食品中重金属去除技术研究进展

叶萌祺，杜宗军，陈冠军

（山东大学（威海）海洋学院，山东威海 264209）

摘要：重金属中毒对人体的危害是多器官、多系统、多指征、终生的以及不可逆的，重金属不能被生物降解，相反却能在食物链的生物放大作用下，成千百倍地富集，最后进入人体。由重金属污染造成的食品安全问题相较于其他污染因素，危害更加深远。能源、运输、冶金和建筑材料生产等过程造成的废水、废气、废渣的排放以及农业上施用农业和化肥等都是造成食品污染的渠道，从源头控制重金属污染虽然是解决问题的根本，但是却较难短期内实现。因此，有效去除食品中的重金属污染成为解决问题的关键对策和国内外的研究热点。本文在分析和总结现有相关研究文献的基础上，梳理了研究方法和技术，对原材料在生长过程的重金属控制措施以及食品食用之前重金属的去除都分别做了详细的论述，对已经建立的方法及其应用和效率进行了总结分析，对今后的发展趋势和前景进行了展望。

关键词：重金属污染；食品安全；脱除方法；植物性食品；动物性食品；生长过程；加工过程

文章篇号：1673-9078(2017)10-308-318 DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2017.10.043

Advance of the Removal Technology of Heavy Metals in Foods

YE Meng-qi, DU Zong-jun, CHEN Guan-jun

(Marine College, Shandong University, Weihai, Weihai 264209, China)

Abstract: Heavy metal poisoning is harm to multiple organs and multiple systems of human bodies, which is lifelong and irreversible. The food safety problems caused by heavy metal pollution are much more serious than the other pollution factors. Heavy metals cannot be biodegraded, insteadthey can be enriched tens of thousands of times through biological amplification of the food chain, and enter the body finally. The three wastes from the industries of energy, transportation, metallurgy and material, as well as the pesticides and fertilizer in the agriculture activity, are all the causes of food contamination. Controlling the heavy metals contamination from the source can solve the problem completely, but it is difficult to finish in a short time. Therefore, removal of heavy metals in foods effectively becomes a fatal question and a research focus at home and abroad. Based on the analysis and summary of existing research literature, this paper combed the research methods and technology. The removal technology of heavy metals in the food raw materials during growth process and before food consumption was discussed, respectively. In addition, the application and efficiency of the established methods were summarized and analyzed, and the future development trend and prospect were also discussed.

Key words: heavy metal pollution; food safety; removal technology; plant food; animal food; growth process; processing

伴随着现代工业的不断发展，重金属污染越来越严重，引起诸多的公共问题，逐渐成为影响食品安全的危害因素。能源、运输、冶金和材料等行业造成的废水、废气、废渣的排放以及农业上施用农药和化肥等都是造成食品污染的渠道。重金属不能被生物降解，相反却能在食物链的生物放大作用下，成千百倍地富集，最后进入人体，造成身体器官受损，引发心血管疾病，产生慢性或急性中毒，对人类健康产生严重威胁，且重金属中毒对人体的危害是多器官、多系统、多指征、终生的以及不可逆的，由重金属污染造成的食品安全问题相较于其他污染因素，危害更加深远。近年来我国由重金属污染所导致的食品安全事故层出不穷，甚至呈现出愈演愈烈的趋势，引起消费者恐慌，已成为食品安全领域的关注热点。从源头控制重金属污染虽然是解决问题的根本，但是涉及行业众多，较难在短期内实现。因此，有效去除食品中的重金属污染成为解决问题的关键对策和国内外的研究热点。许多学者在此方面进行了系统研究，从食品的原材料生长过程、食品的加工处理等过程都进行了大量的尝试和探索来降低食品中的重金属含量使其达到安全限量标准，相继研究了多种去除食品中重金属的方法和技

收稿日期：2017-03-13

基金项目：中国博士后科学基金资助项目（2016M590631）；山东省博士后创新项目（201603034）

作者简介：叶萌祺（1988-），女，博士，讲师，研究方向：海洋功能食品开发及安全检测研究

通讯作者：陈冠军（1957-），男，博士，教授，研究方向：海洋生物资源高值化利用

术，如吸附法、络合法、膜分离法和离子交换法等，取得了较好的效果；并利用农业废弃料和水产品加工的下脚料开发了多种吸附材料或添加剂，在去除重金属的同时，还达到了变废为宝，高值化加工的目的。鉴于食品重金属污染的控制和去除对保障消费者的饮食安全、促进我国经济健康发展意义重大，本文将对食品中重金属去除技术做系统的分析和综述。

1 食品原材料在生长过程中重金属的控制和去除

在原材料生长过程中，可以通过采取一些有效措施，降低原材料中重金属的累积，从而确保食品中的重金属含量符合国家限量标准。

1.1 粮食作物和食用菌中重金属脱除

在粮食作物、蔬菜以及食用菌生长过程中，通过在土壤或培养料中添加营养素、吸附剂或微生物菌剂等外源物质，或通过液面喷施的方法补充营养素，均可以达到减少重金属累积的效果；此外，通过改变培养方式，也可以减少食用菌对重金属的累积。

1.1.1 共存阳离子的作用

当一些有益的金属离子与有害的重金属离子共存于植物或食用菌的生长介质中时，有益金属元素对有害重金属会产生拮抗，减少植物或食用菌对重金属的吸收，从而降低重金属离子的累积。

在土壤或食用菌培养料中施用一定量的外源铁、硒、钙或锌、硅和磷等元素，或向叶面喷施锌或硒的方式，不但能改善作物、蔬菜或食用菌的营养，还能降低它们对镉和铅的积累，从而使食用部分的重金属含量降低[1~7]。例如施用炼铁水淬渣为原料生产的硅肥，可使糙米中的镉含量相对降低 92%以上，效果显著[7]。这些外源施加的金属与重金属存在竞争关系，抑制了植物对重金属的吸收，另外硒的存在提高了谷胱甘肽过氧化物酶的活性，抑制含重金属的金属酶的形成，从而使食品中的重金属含量有效降低。

1.1.2 小分子有机物的作用

谷胱甘肽、抗坏血酸、聚天冬氨酸、水杨酸、柠檬酸和 EDTA 等小分子有机酸或螯合剂在缓解植物重金属毒害方面也起着重要作用。谷胱甘肽是一种抗氧化剂，是由三个氨基酸（L-γ-谷氨酰-L-半胱氨酸-甘氨酸）组成的短肽，半胱氨酸上的巯基可与金属离子结合。外源谷胱甘肽的加入能抑制镉和铬从植物根部向地上部的转运，从而使植物地上食用部分的镉和铬的含量显著降低[8,9]；脯氨酸在逆境条件下会大量积累，不仅是逆境的指示物，还在抗重金属胁迫中起着重要的保护作用，脯氨酸处理可显著降低不结球白菜幼苗地上部分的隔含量[10,11]。抗坏血酸、水杨酸对植物重金属的去除也起到一定的作用[12]。脱落酸是一种“应激激素”，在逆境条件下快速形成，提高植物的抗逆性，是植物的抗逆诱导因子，研究表明脱落酸处理可降低水稻地上部分镉的积累，缓解镉对水稻的毒害作用[13]。

