

生物样品中有毒重金属的快速检测与 脱除技术研究进展

吴世豪¹ 董林沛² 张云峰^{2*} 王继芬^{1*} 赵鹏²
季佳华¹ 李佳宜² 吴小军² 王爱华²

(1. 中国人民公安大学 侦查学院, 北京 100038; 2. 公安部物证鉴定中心, 北京 100038)

摘要 重金属在工业生产和生活实践中应用广泛,由其引发的中毒案件和事故时有发生。为了及时预防和治疗重金属中毒,亟需探究建立简便、快速的生物样品中重金属检测与脱除方法。然而,由于生物样品的基质较为复杂,检测前通常需要繁琐的样品处理。近年来,固体进样等一系列技术迅速发展,在生物样品的快速直接分析中展现出巨大的应用潜力。详细评述适用于生物样品中重金属的快速检测方法,总结常用的生物体内重金属脱除技术,并对当前研究中的不足以及进一步的发展作了简要展望。

关键词 重金属;元素分析;脱除技术;生物样品;研究进展

中图分类号:O657 文献标志码:A 文章编号:2095-1035(2023)11-1183-08

Research Progress on Rapid Detection and Removal Technologies for Toxic Heavy Metals in Biological Samples

WU Shihao¹, DONG Linpei², ZHANG Yunfeng^{2*}, WANG Jifen^{1*}, ZHAO Peng²,
JI Jiahua¹, LI Jiayi², WU Xiaojun², WANG Aihua²

(1. School of Investigation, People's Public Security University of China, Beijing 100038, China;

2. Institute of Forensic Science, Ministry of Public Security, Beijing 100038, China)

Abstract Heavy metals are widely used in industrial production and daily life, and poisoning cases and accidents caused by them occur from time to time. In order to prevent and treat heavy metal poisoning in time, it is urgent to explore and establish some simple and rapid methods for the detection and removal of heavy metals in biological samples. However, due to the complex matrix of biological samples, complicated sample treatment is usually needed before detection. In recent years, a series of technologies such as solid injection have developed rapidly, showing great application potential in rapid and direct analysis of biological samples. In this paper, the rapid detection methods for heavy metals in biological samples were reviewed in detail, and the common removal technologies of heavy metals in organisms were summarized. Besides, a brief outlook on the shortcomings in the current study and further developments was also given.

Keywords heavy metals; element analysis; removal technology; biological samples; research progress

收稿日期:2023-02-26 修回日期:2023-07-26

基金项目:公安部技术研究计划项目(2022JSYJC008)

作者简介:吴世豪,男,硕士研究生,主要从事体内毒物分析研究。E-mail:1449708607@qq.com

* 通信作者:张云峰,女,研究员,主要从事体内药毒分析研究。E-mail:17020395@qq.com

引用格式:吴世豪,董林沛,张云峰,等. 生物样品中有毒重金属的快速检测与脱除技术研究进展[J]. 中国无机分析化学, 2023, 13(11): 1183-1190.

WU Shihao, DONG Linpei, ZHANG Yunfeng, et al. Research Progress on Rapid Detection and Removal Technologies for Toxic Heavy Metals in Biological Samples[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2023, 13(11): 1183-1190.

重金属具有极强的生物毒性,其进入人体后会抑制酶活性并诱导氧化应激,产生强烈的毒害作用。为了及时避免有毒重金属的危害,亟需探究建立快速、简便的生物体内重金属检测与脱除方法。然而常规的分析手段存在仪器便携性差、检测过程复杂等问题,难以用于现场的快速实时检验。基于此,多种针对生物样品特性的快速定量分析技术得到了开发与应用。同时,为了实现生物体内有毒重金属的安全与高效脱除,研究人员不断探索各种药物的解毒机理,对其脱除能力以及安全性进行了全面系统的评价。

1 有毒重金属的常见来源

作为重要的自然资源,重金属在工业生产和

生活实践中得到了广泛的应用,给人们的生活带来了极大的便利。然而重金属难以被生物体降解,能够通过多种途径进入人体,对健康造成严重危害。在日常生活中,环境中的重金属污染物会沿着食物链不断富集并在人体内累积;在工业生产中,铬、铅等广泛使用的重金属则能够通过职业性接触的方式导致慢性或急性中毒;在刑事司法领域,砷、汞等具有致命生物毒性的物质也经常出现在投毒、自杀、误服等案件中。表 1 对常见有毒重金属的来源进行了汇总^[1],并列举了世界卫生组织《饮用水水质准则(第四版)》以及我国 GB 5749—2022《生活饮用水卫生标准》规定的水中重金属离子限量值。

