

乳酸菌吸附作用清除食品中有毒重金属研究进展

马欢欢, 白凤翎*, 励建荣

(渤海大学食品科学与工程学院, 辽宁省食品安全重点实验室, 生鲜农产品贮藏加工及安全控制技术
国家地方联合工程研究中心, 辽宁 锦州 121013)

摘 要: 重金属污染是引起人们关注的食品安全热点问题之一。本文在分析食品中汞、砷、镉和铅等重金属的污染来源、存在形态及对人类产生的危害和清除污染食品中重金属方法的基础上, 重点归纳了利用乳酸菌清除食品中重金属的菌株种类、清除作用机制及其在食品领域中应用研究的最新进展, 为利用乳酸菌生物制剂清除食品中重金属的研究与应用提供借鉴与参考。

关键词: 乳酸菌; 生物吸附; 清除; 重金属

Removal of Heavy Metals from Foods by Lactic Acid Bacteria Biosorption: A Review

MA Huanhuan, BAI Fengling*, LI Jianrong

(National & Local Joint Engineering Research Center of Storage, Processing and Safety Control Technology for Fresh Agricultural and Aquatic Products, Food Safety Key Laboratory of Liaoning Province, College of Food Science and Engineering, Bohai University, Jinzhou 121013, China)

Abstract: Heavy metal pollution is one of the hot topics in food safety, which has become a problem of increasing concern. The sources of heavy metal pollutants such as mercury, arsenic, cadmium and lead in foods and their chemical forms and harms to human beings, as well as removal methods are discussed in this article. Meanwhile, we review recent progress in the discovery of lactic acid bacterial species able to remove heavy metals from foods and the underlying mechanism as well as their applications in the food field, which will provide references and guidance for the removal of heavy metals from foods using lactic acid bacteria biosorption.

Key words: lactic acid bacteria; biosorption; removal; heavy metals

DOI:10.7506/spkx1002-6630-201711047

中图分类号: TS201.3

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630 (2017) 11-0301-07

引文格式:

马欢欢, 白凤翎, 励建荣. 乳酸菌吸附作用清除食品中有毒重金属研究进展[J]. 食品科学, 2017, 38(11): 301-307.

DOI:10.7506/spkx1002-6630-201711047. <http://www.spkx.net.cn>

MA Huanhuan, BAI Fengling, LI Jianrong. Removal of heavy metals from foods by lactic acid bacteria biosorption: a review[J]. Food Science, 2017, 38(11): 301-307. (in Chinese with English abstract) DOI:10.7506/spkx1002-6630-201711047. <http://www.spkx.net.cn>

近年来, 重金属污染引起的食品安全问题已成为人们广泛关注的热点, 食品中重金属主要来源于工业“三废”、交通运输和生活垃圾等污染^[1], 受污染食品主要包括粮食、果蔬和水产品等。据环保部门估算, 我国每年因重金属污染的粮食高达1 200万 t, 造成的直接经济损失超过200亿元^[2]。

清除食品中重金属的方法包括物理法、化学法和生物法。物理法通过清洗、浸泡或蒸煮等方式可有效清除

粮食、牛乳等食品中重金属, 但因重金属离子与水产品和肉类食品中大分子物质结合紧密, 故应用物理法的清除显现出不足。化学法通过化学物质与重金属螯合方式清除食品中重金属, 但存在化学物质残留的安全问题。生物法利用动植物和微生物以生物吸附和修复方式与重金属结合从而清除食品中重金属。比较而言, 生物法具有高效、无毒、环保的特点, 逐渐成为食品安全领域研究的热点。在具有清除重金属活性的原核生物中, 乳酸

收稿日期: 2016-05-20

基金项目: 辽宁省科技厅攻关项目 (2015103020)

作者简介: 马欢欢 (1991—), 女, 硕士研究生, 研究方向为食品安全与质量控制。E-mail: mahuanhuan14@163.com

*通信作者: 白凤翎 (1964—), 男, 教授, 博士, 研究方向为食品安全与质量控制和食品微生物学。E-mail: baifengling@163.com

菌可通过菌体表面吸附和体内蓄积作用有效清除食品中有毒重金属,有大量关于清除重金属活性乳酸菌的筛选、清除机制和应用方面的研究,乳酸菌作为潜在的重金属生物清除剂具有较高的研究与应用价值。

本文以汞、砷、镉、铅为研究对象,阐述了食品中重金属的污染来源、存在形态及对人类的危害,重点分析和归纳了自然环境中筛选具有清除重金属活性乳酸菌的种类、作用机制及在粮食、果蔬及水产等食品中的应用研究,旨在为研发高效、绿色、环保食品中重金属清除生物制剂提供借鉴与参考。