1.1.3 吸附物质的作用

在食品原材料生长介质中添加吸附剂或重金属螯合剂、土壤改良剂和有机肥等，可以吸附重金属或改变土壤中重金属的存在形态和生物有效性，阻止重金属的转移，从而降低植物地上可食部分重金属的含量。研究表明，向食用菌培养料或土壤中添加草炭、石膏、过磷酸钙、果胶、蛭石、赤泥、石灰、钙镁磷肥、泥炭和碱渣等，可与重金属离子形成较为稳定的有机络合物，能有效降低食用菌以及蔬菜食用部分的重金属含量[14~16]。比如在土壤中加入赤泥，赤泥可以固定重金属使其不向植株地上部分转运，使生菜中的镉含量降低 86%[14]。

1.1.4 微生物菌剂的作用

土壤中的微生物数量众多，比表面积大、带电荷多、代谢旺盛，与重金属间存在吸收和富集、溶解和沉淀、氧化和还原、络合或螯合等多种作用的动态平衡，对重金属的化学行为和生物有效性产生影响[17]。利用微生物修复土壤污染，减少植物地上部分对重金属的累积，是一种去除食品原料中重金属污染的生物方法，应用前景广阔。

丛枝菌根真菌是一类联系土壤环境和植物根系的内生菌，其对重金属的直接作用表现在菌丝分泌物的螯合作用和菌丝固持作用使得重金属固定在根际，减少了向地上器官的转运，从而降低重金属在植物中的过量积累，保护宿主植物免受重金属的毒害[18~20]。施用砷酸还原菌能促进粮食作物小麦的生长，显著抑制小麦吸收和积累砷，在砷污染的土壤中种植小麦，利用抑制其吸收积累砷的砷酸还原菌是一种必要的措施和安全保证[21]。枯草芽孢杆菌是土壤和植物微生态中的优势种群，耐受极端环境，并可分泌抗生物质竞争生长。芽孢杆菌在植株受重金属严重胁迫时能有效促进生长，降低植物对土壤中重金属的吸收能力，缓解重金属胁迫对植物的不利影响[22,23]。

1.1.5 培养方式的优化

通过培养方式的优化，也可以降低食品原料中的重金属含量，方法简单高效。例如，栽培香菇时，采用“离地层架栽培方式”比“露地畦床式栽培方式”等更

有利于降低香菇中的重金属含量[24]。

1.2 动物性原材料养殖过程重金属的控制和去除

在动物性原材料生产养殖过程中，可以通过向饲料中添加天然吸附剂或营养素来去除动物重金属污染，在这方面的研究主要包括以下几个方面。

1.2.1 单一成分的饲料添加剂

沸石、凹凸棒石黏土、改性凹土、微粒蒙脱石和壳寡糖等化学物质或一些微生物等都具有很强的吸附性或阳离子交换性，将其添加到饲料中，可降低动物体内的重金属含量，在此方面已有一些研究报道。

在动物饲料中，添加微粒蒙脱石、凹凸棒石黏土（凹土）、热改性凹土、沸石、壳聚糖稀土配合物等，可显著降低铅、砷和铬等重金属在猪、肉鸡和鱼等动物体内各个部位的沉积，改善重金属诱导的肝脏损伤[25~27]。不同粒度的沸石对肉鸡中重金属的影响也不同，中等和细粒度沸石更有利于降低鸡肉中的重金属含量[28]。此外，硅酸盐纳米微球[29]以及植物乳杆菌[30]等益生菌微生物，都被用作饲料添加剂，去除动物食品的重金属，缓解毒性效应，效果较好。在猪的基础日粮中添加了 0.5%的纳米硅酸盐添加剂，猪的肌肉、肝脏、肾脏和肾髓质中镉的含量相比对照组分别降低了 73.7%、60.9%、61%和 63.6%[29]。

1.2.2 多种物质组合的复合型饲料添加剂

将多种具有吸附和螯合作用的植物或动物性废弃下脚料按一定比例混合配制成复合型的饲料添加剂，不仅可以有效降低动植物对重金属的积累，且使废弃物和下脚料得以高效综合利用，是一种绿色高效的去除食品中重金属的方法。茶叶渣、米糠、豆粕、花生粕、菜籽渣和燕麦麸等农副产品的下脚料，或一些其他植物性原料如竹炭、青稞粉、芦荟叶粉和松叶等，混配上壳聚糖、大蒜素、硫辛酸或其他微量元素或维生素、酵母及酵母提取物等，都可以作为复合型饲料添加剂的天然绿色原材料，用来降低动物性食品的重金属含量，具有健康高效、绿色环保的特点[31,32]。另外，除了上述有机添加物之外，还可以添加一些无机材料如凹凸棒土、沸石、膨润土和海泡石等，增强去除重金属的效果[33]。复合型饲料添加剂的原料来源范围广、丰富天然、制备简单，且具有很好的去除动物体内重金属的效果，绿色环保，健康高效，在食品重金属去除方面具有较大的应用前景。

1.2.3 加入促排剂

除了改善饲料的配方来降低动物体内重金属的含量以外，单独加入促排剂能促进水产动物排出重金属，从而降低体内重金属含量。维生素 C、2,3-二巯基丁二酸、羧甲基壳聚糖和氧自由基清除剂等可促进近江牡蛎排出体内镉和铅，效果较好；二巯基丁二酸浓度为 0.5 mg/L 或维生素 C 浓度为 12.5 mg/L 时，近江牡蛎就能有效排出各组织中的镉和铅，显著降低食用部分的重金属含量[34]。

2 食品中重金属的去除

除了在动植物食品原料生长过程中，进行重金属的控制和去除之外，国内外学者对食品本身重金属的去除也做了大量的研究，尝试了离子交换法、络合法和吸附法等多种方法，并针对不同的食品状态，发展出了不同的重金属去除技术。

2.1 离子交换法

离子交换法是液相中的离子和固相中的离子之间发生的一种可逆化学反应，其原理是利用离子交换剂，如离子交换树脂、离子交换纤维等自身所带的阳离子与重金属进行交换，从而使重金属吸附到离子交换剂上得以去除。由于其处理量大、去除率高和速度快等优点被广泛用于废水中重金属的去除。离子交换法在食品重金属去除方面的应用也有报道，多用于液体食品中重金属的去除。利用强酸性乙烯系阳离子交换树脂处理沙棘果汁，铅含量显著降低，且沙棘果汁中的主要营养成分 Vc 没有明显损失，离子交换树脂经洗脱再生后可反复使用[35]。

2.2 络合法

络合法是利用某些具有络合能力的试剂，使其与重金属离子结合形成稳定的新化合物的过程。常见的络合剂有植酸、柠檬酸、乳酸、乳酸钠、酒石酸、磷酸和乙二胺四乙酸等。

植酸含有磷酸基和羟基等活性基团，可与多种阳离子形成稳定的络合物，选择性和吸附力较强[36]，且植酸本身就是一种无毒无害的食品添加剂，加入植酸去除食品中的重金属不会造成二次污染[37]。植酸、植酸盐以及柠檬酸被用作各种酒类的除重金属剂，植酸、柠檬酸在贝类重金属的脱除方面也有应用，在贻贝蒸煮液中加入一定量的植酸，镉和铬的去除率可分别达到 97.4%和 90.1%，且贻贝中蛋白质和总糖的存留率较高，但由植酸引起的 pH 值的改变对贻贝蒸煮液的风味影响较大[38]。在植酸溶液中加入硅藻土，获得硅藻土负载植酸的重金属吸附剂，在去除重金属的同时，可改善植酸对风味带来的不利影响，且金属络合物容

易分离，无环境污染，产品回收率高，操作简单[39]。柠檬酸对重金属也具有较强的络合能力，对贝肉匀浆液中镉的脱除效率可达 99%[40]，对海带中无机砷的脱除率达到 74.4%[41]，具有很好的效果。