表 1 常见有毒重金属的来源与水中限量值

Table 1 Sources and water limits of common toxic heavy metals

元素	国际限量值 WHO/(mg · L ⁻¹)	我国限量值/(mg · L ⁻¹)	主要来源
Cr	0.05	0.05	颜料、纺织、皮革工业、镀铬工业
As	0.01	0.01	农药、化肥、未经处理的废水排放
Cd	0.003	0.005	油漆、颜料、合成橡胶、光电导体和光伏电池
Hg	0.006	0.001	化妆品、煤炭燃烧、垃圾焚烧和火山排放
Tl		0.0001	光纤制造、半导体、烟花和染料颜料
Pb	0.01	0.01	卫生、农业等领域的 PVC 管材、铅蓄电池

注:世界卫生组织《饮用水水质准则(第四版)》中未对水中铊的含量进行限定。

2 生物样品中重金属的快速检测

为了实现生物样品中重金属的快速检测,气相富集、激光烧蚀等固体进样技术迅速发展,与原子吸收光谱、电感耦合等离子体质谱等方法实现了联用。近年来,随着电子技术与半导体材料的发展,单色聚焦 X 射线荧光光谱技术的灵敏度得到了显著提升,在生物样品中痕量重金属的检测方面展现出巨大的应用潜力。此外,基于新型修饰电极开发的电化学传感器在血液、精浆的直接检测方面也取得了良好的效果,成为重金属快速检测领域的研究热点。

2.1 高分辨率连续光源原子吸收光谱法

原子吸收光谱法(Atomic absorption spectrometry, AAS)通过分析待测元素基态原子蒸气对特征谱线的吸收强度来确定待测元素的含量。为了实现痕量重金属的快速检测,可以利用石墨管加热产生的高温使样品全部参与原子化,在提高灵敏度的同时也能够实现样品的直接分析。然而由于生物样品的基体成分较为复杂,需要针对基质效应进行校准。对于血液、尿液等液体类生物样品,通常在稀释后加入基体改进剂即可有效消除干扰^[2-3]。然而对于肝脏

等固体生物样品,存在背景噪音严重、难以将样品引入石墨管等问题。近年来,随着高分辨率连续光源原子吸收光谱法(HR-CS-AAS)的发展,固体进样技术有效克服了基体干扰等的限制,在固体样品的直接分析中展现出了巨大的应用潜力。如 ORANI 等^[4]建立了 HR-CS-ETAAS 测定海洋生物样品中 As、Cd、Cu、Ni、Co 和 Cr 等元素的分析方法,使用鱼匀浆、龙虾肝胰腺等基质相似的标准物质对方法进行校准与验证,证明了该方法能够用于固体生物样品的直接分析。GÓMEZ-NIETO 等^[5]同样基于 HR-CS-AAS 技术开发了一种快速、简单的微量采样方法,在固体取样平台中将微量样品引入石墨炉雾化器,从而实现了人体全血样品以及小鼠肝线粒体悬浮液中钙含量的快速分析。

2.2 介质阻挡放电-原子荧光光谱法

原子荧光光谱法(Atomic fluorescence spectrometry, AFS)根据原子在辐射能激发下产生的荧光发射强度来确定物质的含量。由于光谱干扰极小,原子荧光光谱仪可在无需分光系统的条件下进行元素检测。此外,介质阻挡放电反应器(DBD)的应用也简化了样品的前处理过程,促进了仪器往小型化、便携

化的方向发展。在生物样品分析中,AFS 法主要用于砷、汞、铅等元素的测定。如 LIU 等^[6]对微生物以及头发样品的研磨液进行简单稀释后使用 DBD 对砷元素进行预浓缩,而后使用悬浮进样-氢化物发生-原子荧光光谱法实现了砷的快速、超灵敏检测。然而 AFS 法的缺点在于应用范围不够广,仅能检测 As、Sb、Hg 等 11 种具有荧光发射的元素^[7]。因此,原子荧光光谱技术在重金属检测中的推广和应用仍然是分析人员研究的热点。