1 食品中重金属

重金属是指相对密度大于5.0的金属元素,通过污染食品对人体产生危害的重金属主要包括汞、镉、铅和类金属砷。

1.1 食品中重金属的污染来源

食品中重金属元素主要来源于天然释放和人为污染。天然释放包括地热活动、岩石风化和火山喷发等,人为污染主要包括工业“三废”、交通运输、生活垃圾。受污染水、土壤和大气等自然环境中的有毒重金属通过植物的表面吸附和渗透作用以及食物链的生物蓄积作用污染食品^[3]。食品中的汞主要来源于火山、地热和岩石风化等天然释放,含汞农药和肥料的使用,污水灌溉和工业废料中的释放,污染土壤、水和空气等环境的汞直接或通过食物链进入各种农产品中。食品中的砷主要来源于砷矿冶炼、工业“三废”的污染和含砷农药的使用,受污染的土壤、水和大气通过吸附和渗透作用将砷转移到农产品中。此外,在食品加工过程中砷也可通过直接或间接方式污染食品。食品中的镉主要来源于采矿废水、电镀和电池的工业污水,施用含有镉元素的肥料和含有镉污染的工业废气经雨淋和自然沉降等方式进入土壤。土壤的镉通过植被根部吸收作用进入植物性食品,也可经过食物链生物富集方式进入动物性食品。铅的污染主要来源自然环境污染和食品加工环节,自然环境中的铅来源于金属冶炼、汽车尾气、工业“三废”和含铅农药,食品加工中的铅主要来自包装材料 and 食品容器。

1.2 食品中重金属存在形态

食品中重金属以无机态、有机态和络合态3种形式存在。无机态包括游离态和化合态,有机态是有机金属化合物的形式,络合态是与食品中蛋白质、核酸、糖类等大分子形成的大分子有机物,也可是与核苷酸、氨基酸和卟啉等小分子有机物络合而成的产物。

1.2.1 汞

食品中存在汞(Hg)化合物和烷基汞两种形态,以甲

基汞等烷基汞为主^[4-5]。Harris等^[6]研究表明,动物肌肉中主要以甲基汞-半胱氨酸结合体的形式存在。Park等^[7]调查发现,金枪鱼罐头、马哈鱼和鳕鱼体内主要以甲基汞形态存在,总汞含量分别为0.001~2.581、0.012~2.529 mg/kg和0.021~0.507 mg/kg,甲基汞含量占总汞含量的50%以上。程柳等^[8]采用乙基化衍生-气相色谱-原子荧光光谱法研究发现,小浪底水库鱼体中甲基汞的含量为10.77~265.23 mg/kg,至少超出我国国家标准20倍^[9]。

1.2.2 砷

食品中砷(As)呈现多种存在形态,主要包括一甲基砷酸(mono-methylarsonic acid, MMA)、二甲基砷酸(dimethylarsinic acid, DMA)、三甲基砷(trimethylarsine, TMA)、三甲基砷氧化物(trimethylarsine oxide, TMAO)、亚砷酸盐(As(III))、砷酸盐(As(V))、四甲基砷离子(tetramethylarsonium ion, TETRA)、砷甜菜碱(arsenobetaine, AsB)、砷胆碱(arsenocholine, AsC)和砷糖(arsenic sugar, AsS)等^[10-11]。Martin等^[12]研究发现,海藻中砷的存在形态主要以AsB和无机砷两种形态存在。植物食品中主要以As(III)、As(V)、MMA、DMA和AsB 5种形式存在。动物食品中主要以AsB、DMA和As(V) 3种形态存在^[13]。Brisbin等^[14]研究表明,龙虾中存在AsB、AsC、As(V)、As(III)、DMA和MMA 6种不同形态。李伟等^[15]研究发现砷在鱿鱼丝、虾皮、鱿鱼干、章鱼干和鳕鱼脆皮等海鲜干制品中主要以AsB、As(III)、As(V)、MMA和DMA等形态存在。

1.2.3 镉

食品中镉(Cd)的存在形态主要是与蛋白质、脂类和多糖等形成螯合配体。Isaure^[16]、Kaneta^[17]等研究表明植物中的镉与硫蛋白、含氧/氮配体和含硫配体相结合形成螯合物,与硫蛋白的结合量为12 mg/g。Sasaki等^[18]采用扫描电子显微镜和X射线光谱研究发现,在新鲜鱼酱油中的镉与蛋白质相结合形成螯合物,以螯合配体形态存在。

1.2.4 铅

铅(Pb)在食品中主要以无机态和有机态存在,植物性食品中以硝酸铅、草酸铅、氯化铅和砷酸铅等多种无机态存在,如水果表面存在的砷酸铅^[19]。动物性食品中存在无机态和有机态两种形式,例如中国传统皮蛋中以无机态的氧化铅存在,而在加拿大哈利法克斯鱼体中,检测出的是有机态四烷基铅。Chang Lanfang等^[20]使用反相高效液相色谱-电感耦合等离子体-质谱联用(reversed phase high-performance liquid chromatography-inductively coupled plasma-mass spectrometry, RP-HPLC-ICP-MS)技术研究发现,旗鱼的肌肉中铅以Pb²⁺、四乙基铅和四甲基铅3种形态存在。

1.3 食品中重金属的危害

食品重金属通过消化道进入机体,在体内蓄积后主要对人体的神经系统、免疫系统、心血管系统、生殖系统和骨骼系统等具有毒性作用,同时还有致癌、致畸、致突变“三致”的危害^[21]。食品中重金属以汞毒性最大,其次是镉、铅和砷。