大米中镉的污染较为常见，采用不同的酸溶液与米渣混合进行脱镉，效果良好，使大米制品的镉含量符合国家限量标准[42]。除了用上述几种酸溶液络合的方法去除食品中的重金属以外，也可用碱液和酸液结合对大米中的重金属进行脱除[43]。

2.3 超临界流体萃取技术

超临界流体萃取是一种较为新型的分离技术，它是通过向体系中加入适当的配位基，与重金属离子结合形成配合物，实现重金属离子的去除，具有节能、省时省力的优势。国外在超临界 CO_2 萃取方面的研究开展较早，1992 年，Laintz 等首次进行了采用 FDDC（双二硫代氨基甲酸盐）超临界配合萃取砷离子和锑离子的研究，并取得了较好的效果[44]。此后，关于超临界流体萃取重金属的研究逐渐增多，采用超临界 CO_2 萃取可去除黄姜中的铜、镉和铅，净化后的黄姜达到了重金属国际限量标准，且对黄姜中的甾体皂素等有效成分影响不大[45]。

2.4 超声波法

超声波是一种无污染的环保技术，其反应条件温和，将超声波应用于重金属的提取和分析已经开展了一些研究。利用超声波处理坛紫菜，对铬、镉、铅、总砷和无机砷均有较好的脱除效果，脱除率达到 64%~91%，且操作简便，技术难度不大，有广阔的应用前景[46]。

2.5 膜分离法

膜分离法是利用膜对混合物中的各组分选择渗透性能的不同，通过膜的筛孔分离将大分子截留，使其与溶液和小分子分离的过程，通过功能高分子膜的吸附、螯合、离子交换和截留等多种作用，膜技术在废水重金属的去除方面应用广泛，被称为“21 世纪的水处理技术”。在其他介质的重金属处理方面，膜分离技术已实现中药中重金属的去除，用制备的阳离子交换膜处理葛根提取液后，铅、镉、铜、汞和砷等重金属离子均未检出，去除效果良好[47]。在食品行业，膜分离技术目前主要应用于果蔬汁、果酒、饮料、乳品、水产品和发酵制品等的澄清、浓缩、纯化和除菌等方面；在重金属去除方面，有报道表明利用膜法可对食品中重金属进行过滤和浓缩[48]，其理化稳定性、分离高效性、经济实用型和环境友好性决定了其在食品重金属去除方面将有较大的应用空间和发展潜力。

2.6 化学法和酶-化学法

某些食品原料的外表皮中富含重金属，利用化学试剂或特定的酶和化学试剂结合，作用于这些食品原料的表面，使表皮脱落，从而脱除原材料表皮达到去除重金属的目的。东海乌参常年生活在海底，体表分泌的粘液与含重金属的海底淤泥结合形成了致密坚实的污垢层，使得东海乌参的重金属含量超标，将东海乌参的表皮去除是去除重金属的直接手段。由脂肪酶、蛋白酶和 EDTA 构成脱皮剂使表皮体系分解，达到脱除东海海参硬质表皮的目的，且不会对内层体壁的使用部分造成影响，很好的保留了海参的营养成分[49]。进一步采用酶-化学法进行表皮重金属的脱除，利用蛋白酶对东海乌参表皮进行酶解，再经过柠檬酸络合，达到去除重金属的目的，铅、铬、砷和镉的去除率分别达到 92.7%、93.7%、97.7%和 99.4%，效果显著[50]。

2.7 不同的去除方法结合

单一的脱除重金属的方法存在弊端或一定的限制性，将不同的方法结合起来，将达到互补效应，提高重金属的去除效果。

利用有机酸络合与树脂吸附相结合的方法，从海洋动物蛋白酶解液中去除重金属，效果良好[51]。将有机酸络合、树脂吸附和分子印迹技术相结合，先用柠檬酸络合马氏珠母贝匀浆中的镉，再通过镉-柠檬酸配合物与壳聚糖交联树脂选择性的吸附提取液中的镉-柠檬酸配合物，实现镉的去除[52]。一般情况下，加入络合剂只是改变了重金属的存在形态，在一定程度上降低了毒性，但并没有真正意义上解决重金属去除的问题，而有机酸络合后再通过树脂吸附络合物，可以彻底去除重金属。

采用超滤和电渗析两种膜法，与 pH 值调节手段相结合，可对贝类提取液中的重金属进行脱除，使贝类提取液中的重金属镉、铬和铅的含量显著降低，对提取液的营养成分和风味不会造成不良影响，操作简单，效率高[53]。

2.8 利用吸附技术去除食品中的重金属

吸附法是利用一些固体对重金属产生特异吸附作用，包括螯合、络合、离子交换、絮凝、吸收和沉淀等，达到去除重金属的目的，具有效率高、成本低以及不会造成二次污染等优点。吸附剂的类型有很多，微生物菌体、植物材料、农业废弃物以及一些合成材

料等都可以发挥吸附作用，用于去除食品中的重金属。

2.8.1 合成材料作为吸附剂

通过合成具有多孔性结构或特殊基团的化学材料，对重金属进行吸附，使其富集在吸附剂表面，达到去除重金属的目的。

2.8.1.1 大孔吸附树脂

大孔吸附树脂是一种常见的有机高聚物吸附剂，具有良好的大孔网状结构和较大的比表面积，吸附性能良好，对北太平洋鱿鱼内脏酶解液中的重金属镉的脱除率可达 99%，且对其他有效成分不会造成显著影响[54]。

2.8.1.2 螯合树脂

螯合树脂是一种新型吸附材料，能与金属离子形成多配位络合物，对金属离子的吸附具有选择性高，物化稳定性好，操作简单等优势。

螯合树脂可用于去除果汁或蔬菜汁中的重金属[55~57]，且不同的螯合树脂对不同的重金属离子具有选择吸附性，负载三价铁离子或镧离子的螯合型苄胺基亚甲基磷酸树脂可选择性脱除果蔬汁中的砷，螯合型胺基树脂可选择性除铅，螯合型苄胺基亚甲基磷酸树脂或螯合型亚胺基二乙酸基树脂可选择性脱除铜和镍[58]。

2.8.1.3 螯合纤维

螯合纤维是一类能与金属离子形成多配位络合物的纤维状功能吸附材料，具有选择性高、吸附速度快、易洗脱和再生等优点。与离子交换纤维相比，螯合纤维与金属离子的结合力更强。

以 PP 无纺布为基材，采用紫外光照法在表面接枝聚丙烯酸，引入羧基或再经化学反应转化为氨基二乙酸等螯合基团，可用于浓缩果汁中微量重金属的去除[59]。同样以 PP 无纺布为基材，通过电子束共辐照接枝丙烯酸或丙烯腈，经过酸洗、碱洗等步骤，或经过盐酸羟胺胺肟化，获得亲水性强，并对金属离子有强吸附能力的螯合纤维，对苹果浓缩汁中铅和铜的去除率分别达到 98.7%和 78.5%以上，且螯合纤维解析率达到 62%，可重复使用[60]。

2.8.1.4 凝胶微球

利用聚丙烯酸钠、海藻酸钠和聚天冬胺酸混合制成双网络水凝胶结构的凝胶球，也可以用于去除食品中的重金属，将凝胶微球加入海洋动物蛋白酶解液中，可高效脱除镉、铅、铜、钴、镍、锌和汞等重金属，有效保护酶解液中的营养成分；凝胶球弹性和机械性能优良，易于再生，可重复利用[61]。

