重金属废水研究进展[J].水处理技术,2006,32(2):9-12.
- [5]李琼,梁成满,吴婷,等.中药中重金属的去除[J].化学通报,2005(11):845-849.
- [6]Kato Y, Onishi H, Machida Y. Application of chitin and chitosan derivatives in the Pharmaceutical field [J]. Pharm Biotechnol, 2003, 5(4): 303-309.
- [7]Sandhya B, Tonni A K. Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water [J]. Journal of Hazardous Materials, 2003, B97: 219-243.
- [8]Martino A D, Sittinger M, Risbud M V. Chitosan: A versatile biopolymer for orthopaedic tissue - engineering [J]. Biomater, 2005, 26(30): 5983-5990.
- [9]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,2006,20(1):69-72.
- [10]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.
- [11]项朋志,戴云,张娅.羧甲基壳聚糖对微量铜离子吸附性能研究[J].云南中医中药杂志,2005,26(5):41-42.
- [12]李娟,张盼月,高英,等.麦饭石的理化性能及其在水质优化中的应用[J].环境科学与技术,2008,31(10):63-66.
- [13]李小潇,赵晋府.麦饭石功能的研究与应用综述[J].食品研究与开发,2000,21(3):13-14.
- [14]赵哲,王国庆.麦饭石表面电性及其吸附性能研究[J].黑龙江大学自然科学学报,2007,24(3):357-360.
- [15]于化泓,李力桦.麦饭石吸附除蜂胶中重金属铅的研究[J].食品工业科技,2004,25(12):99-100.
- [16]魏强华.蜂胶除铅工艺的研究进展[J].食品研究与开发,2006,27(11):184-186.
- [17]李爱阳,蔡玲,蒋美丽,等.复合吸附剂麦饭石-壳聚糖的制备及对 Zn^{2+} 的吸附性能[J].材料保护,2009,42(3):84-87.
- [18]Leusch A, Holan Z R, Volesky B. Biosorption of heavy metals (Cd, Cu, Ni, Pb, Zn) by chemically-reinforced biomass of marine algae [J]. Chem Them Biotechnol, 1995, 62: 279-288.
- [19]Volesky B, Holan Z R. Biosorption of heavy metals [J]. Biotechnol Prog, 1995(11):236-250.
- [20]李增新,薛淑云.廉价吸附剂处理重金属离子废水的研究进展[J].环境污染治理技术与设备,2006,7(1):6-11.
- [21]陈志勇,李德周,孙俊永,等.多细胞藻海带对 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 的吸附性能研究[J].信阳师范学院学报:自然科学版,2003,16(4):413-415.
- [22]秦益民,陈洁,宋静,等.改性海带对铜离子的吸附性能[J].环境科学与技术,2009,32(5):147-150.
- [23]王跃生,王洋.大孔吸附树脂研究进展[J].中国中药杂志,2006,31(12):961-965.
- [24]张晓玲.大孔吸附树脂在中草药制剂中的应用[J].黑龙江医学,2007,31(3):237-238.
- [25]白金刚,张典瑞,刘向荣.大孔树脂吸附法在中药分离、纯化中的应用[J].内蒙古中医药,2009:89-90.
- [26]Jo Akinori, Egawa, Hiroaki. Heavy metal pollution and cleaning by chelate resins [J]. Kogyo Zairyo, 1991, 39(13):51-57.
- [27]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):1376-1379.
- [28]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.
- [29]Robinson T, Chandran B, Nigam P. Removal of dyes from a synthetic textile dye effluent by bio-sorption on apple pomace and wheat straw [J]. Wat Res, 2002, 36: 2824-2830.
- [30]Sivaraj R, Namasivayam C, Kadirvelu K. Orange peel as an adsorbent in the removal of acid violet 17 (acid dye) from aqueous solutions [J]. Waste Manage, 2001, 21(3): 105-110.
- [31]Annadurai G, Juang R, Lee D. Use of cellulose-based wastes for adsorption of dyes from aqueous solutions [J]. Hazard Mater, 2002B, 92(13): 263-274.

(下转第445页)

ultrasonics for nanoemulsion preparation [J]. *Innovative Food Science and Emerging Technologies* 2008 (9): 170-175.

[20] 王静, 韩涛, 李丽萍. 超声波的生物效应及其在食品工业中的应用[J]. *北京农学院学报* 2006 21(1): 67-75.

[21] Shifeng Cao, Zhichao Hu, Bin Pang. Optimization of postharvest ultrasonic treatment of strawberry fruit [J]. *Postharvest Biology and Technology* 2010 55: 150-153.

[22] M Valero a, N Recrosio, D Saura, et al. Effects of ultrasonic treatments in orange juice processing [J]. *Journal of Food Engineering* 2007 80: 509-516.

[23] Bao Yang, Mouming Zhao, Yueming Jiang. Optimization of tyrosinase inhibition activity of ultrasonic - extracted polysaccharides from longan fruit pericarp [J]. *Food Chemistry*, 2008, 110: 294-300.

[24] Susann Zahn, Yvonne Schneider, Harald Rohm. Ultrasonic cutting of foods: Effects of excitation magnitude and cutting velocity on the reduction of cutting work [J]. *Innovative Food Science and Emerging Technologies* 2006(7): 288-293.

[25] Yvonne Schneider, Susann Zahn, Harald Rohm. Power requirements of the high-frequency generator in ultrasonic cutting of foods [J]. *Journal of Food Engineering* 2008 86: 61-67.