2.3 激光烧蚀-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)具有灵敏度高、抗干扰性强等显著优势,在检测复杂生物基质中的重金属时得到了最为广泛的应用。如 MCGEEHAN 等^[8]使用 ICP-MS 对鸡肉干、牛肝等样品中的重金属进行检测,通过比较 4 个实验室内得到的 24 个数据集,证明了 ICP-MS 是一种可重复分析的方法。近年来,随着仪器进样系统的多样化以及接口性能的改进^[9],电感耦合等离子体质谱不断与其他技术联用,应用范围得到大幅扩展。激光烧蚀(LA)是一种常用的激光导入技术,通过高强度激光脉冲聚焦在样品表面产生高温使样品等离子化。激光烧蚀技术与 ICP-MS 相结合,能够用于固体生物样品的快速直接分析,具有制样简单、无需消解、污染小等优点。为了消除仪器漂移、不稳定性以及基质对等离子体的影响,通常需要采用相同或相似基质的标准物质进行校准。如 ASH 等^[10]根据果树叶标准物质中待测元素²⁰⁵Tl 与内标元素¹²C 的强度比建立了校准曲线,并通过分析毛发标准物质验证了方法的定量准确性,而后使用 LA-ICP-MS 技术对铊中毒前、中、后的头发样品进行连续线性扫描,成功揭示了中毒时间等重要信息。

2.4 激光诱导击穿光谱法

激光诱导击穿光谱法(Laser-induced breakdown spectroscopy, LIBS)是一种新兴的物质组分光谱化学“绿色”分析技术。与 LA-ICP-MS 检测元素离子信号不同^[11],LIBS 利用超短脉冲激光聚焦在样品表面形成的高温使样品产生特征的等离子体发射光谱,从而实现物质成分及含量的分析。LIBS 具有样品制备简单、响应速度快等优点,在食品安全^[12]、环境监测^[13]等领域的重金属快速检测中发挥了重要作用。然而在分析生物组织样品时,由于其具有表面凹凸不平、常温下呈软质等特点,LIBS 光谱信号质量较低。为此,孙浩然^[14]针对生物组织样品的特

性对 LIBS 检测平台装置进行了设计与优化,从而实现了光谱信号的有效采集,提高了光谱重复性以及信号质量。此外,将化学计量学等方法与 LIBS 相结合,能够为复杂光谱数据的定性定量分析提供强有力的支持。如 YAO 等^[15]为了校正猪肉样品的 LIBS 光谱基体效应,使用多元偏最小二乘算法对 Cr 和 Pb 的含量进行了预测,通过与 AAS 的检测结果进行比较,验证了校正模型的准确性。

2.5 单色聚焦 X 射线荧光光谱技术

X 射线荧光光谱法(X-ray fluorescence spectrometry, XRF)是一种直接进样的无损分析方法,通过分析待测元素受到激发后产生的 X 射线荧光强度来确定元素的含量。由于 X 射线荧光光谱与样品的化学结合状态无关^[16],因此方法无需复杂的样品前处理,具有操作简单、检测成本低、不损耗样品等优点。然而在分析生物样品中的痕量重金属元素时,由于传统 XRF 技术的灵敏度相对较低,因此应用较少。近年来,随着电子技术与半导体材料的发展,X 射线荧光光谱仪的检测性能得到了显著提升。单色聚焦 X 射线荧光光谱技术使用先进的单色聚焦光学器件 DCC 晶体,将来自光管的 X 射线单色化并有效聚焦到测量样品的小区域,从而大幅提高了仪器的信噪比,在生物样品中痕量重金属的检测方面展现出来巨大的应用潜力。如 WANG 等^[17]使用单色聚焦 XRF 技术建立了扇贝中 As、Cd、Ni、Pb 等重金属元素的定量检测方法,通过优化仪器工作条件以及样品制备方法,实现了重金属的快速、准确分析。吴世豪等^[18]采用同样的技术对人体血液中 As、Sr、Cd、Hg、Tl、Pb 等元素进行了分析,检出限在 0.037~0.192 mg/L,适用于重金属中毒案件的快速检验。

2.6 电化学传感器技术

电化学分析法是一种高效、灵敏的重金属痕量测定方法,具有便携性好、特异性高、经济实用等优点。经过几十年的发展,电化学传感器已经被广泛应用于水相中重金属离子的检测。然而当传统传感器直接接触基质复杂的生物样本时,蛋白质、红细胞的非特异性吸附会造成传感器的污染,从而影响检测精度^[19]。近年来,随着新型修饰电极的开发以及检测方法的创新^[20],电化学分析法的选择性、灵敏度不断提高,检测范围也得到了相应的改善,在生物样品中重金属的直接分析方面具有广阔的应用前景。如 SONG 等^[21]构建了一种新型的基于氯氧化铋介孔氧化硅复合材料修饰的传感器,用于真实血液样品中铅的电化学溶出分析,检出限低至 33 ng/L。