2.8.2 植物材料或农业废弃物作为吸附剂

植物材料和农业废弃副产物或下脚料，如纤维、麦糟、甘蔗渣、板栗壳、秸秆、大豆壳、椰棕、花生壳、废茶叶、玉米芯、灯芯草、荞麦皮和木屑等，具有来源丰富、价格低廉、绿色高效、可再生和易处理等优点，他们含有的纤维素、半纤维素、木质素、蛋白质和果胶等聚合物，具有天然的吸附特性，能通过巯基、氨基、邻醌和邻酚羟基与重金属结合，通过交联作用和聚合作用等化学改性方法还可以提高对重金属的结合能力[62,63]。利用这些废弃料作为吸附剂去除重金属，不仅能解决重金属污染的问题，更能变废为宝，减少资源浪费和废弃物造成的环境污染，增加废弃料的利用价值，为其资源化高值利用创造新思路。利用这些材料已经实现了对苹果汁、蜂胶、贻贝蒸煮液、多糖饮品和调味料等食品中的重金属的去除[64~68]，且效果显著，例如将甘蔗渣或杉木屑、松木屑和花生壳等烘干磨粉，经过处理得到木质纤维素干粉，对水产调味品中镉、铅、砷和铜的去除率均可达到 96%以上[68~71]。它们作为吸附剂成本低、来源广，是一种绿色安全的吸附材料，有利于大规模产业应用。

2.8.3 动物来源的生物质吸附材料

虾蟹壳是虾蟹类产品加工的固体废弃物，随着我国海产和人工养殖业的发展，虾蟹壳的数量越来越大。直接用 300 目的蟹壳粉，对牡蛎水解液中的铅、镉和铬的去除率分别达到 98.3%、96.2%和 94.4%，氨基酸态氮保存率达 91.6%，不会影响水解液的原有风味和营养成分，操作简单效率高，即充分利用了废弃物资源，又减少了环境污染[72]。甲壳素在自然界的含量仅次于纤维素，广泛存在于虾、蟹等甲壳类动物外壳，贝类、软体动物的骨骼，以及昆虫的表皮，大量的虾蟹壳为生产甲壳素提供了丰富的原料来源，壳聚糖是甲壳素脱乙酰化的产物，天然无毒，具有氨基、羟基和其他基团，可与重金属离子形成配位健，生成稳定的络合物，具有优良的吸附、螯合、交联和架桥作用[73,74]，且通过改性，壳聚糖的吸附能力及对金属离子的选择性可进一步提高。因此，甲壳素、壳聚糖及其衍生物和改性物质在重金属去除方面具有较大的应用价值，且具有用量少、效率高和速度快等特点，已获得了大量的应用，对食用菌多糖提取液、水产品提取液和鱼油中的重金属均有很好的去除效果[75~80]。

除了虾蟹壳制备的壳聚糖等被广泛用于重金属的去除以外，用蛤蜊壳和废弃蛋壳制备的羟基磷灰石也是一种很好的重金属吸附剂，可用于蚝油和鱿鱼酶解鲜味汁中重金属离子的去除，去除率分别达到 98%和 93%，使其达到食品质量安全标准[81,82]，这为蛤蜊壳和蛋壳的资源化利用提供新的思路，同时也是一种零污染、低耗能、高收益的环境友好型的方法，具有广

阔的开发应用前景。

2.8.4 微生物吸附法

微生物吸附法主要是利用微生物细胞表面结构成分与重金属离子发生物理或化学相互作用，细菌、真菌和藻类都对重金属有良好吸附效果。利用微生物吸附重金属具有成本低、pH 及温度范围广、选择性高等优点，在吸附效率、吸附性能和对环境的影响等方面均优于其他方法，在重金属脱除方面有广阔的前景，被广泛关注[83]。其中，乳酸菌作为一种典型的益生菌，具有食品安全性，是一种有效的重金属去除微生物。如植物乳杆菌和戊糖片球菌以 2:1 的比例混合，对发酵大米粉中镉的脱除率可达到 85.7%，使镉的残留量符合国家的限量标准[84]；嗜热链球菌和德氏乳杆菌添加量仅为 0.08‰时，对不同批次早米的降镉率达到 72.3~81.1%，且能很好的保持大米米粒的完整性[85]。

酵母在脱除重金属方面也起着关键作用，酵母是一种重要的工业微生物，因其廉价、来源稳定、无毒和易生长等特点，成为吸附去除重金属的良好生物材料。酵母可以有多种利用形式实现吸附作用，如活性酵母和非活性酵母(死酵母)、游离酵母和固定化酵母、原始酵母和改性酵母、基因工程酵母等[86,87]。

2.8.5 金属硫蛋白

金属硫蛋白（MT）是由微生物和动植物产生的金属结合蛋白，是富含半胱氨酸的短肽，分子量低、金属含量高，对多种重金属有高度亲和性。金属硫蛋白的三级结构有 α 和 β 两个大小相当、近似球形的结构域，两个结构域相对位置不稳定，有较大的柔性和可变性，使得结合金属暴露机会增加，从而与溶液中的金属离子发生交换[88]。金属硫蛋白是目前生物界中唯一具有独特的螯合重金属离子、生物吸附及生物解毒功能的金属结合蛋白，是目前临床上最理想的重金属解毒剂，补充外源性 MT 是清除体内铅等重金属非常有效的手段。金属硫蛋白用于去除食品中的重金属也已经有研究报道。李庆丽在金属硫蛋白脱除蚝油重金属铅的基础上，采用海藻酸钠复凝法对金属硫蛋白进行固定化，将加铅蚝油用壳聚糖-海藻酸钠-金属硫蛋白凝胶球层析柱进行处理，铅含量降低了 6 倍，且对耗油中的总固形物、氨基酸态氮等没有影响。固定化金属硫蛋白在不影响蚝油营养价值的前提下，具有很好的除铅效果[89]。

2.8.6 蛋白水解肽-金属配合物

利用金属修饰能够使蛋白肽精细配位微环境来螯合合适的金属，邓尚贵及其研究团队利用带鱼糜、鳕鱼副产物制备的水解肽为配体与金属配位，制备了蛋白水解肽-金属配合物，利用不同配合物稳定常数不同而出现金属离子交换作用，开展了蛋白水解肽-金属配合物对紫贻贝、克氏原螯虾体内 Cd 的脱除研究，结果表明铁钛、锌钛和钙钛可作为贻贝和螯虾中重金属镉的脱除剂，解决了水产养殖动物体内有害重金属的残留问题[90,91]。

3 结论与展望

3.1 随着生活水平的不断提高，人们对健康食品的要求越来越高。然而，食品重金属污染伴随着现代工业的发展以及环境的恶化日趋严重，引起了越来越多的食品安全问题，严重威胁人类的健康。因此，有效去除食品中的重金属至关重要，国内外学者就此问题开展了大量的研究，在食品原材料生长过程通过在生长介质中添加吸附剂、营养素以及小分子有机物等，达到降低动植物体内重金属含量的目的；就食品本身而言，采用离子交换法、络合法、超声波法、超临界萃取技术以及吸附技术等都可以一定程度的去除食品中的重金属，其中，吸附法因吸附物质来源广、无污染、环保绿色、吸附效率高和易分离等优势具有较大的应用潜力，将成为未来研究和发展的重点，利用各种农业废弃物或下脚料以及一些天然动植物原料开发成吸附剂用于食品中重金属的去除具有广阔的前景和巨大的价值。此外，一些已经用于中药重金属去除的吸附材料，如基于重金属的毒性机理发展出的合成仿生材料，利用改性硅胶的稳定性和功能基团专一性制备的特异吸附重金属的硅胶键合材料，以及一些高分子的吸附膜，也为食品重金属的去除提供借鉴和参考，为研究食品重金属的去除拓宽思路。