[26] C A Miles, M J Morley, M Rendell. High power ultrasonic thawing of frozen foods [J]. *Journal of Food Engineering*, 1999, 39: 151-159.

[27] Wanwimol Klaypradit, Yao - Wen Huang. Fish oil encapsulation with chitosan using ultrasonic atomizer [J]. *LWT*, 2008 41: 1133-1139.

[28] Malika Toubal, Bertrand Nongailard, Edouard Radziszewski, et al. Ultrasonic monitoring of sol-gel transition of natural hydrocolloids [J]. *Journal of Food Engineering* 2003 58: 1-4.

[29] Wen-Hui Shi, Wei-Wei Sun, Shu-Juan Yu, et al. Study on

(上接第 441 页)

[32] Robinson T, Chandran B, Nigam P. Removal of dyes from an artificial textile dye effluent by two agricultural waste residues, comcob and barley husk [J]. *Environ Interna*, 2002, 28 (1): 29-33.

[33] Nawar S S, Doma H S. Removal of dyes from effluents using low-cost agricultural by-products [J]. *Sci Total Environ*, 1989, 79 (8): 271-279.

[34] Meyer V, Carlsson F H H, Oellermann R A. Decolourization of textile effluent using a low cost natural adsorbent [J]. *Wat Sci Technol*, 1992 26: 1205-1211.

[35] Morais L C, Freitas O M, Goncalves E P, et al. Reactive dyes removal from wastewaters by adsorption on eucalyptus bark: variables that define the process [J]. *Wat Res*, 1999, 33 (6): 979-988.

[36] 王格慧, 宋湛谦, 王连生. 树皮的化学改性及其吸附特性研究[J]. *林产化学与工业* 2002 22(2): 12-16.

[37] Namasivayam C, Kadirvelu K, Coirpith. An agricultural waste by-product for the treatment of dyeing wastewater [J]. *Bioresour Technol*, 1994 48(2): 79-81.

the characteristic of bovine serum albumin - glucose model system, treated by ultrasonic [J]. *Food Research International*, 2010 43: 2115-2118.

[30] 邓立高, 李坚斌, 张思原, 等. 超声场中聚合物变化机理研究进展[J]. *食品科学* 2008 29(12): 744-747.

[31] Francesca Lionetto, Alfonso Maffezzoli, Marie - Astrid Ottenhof, et al. Ultrasonic investigation of wheat starch retrogradation [J]. *Journal of Food Engineering*, 2006, 75: 258-266.

[32] Umut Yucel, John N Coupland. Ultrasonic characterization of lactose dissolution [J]. *Journal of Food Engineering*, 2010, 98: 28-33.

[33] Raffaella Saggin, John N Coupland. Measurement of solid fat content by ultrasonic reflectance in model systems and chocolate [J]. *Food Research International* 2002 35: 999-1005.

[34] J Benedito, J A Carcel, C Rossello, et al. Composition assessment of raw meat mixtures using ultrasonics [J]. *Meat Science* 2001 57: 365-370.

[35] Lino R Correia, Gauri S Mittal, Otman A Basir. Ultrasonic detection of bone fragment in mechanically deboned chicken breasts [J]. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 2008(9): 109-115.

[36] Feng - Jui Kuo, Chung - Teh Sheng, Ching - Hua Ting. Evaluation of ultrasonic propagation to measure sugar content and viscosity of reconstituted orange juice [J]. *Journal of Food Engineering* 2008 86: 84-90.

[37] Raffaella Saggin, John N Coupland. Rheology of xanthan/sucrose mixtures at ultrasonic frequencies [J]. *Journal of Food Engineering* 2004 65: 49-53.

[38] Chyung Ay, Sundaram Gunasekaran. Numerical method for determining ultrasonic wave diffusivity through coagulating milk gel system [J]. *Journal of Food Engineering* 2003 58: 103-110.

[38] 华琳烂, 张玉军, 张健希. 改性大豆皮吸附剂制备条件的确定及吸附 Cu^{2+} 性能的研究[J]. *河南工业大学学报: 自然科学版* 2008 29(1): 24-26.

[39] 陈远霞, 杨联敏, 柯敏, 等. 含氮、硫蔗渣纤维素吸附剂的制备及其吸附性能[J]. *化工技术与开发* 2006 35(9): 1-3.

[40] 张志柏, 张帮鸾. 改性蔗渣纤维素吸附剂的制备研究进展[J]. *广西轻工业* 2008(2): 14-15.

[41] 姜玉, 黄彩结, 庞浩, 等. 纤维素基离子吸附剂的研究进展[J]. *化学通报* 2008(12): 891-899.

[42] 姜玉, 庞浩, 廖兵. 甘蔗渣吸附剂的制备及其对 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Cr^{3+} 的吸附动力学研究[J]. *中山大学学报: 自然科学版* 2008 47(6): 32-37.

[43] 罗儒显, 朱锦瞻, 朱江龙. 蔗渣纤维素黄原酸酯的合成及其交换吸附性能研究[J]. *环境污染与防治*, 2001, 23(4): 160-161.

[44] 田洪磊. 苹果重金属富集规律及甜菜渣吸附果汁重金属的研究[D]. 陕西师范大学硕士学位论文 2006.

[45] 杨国华, 黄统琳, 姚忠亮, 等. 吸附剂的应用研究现状和进展[J]. *化学工程与装备* 2009(6): 84-88.