食品中有机汞的毒性远大于无机汞,甲基汞的毒性主要是由于与含硫醇基如半胱氨酸、谷胱甘肽、半胱氨酸白蛋白等相结合,导致人体中枢神经系统损伤^[22]。砷元素的毒性极低,但砷化合物均有剧毒,其中以 As^{3+} 的化合物毒性最强。砷的毒性主要表现在与机体细胞酶系统结合,导致酶失活。砷通过食物进入机体,在肝、肾、骨骼和肌肉等组织器官中蓄积,引起慢性砷中毒。砷还具有致癌和致畸作用,能引起皮肤癌和诱发畸胎^[23]。镉通过食物进入人体后,与低分子硫蛋白结合形成金属硫蛋白蓄积在肝肾等器官中,对巯基酶活性具有较强的抑制作用,主要损害肝肾、骨骼和消化系统。同时,镉化合物对动物和人具有一定的“三致”作用。铅进入人体后可与含氮、氧、硫基团有机物相结合形成大分子复合物,还可与线粒体及线粒体膜、细胞膜上的蛋白质相结合,抑制ATP酶合成,影响能量的形成^[24]。对机体的肝、肾、脑组织等产生毒作用,并干扰免疫系统的功能。

2 食品中重金属的清除方法

2.1 物理法

物理法应用低频超声波、冷热水交换和吸附等技术,并辅助以抛光去表皮、清洗和漂洗等处理手段清除谷物和牛乳中的重金属。家庭烹饪方法如蒸、煮、煎、炸等也可清除食品的一些重金属^[25]。Porova等^[26]研究低频超声波(20 kHz)处理可有效地清除牛乳中残留的铅、砷、汞,且对牛乳的品质没有显著影响。Mihuca等^[27]利用冷水和热水(6:1)反复交替清洗大米,可有效清除大米中的亚砷酸盐。Carey等^[28]利用水和米比例为12:1进行蒸煮,能够清除大米中57%的砷,而应用过滤式咖啡壶煮米饭,能够清除60%~70%的砷。由于食品种类不同,水产和肉类等食品对重金属离子的结合能力不同,物理法的清除能力有限。

2.2 化学法

化学法应用树脂、单宁、柠檬酸钠和草酸钠等试剂通过有机离子捕获、等离子交换、形成络合物、螯合作用和微量沉淀等方法除去食品中的重金属^[29-30]。Hajeb等^[31]应用半胱氨酸、乙二胺四乙酸(ethylenediaminetetraacetic acid, EDTA)、NaCl和HCl复合液清除鲭鱼片中汞,结果表明pH 3.75、1.25%半胱氨酸、275 mg/L EDTA和0.5% NaCl复合处理18 min,能有效除去鱼片

中91%的汞。Sele等^[32]应用脱臭的蒸汽净化水产品中的砷,净化后的沙鳗和鲱鱼油中砷的总含量分别降低了10%和23%。Azelee等^[33]采用柠檬酸钠、草酸钠和醋酸钠3种螯合剂处理翡翠贻贝中砷、铅和镉等重金属,结果表明醋酸钠的去除率分别为:砷59.50%、铅88.57%、镉68.01%;草酸钠的去除率分别为:砷46.89%、铅85.46%、镉60.41%;柠檬酸钠的清除率分别为:砷38.13%、铅68.90%、镉70.49%。Sasaki等^[18]利用螯合树脂与单宁结合法能够有效地降低鱼油中16倍的镉。王成等^[34]利用碳羟基磷灰石(carbon hydroxyapatite, CHAP)脱除海鲜汁中的重金属 Cd^{2+} ,通过优化的工艺参数:32.5 g/L CHAP、pH 5.4、50.0 °C对海鲜汁中 Cd^{2+} 清除率高达93.1%。但一些有毒化学试剂的使用可能会在食品中形成残留危害人类健康。

2.3 生物法

生物法主要是通过植物及其提取物、真菌和细菌等微生物的吸附或蓄积作用清除食品中的重金属,其中包括茶叶、咖啡、壳聚糖、丝状真菌和乳酸菌等。Ouédraogo等^[35]研究表明,茶叶使生鲨鱼肉和鲭鱼中汞的含量降低50%~60%,生金枪鱼肉降低35%;咖啡使生鲭鱼中汞的含量降低50%,金枪鱼和生鲨鱼降低10%~30%;加入160 mg咖啡后熟金枪鱼中汞的含量降低5%~25%。Ibrahim等^[36]报道*Lactobacillus rhamnosus* LC-705对混合后镉和铅具有吸附作用,研究表明乳酸菌通过吸附蛋白或细胞表面离子的吸附作用,成为潜在的重金属生物吸附剂。生物法具有安全、无残留、无污染的优势,适用于肉类、水产等食品。

3 乳酸菌降解食品中重金属的研究进展

对食品中重金属具有清除作用的微生物主要包括真菌和细菌两大类,真菌主要包括青霉、曲霉、木霉、酵母和木耳等,细菌包括假单胞菌属、葡萄球菌属、芽孢杆菌属、肠杆菌科和乳酸菌等^[37-40]。乳酸菌是一类能够发酵糖类形成乳酸的革兰氏阳性细菌的统称,广泛存在于传统发酵食品、动物肠道、饲料等中,大量研究表明乳酸菌具有清除食品中重金属的作用。

表1是不同来源乳酸菌和一些标准菌株清除不同重金属的作用及效果,从中可以看出,来源于发酵食品、水产养殖环境的淤泥、动物肠道等生态环境的乳酸菌包括:*Weissella*、*Lactobacillus*、*Streptococcus*、*Pediococcus*、*Enterococcus*和*Bifidobacterium*等属。对稻米、果蔬、牛乳、鱼肠道、缓冲液中重金属污染物具有较好的清除作用,不同菌株对不同重金属的清除率存在一定差异,*Weissella viridescens* MYU 205和*Lactobacillus sakei* MYU 10对汞清除率分别为80%和99.1%。