3.2 在现有技术的基础上，结合不同方法的优势和弊端，进一步开发有效的去除食品中重金属的综合技术，大力发展基于动植物加工的下脚料和废料的吸附物质或饲料添加剂、土壤添加剂等，可在不影响食品的物性和营养价值的基础上，安全、高效和绿色的去除食品中重金属，且能实现资源的高值化利用，意义重大。

参考文献

[1] Hawrylak-Nowak B, Dresler S, Wojcik M. Selenium affects physiological parameters and phytochelatins accumulation in cucumber (*Cucumis sativus* L.) plants grown under cadmium exposure [J]. Scientia Horticulturae,2014, 172(3): 10-18

[2] Lu H, Zhuang P, Li Z, et al. Contrasting effects of silicates on cadmium uptake by three dicotyledonous crops grown in contaminated soil [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2014, 21(16): 9921-9930

[3] Malčovská S M, Dučaiová Z, Maslaňáková I, et al. Effect of

silicon on growth, photosynthesis, oxidative status and phenolic compounds of maize (*Zea mays* L.) grown in cadmium excess [J]. Water Air and Soil Pollution, 2014, 225(8): 2056

[4] Liu H, Zhang J, Christie P, et al. Influence of iron plaque on uptake and accumulation of Cd by rice (*Oryza sativa* L.) seedlings grown in soil [J]. Science of the Total Environment, 2008, 394(2-3): 361-368

[5] Shao G, Chen M, Wang D, et al. Using iron fertilizer to control Cd accumulation in rice plants: a new promising technology [J]. Science in China Series C-Life Sciences, 2008, 51(3): 245-253

[6] He P P, Lv X Z, Wang G Y. Effects of Se and Zn supplementation on the antagonism against Pb and Cd in vegetables [J]. Environment International, 2004, 30(2): 167-172

[7] 蔡德龙,陈常友,小林均.硅肥对水稻镉吸收影响初探[J].地域研究与开发,2000,19(4):69-71
CAI De-long, CHEN Chang-you, XIAO Lin-jun. The influence of the silicon fertilizer on the Cd absorption by Paddy [J]. Areal Research and Development, 2000, 19(4): 69-71

[8] Nakamura S, Suzui N, Nagasaka T, et al. Application of glutathione to roots selectively inhibits cadmium transport from roots to shoots in oilseed rape [J]. Journal of Experimental Botany, 2013, 64(4): 1073-1081

[9] 刘传平,郑爱珍,田娜,等.外源 GSH 对青菜和大白菜镉毒害的缓解作用[J].南京农业大学学报,2004,27(4):26-30
LIU Chuan-ping, ZHENG Ai-zhen, TIAN Na, et al. Alleviation of glutathion on cadmium toxicity of *Brassica chinensis* L. and *Brassica pekinensis* Rupr. [J]. Journal of Nanjing Agricultural University, 2004, 27(4): 26-30

[10] Maheshwari R, Dubey R S. Nickel toxicity inhibits ribonuclease and protease activities in rice seedlings: protective effects of proline [J]. Plant Growth Regulation, 2007, 51(3): 231-243

[11] Sun R L, Zhou Q X, Sun F H, et al. Antioxidative defense and proline/phytochelatin accumulation in a newly discovered Cd-hyperaccumulator, *Solanum nigrum* L. [J]. Environmental and Experimental Botany, 2007, 60(3): 468-476

[12] 杨晖,赵鹏,张龙,等.外源添加物降低镉胁迫下香菇体内镉含量及对酶活性的影响[J].核农学报,2015,29(1):183-191
YANG Hui, ZHAO Peng, ZHANG Long, et al. Exogenous additives decrease *in vivo* cadmium content and have effect on metabolism enzymes of *Lentinus edodes* under Cd stress [J]. Journal of Nuclear Agricultural Sciences, 2015, 29(1): 183-191

[13] Hsu YT, Kao C H. Abscisic acid accumulation and cadmium tolerance in rice seedlings [J]. Physiologia Plantarum, 2005, 124(1): 71-80

[14] Lee S, Lee J, Choi Y J, et al. *In situ* stabilization of cadmium-, lead-, and zinc-contaminated soil using various amendments [J]. Chemosphere, 2009, 77(8): 1069-1075

[15] Malandrino M, Abollino O, Buoso S, et al. Accumulation of heavy metals from contaminated soil to plants and evaluation of soil remediation by vermiculite [J]. Chemosphere, 2011, 82(2): 169-178

[16] 郭利敏,艾绍英,唐明灯,等.不同改良剂对镉污染土壤中小白菜吸收镉的影响[J].中国生态农业学报,2010, 18(3):654-658
GUO Li-min, AI Shao-ying, TANG Ming-deng, et al. Effect of amendment on Cd uptake by *Brassia chinensis* in Cd-contaminated soils [J]. Chinese Journal of Eco-Agriculture, 2010, 18(3): 654-658

[17] Robert M, Berthelin J. Role of biological and biochemical factors in soil minerals weathering [M]. Schnitzer M, Huang P M, Interactions of Soil Minerals with Natural Organics and Microbes, Soil Science Society of America, 1986

[18] Gonzalez-Chavez C, Harris P J, Dodd J, et al. *Arbuscular mycorrhizal* fungi confer enhanced arsenate resistance on *Holcus lanatus* [J]. New Phytologist, 2002, 155(1): 163-171

[19] Chen B D, Li X L, Tao H Q, et al. The role of *Arbuscular mycorrhiza* in zinc uptake by red clover growing in a calcareous soil spiked with various quantities of zinc [J]. Chemosphere, 2003, 50(6): 839-846

[20] 江玲,杨芸,徐卫红,等.黑麦草-丛枝菌根对不同番茄品种抗氧化酶活性、镉积累及化学形态的影响[J].环境科学, 2014,35(6):2349-2357
JIANG Ling, YANG Yun, XU Wei-hong, et al. Effects of ryegrass and arbuscular mycorrhiza on activities of antioxidant enzymes, accumulation and chemical forms of cadmium in different varieties of tomato [J]. Environmental Science, 2014, 35(6): 2349-2357

[21] 杨倩.微生物提高植物修复砷污染土壤的效果和机理研究[D].武汉:华中农业大学,2009
YANG Qian. The role of microorganisms in improving the phytoremediation of arsenic polluted soils and its mechanisms [D]. Wuhan: Huazhong Agricultural University, 2009

[22] 陈佛保,柏珺,林庆祺,等.植物根际促生菌(PGPR)对缓解水稻受土壤锌胁迫的作用[J].农业环境科学学报,2012,31(1):67-74
CHEN Fo-bao, BAI Jun, LIN Qing-qi, et al. Application of plant growth-promoting Rhizobacteria (PGPR)for reducing zinc stress on paddy rice [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2012, 31(1): 67-74

[23] 范仲学,李晓晴,孟静静,等.枯草芽孢杆菌对花生镉积累及生理性状的影响[J].山东农业科学,2014,46(3):17-20,24
FAN Zhong-xue, LI Xiao-qing, MENG Jing-jing, et al. Effects of *Bacillus subtilis* on cadmium accumulation and physiological characters of peanut [J]. Shandong Agricultural Sciences, 2014, 46(3): 17-20, 24