SKIBA 等^[22]采用厚膜改性石墨传感器(TMGE)作为工作电极,采用阳极溶出伏安法对牛精浆中的铜、铅、镉等重金属进行了直接测定。CHEN 等^[23]基于肝素修饰的磁性超支化聚酰胺成功构建了一种用于血铅检测的电化学/荧光双响应生物传感器,肝素的修饰使传感器具备了抗生物污损性,而具有丰富氨基和空腔结构的超支化聚酰胺则能够通过与铅离子形成配位键快速积累血铅,实现全血中铅离子的高效检测。

3 生物体内重金属的脱除方法

在实现生物体内重金属的定性定量检测之后,下一步的措施是采取安全高效的治疗方案进行重金属的脱除。近年来,研究人员不断探索重金属在生物体内吸收、分布、代谢的生理和分子机制,多种安全有效的治疗药物得到了应用。依据作用机理的不同,可以将脱除方法分为螯合法和吸附法两大类。

3.1 螯合法

螯合疗法是治疗急性重金属中毒的主要方法。金属螯合剂的种类多样,通常是含有巯基、氨基等基团的双齿或多齿配体,通过环状结构中的配位键与中心金属原子或离子形成螯合环。良好的螯合剂通常具备以下特性:1)在与金属原子或离子结合后会形成化学惰性且无毒的络合物,络合物容易从体内排出而不与重要器官发生进一步作用;2)能够有效地穿过细胞膜,以清除细胞内的有毒重金属;3)在体液的 pH 值下保持其螯合特性,并且在体内的分布与重金属相同;4)对重金属的亲合力大于对人体必需微量元素的亲合力^[24]。二巯基丙醇(BAL),通过巯基与金属原子或离子形成稳定的配合物,随后由肾脏排泄,实现砷、汞中毒的治疗。二巯基丙磺酸钠(DMPS),BAL 的水溶性类似物,与 BAL 相比毒性更低且效力更好,通常用作砷和汞的解毒剂^[25]。二巯基丁二酸钠(DMSA),我国首创的广谱金属解毒剂,药理作用与 BAL 相同但毒性更低^[26]。依地酸钙钠,对无机铅中毒的治疗效果好,但对四乙基铅中毒无效。去铁胺(DFO),通过羟肟酸基团与 Fe^{3+} 形成稳定、无毒的水溶性铁胺复合物,由尿排出^[27]。青霉胺,主要用于治疗因铜在组织中沉积所致的威尔逊病,也可用作砷、铅中毒的治疗^[28]。

尽管取得了不错的临床治疗效果,但这些螯合剂仍存在问题:具有一定的毒副作用,可能会导致继发性中毒和严重的并发症,长期服用也会对肾脏造成损害;易与人体内的必需微量元素结合,造成

钾、钙、镁等矿物质的流失。为此,在充分考虑各种螯合剂理化性质的基础上,提出了联合用药的治疗方式:通过同时使用辅助药物来提高螯合剂的作用效果,从而大幅度地减少可能产生的副作用,实现更加安全高效的解毒。如莫能菌素(Monensin)与 DMSA 联合使用时能够显著加速 Pb^{2+} 与 DMSA 的螯合,从而有效去除沉积在大脑中的铅^[29]。

3.2 吸附法

吸附疗法通过吸附剂对体内重金属的吸附作用,达到治疗重金属中毒的目的。按照材料来源的不同,可以分为天然无机吸附剂、天然有机吸附剂、合成吸附剂以及生物吸附剂,见表 2。理想的吸附剂应满足以下几点要求:1)安全、无毒性 and 过敏性,具有良好的生物相容性;2)高效,具有大的活性表面积,对毒素具有高的吸附能力;3)选择性好,对人体内微量营养素的损失小;4)物理和化学稳定性良好^[30-31]。

表 2 常用的生物体内重金属吸附剂

Table 2 Commonly used adsorbents for heavy metals in organisms

材料类型	常用吸附剂	参考文献
天然无机吸附材料	水铁矿、沸石、蒙脱石	[32-35]
天然有机吸附材料	壳聚糖、果胶、纤维素、木质素	[36-39]
合成吸附材料	碳吸附剂、合成树脂、纳米吸附剂	[40-44]
生物吸附材料	酵母菌、藻类	[45-49]

在众多吸附剂中,由天然有机高分子材料和合成吸附材料制备的吸附剂得到了最为广泛的应用。壳聚糖、果胶、纤维素等天然多糖类活性物质已经用作重金属的肠道吸附剂^[32],而在新型高分子吸附材料的研发方面,同样取得了不错的成果。如 GUO 等^[40]通过快速配体交换法合成了一种丁二酸包覆的磁性纳米吸附剂,通过研究吸附剂与血液成分之间的相互作用及其诱导的细胞免疫反应,有效提高了血中重金属的分离效率。结果表明,通过采用连续多级吸附模式,该研究合成的吸附剂能够在 120 min 内去除血液中 97.97% 的铅和 96.53% 的镉。SONG 等^[41]基于角叉菜胶和聚丙烯酸等材料,合成了一种模拟肝素结构和官能团的双网状凝胶珠,该珠表现出了优异的生物相容性以及抗凝性能,能够有效清除血液中外源性和内源性的重金属等毒素。

