

# 络合混凝法去除香菇多糖中的镉污染

王轶, 王晨, 李露, 杨德, 薛淑静, 郭鹏\*

(湖北省农业科学院农产品加工与核农技术研究所, 武汉 430064)

**摘要:** **目的** 对香菇多糖提取过程中重金属的去除方法进行研究。**方法** 在提取香菇多糖过程中使用络合以及混凝吸附的方法对香菇多糖粗提液进行处理, 去除重金属镉(Cd), 并对去除过程中 pH 值、试剂浓度以及  $\text{KMnO}_4$  预氧化的作用进行了调查。**结果** 香菇多糖提取过程中重金属镉的去除的工艺为: 使用 0.5 mg/L  $\text{KMnO}_4$  预氧化 30 min, 在 pH 10.0 条件下使用络合剂 25 mmol/L EDTA 和 25 mmol/L 柠檬酸钠以及混凝剂 50 mg/L 活性炭处理 1 h; 此工艺下香菇多糖中 Cd 的去除率高达 96.3%。**结论** 本研究为香菇以及其他食材、药材中重金属污染的处理问题提供了新的方法。

**关键词:** 香菇多糖; 镉污染; 络合混凝法

## Removal of cadmium from contaminated lentinan by complexation coagulation method

WANG Yi, WANG Chen, LI Lu, YANG De, XUE Shu-Jing, GUO Peng\*

(Institute of Agricultural Products Processing and Nuclear Agriculture Technology Research, Hubei Academy of Agricultural Sciences, Wuhan 430064, China)

**ABSTRACT: Objective** To investigate the removal of cadmium (Cd) from contaminated lentinan. **Methods** The complexation coagulation method was applied to remove cadmium (Cd) from contaminated lentinan during its extraction process. Factors, such as pH, medical dosage, and preoxidation were examined. **Results** The maximum Cd clearance rate (96.3%) for lentinan was obtained using an optimized process that involved 0.5 h preoxidation with 0.5 mg/L  $\text{KMnO}_4$ , complexing with 25 mmol/L EDTA and 25 mmol/L sodium citrate, and coagulation with 50 mg/L AC at pH 10.0 for 1 h. **Conclusion** This study provides a new approach for the treatment of heavy metal-polluted food or medicinal sources.

**KEY WORDS:** lentinan; cadmium pollution; complexation coagulation method

## 1 引言

随着工业的快速发展环境污染问题日益严重, 近年来国内外各类重金属污染事件频发, 严重威胁着人类的健康。在各种重金属当中, 镉(Cd)是其中对

人类危害最大的之一<sup>[1]</sup>。Cd 中毒会导致泌尿系统损伤, 易引起肾结石和生殖系统功能下降; 影响钙吸收并破坏骨头中的钙质, 使骨头变脆破坏骨质, 历史上日本富山县的“痛痛病”就是 Cd 中毒引起的<sup>[2]</sup>; 另外 Cd 还具有较强的致癌作用, Cd 可引起 DNA 链断裂,

基金项目: 湖北省科技支撑计划项目(2013BBB06, 2013BBA011), 湖北省农业科技创新中心资助项目(2016-620-007-001)

**Fund:** Supported by Science-Technology Support Plan Projects of Hubei Province (2013BBB06, 2013BBA011) and Key Projects in Hubei Science and Technology Pillar Program in 2016 (2016-620-007-001)

\*通讯作者: 郭鹏, 博士, 副研究员, 主要研究方向为农产品加工与生物质资源利用. E-mail: gp.pengguo@gmail.com

\*Corresponding author: Guo Peng, Associate Professor, Institute of Agricultural Products Processing and Nuclear Agriculture Technology Research, Hubei Academy of Agricultural Sciences, No.5, NanHu Road, Wuhan 430064, China. E-mail: gp.pengguo@gmail.com

并损害 DNA 修复系统<sup>[3]</sup>。

香菇作为最重要的可食用真菌, 营养价值丰富, 深受人们的喜爱; 香菇中的香菇多糖更是一种非特异免疫刺激剂, 具有抗病毒、抗肿瘤等多种功能, 引起人们的广泛关注<sup>[4-6]</sup>。然而由于腐生真菌对重金属天然的富集作用, 香菇中的重金属污染问题尤为严重<sup>[7]</sup>。因而, 香菇及香菇多糖中重金属去除方法的建立, 对于整个食用菌行业的发展以及食品安全问题都有着极其重要的意义。

