

食品中重金属脱除技术的最新研究进展

李 彭*, 沈典英, 宋 歌, 谭红莲, 赖景涛, 邢常瑞, 方 勇

(南京财经大学食品科学与工程学院/江苏省现代粮食流通与安全协同创新中心, 南京 210023)

摘 要: 食品重金属污染问题屡见不鲜, 重金属在人体内积累后, 会严重损害人体的神经系统和肝肾功能。如何去除食品重金属污染, 已成为当今世界范围内一个重要的食品安全问题。因此, 开发食品中重金属脱除技术对于保障食品安全具有重要意义。常见食品中重金属脱除技术根据原理可分为物理处理法、化学浸提法、微生物法和吸附法等。近年来, 食品中重金属脱除技术发展较快, 尤其是在吸附法中出现了很多高效、绿色和选择性高的吸附材料。本文总结了食品中各类重金属脱除技术, 重点介绍各种技术的研究新进展以及其优缺点, 为食品中重金属污染物的脱除提供基础参考, 同时有助于促进脱除技术的新发展, 并为保障食品安全提供新思路。

关键词: 食品安全; 重金属; 脱除; 物理处理; 化学浸提; 微生物法; 吸附

Latest research progress on the removal technologies of heavy metals in food

LI Peng*, SHEN Dian-Ying, SONG Ge, TAN Hong-Lian, LAI Jing-Tao,
XING Chang-Rui, FANG Yong

(College of Food Science and Engineering, Nanjing University of Finance and Economics/Collaborative
Innovation Center for Modern Grain Circulation and Safety, Nanjing 210023, China)

ABSTRACT: Heavy metal pollution is one of the most common issues in food products. The accumulation of heavy metal in human body will cause severe damage to the human nervous system and hepatorenal function. Therefore, the prevention of heavy metal pollution in food has become an important worldwide safety issue and thus the development of proper approaches to removing heavy metal from foods is of great significance to ensure food safety. Based on the different principles, the approaches to removing heavy metals from common foods can be divided into physical treatment, chemical extraction, microbial method and adsorption method. In recent years, the removal technology of heavy metals in food has developed rapidly, especially in the adsorption method, many adsorption materials with high efficiency, green and high selectivity have appeared. This paper summarized the removal technologies of various heavy metals in foods, and focused on the recent research progresses in different removal techniques and their advantages and disadvantages. It provides basic reference for the removal of heavy metal pollutants in food, and helps to promote the new development of removal technology, and provides new ideas for ensuring food safety.

KEY WORDS: food safety; heavy metal; removal; physical treatment; chemical extraction; microbiological method; adsorption

基金项目: 国家自然科学基金项目(32072317、31701697)、江苏省重点研发计划现代农业项目(BE2021370)、江苏省研究生科研实践创新计划项目(KYCX21_1514)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China (32072317, 31701697), the Jiangsu Provincial Key Research and Development Project (Modern Agriculture) (BE2021370), and the Postgraduate Research & Practice Innovation Program of Jiangsu Province (KYCX21_1514)

*通信作者: 李彭, 博士, 副教授, 主要研究方向为环境污染与食品安全。E-mail: lipengim@126.com

*Corresponding author: LI Peng, Ph.D, Associate Professor, College of Food Science & Engineering of Nanjing University of Finance and Economics, No.3, Wenyuan Road, Xianlin University Town, Nanjing 210023, China. E-mail: lipengim@126.com

0 引言

随着我国在采矿、冶炼等重金属工业领域的发展,重金属如铅(Pb)、汞(Hg)、镉(Cd)、砷(As)等进入大气、水和土壤,从而引起严重的环境污染。重金属具有富集性、生物累积性、不可逆性等特点,不能或不易被分解转化。环境中的重金属易被农作物、水产和畜禽动物吸收,可通过食物链逐级浓缩放大对生物产生毒性效应,重金属的食物链污染直接威胁人体健康,导致人体神经系统、肝脏、肾脏等损害^[1-4]。

我国食品重金属污染问题主要集中在粮食作物、饮料、乳制品和水产品等^[5-8]。根据农业农村部对我国部分地区稻米质量安全普查结果表明,约有10%的稻米中Cd含量超过GB 2762—2017《食品安全国家标准 食品中污染物限量》限定标准值0.2 mg/kg^[9]。水生生物在生长过程中会大量富集砷、汞等重金属,长期食用重金属含量高的水产品存在一定重金属暴露风险^[10-12]。重金属污染直接影响着我国食品的流通出口、企业的生存与发展及食用者的健康。因此,重金属污染问题成为当前食品安全领域关注的重点,开发食品中重金属脱除技术是解决食品重金属污染问题的关键。目前关于食品中重金属脱除技术已有不少报道,根据脱除方法的不同,可以将这些技术分为:物理处理法、化学浸提法、微生物法以及吸附法等。本文对食品中重金属脱除技术的研究进展作出具体的总结和综述,以期为建设食品中重金属高效脱除方法提供参考依据,对于保障我国食品安全具有重要意义。