*Lactobacillus bulgaricus*和*Streptococcus thermophilus*两种乳酸菌复合后对砷的清除效果显著增强,清除率达到97.8%。*Enterococcus faecium* EF031和*E. faecium* M74对水中镉的清除效果较好,清除率达到53.5%~98.1%。*E. faecium* EF031和*E. faecium* M74对铅清除作用较强,清除率达42.9%~98.9%。*Lactobacillus reuteri* Pb71-1对MRS培养基中铅的清除率为59%,效果较好。

表1 清除重金属的乳酸菌种类及作用效果
Table 1 Lactic acid bacterial species able to remove heavy metals

重金属	清除介质	乳酸菌	来源	移除率/%	参考文献
汞	MRS液体培养基	<i>Lb. sakei</i> MYU 10	日本萝卜泡菜	99.1	[41]
		<i>W. viridescens</i> MYU 205	牛肠道	80	[42]
		<i>Lb. casei</i> DSM20011	标准菌株	38.1	[43]
砷	水	<i>P. acidilactici</i> As102-4	泥浆和污泥	NR	[44]
		<i>P. acidilactici</i> As105-7	泥浆和污泥	NR	[44]
		<i>P. acidilactici</i> As112-9	泥浆和污泥	NR	[44]
		<i>Lb. bulgaricus</i> <i>St. thermophilus</i>	标准菌株	97.8	[45]
	MRS液体培养基	<i>Lb. reuteri</i> Cd70-13	鱼肠道	25	[46]
镉	水	<i>Lb. plantarum</i> CCFM8610	标准菌株	31.34	[47]
		<i>B. longum</i> 46	标准菌株	NR	[43]
	PBS	<i>E. faecium</i> EF031	标准菌株	77.3~98.1	[48]
		<i>E. faecium</i> M74	标准菌株	53.5~91.0	[48]
		<i>Lb. rhamnosus</i> GG	标准	22.1~49.1	[49]
	柠檬酸缓冲液	<i>W. viridescens</i> MYU 205	牛肠道	NR	[42]
	大米	<i>Lb. plantarum</i> <i>P. pentosaceus</i>	标准菌株	85.73	[50]
	苹果			82.28	
	西红柿	<i>Lb. plantarum</i> CCFM8610	标准菌株	74.59	[51]
	黄瓜			82.87	
铅	MRS液体培养基	<i>Lb. reuteri</i> Pb71-1	鱼肠道	59	[46]
	水	<i>E. faecium</i> EF031	标准菌株	66.9~98.9	[48]
		<i>E. faecium</i> M74	标准菌株	42.9~93.1	[48]
		<i>B. longum</i> 46	标准菌株	NR	[43]
	PBS	<i>Lb. fermentum</i> ME3	标准菌株	NR	[49]
	鱼肠道	<i>Lb. plantarum</i> 70810 EPS	中国泡菜	NR	[52]
		<i>E. faecium</i> Pb12	养殖中沉淀物	NR	[53]

注: NR. 未涉及。PBS. 磷酸盐缓冲液 (phosphate buffered saline)。

3.1 乳酸菌清除食品中重金属的作用机制

乳酸菌主要依靠细胞表面吸附作用将未经代谢的游离重金属离子通过正负电荷结合到细胞壁表面,细胞壁主要由肽聚糖、磷壁酸和中性多糖等组成,磷壁酸和多糖形成的网状结构有利于黏着和吸附重金属^[54]。乳酸菌细胞表面的蛋白质拥有大量带负电荷的官能团,能够有效结合金属阳离子。乳酸菌代谢产生的乳酸所形成的酸性环境对重金属络合物具有增溶作用,乳酸菌代谢形成的多糖、多肽和核酸等大分子物质表面带有COO⁻、HPO₄⁻和OH⁻等基团,可与金属离子发生静电吸附作用^[55-56]。Avall-Jääskeläinen等^[54]研究发现*Lactobacillus brevis*细胞表面的S-Layer蛋白具有结合Cd²⁺的能力。

3.2 乳酸菌清除食品中重金属的作用效果

3.2.1 汞

*Lactobacillus*和*Weissella*等通过细胞表面吸附方式对食品中汞具有清除作用。Kinoshita等^[41]从日本泡菜和韩国泡菜、牛和猪肠道、清酒和乳酪等中分离筛选获得11株乳酸菌,对MRS培养基中汞的吸附效果分析,结果表明,*Lb. sakei* MYU 10和*W. viridescens* MYU 205可有效清除MRS培养基中0.852 μg/mL和0.459 μg/mL的汞(Ⅱ),平均每个细胞吸附0.198 pg和0.052 pg汞。Kinoshita等^[42]后续应用已知菌株*W. viridescens* MYU 205对MRS培养基中汞清除作用研究,结果表明*W. viridescens* MYU 205对汞的亲合力较高,可有效清除80%的Hg²⁺。