研究表明 EDTA 和柠檬酸钠对重金属具有很强的螯合能力, 被用作淋洗剂处理土壤重金属污染<sup>[8]-[9]</sup>。聚合氯化铝(PAC)、活性炭(AC)、壳聚糖(Chitosan)等混凝剂可以通过表面基团与重金属离子的结合以及通过物理吸附作用捕获重金属离子, 被广泛用于水体重金属污染的处理<sup>[10]</sup>。

本研究通过络合剂 EDTA 和柠檬酸钠的螯合作用及混凝剂的吸附作用去除香菇多糖中的 Cd 残留。为香菇多糖重金属污染的处理以及受污染香菇的利用提供新的思路及重要的技术参考, 填补了相关领域的空白。

## 2 材料与方法

### 2.1 试验材料

#### 2.1.1 材料与试剂

Cd 污染香菇, 华中农业大学应用真菌研究所通过在培养料中添加 Cd 构建, 经检测 Cd 含量为 19.49 mg/kg。

实验所用化学试剂购至国药集团化学试剂有限公司, 其中 EDTA- $\text{Na}_2$ 、柠檬酸钠、盐酸、NaOH、95% 乙醇等为分析纯; 活性炭、聚合氯化铝、壳聚糖及高锰酸钾  $\text{KMnO}_4$  为食品级。

#### 2.1.2 仪器

日立 5000 原子吸收分光光度计(日本 Hitachi 集团); JY2002 电子天平(上海精密科学仪器有限公司); LDZX 型立式压力蒸汽灭菌器(上海申安医疗器械厂); 粉碎机; 标准筛; SX2-12-10 马弗炉(德国 Thermconcept 公司); 恒温摇床(上海至诚); 生化培养箱(上海至诚); 离心机(德国 Eppendorf 公司)。

### 2.2 试验方法

#### 2.2.1 Cd 含量测定

取供试品干法灰化法前处理后, 使用石墨炉原子吸收分光光度计测定<sup>[11]</sup>。

#### 2.2.2 香菇多糖的提取

取适量香菇, 使用粉碎机磨碎, 过 80 目筛后于 60 °C 烘干至恒重, 称取适量香菇粉, 以 1:25(V/W) 的料液比加入去离子水, 置于灭菌锅中 120 °C、0.1 MPa 高温提取 1 h, 12000 g 离心 10 min, 取上清得多糖浸提液。多糖浸提液经一定处理后(详见下文), 加入 4 倍体积 95% 预冷的乙醇于 4 °C 沉淀过夜, 12000 g 离心 10 min, 使用适量 70% 乙醇清洗一次再次离心后, 去上清, 将沉淀于 60 °C 烘干至恒重, 即得香菇多糖<sup>[13]</sup>。2.1.1 所述香菇所提取香菇多糖中 Cd 含量经检测, 浓度为 2.77 mg/kg。

#### 2.2.3 香菇多糖中 Cd 的去除

于 2.2.3 所述多糖浸提液中加入一定浓度的络合剂(EDTA 或柠檬酸钠)或混凝剂(活性炭、聚合氯化铝或壳聚糖), 使用 0.1 mol/L HCl 或 NaOH 调节至一定 pH 值(具体浓度及 pH 值条件见下文), 置于 25 °C、100 rpm 振荡处理 1 h, 12000 g 离心 10 min 后收集上清, 然后按 2.2.3 所述进行乙醇沉淀等后续处理。

#### 2.2.4 $\text{KMnO}_4$ 预氧化

在络合或混凝吸附处理前于多糖浸提液中加入 0.5 mg/L  $\text{KMnO}_4$ , 置于 25 °C、100 r/min 振荡处理 0.5 h。

#### 2.2.5 香菇多糖纯度测定

采用苯酚-硫酸法检测香菇多糖的含量, 以葡萄糖为标准品制作标准曲线。将一定量烘干后的粗香菇多糖加水复溶(浓度记为  $C_0$ ), 测量操作同标准曲线制作方法, 计算所得香菇多糖浓度  $C^{[14]}$ 。多糖纯度  $N=C/C_0$ 。