[24] 徐丽红,吴应淼,陈俏彪,等.香菇(*Lentinus edodes*)对重金属镉(Cd)的吸收规律及控制技术研究[J].农业环境科学学报,2011,30(7):1300-1304
XU Li-hong, WU Ying-miao, CHEN Qiao-biao, et al. Investigation of cadmium uptake and accumulation by *Lentinus edodes* and its control technique [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2011, 30(7): 1300-1304

[25] YU Dong-you, YANG Xiao-gang, XU Zi-rong. Effects of particulate montmorillonite on tissue lead levels, erythropoiesis, ALA-D activity, and lead-induced lipid peroxidation in liver of pigs [J]. Chinese Journal of Veterinary Science, 2006, 26(6): 673-676

[26] 杨雪,冷智贤,颜瑞,等.凹凸棒石黏土对生长育肥猪生产性能、金属含量及肉品质的影响[J].中国粮油学报,2015,30(4):96-101
YANG Xue, LENG Zhi-xian, YAN Rui, et al. Effects of attapulgite on growth performance,metal content in blood, muscle and meat quality of growing-finishing pigs [J]. Journal of the Chinese Cereals and Oils Association, 2015, 30(4): 96-101

[27] 周岩民,郭芳,王恬.沸石及凹凸棒石黏土对铅、镉在肉鸡肌肉和肝脏中残留的影响[J].非金属矿,2007,30(5):7-8
ZHOU Yan-min, GUO Fang, WANG Tian. Effects of zeolite and attapulgite clay on the residual of Pb & Cd in breast and biver of broilers [J]. Non-Metallic Mines, 2007, 30(5): 7-8

[28] 周岩民,刘红艳,蒋正宇,等.不同粒度沸石对肉鸡生产性能、肠道菌群及组织重金属残留的影响[J].中国粮油学报,2009,24(6):84-88
ZHOU Yan-min, LIU Hong-yan, JIANG Zheng-yu, et al. Effects of zeolite supplement on performance, intestinal microflora and residue of heavy metal in broilers [J]. Journal of the Chinese Cereals and Oils Association, 2009, 24(6): 84-88

[29] 韩新燕.纳米硅酸盐添加剂(CDAA)吸附饲料镉的研究[D].杭州:浙江大学,2004
HAN Xin-yan. Effectiveness of nanometer silicate additive (CDAA) to reduce the retention of cadmium and its adverse effects in growing/finishing pigs [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2004

[30] 王汗成,田丰伟,翟齐啸,等.含益生菌罗非鱼颗粒饲料的加工方式及贮存稳定性研究[J].安徽农业科学,2015,43(15):154-158
WANG Han-cheng, TIAN Feng-wei, ZHAI Qi-xiao, et al. Study of tilapia diet pellet containing probiotic on processing methods and storage activity [J]. Journal of Anhui Agricultural Science, 2015, 43(15): 154-158

[31] 何道峰,郝振平,徐莉.去除美洲大蠊成虫体内油脂及重金属的专用饲料及其制作方法:中国,CN102972664A [P] 2013-03-20
HE Dao-feng, HAO Zhen-ping, XU Li. The special feed of removing the oil and heavy metals from *Periplaneta americana* adult and its producing method: China, CN102972664A [P] 2013-03-20

[32] 翟少伟,陈学豪.一种降低饲料重金属在罗非鱼体内吸收和残留的混合型饲料添加剂:中国,CN104171594A[P] 2014-12-03
ZHAI Shao-wei, CHEN Xue-hao. A mixed feed additives to reduce the heavy metal absorption and residual in the *Tilapia mossambica*: China, CN104171594A [P] 2014-12-03

[33] 王龙昌,周岩民,王恬.一种减少动物产品重金属残留的复合预混合饲料及其制备方法和应用:中国,CN102406061A [P] 2012-04-11
WANG Long-chang, ZHOU Yan-min, WANG Tian. The producing method and application of a complex premix for animals to reduce the heavy metal: China, CN102406061A [P] 2012-04-11

[34] 周湖明.近江牡蛎富集和排出 Cd、Pb 及其与金属硫蛋白含量相关性的研究[D].湛江:广东海洋大学,2013
ZHOU Hu-ming. Accumulation and elimination of cadmium and lead in the Oyster *Crassostrea rivularis* [D]. Zhanjiang: Guangdong Ocean University, 2013

[35] 邢文元,马正创,雷艳芬,等.离子交换法减除沙棘果汁原料中重金属铅含量的方法:中国,CN101176565[P] 2008-05-14
XING Wen-yuan, MA Zheng-chuang, LEI Yan-fen, et al. The ion exchange method to reduce the lead content in the sea-buckthorn juice: China, CN101176565 [P] 2008-05-14

[36] Cheryan M. Phytic acid interactions in food systems [J].

Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 1980, 13(4): 297-335

[37] Ekholm P, Virkki L, Ylinen M, et al. The effect of phytic acid and some natural chelating agents on the solubility of mineral elements in oat bran [J]. Food Chemistry, 2003, 80(2): 165-170

[38] 戴志远,梁辉.用植酸降低贻贝蒸煮液中重金属的方法:中国,CN101012081 [P] 2007-08-08
DAI Zhi-yuan, LIANG Hui. The method of reducing heavy metals in *Mytilidae* cooking liquor by phytic acid: China, CN101012081 [P] 2007-08-08

[39] 刘慧燕,张少敏,沈会平,等.一种有效脱除贝类蛋白质酶解液重金属的方法:中国,CN105053755A [P] 2015-11-18
LIU Hui-yan, ZHANG Shao-min, SHEN Hui-ping, et al. A method to eliminate heavy metal in the protein hydrolysate of shellfish: China, CN105053755A [P] 2015-11-18

[40] 吴晓萍,梁鹏,徐慧,等.柠檬酸提取贝肉匀浆液中重金属镉的初步研究[J].食品研究与开发,2011,32(5):156-158
WU Xiao-ping, LIANG Peng, XU Hui, et al. The preliminary study of using citric acid extraction heavy cadmium from shellfish meat homogenate [J]. Food Research and Development, 2011, 32(5): 156-158

[41] 舒本胜,翟毓秀,刘俊荣,等.正交试验优化海带中砷的脱除方法[J].食品科学,2012,33(24):11-15
SHU Ben-sheng, ZHAI Yu-xiu, LIU Jun-rong, et al. Orthogonal array design for the optimization of arsenic removal from kelp [J]. Food Science, 2012, 33(24): 11-15

[42] 吴伟,林亲录,吴晓娟,等.一种脱镉米糠蛋白及其制备方法:中国,CN105028891A [P] 2015-11-11
WU Wei, LIN Qin-lu, WU Xiao-juan, et al. A kind of cadmium-free rice bran protein and its producing method: China, CN105028891A [P] 2015-11-11

[43] 徐文婷.一种降低大米及其制品重金属含量的方法:中国,CN103652514A [P] 2013-03-26
XU Wen-ting. A method of reducing heavy metal content in the rice and products: China, CN103652514A [P] 2013-03-26

[44] Laintz K E, Shieh G M, Wai C M. Simultaneous determination of arsenic and antimony species in environmental samples using bis (trifluoroethyl) dithiocarbamate chelation and supercritical fluid chromatography [J]. Journal of Chromatographic Science, 1992, 30(4): 120-123

[45] 殷隽.超临界 CO_2 流体萃取黄姜中重金属的研究[D].武汉:华中农业大学,2007
YIN Jun. Study on supercritical CO_2 fluid extraction of heavy metals from *Dioscorea Zingiberensis* C.H. Wright [D]. Wuhan: Huazhong Agricultural University, 2007