3.2.2 砷

清除砷的乳酸菌菌属主要包括*Lactobacillus*、*Streptococcus*和*Pediococcus*,主要对细菌细胞表面带有负电荷的有机分子胺基化,胺基化的细胞表面带正电荷,可通过静电吸附作用清除带负电荷的砷化合物。Halttunen等^[43]采用被胺基化的菌株*Lactobacillus acidophilus* NCFM、*Lactobacillus casei* DSM20011和*Lactobacillus crispatus* DSM20584等吸附水中带负电荷的As(V),研究发现*Lb. casei* DSM20011在pH 7.0、22℃条件下孵育5 min可移除38.1%的1.0 mg/L As(V)。Bhakta等^[44]从越南和日本被废水污染的运河、印度污水处理厂的泥浆和污泥中共分离103株乳酸菌,筛选出对水中砷的清除效果较好的菌株*Pediococcus acidilactici* As102-4、*P. acidilactici* As105-7和*P. acidilactici* As112-9,分别能清除0.006、0.13、0.76 μg/(h·mg)(以细胞鲜质量计)。Chang等^[45]应用来自日本生物资源中心的标准菌株*Lb. bulgaricus*和*S. thermophilus*复合能有效清除凤梨木中97.8%的砷。

3.2.3 镉

乳酸菌对水、粮食、水果和蔬菜等食品中的镉具有清除作用,主要包括*Weissella*、*Lactobacillus*、*Pediococcus*、*Enterococcus*和*Bifidobacterium*等属。Bhakta等^[46]从鱼肠道中筛选出具有良好黏着力菌株*Lb. reuteri* Cd70-13,对MRS培养基中的镉清除率为25%。Zhai Qixiao等^[47]利用菌株*Lactobacillus plantarum* CCFM8610可有效清除初质量浓度5 mg/L镉-水溶液中31.34%的镉。Halttunen等^[43]研究发现菌株*Bifidobacterium longum* 46能够清除水中54.7 mg/g(以干质量计)的镉。Topcu等^[48]研究表明菌株*E. faecium* EF031和*E. faecium* M74能有效清除水中镉,清除范围分别为77.3%~98.1%和53.5%~91.0%。Halttunen等^[49]研究发现菌株*Lactobacillus rhamnosus* GG通过细胞表面静电吸附作用清除PBS中22.1%~49.1%的镉。Kinoshita等^[42]从牛肠道环境中分离获得菌株*W. viridescens* MYU 205

能有效降低pH 6.0柠檬酸缓冲液中10.46 μg 镉(II) $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, 平均每个细胞吸附5.25 fg 镉(II)。Fu Yaping等^[50]应用*Lb. plantarum*和*Pediococcus pentosaceus*按2:1混合后, 以3%接种量, 在40.8 $^{\circ}\text{C}$ 条件下发酵23.4 h可有效除去大米中85.73%的镉。Zhai Qixiao等^[51]应用*Lb. plantarum* CCFM8610对水果和蔬菜汁中镉清除效果研究, 结果表明*Lb. plantarum* CCFM8610处理后对苹果、西红柿和黄瓜汁镉的清除率分别为82.28%、74.59%和82.87%。

3.2.4 铅

Lactobacillus、*Enterococcus*和*Bifidobacterium*等乳酸菌对MRS培养基、水、PBS和鱼肠道中铅均有清除作用。Bhakta等^[46]从鱼肠道中分离筛选出菌株*Lb. reuteri* Pb71-1, 对MRS培养基中铅的清除效果较好, 清除率达59%。Topcu等^[48]应用菌株*E. faecium* M74和*E. faecium* EF031对水介质中铅去除率范围分别为42.9%~93.1%和66.9%~98.9%。Halttunen等^[43]利用菌株*B. longum* 46可清除PBS中175.7 mg/g 的铅。Halttunen等^[49]研究发现菌株*B. longum* 46和*Lactobacillus fermentum* ME3通过静电作用在细胞表面吸附大量的铅颗粒, 对PBS中铅的吸附能力分别为0.33 mmol/g 和0.45 mmol/g 。Feng Meiqin等^[52]从中国传统泡菜中分离出菌株*Lb. plantarum* 70810 EPS, 其在pH 5.0、30 $^{\circ}\text{C}$ 条件下6 h对鱼肠道铅的吸附效率高达160.62 mg/g , 通过扫描电子显微镜观察*Lb. plantarum* 70810 EPS细胞表面吸附了大量铅(II)粒子, 傅里叶变换红外光谱分析表明参与吸附的官能团有一OH、一NH、一CH₂、C=O、C—N和COO—等。Bhakta等^[53]从沿海水产养殖环境的沉淀物中分离筛选出具有抗重金属的乳酸菌*E. faecium* Pb12, 它对铅的最大耐性质量浓度为8 000 mg/L , 通过细胞的表面吸附作用能够有效清除鱼肠道内0.046 $\text{mg}/(\text{h}\cdot\text{g})$ 铅。

4 结 语

近些年来, 由于环境污染的加剧, 空气、水和土壤中有毒重金属通过食物链的生物富集作用进入粮食、果蔬、水产等农产品中, 导致食品中重金属残留的安全问题, 不仅造成巨大的经济损失, 而且给消费者带来食品安全风险。利用微生物技术清除食品中重金属残留具有成本低、无残留、安全高效等特点。目前, 已从传统发酵食品、水产养殖和动物肠道等生态环境中筛选出*Weissella*、*Lactobacillus*、*Streptococcus*、*Pediococcus*、*Enterococcus*和*Bifidobacterium*等乳酸菌类群, 其通过细胞表面吸附作用对食品中汞、砷、镉和铅等重金属具有良好的吸附和清除作用, 大量研究表明, 作为公认安全(generally recognized as safe, GRAS)级生物制剂, 乳