此外,出于对可降解性与可持续性等因素的考虑,藻类、真菌等经济环保的生物吸附剂逐渐用于环境中重金属污染的修复^[50-51]。对于生物体内的有毒重金属,尽管鲁氏酵母^[45]、酿酒酵母^[46]等生物吸

附剂已经展示出了良好的脱除效果,但对于其可能产生的安全风险,仍需开展大量的研究进行评估。为此,研究人员不断开展相关的毒理学、耐药性等实验,以评价这些生物吸附剂的安全性,并进一步探究其解毒的机理。如于哲^[47]对具有吸附重金属 Pb^{2+} 特性的酵母菌进行了安全性评价,通过开展有毒代谢产物实验、毒理学实验等研究,证明了相关菌株的安全性,从而为食品、药品中此类微生物的应用提供了合理的安全依据。李丽杰^[49]通过开展体外吸附实验与动物实验,对具有良好吸附能力和抗铅特性的菌株进行了安全性验证,并通过光谱分析技术、转录组学技术等手段,对酵母菌的吸附及抗铅机理进行了初步揭示。

4 总结与展望

重金属的毒性会对健康造成严重危害,这促使研究人员不断地开发各种方法与试剂,以有效地检测和脱除生物体内的有毒重金属。目前,多种技术和材料已经得到了应用,并且取得了不错的效果。然而寻找更加准确有效、环保节约、易于操作的检测及脱除方法,是一个持续不断的过程。展望未来,关于生物体内有毒重金属的检测与脱除,仍存在一些亟待解决的问题。首先,对于重金属的形态分析较为不足。在分析生物样品中的重金属时,目前的方法通常是对元素的总浓度进行测定,却较少关注其存在形态。然而重金属的毒性不仅与其含量有关,而且还与元素的结合态、价态等物理-化学形式有关。因此,仅测定重金属的总量,无法全面、客观地反映生物体的实际中毒情况;其次,在采用新型快速检测技术分析生物样品中的重金属时,缺乏对应的标准物质,与 ICP-MS、AAS 等方法相比,LIBS 等快速检测技术不需要微波消解等样品处理,然而如果不采取有效的方法消除基体效应,则会导致测量结果出现一定的偏差;最后,关于部分重金属脱除药物在生物体内的作用机理以及可能产生的安全风险,仍需开展大量的工作进行探究与验证。进一步的研究需要利用基因组学、转录组学和代谢组学等技术,结合分析各类药物对生物体基因表达及机体代谢的影响,从而揭示其在体内缓解重金属毒性的机制以及安全性。

参考文献

- [1] GUMPU M B, SETHURAMAN S, KRISHNAN U M, et al. A review on detection of heavy metal ions in water-an electrochemical approach[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2015, 213: 515-533.
- [2] OLMEDO P, PLA A, HERNÁNDEZ A F, et al. Validation of a method to quantify chromium, cadmium, manganese, nickel and lead in human whole blood, urine, saliva and hair samples by electrothermal atomic absorption spectrometry[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2010, 659(1): 60-67.
- [3] 施丝, 屈亚平, 杨福成. 基体改进剂在电热原子吸收光谱法测定全血锡的应用[J]. *中国工业医学杂志*, 2021, 34(1): 73-75.
SHI Si, QU Yaping, YANG Fucheng. Application of matrix modifier in determination of tin in whole blood by electrothermal atomic absorption spectrometry (GFAAS)[J]. *Chinese Journal of Industrial Medicine*, 2021, 34(1): 73-75.
- [4] ORANI A M, MANDJUKOV P, VASSILEVA E. Determination of selected trace elements in marine biota samples with the application of fast temperature programs and solid sampling continuous source high resolution atomic absorption spectroscopy: method validation[J]. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 2017, 97(8): 710-729.
- [5] GÓMEZ-NIETO B, GISMERA M J, SEVILLA M T, et al. Micro-sampling method based on high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry for calcium determination in blood and mitochondrial suspensions [J]. *Talanta*, 2017, 170: 15-21.
- [6] LIU M T, LIU T P, LIU J X, et al. Determination of arsenic in biological samples by slurry sampling hydride generation atomic fluorescence spectrometry using in situ dielectric barrier discharge trap[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2019, 34(3): 526-534.
- [7] JIN M T, YUAN H, LIU B, et al. Review of the distribution and detection methods of heavy metals in the environment[J]. *Analytical Methods*, 2020, 48(12): 5747-5766.
- [8] MCGEEHAN S, BASZLER T, GASKILL C, et al. Interlaboratory comparison of heavy metal testing in animal diagnostic specimens and feed using inductively coupled plasma-mass spectrometry [J]. *Journal of Veterinary Diagnostic Investigation*, 2020, 32(2): 291-300.
- [9] 邹晓娟, 尹晓明, 李荣, 等. ICP-MS 及其联用技术在植物重金属分析中的应用研究进展[J]. *土壤*, 2016, 48(5): 844-853.
ZOU Xiaojuan, YIN Xiaoming, LI Rong, et al. Applications