1 食品中重金属的脱除技术

1.1 物理处理法

物理法主要是通过机械加工、浸泡和超声等物理方式去除食品特别是粮食作物中的重金属。水稻等粮食作物因为根系对Cd有较强的吸收,导致谷物受Cd污染严重。因为谷物外层颖壳层和胚中的蛋白质含量高于内层,内层胚乳的淀粉含量高于外层,重金属相对于淀粉更倾向与蛋白质结合,所以物理法通过多次碾米、抛光等精制工序去除稻米、小麦等粮食籽粒外层重金属含量高的麸皮、胚等组分,就能达到降低其中重金属的目的。魏帅等^[13]研究稻谷加工工艺(砻谷、碾米)与稻谷Cd去除率的关系,将Cd含量低于0.288 mg/kg的稻谷通过砻谷碾米加工可获得Cd含量达标的产品,但如果Cd含量高于0.323 mg/kg,则不能通过砻谷和碾米等加工过程获得Cd含量达标的大米。说明砻谷和碾米等机械加工过程虽然在一定程度上能够减少大米等粮食中的重金属含量,但其不能影响到胚和胚乳等内层结构中的重金属含量,因此该方法具有一定的局限性。此外,利用清洗、浸泡和烹饪等方法联用^[14],能在一定

程度上有效减少稻米中重金属的含量,但存在处理时间长、去除效果不佳等问题。

超声波技术因其操作简单,处理过程无污染,被尝试用于食品中的重金属脱除。蔡灵利等^[15]利用超声处理模拟淘洗大米过程,发现淘洗3次、浸泡8 h则Cr、As、Cd的去除率分别可以达到62.16%、61.23%和52.16%。CONDON等^[16]发现超声波(35 kHz、200 W)增加了螃蟹肉向水中的Cd释放,在50℃时,Cd的最大脱除率为22.8%,可以将超声用于螃蟹行业的烹饪或洗涤步骤,以降低蟹肉中的Cd含量。超声处理反应条件相对温和,利用超声波的高频振动可以将与食品结合的部分重金属脱除掉,但由于超声波无法克服重金属与食品组分之间的紧密化学结合,因此,需要其他方法配合辅助,如生物吸附法等^[17],进一步提升去除效果。目前,关于超声波对重金属的作用机制还没有明确的结论,有研究认为,超声波可以增强各种食物基质的一系列传质过程,连接重金属的巯基链可能会因空化产生的应力而断裂^[18]。

总体上说,物理处理法一般操作简单且绿色环保,能够在一定程度上去除食品中的重金属,但其存在一定的局限性,例如很多方法如浸泡等处理时间较长,且重金属去除率低。此外,对于重金属的去除不具特异性,可能会造成食品的营养物质的损失。

1.2 化学浸提法

化学浸提法主要是利用酒石酸、柠檬酸、乙二胺四乙酸、植酸、盐酸和乳酸等溶剂将重金属从结合态、不溶态重金属化合物转化为可溶性离子态金属,再通过离心、超滤等物理方法使得重金属与食品分离,从而去除食品中重金属。柠檬酸和植酸中富含羧基和羟基等活性基团,陈博等^[19]用pH 2的食品级柠檬酸溶液浸泡处理海地瓜,As的脱除率最高达到90.69%,Pb脱除率可以达到88.71%。并且柠檬酸也能有效的去除驴皮制胶过程中的Cr以及大米中的Cd^[20-21]。而在牡蛎酶解液中加入一定量的植酸,也能有效的去除其中的As和Cd,但植酸处理也会损失一部分其他有益金属^[22]。此外,运用酶法和酸试剂联合处理的方法也能有效的去除蛋白质等复杂食品基体中的重金属,如用柠檬酸联合木瓜蛋白酶/胃蛋白酶复合处理海参^[23],其原理是先利用酶将蛋白质的结构展开或者使其裂解,再用酸试剂络合,这样就能有效的去除其中的重金属,并能很好的保留海参的营养成分。目前,基于化学浸提的络合法消Cd技术已较为成熟,解决了大米蛋白Cd含量高的难题,实现了高品质大米蛋白的生产^[24]。

因传统酸试剂存在食用安全性和影响食品风味等问题,近年来也陆续开发出其他更加绿色安全的替代试剂,例如天然深共晶溶剂(natural deep eutectic solvents, NADESs),作为新一代绿色溶剂,因具有蒸汽压低、可

设计性好、环保和制备廉价等优点而深受科研工作者的青睐^[25-26]。其利用氢键供体和氢键受体组成二元或三元体系的共晶溶剂,能有效萃取去除食品中的重金属。有研究制备了一类廉价的、可生物降解以氯化胆碱为基础的 NADESs,与表面活性剂皂苷联用可以除去大米粉中 99% 以上的 Cd,该过程不影响大米粉的主要化学成分和结构,并对于紫菜中的 Pb 等重金属的也有较好的脱除效果^[27-28]。NADESs 的高效性和安全性使其可能进一步的在食品工业中有巨大的应用的潜力。

同物理处理法一样,化学浸提法也存在同样的局限性,运用有机酸等试剂极易影响食品风味,且对重金属离子的去除同样不具有特异性,会导致部分营养元素流失。此外,去除重金属后的化学溶剂可能引发二次污染问题。因此,还需要开发更加绿色、安全、具有特异性的食品中重金属去除方法。