酸菌在清除食品重金属残留方面具有突出的作用。然而, 现阶段乳酸菌清除食品中重金属研究正处于起步阶段, 主要开展的活性乳酸菌的筛选、作用机制的探究, 对食品中的应用还处于实验室和小规模水平。乳酸菌来源广泛且种类繁多, 清除作用机制复杂而多样, 因此, 仍要进一步挖掘清除作用强且适用性广的乳酸菌株, 深入探究乳酸菌清除食品中重金属的作用机制, 从实验室小规模研究逐渐拓展到规模化实际生产中的应用。

参考文献:

- [1] 欧忠平, 潘教麦. 食品中的重金属污染及其检测技术[J]. 中国仪器仪表, 2008(2): 68-70. DOI:10.3969/j.issn.1005-2852.2008.02.016.
- [2] 毛雪飞. 国内外粮食产品重金属污染监测对比与分析[J]. 农产品质量与安全, 2014(6): 7-11. DOI:10.3969/j.issn.1674-8255.2014.06.002.
- [3] TONGESAYI T, FEDICK P, LECHNER L, et al. Daily bioaccessible levels of selected essential but toxic heavy metals from the consumption of non-dietary food sources[J]. Food and Chemical Toxicology, 2013, 62(12): 142-147. DOI:10.1016/j.fct.2013.08.052.
- [4] FERREIRA S L C, LEMOS V A, SILVA L O B, et al. Analytical strategies of sample preparation for determination of mercury in food matrices: a review[J]. Microchemical Journal, 2015, 121: 227-236. DOI:10.1016/j.microc.2015.02.012.
- [5] 曹程明, 冷桃花, 解楠, 等. 贝类水产品中汞的形态分析[J]. 食品科学, 2013, 34(22): 193-197. DOI:10.7506/spkx.1002-6630-201322039.
- [6] HARRIS H H, PICKERING I J, GEORGE G N. The chemical form of mercury in fish[J]. Science, 2003, 301: 1203. DOI:10.1126/science.1085941.
- [7] PARK J S, JUNG S Y, SON Y J, et al. Total mercury, methylmercury and ethylmercury in marine fish and marine fishery products sold in Seoul, Korea[J]. Food Additives and Contaminants. Part B. Surveillance, 2011, 4(4): 268-274. DOI:10.1080/19393210.2011.638087.
- [8] 程柳, 毛宇翔, 王梅, 等. 小浪底水库水体中重金属含量的测定和健康风险评价[J]. 安全与环境学报, 2015(1): 319-324. DOI:10.13637/j.issn.1009-6094.2015.01.067.
- [9] 田洪芸, 任雪梅, 冯炜, 等. GB 2762—2012《食品安全国家标准食品中污染物限量》的解读[J]. 中国科技博览, 2013(25): 295-296. DOI:10.3969/j.issn.1008-4819.2013.03.001.
- [10] CHOI H, PARK S K, KIM D S, et al. Determination of 6 arsenic species present in seaweed by solvent extraction, clean-up, and LC-ICP/MS[J]. Food Science and Biotechnology, 2011, 20(1): 39-44. DOI:10.1007/s10068-011-0006-9.
- [11] MAEIANNE M, MARIE U S, MARGRETE M H, et al. Arsenic in the human food chain, biotransformation and toxicology- review focusing on seafood arsenic[J]. Journal of Trace Elements in Medicine and Biology, 2015, 31: 249-259. DOI:10.1016/j.jtemb.2015.01.010.
- [12] MARTIN R, JOHN L, NICOLA L, et al. Arsenic in seaweed-forms, concentration and dietary exposure[J]. Food and Chemical Toxicology, 2007, 45(7): 1263-1267. DOI:10.1016/j.fct.2007.01.007.
- [13] 齐慧, 贾瑞琳, 陈铭学. 食品中砷形态分析研究进展[J]. 中国农学通报, 2012, 28(36): 277-281. DOI:10.3969/j.issn.1000-6850.2012.36.049.
- [14] BRISBIN J A, CLAYTON B, CARUSO J A. A gradient anion exchange chromatographic method for the speciation of arsenic in lobster tissue extracts[J]. Talanta, 2002, 58(1): 133-145. DOI:10.1016/S0039-9140(02)00262-X.
- [15] 李祎, 陈苗苗, 谭婷婷, 等. 常见海鲜干制品类即食食品中砷形态的测定[J]. 食品科技, 2014, 39(6): 303-307. DOI:10.13684/j.cnki.spkj.2014.06.065.