- and advances of hyphenated techniques of inductively coupled plasma mass spectrometry in analyzing heavy metals of plants[J]. *Soils*, 2016, 48(5): 844-853.
- [10] ASH R D, HE M. Details of a thallium poisoning case revealed by single hair analysis using laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Forensic Science International*, 2018, 292: 224-231.
- [11] 吕照慧, 毛雪飞. 农业样品中总汞的快速检测技术研究进展[J]. *农产品质量与安全*, 2021, 112(4): 84-92.
LYU Zhaohui, MAO Xuefei. Advance for fast analysis of mercury in agricultural samples [J]. *Quality and Safety of Agro-products*, 2021, 112(4): 84-92.
- [12] 赵上勇, 周志明, 宋超, 等. 基于 LIBS 技术人参样品聚类分析及重金属检测研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2020, 40(08): 2629-2633.
ZHAO Shangyong, ZHOU Zhiming, SONG Chao, et al. Classification analysis and heavy metal detection of panax ginseng sample by using libs technology[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2020, 40 (8): 2629-2633.
- [13] 倪明辉, 李燕, 易镇鑫, 等. 激光诱导击穿光谱 (LIBS) 在煤质检测中的应用现状[J]. *中国无机分析化学*, 2022, 12(4): 80-88.
NI Minghui, LI Yan, YI Zhenxin, et al. Application status of laser induced breakdown spectroscopy in coal quality detection [J]. *Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*, 2022, 12(4): 80-88.
- [14] 孙浩然. 基于 LIBS 检测平台的生物组织识别方法的研究[D]. 长春: 长春工业大学, 2021.
SUN Haoran. Research on biological tissue recognition method based on libs detection platform[D]. Changchun: Changchun University of Technology, 2021.
- [15] YAO M Y, RAO G F, HUANG L, et al. Simultaneous analysis of Cr and Pb in contaminated pork by laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Applied Optics*, 2017, 56(29): 8148-8153.
- [16] 任永金. X 射线荧光光谱法测定土壤样品中的 24 种主、次量及痕量元素[D]. 长春: 吉林大学, 2012.
REN Yongjin. Determination of 24 major, minor and trace elements in the samples of geochemical exploration by XRF[D]. Changchun: Jilin University, 2012.
- [17] WANG Y F, DONG S Z, XIAO J R, et al. A rapid and multi-element method for the determination of As, Cd, Ni, Pb, Sn, and Zn in scallops using high-definition X-ray fluorescence (HDXRF) spectrometry [J]. *Food Analytical Methods*, 2022, 15(10): 2712-2724.
- [18] 吴世豪, 宋祥瑞, 赵鹏, 等. 高精度 X 射线荧光光谱法对人体血液中 6 种有毒重金属元素的快速分析[J/OL]. 分析试验室: 1-9. [2022-10-30]. DOI: 10. 13595/j. cnki. issn1000-0720. 2022. 042102.
- WU Shihao, SONG Xiangrui, ZHAO Peng, et al. Rapid analysis of six toxic heavy metal elements in blood by high-definition X-ray fluorescence spectrometry [J/OL]. *Chinese Journal of Analysis Laboratory*, 1-9. [2022-10-30]. DOI: 10. 13595/j. cnki. issn1000-0720. 2022. 042102.
- [19] XU T T, CHI B, WU F, et al. A sensitive label-free immunosensor for detection α -Fetoprotein in whole blood based on anticoagulating magnetic nanoparticles [J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2017, 95: 87-93.
- [20] 赵志伟, 申贵隽, 谷灵燕. DL-赖氨酸- β -环糊精/碳纳米管修饰电极的制备与应用研究[J]. *中国无机分析化学*, 2015, 5(1): 70-74.
ZHAO Zhiwei, SHEN Guijun, GU Lingyan. Preparation and application of DL-lysine- β -cyclodextrin/carbon nanotube modified electrode [J]. *Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*, 2015, 5(1): 70-74.
- [21] SONG Y Y, JIANG H J, SHI X Y, et al. Detection of lead using a sensitive anodic stripping voltammetric method based on composite mesoporous silica/bismuth oxychloride modified electrode [J]. *Chemistry Select*, 2018, 3(8): 2423-2429.
- [22] SKIBA T V, GOU H. Anodic stripping voltammetry for direct determination of heavy metals in bovine seminal plasma using thick film modified graphite electrodes [J]. *Microchemical Journal*, 2019, 147: 818-823.
- [23] CHEN H, SHAO S B, YU Y Q, et al. A dual-responsive biosensor for blood lead detection [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2020, 1093: 131-141.
- [24] KIM J J, KIM Y S, KUMAR V. Heavy metal toxicity: an update of chelating therapeutic strategies [J]. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, 2019, 54: 226-231.
- [25] BLAUROCK-BUSCH E. Comparison of chelating agents DMPS, DMSA and EDTA for the diagnosis and treatment of chronic metal exposure [J]. *British Journal of Medicine and Medical Research*, 2014(4): 1821-1835.
- [26] FLORA S J S, PACHAURI V. Chelation in metal intoxication [J]. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2010, 7(7): 260-266.
- [27] 张珺晔, 徐珉华, 郑元俐. 去铁胺通过促进毛细血管的增生改善放疗后唾液腺功能 [J]. *上海交通大学学报 (医学版)*, 2013, 33(12): 1600-1607.
ZHANG Junye, XU Minhua, ZHENG Yuanli. Preventive effects of deferoxamine on radiation damage to salivary glands by angiogenesis [J]. *Journal of Shanghai Jiaotong*