#### 2.2.6 数据处理

所有试验无特殊说明均重复 3 次, 取其平均值, 应用 SAS 8.0 软件和 Excel 软件进行数据分析, 组内显著性分析采用 Student-Newman-Keuls 检验。

## 3 结果讨论

### 3.1 络合剂去除香菇多糖中的 Cd

研究表明络合剂可以有效的螯合重金属, 被用于土壤重金属污染的修复<sup>[8]-[9]</sup>。在多糖提取过程中使用 EDTA 和柠檬酸钠进行处理, 检测其对 Cd 的清除效果, 并对处理过程中络合剂的浓度、pH 值等影响因素进行了研究。

#### 3.1.1 络合剂浓度对香菇多糖 Cd 去除的影响

在 pH 7.0 的条件下, 分别使用 5、10、15、20、25 mmol/L 的 EDTA 或柠檬酸钠对香菇多糖进行处

理。EDTA 在浓度为 5 mmol/L 时 Cd 清除率为 74.96%，随着 EDTA 浓度的增加，Cd 清除率随着逐渐上升，到 25 mmol/L 时 Cd 达到最大清除率 90.49%。柠檬酸钠的情况类似，5 mmol/L 柠檬酸钠的 Cd 清除率 66.31%，随着浓度增加到 25 mmol/L 时清除率最大为 90.01%。(图 1)结果表明 EDTA 及柠檬酸钠的最佳浓度均为 25 mmol/L。

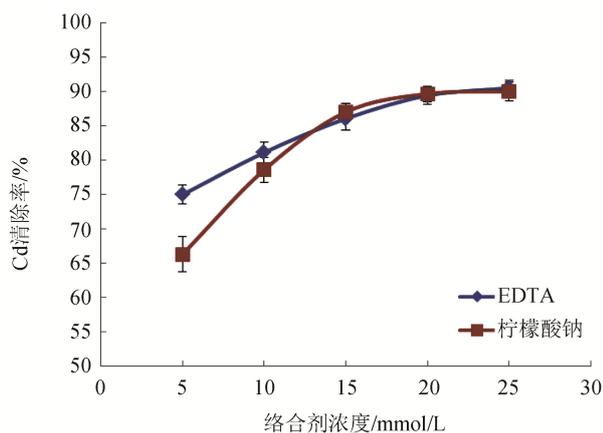


图 1 络合剂浓度对香菇多糖 Cd 去除的影响

Fig. 1 Effect of dosage on cadmium (Cd) removal from lentinan by complexation

### 3.1.2 pH 值对络合剂去除香菇多糖中 Cd 的影响

使用 25 mmol/L 的 EDTA 或柠檬酸钠，分别在 pH 值 5、6、7、8、9、10 的条件下对香菇多糖进行处理。pH 5 时 EDTA 的 Cd 清除率为 84.5%，随着 pH 值的增加 Cd 清除率逐渐降低，pH 7 时清除率最低为 81.1%。文献报道 EDTA 的不同形态对镉的螯合作用不同， $H_4\text{-EDTA} > Na_2\text{EDTA} > Na_4\text{EDTA}$ ，酸性条件下 EDTA 的螯合能力最强，所以对镉的清除效果随着 pH 值的增加而降低<sup>[9]</sup>。而当 pH 值继续增加，溶液变成碱性时，清除率反而进一步增加，到 pH 10 时清除率最大为 90.7%。这是由于碱性条件下形成  $Cd(OH)_2$  沉淀<sup>[15]</sup>，反而有利于 Cd 的清除(图 2)。

柠檬酸钠 Cd 清除率在 pH 5 时为 73.3%，随着 pH 值的升高而升高，到 pH 10 时增加到 90.4%(图 2)。文献报道，柠檬酸根(以 L 表示)的不同形态对 Cd 的螯合能力为  $H_3L < H_2L^- < HL^{2-} < L^{3-}$ ，因而碱性条件利于柠檬酸钠对香菇多糖中 Cd 的清除<sup>[16]</sup>。结果表明 EDTA 及柠檬酸钠的最佳 pH 值均为 10。