- [16] ISAURE M P, FAYARD B, SARRET G, et al. Localization and chemical forms of cadmium in plant samples by combining analytical electron microscopy and X-ray spectromicroscopy[J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2006, 61(12): 1242-1252. DOI:10.1016/j.sab.2006.10.009.
- [17] KANETA M, HIKICHI H, ENDO S, et al. Chemical form of cadmium (and other heavy metals) in rice and wheat plants[J]. *Environmental Health Perspectives*, 1986, 65(1): 33-37. DOI:10.1289/ehp.866533.
- [18] SASAKI T, ARAKI R, MICHIHATA T, et al. Removal of cadmium from fish sauce using chelate resin[J]. *Food Chemistry*, 2015, 173: 375-381. DOI:10.1016/j.foodchem.2014.08.134.
- [19] 陈维, 周耀明, 张倩倩, 等. 萃取技术和联用技术在铅的形态分析中的应用[J]. *常熟理工学院学报*, 2005, 19(2): 45-51. DOI:10.3969/j.issn.1008-2794.2005.02.011.
- [20] CHANG Lanfang, JIANG S J, SAHAYAM A C. Speciation analysis of mercury and lead in fish samples using liquid chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *Journal of Chromatography A*, 2007, 1176(1/2): 143-148. DOI:10.1016/j.chroma.2007.10.072.
- [21] 张敏. 浅谈食品中重金属的来源和危害[J]. *广东化工*, 2015, 42(23): 131-141. DOI:10.3969/j.issn.1007-1865.2015.23.059.
- [22] 刘英, 李全乐. 汞及其化合物的神经毒性及机制研究进展[J]. *河南预防医学杂志*, 2006, 17(1): 46-47. DOI:10.3969/j.issn.1006-8414.2006.01.022.
- [23] JENNRICH P. The influence of arsenic, lead, and mercury on the development of cardiovascular diseases[J]. *ISRN Hypertension*, 2013(12): 699-710. DOI:10.5402/2013/234034.
- [24] 王健梅. 铅对人体的危害[J]. *现代冶金*, 1999(6): 115-117.
- [25] NAITO S, MATSUMOTO E, SHINDOH K, et al. Effects of polishing, cooking, and storing on total arsenic and arsenic species concentrations in rice cultivated in Japan[J]. *Food Chemistry*, 2015, 168: 294-301. DOI:10.1016/j.foodchem.2014.07.060.
- [26] POROVA N, BOTYNNIKOVA V, KRASULYA O, et al. Effect of ultrasonic treatment on heavy metal decontamination in milk[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2014, 21(6): 2107-2111. DOI:10.1016/j.ulsonch.2014.03.029.
- [27] MIHUCA V G, TATÁR E, VIRÁG I, et al. Arsenic removal from rice by washing and cooking with water[J]. *Food Chemistry*, 2007, 105(4): 1718-1725. DOI:10.1016/j.foodchem.2007.04.057.
- [28] CAREY M, XIAO J J, FARIAS J G, et al. Rethinking rice preparation for highly efficient removal of inorganic arsenic using percolating cooking water[J]. *PLoS ONE*, 2015, 10(7): 1-12. DOI:10.1371/journal.pone.0131608.
- [29] SASAKI T, MICHIHATA T, KATSUYAMA Y, et al. Effective removal of cadmium from fish sauce using tannin[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2013, 61(6): 1184-1188. DOI:10.1021/jf304520v.
- [30] SCHNEIDERMAN R. Modern standardization: case studies at the crossroads of technology, economics, and politics[M]. Weinheim: Wiley-IEEE Standards Association, 2015: 232. DOI:10.1002/9781119043492.
- [31] HAJEB P, JINAP S. Reduction of mercury from mackerel fillet using combined solution of cysteine, EDTA, and sodium chloride[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2012, 60(23): 6069-6076. DOI:10.1021/jf300582j.
- [32] SELE V, AMLUND H, BERNTESSEN M H G, et al. Detection of arsenic-containing hydrocarbons in a range of commercial fish oils by GC-ICPMS analysis[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2013, 405(15): 5179-5190. DOI:10.1007/s00216-013-6925-y.
- [33] AZELEE I W, ISMAIL R, WAN A W A B, et al. Catalyzed trisodium citrate as a medium for heavy metals treatment in green-lipped mussels (*Perna viridis*)[J]. *Modern Research in Catalysis*, 2013, 2(2): 50-56. DOI:10.4236/mrc.2013.22A008.
- [34] 王成, 皎皎, 赵艳芳, 等. 鲑鱼酶解鲜味汁Cd²⁺脱除工艺研究[J]. *食品工业科技*, 2014, 35(2): 251-254. DOI:10.13386/j.issn1002-0306.2014.02.049.
- [35] OUÉDRAOGO O, AMYOT M. Effects of various cooking methods and food components on bioaccessibility of mercury from fish[J]. *Environmental Research*, 2011, 111(8): 1064-1069. DOI:10.1016/j.envres.2011.09.018.
- [36] IBRAHIM F, HALTTUNEN T, TAHVONEN R, et al. Probiotic bacteria as potential detoxification tools: assessing their heavy metal binding isotherms[J]. *Canadian Journal of Microbiology*, 2006, 52(9): 877-885. DOI:10.1139/w06-043.
- [37] LI M, TIAN X, LIU R Z, et al. Combined application of rice straw and fungus *Penicillium chrysogenum* to remediate heavy-metal-contaminated soil[J]. *Soil and Sediment Contamination*, 2013, 23(3): 328-338. DOI:10.1080/15320.383.2014.827623.
- [38] BABU A G, SHIM J, BANG K S, et al. *Trichoderma virens* PDR-28: a heavy metal-tolerant and plant growth-promoting fungus for remediation and bioenergy crop production on mine tailing soil[J]. *Journal of Environmental Management*, 2014, 132(10): 129-134. DOI:10.1016/j.jenvman.2013.10.009.
- [39] HUANG H W, CAO L X, WAN Y X, et al. Biosorption behavior and mechanism of heavy metals by the fruiting body of jelly fungus (*Auricularia polytricha*) from aqueous solutions[J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2012, 96(3): 829-840. DOI:10.1007/s00253-011-3846-6.
- [40] CHATURVEDI A D, PAL D, PENTA S, et al. Ecotoxic heavy metals transformation by bacteria and fungi in aquatic ecosystem[J]. *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, 2015, 31(10): 1595-1603. DOI:10.1007/s11274-015-1911-5.
- [41] KINOSHITA H, SOHMA Y, OHTAKE F, et al. Biosorption of heavy metals by lactic acid bacteria and identification of mercury binding protein[J]. *Research in Microbiology*, 2013, 164(7): 701-709. DOI:10.1016/j.resmic.2013.04.004.
- [42] KINOSHITA H, OHTAKE F, ARIGA Y, et al. A comparison and characterization of biosorption by *Weissella viridescens* MYU 205 of periodic group 12 metal ions[J]. *Animal Science Journal*, 2016, 87(2): 271-276. DOI:10.1111/asj.12425.
- [43] HALTTUNEN T, FINELL M, SALMINEN S. Arsenic removal by native and chemically modified lactic acid bacteria[J]. *International Journal of Food Microbiology*, 2007, 120(12): 173-178. DOI:10.1016/j.ijfoodmicro.2007.06.002.
- [44] BHAKTA J N, MUNEKAGE Y, OHNISHI K, et al. Isolation and characterization of cadmium-and arsenic-absorbing bacteria for bioremediation[J]. *Water Air & Soil Pollution*, 2014, 225(10): 1-10. DOI:10.1007/s11270-014-2151-2.
- [45] CHANG Y C, CHOI D B, KIKUCHI S. Enhanced extraction of heavy metals in the two-step process with the mixed culture of *Lactobacillus bulgaricus* and *Streptococcus thermophilus*[J]. *Bioresource Technology*, 2012, 103(1): 477-480. DOI:10.1016/j.biortech.2011.09.059.
- [46] BHAKTA J N, MUNEKAGE Y, OHNISHI K, et al. Isolation and identification of cadmium and lead-resistant lactic acid bacteria for application as metal removing probiotic[J]. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 2012, 9(3): 433-440. DOI:10.1007/s13762-012-0049-3.