- University (Medical Science), 2013, 33 (12): 1600-1607.
- [28] CAO Y, SKAUG M A, ANDERSEN O, et al. Chelation therapy in intoxications with mercury, lead and copper[J]. Journal of Trace Elements in Medicine and Biology, 2015, 31: 188-192.
- [29] 姚青, 杨国宝, 王皓, 等. 巯基螯合剂治疗重金属中毒研究进展[J]. 中国药理学与毒理学杂志, 2022, 36(4): 314-320.
- YAO Qing, YANG Guobao, WANG Hao, et al. Research progress in sulfhydryl chelating agents in treatment of heavy metal poisoning[J]. Chinese Journal of Pharmacology and Toxicology, 2022, 36(4): 314-320.
- [30] FATULLAYEVA S, TAGIYEV D, ZEYNALOV N. A review on enterosorbents and their application in clinical practice; removal of toxic metals[J]. Colloid and Interface Science Communications, 2021, 45: 100545. DOI: 10.1016/j.colcom.2021.100545.
- [31] 陈漪汶, 李溪, 雷柳琳, 等. 活性与灭活乳酸菌吸附霉菌毒素的机制[J]. 饲料工业, 2018, 39(18): 57-64.
- CHEN Yiwen, LI Xi, LEI Liulin, et al. Adsorption mechanism of mycotoxins by active and inactivated Lactic acid bacteria[J]. Feed Industry, 2018, 39(18): 57-64.
- [32] MIKHALOVSKY S, VOYTKO O, DEMCHENKO V, et al. Enterosorption in the treatment of heavy metal poisoning[J]. Chemistry Journal of Moldova, 2021, 16(2): 9-27.
- [33] TAYLOR J F, ROBINSON A, JOHNSON N, et al. In vitro evaluation of ferrihydrite as an enterosorbent for arsenic from contaminated drinking water [J]. Environmental Science & Technology, 2009, 43(14): 5501-5506.
- [34] SCHMIDT T, RUSCH V. Smectite for medical use and their toxin binding capacity[J]. Journal of Food, 2019, 3(1): 16. DOI: 10.3648/2577-0586.3.1.16.
- [35] KRALJEVIĆ PAVELIĆ S, SIMOVIĆ MEDICA J, GUMBAREVIĆ D, et al. Critical review on zeolite clinoptilolite safety and medical applications in vivo[J]. Frontiers in Pharmacology, 2018, 9: 1350. DOI: 10.3389/fphar.2018.01350.
- [36] RIVAS B L, PEREIRA E, MAUREIRA A. Functional water-soluble polymers: polymer-metal ion removal and biocide properties [J]. Polymer International, 2009, 58(10): 1093-1114.
- [37] ZHANG L, ZENG Y X, CHENG Z J. Removal of heavy metal ions using chitosan and modified chitosan; a review[J]. Journal of Molecular Liquids, 2016, 214: 175-191.
- [38] ELIAZ I, WEIL E, WILK B. Integrative medicine and the role of modified citrus pectin/alginate in heavy metal integrative medicine and the role of modified citrus pectin/alginate in heavy metal chelation and detoxification: five case reports[J]. Complementary Medicine Research, 2007, 14(6): 358-364.
- [39] ELIAZ I, HOTCHKISS A T, FISHMAN M L, et al. The effect of modified citrus pectin on urinary excretion of toxic elements[J]. Phytotherapy Research, 2006, 20(10): 859-864.
- [40] GUO X Y, WANG W J, YUAN X H, et al. Heavy metal redistribution mechanism assisted magnetic separation for highly-efficient removal of lead and cadmium from human blood[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2019, 536: 563-574.
- [41] SONG X, WANG K, TANG C Q, et al. Design of carrageenan-based heparin-mimetic gel beads as self-anticoagulant hemoperfusion adsorbents [J]. Biomacromolecules, 2018, 19(6): 1966-1978.
- [42] JUNG J H, LEE J H, SHINKAI S. Functionalized magnetic nanoparticles as chemosensors and adsorbents for toxic metal ions in environmental and biological fields[J]. Chemical Society Reviews, 2011, 40(9): 4464-4474.
- [43] XIANG Y, BAI Z M, ZHANG S F, et al. Lead adsorption, anticoagulation and in vivo toxicity studies on the new magnetic nanomaterial $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2 @ \text{DMSA}$ as a hemoperfusion adsorbent[J]. Nanomedicine-Nanotechnology Biology and Medicine, 2017, 13(4): 1341-1351.
- [44] GHANNOUM M, GOSSELIN S. Enhanced poison elimination in critical care [J]. Advances in Chronic Kidney Disease, 2013, 20(1): 94-101.
- [45] 刘文磊. 耐盐鲁氏酵母脱除水溶液及鱿鱼内脏酶解液中重金属能力的研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2012.
- LIU Wenlei. Removal of heavy metal from aqueous solution and squid visceral enzymatic hydrolysate by *Zygoaccharomyces Rouxii* [D]. Qingdao: Ocean University of China, 2012.
- [46] 张金硕, 许晓曦, 滕国新. 酿酒酵母对锦鲤鱼体内铜、汞、镉三种重金属排除效果的比较研究[J]. 食品工业科技, 2011, 32(4): 120-122.
- ZHANG Jinshuo, XU Xiaoxi, TENG Guoxin. Effect of *Saccharomyces cerevisiae* on purification of copper, mercury and cadmium in organ of *Cyprinus carpio* [J]. Science and Technology of Food Industry, 2011, 32(4): 120-122.
- [47] 于哲. 吸附重金属铅酵母菌的安全性评价[D]. 呼和浩