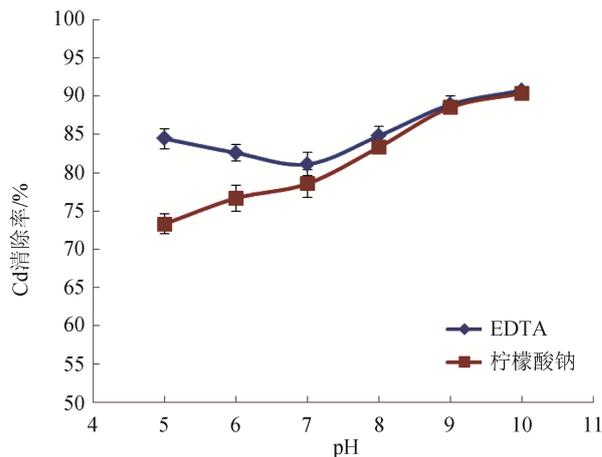


图 2 pH 值对络合剂去除香菇多糖中 Cd 的影响

Fig. 2 Effect of pH on cadmium (Cd) removal from lentinan by complexation

## 3.2 混凝剂去除香菇多糖中的 Cd

在污水处理时，活性炭、聚合氯化铝、壳聚糖等混凝剂常被用来吸附清除水中的重金属离子<sup>[10-11]</sup>。使用混凝剂对多糖粗提液进行处理，检测其对 Cd 的清除效果，并对处理过程中混凝剂用量及 pH 值的影响进行检测。另外文献报道<sup>[17]</sup>， $KMnO_4$  预氧化可以显著增加混凝剂去除重金属的效果，我们同时对  $KMnO_4$  预氧化处理对混凝法去除香菇多糖中 Cd 的影响进行了研究。

### 3.2.1 不同混凝剂的对比

分别使用 90 mg/L 的活性炭、聚合氯化铝及壳聚糖在 pH 对香菇多糖中的重金属进行吸附。三者相比活性炭的 Cd 清除率最高为 59.2%，聚合氯化铝和壳聚糖差异不显著( $P=0.142$ )分别为 51.9%和 48.1%，而当三者同时使用时，清除率与单独使用活性炭时相同( $P=1.000$ )。(图 3)因而后续实验中混凝剂仅使用活性炭。

### 3.2.2 混凝剂用量及 pH 值对 Cd 去除的影响

在 pH 7 的条件下分别使用 50、70、90、110、130 mg/L 活性炭对香菇多糖中的 Cd 进行吸附，如图 4 所示不同浓度的活性炭对 Cd 清除率影响不大，因而 50 mg/L 的用量即可达到吸附的最佳效果(未对更低浓度用量进行考察)。

使用 50 mg/L 活性炭分别在 pH 5~10 的梯度范围内进行吸附，结果表明随着 pH 值的增加 Cd 清除率逐渐提高(图 4)。如 3.1.2 所述，Cd 在碱性

条件下会形成  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  沉淀, 而沉淀更加活性炭吸附, 进一步提高了 Cd 的去除效果。这里需要指出的是, 由于过碱性条件下多糖会发生水解, 所以从香菇多糖结构的稳定性角度考虑没有进一步的提高 pH 值。