1.3 微生物法

微生物法主要是利用细菌、真菌和藻类等微生物细胞表面结构与重金属离子发生物理或化学相互作用从而结合重金属以达到去除重金属的目的。微生物法消减重金属污染一直是食品和环境科学领域的一个活跃研究领域,具有成本低、选择性较高以及绿色安全等优点。其中乳酸菌作为一种典型的安全的益生菌,且其具有成本低,吸附性能好等优点,在重金属脱除方面得到了广泛的利用。ZHAI 等^[29]评价筛选出了一批植物乳杆菌并发酵来去除稻米中 Cd,并对工艺进行了优化,Cd 的去除率可达 93.37%。此外,乳酸菌绿维氏菌 ZY-63^[30]、植物乳杆菌 CCFM8610^[31]、嗜酸乳杆菌^[32]等乳酸菌在果蔬汁、牛奶等食品中 Pb 和 Cd 的脱除也有较好效果。除乳酸菌外,酵母作为一种应用广泛的、廉价的、安全的工业微生物,其在重金属脱除方面也有一定的应用^[33]。

固定化微生物技术具有生物量高、机械强度高和比游离微生物吸附效率更高等特点,能解决微生物富集性不足的问题。ZHAO 等^[34]利用固定化微生物技术制备了硅藻土共固定化微生物球团,通过海藻酸钠、聚乙烯醇和硅藻土共固定化植物乳杆菌制备得到,与微生物发酵相比,固定化微球对稻米品质的影响较小,样品中 Cd 去除率达到 90% 以上。LI 等^[35]筛选出一株能有效吸附苹果汁中重金属的乳酸菌(lactic acid bacteria, LAB)菌株,通过磁性 Fe₃O₄ 纳米颗粒(magnetic Fe₃O₄ nanoparticles, MNPs)和乙二胺四乙酸二酐(ethylenediaminetetraacetic acid dianhydride, EDTAD)构建了一种 EDTAD-MNPs-LAB 微生物吸附剂,在磁场作用下吸附剂能从样品中快速的分离,对于苹果汁中的 Pb 的吸附率能达到 78.82%,处理过程对苹果汁品质无显著影响。与传统微生物发酵法相比,固定化微生物技术可做到高效、绿色、定向脱除食品中的重金属,其快速

分离的特点符合工业化生产需要。

微生物法虽然在食品中重金属脱除领域应用较多,且脱除效果很好,但也存在一定的局限性,特别是会受到离子浓度、温度和湿度等外界环境的影响,同时如何提高其选择性和特异性也是需要进一步解决的问题。因此筛选与构建同时具有高富集性、高特异选择性和高环境适应性的菌株将是今后该领域的研究重点。

1.4 吸附法

吸附法是指利用多孔性或者多官能团固体吸附剂,如矿物质、树脂、硅胶、生物质、水凝胶和纳米材料等^[36-39],吸附去除食品中重金属。随着计算化学与材料科学理论的成熟,通过表面改性技术或功能化技术可以在吸附材料上引入氨基、巯基、羧基等具有优良的吸附、螯合、交联作用的原子或基团,能够特异性与重金属离子进行结合,进而进一步提升吸附材料的选择性。这些特异性吸附原理包括:离子交换、螯合和沉淀等,具有操作简单、吸附效率高、成本低廉以及实用性高等优点。

1.4.1 矿物质

黏土一般由硅铝酸盐矿物在地球表面风化后形成,具有良好的化学和物理稳定性以及高比表面积等特点,可应用于食品中的重金属去除。如 ZACARONI 等^[40]利用天然黏土吸附 cachaça 饮料中的 Cu,去除率可以达到 68.7%,且不影响饮料中的营养物质。而以贝壳为原材料制备的羟基磷灰石也可以高效的吸附贝肉蒸煮液的重金属^[41]。

1.4.2 树脂类

树脂类吸附剂一般分为大孔吸附树脂、螯合树脂、以及离子交换树脂等,是一类人工合成的具有网状结构、高交联度、以及活性基团的高分子共聚物,这些特点让其可以完成对重金属的吸附。目前关于水产品中的重金属脱除报道较多,例如陈一铭^[42]利用大孔强酸性阳离子交换树脂(D072 型)吸附鲑鱼肝脏匀浆中 Cd、Cu,吸附率分别可达 94.34% 和 82.97%。PENG 等^[43]将磺化聚苯乙烯球应用于从塔拉皮鱼鳞胶原蛋白中吸附分离重金属,通过单次处理,Pb、Cr、Cd 等重金属浓度降低到限量标准以下,可用于胶原蛋白等蛋白实际生产过程中重金属污染的控制。

1.4.3 硅胶

硅胶基吸附材料因其具有较大的比表面积、较高热稳定性以及其表面易于修饰性而受到广泛的关注。尤其是含氮或硫的配体改性的硅胶基吸附材料对 Cu、Cd 等重金属具有很高的亲和力,这些特点使其能较好的应用于重金属吸附领域^[44]。QI 等^[45]报道制备一种内部吡咯烷二硫代氨基甲酸铵修饰,外部用烷基二醇基团修饰的新型介孔二氧化硅,能有效去除贝类蒸煮液中 Pb,去除率在 60.5%~99.6% 之间,对牡蛎水解液对 Cr 的去除率在 99.9% 以上。但该材料的制备过程相对复杂。此外,氨基修饰的

改性硅胶可选择性的吸附茶多酚中的 Pb、Cu 和 Cd, 脱除率在 98%以上^[46]。硅胶基吸附材料对于食品中重金属的吸附具有一定的效果, 但硅胶材料不够实惠经济, 不利于大规模工业应用。