- 特:内蒙古农业大学,2021.
- YU Zhe. Safety evaluation of yeast adsorbed heavy metal lead [D]. Hohhot: Inner Mongolia Agricultural University, 2021.
- [48] 周凝. 螺旋藻硒多糖的结构表征及其抑制镉毒性作用的研究[D]. 南宁:广西大学,2021.
- ZHOU Ning. Structure characterization of selenium-containing polysaccharide from spirulina platensis and its protective effect against cadmium-induced toxicity[D]. Nanning:Guangxi University, 2021.
- [49] 李丽杰. 酵母菌对重金属 Pb~(2+) 的吸附特性、机理及抗性机制研究[D]. 呼和浩特:内蒙古农业大学,2020.
- LI Lijie. Study on adsorption characteristics and resistance mechanism of yeast to lead [D]. Hohhot: Inner Mongolia Agricultural University, 2020.
- [50] 龙威,陈秋灵,杨诗霖. 新型磁性复合生物吸附剂吸附铀的实验研究[J]. 中国无机分析化学, 2022, 12(2): 7-15.
- LONG Wei, CHEN Qiuling, YANG Shilin. Experimental research on uranium adsorption by new magnetic composite biological adsorbent[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2022, 12(2): 7-15.
- [51] 王炫凯,曲宝成,胡柳林. 水产品重金属污染检测技术及去除方法研究进展[J]. 水产养殖, 2022, 43(1): 37-42.
- WANG Xuankai, QU Baocheng, HU Liulin. Research progress on detection technology and removal methods of heavy metal pollution in aquatic products[J]. Journal of Aquaculture, 2022, 43(1): 37-42.