- [47] ZHAI Qixiao, YIN Ruijie, YU Leilei, et al. Screening of lactic acid bacteria with potential protective effects against cadmium toxicity[J]. Food Control, 2015, 54(10): 23-30. DOI:10.1016/j.foodcont.2015.01.037.
- [48] TOPCU A, BULAT T. Removal of cadmium and lead from aqueous solution by *Enterococcus faecium* strains[J]. Journal of Food Science, 2010, 75(1): 13-17. DOI:10.1111/j.1750-3841.2009.01429.x.
- [49] HALTTUNEN T, COLLADO M C, EI NEZAMI H, et al. Combining strains of lactic acid bacteria may reduce their toxin and heavy metal removal efficiency from aqueous solution[J]. Letters in Applied Microbiology, 2008, 46(2): 160-165. DOI:10.1111/j.1472-765X.2007.02276.x.
- [50] FU Yaping, LIAO Luyan, 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. DOI:10.3969/j.issn.1002-6819.2015.06.044.
- [51] ZHAI Qixiao, TIAN Fengwei, WANG Gang, 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 Advances, 2016, 6(8): 5990-5998. DOI:10.1039/C5RA24843D.
- [52] FENG Meiqin, CHEN Xiaohong, LI Chengcheng, et al. Isolation and identification of an exopolysaccharide producing lactic acid bacterium strain from Chinese paocai and biosorption of Pb (II) by its exopolysaccharide[J]. Journal of Food Science, 2012, 77(6): 111-117. DOI:10.1111/j.1750-3841.2012.02734.x.
- [53] BHAKTA J N, OHNISHI K, MUNEKAGE Y, et al. Characterization of lactic acid bacteria-based probiotics as potential heavy metal sorbents[J]. Journal of Applied Microbiology, 2012, 112(6): 1193-1206. DOI:10.1111/j.1365-2672.2012.05284.x.
- [54] AVALL-JÄÄSKELÄINEN S, LINDHOLM A, PALVA A. Surface display of the receptor-binding region of the *Lactobacillus brevis* S-layer protein in *Lactococcus lactis* provides nonadhesive *lactococci* with the ability to adhere to intestinal epithelial cells[J]. Applied and Environmental Microbiology, 2003, 69(4): 2230-2236. DOI:10.1128/AEM.69.4.2230-2236.2003.
- [55] SOLIOZ M, MERMOD M, ABICHT H K, et al. Responses of lactic acid bacteria to heavy metal stress[M]// TSAKALIDOU E, PAPADIMITRIOU K. Stress Responses of Lactic Acid Bacteria, New York: Springer, 2011: 163-195. DOI:10.1007/978-0-387-92771-8-9.
- [56] PULSAWAT W, LEKSAWASDI N, ROGERS P L, et al. Anions effects on biosorption of Mn(II) by extracellular polymeric substance (EPS) from *Rhizobium etli*[J]. Biotechnology Letters, 2003, 25(15): 1267-1270. DOI:10.1023/A:1025083116343.