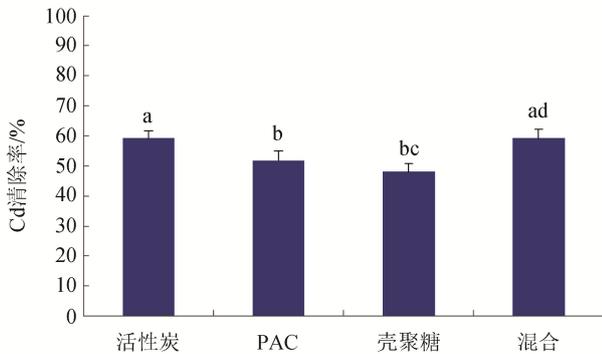


图3 不同混凝剂去除香菇多糖 Cd 对比

Fig. 3 Cadmium (Cd) removal from lentinan by different coagulation agents

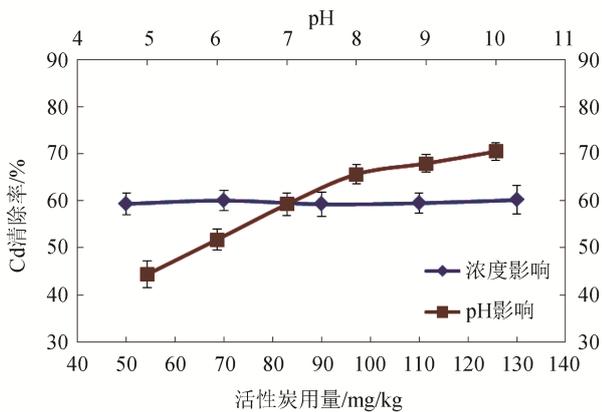


图4 混凝剂用量及 pH 值对香菇多糖 Cd 去除的影响

Fig. 4 Effect of dosage and pH on cadmium (Cd) removal from lentinan by coagulation

### 3.2.3 $\text{KMnO}_4$ 预氧化的作用

在污水处理时使用  $\text{KMnO}_4$  预氧化常被用于提高混凝吸附的效果, 文献报道,  $\text{KMnO}_4$  可以破坏重金属与有机物表面官能团的结合。在活性炭吸附对使用  $0.5 \text{ mg/L}$  的  $\text{KMnO}_4$  预氧化的效果进行了考察, 结果表明与对照组相比  $\text{KMnO}_4$  预氧化使清除率从  $70.4\%$  提高到  $81.6\%$ 。(图5)表明  $\text{KMnO}_4$  预氧化同样可以提高混凝剂香菇多糖中 Cd 的去除效果。<sup>[17]</sup>

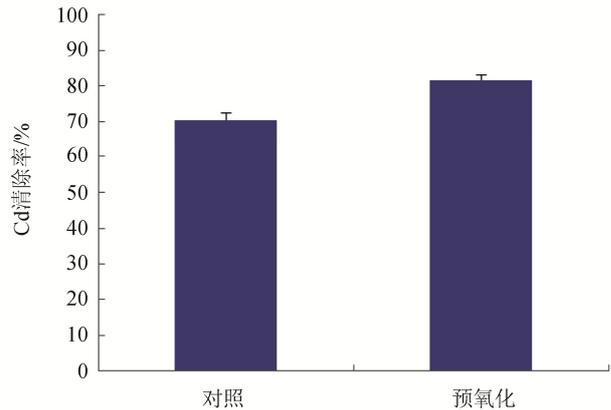


图5 预氧化对香菇多糖中 Cd 去除的影响

Fig. 5 Effect of preoxidation on cadmium (Cd) removal from lentinan by coagulation

### 3.3 络合混凝法去除香菇多糖中的 Cd

根据上述研究结果, 将络合及混凝吸附的方法相结合对 Cd 污染的香菇多糖进行处理, 即在提取多糖时所得多糖溶液中, 加入  $0.5 \text{ mg/L}$   $\text{KMnO}_4$  预氧化  $0.5 \text{ h}$ , 再使用  $25 \text{ mmol/L}$  的 EDTA、 $25 \text{ mmol/L}$  柠檬酸钠及  $50 \text{ mg/L}$  活性炭震荡  $1 \text{ h}$  使 Cd 被充分络合、吸附, 离心后取上清进行乙醇沉淀回收多糖。如图所示, 所得多糖中 Cd 浓度从处理前对照组中的  $2.77 \text{ mg/kg}$ , 降至仅余  $0.1 \text{ mg/kg}$ , Cd 的清除率高达  $99.6\%$ 。(图6)