1.4.4 生物质

生物质类吸附剂是指利用可再生生物质或经由生物改性制造得到的吸附材料, 例如利用各种农作物收获后产生的秸秆以及稻壳和花生壳等废弃物, 具有绿色、价格低廉和安全等特点, 具有很好的应用潜力。例如田洪磊^[47]从甜菜中提取纤维素, 再对其进行巯基化修饰, 对于苹果汁中的 Cu、Pb、Cd 脱除率分别可以达到 87.3%、93.7%和 83.4%。利用其他植物提取物也能实现对于贝类等水产品蒸煮液中的重金属的去除^[48]。此外, 由甲壳素脱乙酰基得到的壳聚糖等材料也被广泛的应用于水体以及食品中重金属的脱除研究, 且脱除效果良好^[49-50]。并且壳聚糖来源同样丰富, 具有良好的化学修饰性且其衍生物众多, 可以在食品重金属脱除领域广泛应用。

1.4.5 水凝胶

水凝胶具有较强亲水性, 由高分子聚合物主链和亲水性官能团通过氢键或范德华力等作用使之呈三维网络结构, 通过表面进行化学修饰使得水凝胶具有重金属吸附能力, 是一种低成本、安全有效的重金属去除方法。SHEN 等^[51]制备了一种 Pluronic 双丙烯酸 P123 水凝胶在不影响牛奶营养成分的情况下去除牛奶中的 Hg 和 Pb。水凝胶也多与其他方法联用吸附食品中的重金属, 例如联合表面活性剂能高效的去除大米蛋白中的 Cd; 茶渣-聚丙烯酸凝胶联合超声波处理能有效脱除蟹内脏匀浆中的 Cd^[52-53]。

1.4.6 纳米材料

纳米材料是指在结构上具有纳米尺度特征的材料。由于优秀的表面体积比和良好的表面活性, 纳米材料具有传

统吸附剂无法比拟的重金属吸附效果, 为食品重金属去除带来机遇^[54-55]。王婉妮^[56]制备了一种海胆状硫化铋空心纳米吸附剂, 在不影响牛奶品质的情况下能快速且高效的去除牛奶中的 Ag。此外, 近年来兴起一种金属有机框架材料, 这是一种由有机配体和金属离子构建的超多孔以及多功能的纳米材料, 因其具有良好的热稳定性、独特的化学通用性和丰富的功能性, 使其在去除重金属脱除领域也有较多的应用^[57]。YANG 等^[58]报道了一种蚀刻 UiO-66/壳聚糖气凝胶新型吸附剂, 对苹果汁中 Pb 和 Cd 的去除率能达到 98.00%以上。另外通过在明胶水凝胶上涂覆 UiO-66-NO₂, 也能有效去除苹果汁中的 Pb^[59]。尽管纳米材料具有诸多优点, 但其成本较高, 且关于纳米材料的安全性还存在一定争议, 故纳米材料还需要进一步发展以降低其合成成本并保证其高效性和安全性。

为了确保吸附剂的效率得到最大化的利用, 选择合适的吸附剂去除食品中重金属至关重要。表 1 是用于食品中重金属脱除的吸附材料, 可以看到, 各类吸附剂已被用于饮料、水产品、谷物、牛奶等食品中重金属的去除, 且展现出较好的选择性和较高的脱除率, 部分吸附脱除工艺已在实际生产中应用^[60-61]。一般来说, 良好的吸附剂应具有吸附能力广泛、吸附率高、易从食品中分离回收、孔径小、表面积大等特征。由表 1 可知, 由于无毒性 and 易得性, 天然吸附材料如矿物质等在去除重金属的材料中占有重要地位, 但其去除效率不及纳米材料和硅胶类吸附剂; 而生物质材料因其来源广泛且吸附效果良好也有很大的发展空间; 纳米材料吸附剂对目标重金属有很好的吸附能力(>98%)。因此, 开发利用各种价格低廉的生物质材料, 以及良好化学特性和丰富功能性的新型金属有机框架等纳米吸附材料用于食品中重金属的脱除应是未来该领域的发展方向, 具有巨大的应用价值。

表 1 用于食品中重金属脱除的吸附材料
Table 1 Adsorbent materials for the removal of heavy metals in food

序号	吸附剂	重金属	食品基质	吸附率/%	文献
1	天然黏土	Cu	cachaça 饮料	68.7	[40]
2	阳离子交换树脂	Cd、Cu	鲑鱼肝脏匀浆	94.3、82.9	[42]
3	杂化介孔二氧化硅	Pb、Cr	贝类蒸煮液	60.5~99.6、99.9	[45]
4	氨基功能化硅胶	Pb、Cu、Cd	茶多酚	98.1、99.6、99.7	[46]
5	巯基甜菜纤维素	Cu、Pb、Cd	苹果汁	87.3、93.7、83.4	[47]
6	Pluronic 双丙烯酸 P123 水凝胶	Hg、Pb	脱脂牛奶	86.3、83.8	[51]
7	海胆状硫化铋空心纳米吸附剂	Ag	牛奶	100	[56]
8	蚀刻 UiO-66/壳聚糖气凝胶	Pb、Cd	苹果汁	98.21、98.70	[58]
9	硅胶基介孔材料	Pb、Cr	牡蛎多肽溶液	60~80、100	[60]
10	活化牡蛎壳粉	Cr、Pb、Hg	水产品酶解液	92	[61]