[46] 江浩.坛紫菜中重金属元素的检测方法和脱除技术研究[D].宁波:宁波大学,2009
JIANG Hao. Research on heavy metal detection and removal technology from *Porphyra haitanensis* T.J. Chang et B.F. Zheng [D]. Ningbo: Ningbo University, 2009

[47] 高源,刘迎春,邓斌.功能高分子膜在去除中药中重金属的应用:中国,CN101703527A [P] 2010-05-12
GAO Yuan, LIU Ying-chun, DENG Bin. The application of functional polymeric film in removing the heavy metal from Chinese medicine: China, CN101703527A [P] 2010-05-12

[48] Soylak M, Unsal Y E, Kizil N, et al. Utilization of membrane filtration for preconcentration and determination of Cu(II) and Pb(II) in food, water and geological samples by atomic absorption spectrometry [J]. Food and Chemical Toxicology, 2010, 48(2): 517-521

[49] 励建荣,徐志斌,陈青,等.一种东海海参的脱皮方法:中国,CN101530120 [P] 2009-09-16
LI Jian-rong, XU Zhi-bin, CHEN Qing, et al. A peeling method for *Acaudina molpadioidea*: China, CN101530120 [P] 2009-09-16

[50] 单恩莉,林赛君,薛亚平,等.东海乌参重金属脱除工艺的研究[J].食品工业科技,2013,34(16):239-244
SHAN En-li, LIN Sai-jun, XUE Ya-ping, et al. Study on technology of removing heavy metals from east sea cucumber (*Acaudina leucoprocta*) [J]. Science and Technology of Food Industry, 2013, 34(16): 239-244

[51] 秦松,杨小满,孙恢礼,等.一种从海洋动物蛋白酶解液中去除重金属的方法:中国,CN102786578A [P] 2011-11-21
QIN Song, YANG Xiao-man, SUN Hui-li, et al. A method of removing heavy metal from protein hydrolysates of marine animals: China, CN102786578A [P] 2011-11-21

[52] 吴晓萍,梁鹏,章超桦,等.一种印迹交联壳聚糖树脂的制备及其脱除马氏珠母贝匀浆液中镉的应用:中国,CN101928404A [P] 2010-12-29
WU Xiao-ping, LIANG Peng, ZHANG Chao-hua, et al. The preparation and application of an imprinted crosslinked chitosan resin for removing cadmium from *Pinctada martensii* homogenate: China, CN101928404A [P] 2010-12-29

[53] 任丹丹,汪秋宽,何云海,等.超滤、电渗析复合技术降低贝类提取液中重金属的方法:中国,CN103182248A [P] 2013-07-03
REN Dan-dan, WANG Qiu-kuan, HE Yun-hai, et al. The

composite technologies of ultrafiltration and electroosmosis to reduce heavy metal in shellfish extracts: China, CN103182248A [P] 2013-07-03

[54] 张井.北太平洋鱿鱼内脏酶解液中重金属镉的脱除研究[D].青岛:中国海洋大学,2009
ZHANG Jing. Research of removing heavy metal cadmium in enzymatic hydrolysate liquid of *Todarodes pacificus*'s gut [D]. Qingdao: Ocean University of China, 2009

[55] 许峰,高源.一种亚胺基二乙酸型螯合树脂在去除果蔬汁的重金属离子中的应用:中国,CN101828747A [P] 2010-09-15
XU Feng, GAO Yuan. The application of iminodiacetic acid chelate resin in removing heavy metal from fruit and vegetable juice: China, CN101828747A [P] 2010-09-15

[56] 高源,许峰.一种高分子树脂在去除果蔬汁中重金属离子的用途:中国,CN101816450A [P] 2010-09-01
GAO Yuan, XU Feng. The application of macromolecule resin in removing heavy metal from fruit and vegetable juice: China, CN101816450A [P] 2010-09-01

[57] 高源,许峰.螯合高分子树脂在去除果蔬汁中重金属离子的用途:中国,CN101817894A [P] 2010-09-01
GAO Yuan, XU Feng. The application of Chelate polymer resin in removing heavy metal from fruit and vegetable juice: China, CN101816450A [P] 2010-09-01

[58] 许峰,高源.采用螯合型树脂协同处理去除果蔬汁中重金属离子的方法:中国,CN101803784A [P] 2010-08-18
XU Feng, GAO Yuan. The coprocessing method of removing heavy metal from ruit and vegetable juice by chelating resin: China, CN101803784A [P] 2010-08-18

[59] 寇晓康,万昌秀,高月静,等.用于除去浓缩果汁中微量重金属的螯合纤维的研制-(Ⅱ)PP 无纺布紫外接枝丙烯酸的结构与性能[J].高分子材料科学与工程,2004,20(06):157-160
KOU Xiao-kang, WAN Chang-xiu, GAO Yue-jing, et al. Study on complex fiber used for removal trace heavy metals from concentrated juice-(Ⅱ) Study on stryctures and properties of PP nov-woven UV grafted with AA [J]. Polimer Materials Science and Engineering, 2004, 20(6): 157-160

[60] 耿建暖.螯合纤维的制备及其对苹果汁中有害金属离子去除研究[D].西安:陕西师范大学,2005
GENG Jian-nuan. Studies on synthesis of a new chelating fiber and using it to remove the deleterioud metal ions from apple juice [D]. Xi'an: Shaanxi Normal University, 2005

[61] 励建荣,何蒙,陈宏,等.一种从海洋动物蛋白酶解液中去除重金属的方法:中国,CN201510290510.1 [P] 2015-10-14
LI Jian-rong, HE Meng, CHEN Hong, et al. A method of removing heavy metal from protein hydrolysates of marine animals: China, CN201510290510.1 [P] 2015-10-14

[62] 李建珍,郝领弟.高效脱除水中重金属离子吸附剂新体系研究进展[J].食品研究与开发,2010,31(9):215-218
LI Jian-zhen, HAO Ling-di. Study on the cheap renewable absorbent of the new system for efficient removal of heavy metal ions in water [J]. Food Research and Development, 2010, 31(9): 215-218

[63] 李濛晓妍,陈得科,朱晓连,等.海洋生物制品中重金属污染控制技术研究进展[C]//"食品工业新技术与新进展"学术研讨会暨 2014 年广东省食品学会年会论文集.广州,2014:108-114
LI MENG Xiao-yan, CHEN De-ke, ZHU Xiao-lian, et al. Development of heavy metal content control technology in marine biological products [C]// "New technology and progress in the food industry" symposium, i.e., the proceedings of annual meeting of Guangdong food society in 2014. Guangzhou, 2014: 108-114

[64] 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].西安:陕西师范大学,2006
TIAN Hong-lei. Studies on enrichmented law of heavy metal ions in apples and using sugar-beet residue to remove the deleterious metal ions from apple juice [D]. Xi'an: Shaanxi Normal University, 2006

[65] 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 Bo, ZHANG Luo-hong, LI Ying. 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

[66] 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 Luo-hong, LI Ying, TONG Pan-rui. 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

[67] 欧阳小琨,吴伟建,徐银峰,等.一种脱除贻贝蒸煮液中重金属的方法:中国, CN102783672A [P] 2012-11-21
OUYANG Xiao-kun, WU Wei-jian, XU Yin-feng, et al. A method of removing heavy metal from Mytilidae cooking liquor: China, CN102783672A [P] 2012-11-21