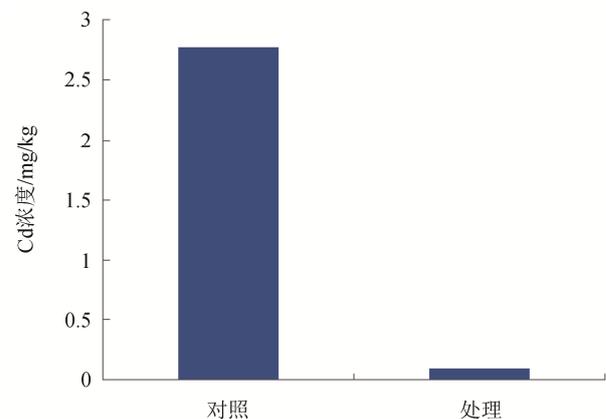


图6 络合混凝法去除香菇多糖中的 Cd

Fig. 6 Removal of cadmium from contaminated lentinan by complexation and coagulation

以葡萄糖为标准样, 使用苯酚-硫酸法对多糖含量进行检测, 原对照方法所得香菇多糖纯度为  $80.53\%$ , 络合混凝法处理后所得多糖纯度为  $87.69\%$ ,

推测络合混凝法在去除重金属的同时对多糖中的其他杂质也有一定的清除作用, 表明该方法不仅可以有效的去除香菇多糖中的重金属 Cd 残留, 还能在一定程度上提高所得香菇多糖的纯度。

#### 4 结 论

本研究中我们提出了对重金属污染的香菇在香菇多糖提取过程中 Cd 的去除方案。分别对络合剂(EDTA 和柠檬酸钠)的螯合作用以及混凝剂的吸附作用(活性炭、聚合氯化铝、壳聚糖)进行了考察。柠檬酸钠及活性炭的 Cd 清除率在 pH 5~10 的范围内均随 pH 值的升高而升高, 而 EDTA 的 Cd 清除率在 pH 5~7 范围内逐渐减低而在 pH 7~10 的范围内又逐渐降低。柠檬酸钠和 EDTA 的最佳浓度为 25 mmol/L, 活性炭的最佳浓度为 50 mg/L, 另外 KMnO<sub>4</sub> 预氧化可以有效提高活性炭对 Cd 的吸附效果。综合上述结论, 所得香菇多糖中 Cd 去除的最优方案为 0.5 mg/L KMnO<sub>4</sub> 预氧化 0.5h, 25 mmol/L 的 EDTA、25 mmol/L 柠檬酸钠及 50 mg/L 活性炭络合吸附 1 h, 使用此法最大 Cd 清除率达 99.6%。该研究为重金属污染的香菇多糖中 Cd 去除技术提供了重要的参考, 对食用菌行业及食品安全问题的解决都有着重要的现实意义。