1.5 不同脱除方法比较

由上文所述可知,研究者开发了许多方法来去除食品中的重金属(Cd、Hg、Cu、As等),比如超声处理、膜分离法、化学浸提、微生物法、吸附法等,这些方法均对食品中重金属的去除起到一定作用,但也有一定的局限性,表2总结了当前方法在去除食品中重金属过程中的优缺点。就操作成本而言,物理处理法和化学浸提法因操作简单似乎最为合适,但它极易破坏食品本身的营养,造成二次污染;就操作时间而言,溶液浸提法时间最久,而微生物法利用微生物发酵降解食品组分使重金属游离,并结合自身成分及其代谢产物作用使重金属

络合,通常需要采用特定的菌种发酵,处理时间长,同时也不可避免蛋白降解和营养物质损失;就操作效率而言,吸附法具有高效、绿色、经济、选择性高等优点,目前已有一些产业化的应用,但在食品这种复杂基质中的重金属去除效果还有待提升。现阶段,无论哪种食品重金属脱除方法都不能集所有优点于一身,故应深入研究现有重金属去除方法的机制,包括重金属化学形态分布与变化;还要进一步优化从食品等复杂机制中去除重金属的方法,比如化学溶剂的创新,工艺的改进,不同方法的整合等;最后从重金属去除率、操作成本、是否安全环保等各个方面完善评价标准。

表 2 食品中重金属不同脱除方法比较
Table 2 Comparison of different removal technologies of heavy metals in food

重金属脱除方法	适用对象	优缺点
物理处理法	稻谷、小麦等谷物	操作简单;但选择性低,处理时间长,容易造成营养物质的损失。
化学浸提法	海地瓜、大米粉等固体食品	操作简单、去除率较高;但可能导致营养元素流失和二次污染问题。
微生物法	大米、果汁、牛奶等	对重金属具有一定选择性和高富集性;但发酵周期长,易受到温度、pH 等外界环境的影响。
吸附法	动物内脏酶解液、牛奶果汁等液体食品	吸附效率高、具有选择性;但在复杂食品基体中吸附效果有待提高。

2 展 望

随着生活水平的不断进步,人们对食品质量安全的要求越来越高。食品重金属污染问题逐渐成为人们关注的焦点,有效去除食品中的重金属对保障食品安全具有重要意义。本综述全面介绍了有效去除食品中重金属的主要技术,包括物理处理法、化学浸提法、微生物法,以及吸附法等,总结了各方法的进展及优缺点且进行了对比分析,并对食品中重金属脱除技术进行了展望。各种脱除技术被广泛用于脱除处理大米、牛奶、果汁、水产品等食品中的重金属,但是仍然面临诸多的不足,需要进一步加强以下几个方面的研究:(1)基于谱学和组学技术,进一步解析食品中重金属的分布特征和存在形态,为脱除方法的开发奠定理论基础;(2)加强重金属与生物大分子相互作用研究,为筛选开发绿色安全的天然溶剂、微生物菌种、吸附剂等指明方向;(3)加强多技术的耦合,在不影响食品本身营养和风味的前提下更高效、绿色的脱除食品中的重金属。综上所述,构建高效、高选择性的食品重金属脱除策略是当前研究的热点,根据重金属离子的种类不同、食品的基质不同有针对性的选择合适的脱除方法,结合各技术的优势,为降低食品中重金属污染危害提供有力科技支撑。

参考文献

[1] 刘天鹏, 黄露, 李琪, 等. 基于 ICP-MS 的某地稻谷中多元素含量测定和危害分析[J]. 粮食加工, 2022, 47: 115-119.
LIU TP, HUANG L, LI Q, *et al.* Determination and hazard analysis of

multielement content in rice based on ICP-MS [J]. Food Process, 2022, 47: 115-119.
[2] 刘文政, 杨绍群, 殷忠, 等. 黔产市售绿茶重金属的含量特征及健康风险评估[J]. 中国无机分析化学, 2022, 12: 19-25.
LIU WZ, YANG SQ, YIN Z, *et al.* Content characteristics and health risk assessment of heavy metals in green tea from Qianchan market [J]. Chin J Inorg Anal Chem, 2022, 12: 19-25.
[3] 任娣, 徐志华, 刘崇万, 等. 江苏省典型稻虾养殖环境和产品重金属分布及风险评价[J]. 食品安全质量检测学报, 2022, 13(16): 5410-5418.
REN D, XU ZH, LIU CW, *et al.* Distribution and risk assessment of heavy metals in typical rice and shrimp culture environment and products in Jiangsu Province [J]. J Food Saf Qual, 2022, 13(16): 5410-5418.
[4] 李丽梅, 李红艳, 陈勇达, 等. 黄骅市冬枣和果园土壤中重金属元素分析与膳食暴露风险评估[J]. 食品安全质量检测学报, 2022, 13(17): 5671-5678.
LI LM, LI HY, CHEN YD, *et al.* Analysis and dietary exposure risk assessment of heavy metal elements in soil of jujube and orchard in Huanghua City [J]. J Food Saf Qual, 2022, 13(17): 5671-5678.
[5] 杨雅茹, 钟瑶, 李帅东, 等. 水产品中重金属对人体的危害研究进展[J]. 农业技术与装备, 2020, 55-56.
YANG YR, ZHONG Y, LI SD, *et al.* Research progress on the harm of heavy metals in aquatic products to human body [J]. Agric Technol Equip, 2020, (10): 55-56.
[6] 吴育飞. 浓缩苹果清汁中重金属检测技术研究[D]. 杨凌: 西北农林科技大学, 2019.
WU YF. Study on detection technology of heavy metals in concentrated apple juice [D]. Yangling: Northwest Agriculture & Forestry University. 2019.
[7] 金曹贞, 孙灿, 郝晓洁, 等. 不同脱壳研磨方式对稻谷重金属含量的影响研究[J]. 上海农业科技, 2022, (6): 30-32, 39.
JIN CZ, SUN C, HAO XJ, *et al.* Effect of different hulling grinding