[68] 欧阳小琨,杨立业,万雄.一种脱除水产调味品中重金属铬的方法及吸附剂:中国,CN102363121A [P] 2012-02-29
OUYANG Xiao-kun, YANG Li-ye, WAN Xiong. A method of removing heavy metal chromium from aquatic flavouring and preparation of the adsorbent: China, CN102363121A [P]

2012-02-29

[69] 欧阳小琨,杨立业,万雄.一种脱除水产调味品中重金属铅的方法及吸附剂:中国,CN102363118A [P] 2012-02-09
OUYANG Xiao-kun, YANG Li-ye, WAN Xiong. A method of removing heavy metal lead from aquatic flavouring and preparation of the adsorbent: China, CN102363118A [P] 2012-02-09

[70] 欧阳小琨,万雄,杨立业.一种脱除水产调味品中重金属铜的方法及吸附剂:中国,CN102363120A [P] 2012-02-29
OUYANG Xiao-kun, WAN Xiong, YANG Li-ye. A method of removing heavy metal copper from aquatic flavouring and preparation of the adsorbent: China, CN102363120A [P] 2012-02-29

[71] 欧阳小琨,万雄,杨立业.一种脱除水产调味品中重金属砷的方法及吸附剂:中国,CN102363119A [P] 2012-02-29
OUYANG Xiao-kun, WAN Xiong, YANG Li-ye. A method of removing heavy metal arsenic from aquatic flavouring and preparation of the adsorbent: China, CN102363119A [P] 2012-02-29

[72] 任丹丹,汪秋宽,侯亦舒,等.用蟹壳粉降低牡蛎水解液中重金属离子的方法:中国, CN101731496A [P] 2010-06-16
REN Dan-dan, WANG Qiu-kuan, HOU Yi-shu, et al. The method of reducing heavy metal in oyster hydrolysate by crab shells powder: China, CN101731496A [P] 2010-06-16

[73] Kurita K. Chitin and chitosan: functional biopolymers from marine crustaceans [J]. Marine Biotechnology, 2006, 8(3): 203-226

[74] 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

[75] 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 Mei-yuan, ZHOU Ying, HE Hui-ming, 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

[76] Bornet A, Teissedre P L. Chitosan, chitin-glucan and chitin effects on minerals (iron, lead, cadmium) and organic (ochratoxin A) contaminants in wines [J]. European Food Research and Technology, 2008, 226(4): 681-689

[77] 黄国清,李志茹,朱常龙,等.壳寡糖-金属配合物对太平洋牡蛎体内中 Cd 脱除效果的研究[J].中国食品学报,2012, 12(4):121-126
HUANG Guo-qing, LI Zhi-ru, ZHU Chang-long, et al. Effect of chitosan oligosaccharide-metal complex on cadmiun removal from *Oyster Crassostrea Gigas* [J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 2012, 12(4): 121-126

[78] 郭妍妍,吴红棉,衣美艳,等.壳聚糖复合物对近江牡蛎糖胺聚糖中镉的脱除[J].食品科学,2014,35(12):46-52
GUO Yan-yan, WU Hong-mian, YI Mei-yan, et al. Chitosan composites for removal of cadmium from glycosaminoglycans of *Ostrea rivularis Gould* [J]. Food Science, 2014, 35(12): 46-52

[79] 陈萌萌,吴红棉,衣美艳,等.凹土负载壳聚糖对马氏珠母贝糖胺聚糖提取物中镉的吸附研究[J].食品工业科技,2014,35(14):282-286
CHEN Meng-meng, WU Hong-mian, YI Mei-yan, et al. Study on adsorption of cadmium in extract of *Pinctada martensii* glycosaminoglycan by attapulgite-chitosan [J]. Science and Technology of Food Industry, 2014, 35(14): 282-286

[80] 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

[81] 金科,Tushar RP,李振兴,等.蛤蜊壳羟基磷灰石用于脱除蚝油中铅的初步研究[J].中国渔业质量与标准,2015, 5(6):54-58
JIN Ke, Tushar R P, LI Zhen-xing, et al. Primary study on Pb removal in oyster sauce by hydroxyapatite of clam shell [J]. Chinese Fishery Quality and Standards, 2015, 5(6): 54-58

[82] 王成,皎皎,赵艳芳,等.鱿鱼酶解鲜味汁 Cd^{2+}脱除工艺研究[J].食品工业科技,2014,35(2):251-254
WANG Cheng, JIAO Jiao, ZHAO Yan-fang, et al. Study on technology of removing Cd^{2+} in squid sauce [J]. Science and Technology of Food Industry, 2014, 35(2): 251-254

[83] 秦玉春,秦玉华,杨波,等.微生物吸附重金属离子研究进展[J].广东化工,2014,41(24):53-56
QIN Yu-chun, QIN Yu-hua, YANG Bo, et al. Advances in research on biosorption of heavy metals [J]. Guangdong Chemical, 2014, 41(24): 53-56

[84] 傅亚平,廖卢艳,刘阳,等.乳酸菌发酵技术脱除大米粉中镉的工艺优化[J].农业工程学报,2015,31(6):319-326
FU Ya-ping, LIAO Lu-yan, LIU Yang, et al. Optimization of fermentation process of removal of cadmium in rice powder using lactic acid bacteria [J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2015, 31(6): 319-326

[85] 刘也嘉,林亲录,肖冬梅,等.大米乳酸菌发酵降镉工艺优化

[J].农业工程学报,2016,32(7):276-282
LIU Ye-jia, LIN Qin-lu, XIAO Dong-mei, et al. Process optimization for lactic acid bacteria fermentation to reduce cadmium in rice [J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2016, 32(7): 276-282

[86] Li P, Tao H. Cell surface engineering of microorganisms towards adsorption of heavy metals [J]. Critical Reviews in Microbiology, 2015, 41(2): 140-149

[87] 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 Wen-lei. Removal of heavy metal from aqueous solution and squid visceral enzymatic hydrolysate by *Zygoaccharomyces rouxii* [D]. Qingdao: Ocean University of China, 2012

[88] Haq F, Mahoney M, Koropatnick J. Signaling events for metallothionein induction [J]. Mutation Research-Fundamental and Molecular Mechanisms of Mutagenesis, 2003, 533(1-2): 211-226

[89] 李庆丽.重金属吸附剂的研究及其在蚝油中的应用[D].青岛:中国海洋大学,2009
LI Qing-li. Study of heavy metal adsorbent and its application in oyster sauce [D]. Qingdao: Ocean University of China, 2009

[90] 张宾,王晓玲,史周荣,等.蛋白水解肽-Fe^{2+}配合物对紫贻贝体内 Cd 脱除的影响[J].现代食品科技,2015,31(10):91-96
ZHANG Bin, WANG Xiao-ling, SHI Zhou-rong, et al. Removal effect of cadmium from Mussel (*Mytilus edulis*) using a protein Hydrolyate-Fe^{2+} Complex [J]. Modern Food Science and Technology, 2015, 31(10): 91-96

[91] 史周荣,张宾,杨会成,等.蛋白水解肽-Fe^{2+}配合物对克氏原螯虾体内 Cd^{2+} 的脱除效果[J].水产学报,2015,39(7):1071-1078
SHI Zhou-rong, ZHANG Bin, YANG Hui-cheng, et al. Removal effect of cadmium from red swamp crayfish (*Procambarus clarkii*) by hydrolysis peptides-Fe^{2+}complexes [J]. Journal of Fisheries of China, 2015, 39(7): 1071-1078

现代食品科技