#### 参考文献

- [1] Campanella L, Cardarelli E, Cordatore M, *et al.* Mushrooms as bioaccumulators of pollutants [J]. *Med Fac Landbouww Univ Gent*, 1994, 59: 1883-6.
- [2] Murata I, Nakagawa S, Hirono T. Itai itai disease. *Saishin Igaku*, 1971, 26(10): 1-2.
- [3] Thomet U, Vogel E, Krähenbühl U. The uptake of cadmium and zinc by mycelia and their accumulation in mycelia and fruiting bodies of edible mushrooms [J]. *Eur Food Res Technol*, 1999, 209(5): 317-324.
- [4] Breene WM. Nutritional and medicinal value of specialty mushrooms [J]. *J Food Protect*, 1990, 53(17): 883-899
- [5] Zhang Y, Li S, Wang X, *et al.* Advances in lentinan: Isolation, structure, chain conformation and bioactivities [J]. *Food Hydrocolloids*, 2011, 25(2): 196-206.
- [6] 吕国英, 范雷法, 张作法, 等. 香菇多糖研究进展[J]. *浙江农业学报*, 2009, 21(2):183-188.  
Lv GY, Fan LF, Zhang ZF, *et al.* Development of research on lentinan [J]. *Acta Agric Zhejiangensis*, 2009, 21(2): 183-188.
- [7] 徐丽红, 张永志, 王钢军, 等. 浙江省食用菌质量安全现状调查研究[J]. *农业环境科学学报*, 2007, 26 (增刊): 679-683.  
Xu LH, Zhang YZ, Wang GJ, *et al.* The quality and safety of edible fungi from Zhejiang Province [J]. *J Agro-Environ Sci*, 2007, 26 (suppl): 679-683.
- [8] Peters RW. Chelant extraction of heavy metals from contaminated soils [J]. *J Hazard Mater*, 1999, 66(1-2): 151-210.
- [9] Zou Z, Qiu R, Zhang W, *et al.* The study of operating variables in soil washing with EDTA [J]. *Environ Pollut*, 1999, 157(1): 229-236.
- [10] Dias JM, Alvim-Ferraz MCM, Almeida MF, *et al.* Waste materials for activated carbon preparation and its use in aqueous-phase treatment: a review [J]. *Environ Manage*, 2007, 85: 833-846.
- [11] 郑彤, 杜兆林, 贺玉强, 等. 水体重金属污染处理方法现状分析与应急处置策略[J]. *中国给水排水*, 2013, 06 (6): 18-21.  
Zheng T, Du ZL, He YQ, *et al.* Analysis on current treatment method of heavy metal pollution in water bodies and emergency disposal strategy [J]. *Chin Water Wastewater*, 2013, 6(6): 18-21.
- [12] Gast, CH, Jansen, E, Bierling, J, *et al.* Heavy metals in mushrooms and their relationship with soil characteristics [J]. *Chemosphere*, 1988, 17: 789-799.
- [13] 邹林武. 香菇多糖提取工艺及其分子结构改性研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2013.  
Zou LW. Study on extraction of Lentinan and modification of the molecular structure [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2013.
- [14] 燕航, 钟耀广. 影响香菇多糖提取的因素研究[J]. *现代食品科技*, 2006, 22(2):179-180.  
Yan H, Zhong YG. The study on extraction of polysaccharides from Lentinus [J]. *Mod Food Sci Technol*, 2006, 22(2): 179-180.
- [15] Basta NT, Tabatabai MA. Effect of cropping systems on adsorption of metals by soils II effect of pH [J]. *Soil Sci*, 1992, 153(3).
- [16] Martell AE, Smith RM. Other organic ligands [M]. *Critical Stability Constants*, 1977, 3(1): 269.
- [17] Ma J, Li G. Laboratory and full-scale plant studies of permanganate oxidation as an aid in coagulation [J]. *Water Sci Technol*, 1993, 27(11): 47-54.

(责任编辑: 金延秋)

## 作者简介



王 轶, 博士, 助理研究员, 主要研究方向为农产品加工与应用微生物研究。  
E-mail: ywangwhu@whu.edu.cn



郭 鹏, 博士, 副研究员, 主要研究方向为农产品加工与生物质资源利用。  
E-mail: gp.pengguo@gmail.com

---

## “食品风味分析与感官品质评价”专题征稿函

食品不仅是维持人体生命活动所必需的各种营养物质和能量的最主要来源,而且以其色、香、味、质地及口感给人们以愉悦的感官享受。随着食品工业和现代分析技术的不断发展,民众对食品风味和品质要求也越来越高。

鉴于此,《食品安全质量检测学报》特别策划了“食品风味分析与感官品质评价”专题,聘请中国标准化研究院赵镭副研究员、史波林副研究员担任专题主编,拟于2016年3月正刊发表。本专题将围绕食品风味物质的分析与鉴定、风味物质的形成、典型食品风味、食品风味质量控制、感官分析心理物理学基础研究、食品感官分析技术、评价小组建立与评估、感官评价影响因素分析与控制、食品感官货架期研究、食品特征评价、食品感官设计、智能感官(电子鼻、电子舌等)、消费喜好、感官计量学或您认为本领域有意义的问题进行论述。

鉴于您在食品风味分析与感官品质评价方面丰富的研究经历和突出的学术造诣,本刊特邀请您撰稿,综述、研究论文、研究简报等稿件形式均可。我们相信,您的文章将推动食品风味研究进展及食品感官新技术在食品检测与安全控制领域的推广应用。请您通过网站投稿系统或Email投稿,截稿日期为2016年2月29日。对于您的来稿,我们将快速处理并优先发表。

非常感谢您的赐稿。

投稿方式:

网站: [www.chinafoodj.com](http://www.chinafoodj.com)

Email: [jfoods@126.com](mailto:jfoods@126.com)

《食品安全质量检测学报》编辑部