- methods on heavy metal content of rice [J]. Shanghai Agric Sci Technol, 2022, (6): 30–32, 39.
- [8] 田阳. 稻米加工技术对产品镉含量的影响[D]. 北京: 中国农业科学院, 2013.
- TIAN Y. Effects of rice processing technology on cadmium content [D]. Beijing: Chinese Academy of Agricultural Sciences, 2013.
- [9] 徐建明, 孟俊, 刘杏梅, 等. 我国农田土壤重金属污染防治与粮食安全保障[J]. 中国科学院院刊, 2018, 33(2): 153–159.
- XU JM, MENG J, LIU XM, *et al.* Prevention and control of heavy metal pollution in farmland soil and food security in China [J]. J China Academy Sci, 2018, 33(2): 153–159.
- [10] 马麟莉, 李树旺, 程亚萍. 食品中重金属污染物的危害[J]. 食品安全导刊, 2022, 3: 181–183.
- MA LL, LI SW, CHENG YP. Hazards of heavy metal pollutants in food [J]. China Food Safety Magaz, 2022, 3: 181–183.
- [11] 李娜, 耿照梦, 郭莹莹, 等. 水产品中重金属生物可给性与生物有效性研究进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2022, 13(5): 1367–1373.
- LI N, GENG ZM, GUO YY, *et al.* Research progress on bioavailability and bioavailability of heavy metals in aquatic products [J]. J Food Saf Qual, 2022, 13(5): 1367–1373.
- [12] LI P, PAN Y, FANG Y, *et al.* Concentrations and health risks of inorganic arsenic and methylmercury in shellfish from typical coastal cities in China: A simultaneous analytical method study [J]. Food Chem, 2019, 278: 587–592.
- [13] 魏帅, 田阳, 郭波莉, 等. 稻谷加工工艺对产品镉含量的影响[J]. 中国食品学报, 2015, 15: 146–150.
- WEI S, TIAN Y, GUO BL, *et al.* Effect of rice processing technology on cadmium content in products [J]. Chin J Food Sci, 2015, 15: 146–150.
- [14] SHARAFI K, YUNESIAN M, NODEHI RN, *et al.* The reduction of toxic metals of various rice types by different preparation and cooking processes-human health risk assessment in Tehran households, Iran [J]. Food Chem, 2018, 280: 294–302.
- [15] 蔡灵利, 林宜新, 毛庆, 等. 淘洗工艺对大米中三种重金属元素的去除效果研究[J]. 现代食品, 2022, 28: 198–203.
- CAI LL, LIN YX, MAO Q, *et al.* Study on the effect of elution process on the removal of three heavy metal elements from rice [J]. Mod Food, 2022, 28(13): 198–203.
- [16] CONDÓN AS, RASO J, ARROYO C, *et al.* Evaluation of the potential of ultrasound technology combined with mild temperatures to reduce cadmium content of edible crab (*Cancer pagurus*) [J]. Ultrason Sonochem, 2018, 48: 550–554.
- [17] POROVA N, BOTVINNIKOVA V, KRASULYA O, *et al.* Effect of ultrasonic treatment on heavy metal decontamination in milk [J]. Ultrason Sonochem, 2014, 21: 2107–2111.
- [18] YUAN S, LI C, ZHANG Y, *et al.* Ultrasound as an emerging technology for the elimination of chemical contaminants in food: A review [J]. Trends Food Sci Technol, 2021, 109: 374–385.
- [19] 陈博, 姜永江, 樊琳, 等. 海地瓜中重金属快速脱除方法的研究[J]. 食品与生物技术学报, 2016, 35(7): 765–769.
- CHEN B, LOU YJ, FAN L, *et al.* Study on the rapid removal method of heavy metals from sea groundnut [J]. J Food Biotech, 2016, 35(7): 765–769.
- [20] 李娜, 李向力, 张亚勋, 等. 驴皮制胶过程中重金属的去除[J]. 中国食品添加剂, 2022, 33(4): 28–33.
- LI N, LI XL, ZHANG YX, *et al.* Removal of heavy metals from donkey skins during gum production [J]. China Food Addit, 2022, 33(4): 28–33.
- [21] ZOU Y, ZHANG C, JU X, *et al.* Effect of removing cadmium with citric acid on the physicochemical and microstructure properties of rice bran [J]. Food Control, 2019, 98: 290–296.
- [22] 张典. 牡蛎酶解液的呈味特性及其重金属去除工艺的研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2019.
- ZHANG D. Study on the flavoring characteristics of oyster enzymatic solution and its heavy metal removal process [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2019.
- [23] LIN SJ, CHEN LF, JIA YB, *et al.* Distribution and chemoenzymatic removal of heavy metals in sea cucumber *Acaudina leucoprocta* [J]. Food Sci Technol Res, 2018, 24: 223–229.
- [24] 于秋生, 冯伟, 平向莉, 等. 一种用络合法消减大米制品中重金属的方法: 中国, CN201611037331.8[P]. 2020-06-30
- YU QS, FENG W, PING XL, *et al.* A method to reduce heavy metals in rice products by complexation: China, CN201611037331.8 [P]. 2020-06-30.
- [25] BOATENG ID. A critical review of emerging hydrophobic deep eutectic solvents' applications in food chemistry: Trends and opportunities [J]. J Agric Food Chem, 2022, 70(38): 11860–11879.
- [26] WU K, REN J, WANG Q, *et al.* Research progress on the preparation and action mechanism of natural deep eutectic solvents and their application in food [J]. Foods, 2022, 11(21): 3528.
- [27] HUANG Y, FENG F, CHEN ZG, *et al.* Green and efficient removal of cadmium from rice flour using natural deep eutectic solvents [J]. Food Chem, 2018, 244: 260–265.
- [28] YANG X, ZANG YY, YANG S, *et al.* Green and efficient removal of heavy metals from *Porphyra haitanensis* using natural deep eutectic solvents [J]. J Sci Food Agric, 2021, 101(7): 2930–2939.
- [29] ZHAI Q, GUO Y, TANG X, *et al.* Removal of cadmium from rice by *Lactobacillus plantarum* fermentation [J]. Food Control, 2019, 96: 357–364.
- [30] LI W, CHEN Y, WANG T. Cadmium biosorption by lactic acid bacteria *Weissella viridescens* ZY-6 [J]. Food Control, 2021, 123: 107747.
- [31] ZHAI Q, TIAN F, WANG G, *et al.* The cadmium binding characteristics of a lactic acid bacterium in aqueous solutions and its application for removal of cadmium from fruit and vegetable juices [J]. RSC Adv, 2016, 6: 5990–5998.
- [32] MASSOUD R. Lead and cadmium biosorption from milk by *Lactobacillus acidophilus* ATCC 4356 [J]. Food Sci Nutr, 2020, 8(10): 5284–5291.
- [33] LING Z, QUNYING L, YULIANG C, *et al.* Study on the removal of cadmium in rice using microbial fermentation method [J]. J Food Sci, 2017, 82: 1467–1474.
- [34] ZHAO F, ZHANG H, YAN P, *et al.* Synthesis of coimmobilized microorganisms for the removal of cadmium from cadmium-contaminated rice flour [J]. Food Sci Nutr, 2021, 9: 4509–4516.
- [35] LI X, MING Q, CAI R, *et al.* Biosorption of Cd²⁺ and Pb²⁺ from apple juice by the magnetic nanoparticles functionalized lactic acid bacteria cells [J]. Food Control, 2020, 109: 106916.
- [36] 蔡艳荣, 蒋伟丽, 常春. 海洋废弃生物质基吸附材料去除水中重金属离子的研究进展[J]. 轻工学报, 2022, 37: 100–110.
- CAI YR, JIANG WL, CHANG C. Research progress on the removal of heavy metal ions from water by marine waste biomass-based adsorbent materials [J]. J Light Ind, 2022, 37: 100–110.
- [37] 谢芳, 隋静. 生物炭去除重金属铬的研究进展[J]. 新疆环境保护, 2022, 44: 46–50.
- XIE F, SUI J. Research progress of chromium removal by biochar [J]. Xinjiang Environ Prot, 2022, 44(2): 46–50.

- [38] 李林, 艾雯妍, 文思颖, 等. 微生物吸附去除重金属效率与应用研究综述[J]. 生态毒理学报, 2022, 17: 503–522.
LI L, AI WY, WEN SY, *et al.* Review on the efficiency and application of microbial adsorption for removal of heavy metals [J]. Chin J Ecotox, 2022, 17(4): 503–522.
- [39] 李浩鑫, 邵国宇, 刘琦, 等. 生物类吸附材料在环境污染治理中的研究进展[J]. 化学反应工程与工艺, 2022, 38: 473–480.
LI HX, TAI GY, LIU Q, *et al.* Research progress of biomass-based adsorption materials for environmental pollution treatment [J]. Chem React Eng Technol, 2022, 38(5): 473–480.
- [40] ZACARONI LM, MAGRIOTIS ZM, CARDOSO MDG, *et al.* Natural clay and commercial activated charcoal: Properties and application for the removal of copper from cachaça [J]. Food Control, 2015, 47: 536–544.
- [41] 宋杨, 刘雨霏, 汤梦瑶, 等. 贝壳基吸附材料对四种重金属吸附性能研究[J]. 食品工业科技, 2017, 38(6): 72–78.
SONG Y, LIU YF, TANG MY, *et al.* Study on the adsorption properties of four heavy metals by shell-based adsorption materials [J]. Sci Technol Food Ind, 2017, 38(6): 72–78.
- [42] 陈一铭. 鱿鱼肝脏中重金属脱除技术的研究[D]. 大连: 大连海洋大学, 2016.
CHEN YM. Study on removal technology of heavy metals from squid liver [D]. Dalian: Dalian Ocean University, 2016.
- [43] PENG Y, SHEN Y, GE M, *et al.* Efficient extraction of heavy metals from collagens by sulfonated polystyrene nanospheres [J]. Food Chem, 2019, 275: 377–384.
- [44] 任丹丹, 张海丽, 曲词, 等. 硅胶负载壳聚糖/海藻酸钠(SiO₂-CTS/SA)脱除扇贝废弃物酶解液重金属的研究[J]. 食品工业科技, 2016, 37: 109–112, 117.
REN DD, ZHANG HL, QU C, *et al.* Removal of heavy metals from scallop waste by silica gel supported chitosan/sodium alginate (SiO₂-CTS/SA) [J]. Sci Technol Food Ind, 2016, 37: 109–112, 117.
- [45] QI Y, SONG Y, LIU C, *et al.* Highly efficient heavy-metal-ion removal from shellfish processing liquid with low protein and polysaccharide loss by hybrid mesoporous silica Diol-APDC-SBA15 [J]. J Ocean Univ China, 2023, 22: 221–228.
- [46] HUANG X, WANG L, CHEN J, *et al.* Effective removal of heavy metals with amino-functionalized silica gel in tea polyphenol extracts [J]. J Food Meas Charact, 2020, 14: 2134–2144.
- [47] 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 HL. Study on Heavy metal enrichment in apple and adsorption of heavy metals by beet slag [D]. Xi'an: Shanxi Normal University, 2006.
- [48] WINARTI S, PERTIWI CN, HANANI AZ, *et al.* Beneficial of coriander leaves (*Coriandrum sativum* L.) to reduce heavy metals contamination in rod shellfish [J]. J Phys: Con Ser, 2018, 953: 012237.
- [49] 王娅殊. 壳聚糖/EDTA/鼠李糖脂复合材料对大米粉中镉的吸附及其应用[D]. 长沙: 中南林业科技大学, 2022.
WANG YS. Adsorption of cadmium in rice flour by chitosan /EDTA/ rhamnoolipid composite and its application [D]. Changsha: Central South University of Forestry and Technology, 2022.
- [50] 邵志颖. 壳聚糖基凝胶珠对液体食品中重金属的吸附去除研究[D]. 南京: 南京财经大学, 2021.
SHAO ZY. Adsorption and removal of heavy metals from liquid food by Chitosan gel beads [D]. Nanjing: Nanjing University of Finance and Economics, 2021.
- [51] SHEN C, PENG B, WANG Y, *et al.* Pb²⁺ and Hg²⁺ removal from polluted milk by di-acrylated Pluronic P123 hydrogels [J]. Food Chem, 2018, 258: 331–336.
- [52] SHEN C, TANG S, MENG Q. Cadmium removal from rice protein via synergistic treatment of rhamnolipids and F127/PAA hydrogels [J]. Colloid Surf B, 2019, 181: 734–739.
- [53] ZHANG S, YUAN Y, LIU C, *et al.* Modeling and optimization of porous aerogel adsorbent for removal of cadmium from crab viscera homogenate using response surface method and artificial neural network [J]. LWT, 2021, 150: 111990.
- [54] ETHAIB S, AL-QUTAIFIA S, AL-ANSARI N, *et al.* Function of nanomaterials in removing heavy metals for water and wastewater remediation: A review [J]. Environments, 2022, 9(10): 123.
- [55] GONG Z, CHAN HT, CHEN Q, *et al.* Application of nanotechnology in analysis and removal of heavy metals in food and water resources [J]. Nanomaterials, 2021, 11(7): 1792.
- [56] 王婉妮. 铋基纳米材料的构筑及其对食品中有害重金属和微生物的清除研究[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2021.
WANG WN. Construction of bismuth-based nanomaterials and their removal of harmful heavy metals and microorganisms from food [D]. Hefei: Hefei University of Technology, 2021.
- [57] 程世超. 金属有机框架(MOFs)材料用于重金属离子检测及吸附的研究进展[J]. 能源化工, 2022, 43(4): 6–12.
CHENG SC. Research progress of metal organic framework (MOFs) materials for detection and adsorption of heavy metal ions [J]. Energy Chem Ind, 2022, 43(4): 6–12.
- [58] YANG W, CHENG M, HAN Y, *et al.* Heavy metal ions' poisoning behavior-inspired etched UiO-66/CTS aerogel for Pb(II) and Cd(II) removal from aqueous and apple juice [J]. J Hazard Mater, 2021, 401: 123318.
- [59] YANG W, WANG J, HAN Y, *et al.* Robust MOF film of self-rearranged UiO-66-NO₂ anchored on gelatin hydrogel via simple thermal-treatment for efficient Pb(II) removal in water and apple juice [J]. Food Control, 2021, 130: 108409.
- [60] 祁艳霞, 赵前程, 宋杨, 等. 用于重金属脱除的改性介孔材料: 中国, CN201710795019.3[P]. 2020-08-04.
QI YX, ZHAO QC, SONG Y, *et al.* Modified mesoporous materials for heavy metal removal: China, CN201710795019.3 [P]. 2020-08-04.
- [61] 王鹏, 乔乐克. 一种利用活化牡蛎壳粉脱除重金属的方法: 中国, CN201610025821.X[P]. 2018-07-20.
WANG P, QIAO LK. Removal of heavy metals by activated oyster shell powder: China, CN201610025821.X [P]. 2018-07-20.

(责任编辑: 韩晓红 郑 丽)

作者简介



李 彭, 博士, 副教授, 主要研究方向为环境污染与食品安全。
E-mail: lipengim@126.com