

DOI: 10.3969/j.issn.2095-9869.20251123001

http://www.yykxjz.cn/

郭莹莹, 于凡, 李娜, 朱文嘉, 江艳华, 王联珠, 姚琳. 藻类产品中重金属脱除技术研究进展. 渔业科学进展, 2026, 47(2): 13–25

GUO Y Y, YU F, LI N, ZHU W J, JIANG Y H, WANG L Z, YAO L. Advances in techniques for removing heavy metals from algal products. Progress in Fishery Sciences, 2026, 47(2): 13–25

## 藻类产品中重金属脱除技术研究进展\*

郭莹莹<sup>1,2</sup> 于凡<sup>1</sup> 李娜<sup>1,2</sup> 朱文嘉<sup>1,2</sup> 江艳华<sup>1,2</sup> 王联珠<sup>1,2</sup> 姚琳<sup>1,2①</sup>

(1. 中国水产科学研究院黄海水产研究所 山东 青岛 266071;  
2. 农业农村部水产品质量安全检测与评价重点实验室 山东 青岛 266071)

**摘要** 藻类是兼具高营养价值与环境调控功能的蓝色资源, 其细胞壁及胞外基质富含多种官能团, 易富集环境中铅(Pb)、镉(Cd)、砷(As)、汞(Hg)等有害重金属, 带来潜在的食品安全风险。本文系统综述了藻类中重金属的来源、富集机制和赋存形态, 重点评述了物理(热处理、超声、高压等)、化学(酸洗、螯合剂、天然低共熔溶剂)、生物(发酵、酶解、微生物转化)及吸附等主要脱除技术的作用原理、效果与适用性, 并探讨了多元联合工艺的应用潜力。当前研究仍面临赋存形态解析不足、高效脱除与营养保持难以兼顾以及绿色加工路径与产业化支撑体系尚不完善等挑战。未来应聚焦多尺度机理解析、绿色温和工艺开发以及产业化应用体系强化等方向, 以提高藻类产品食用安全性和促进藻类产业高质量发展。

**关键词** 藻类; 重金属; 赋存形态; 脱除技术; 食品安全

**中图分类号** S968.4 **文献标识码** A **文章编号** 2095-9869(2026)02-0013-13

藻类作为水生生态系统的重要初级生产者, 在维持全球碳循环和生态平衡中发挥关键作用。同时, 藻类富含多糖、蛋白质、多不饱和脂肪酸、维生素及矿物元素等, 已广泛应用于食品、医药、化妆品及功能性健康产品领域(郭莹莹等, 2026; 林洁玲等, 2025; Rivero-Pino *et al*, 2025)。在“蓝色经济”与可持续食品体系快速发展的背景下, 藻类凭借其高光合效率、多样化生物活性和低碳环境足迹, 已成为推动未来食品结构转型与提升海洋经济价值的重要战略资源。

然而, 藻类具有吸附和富集重金属的特性, 这可能带来潜在的食品安全隐患(顾捷等, 2022; Luo *et al*, 2024)。藻类的细胞壁及胞外基质含有丰富的羧基、磷酸基、硫酸基等官能团, 可通过吸附、络合、主动运输等多重机制富集水环境中重金属(Parmar *et al*,

2025)。与其他初级生产者相比, 藻类的重金属富集能力更强, 这使其可能成为重金属迁移和富集的载体, 进而增加重金属在食物链的传递与积累风险(Lindenmayer *et al*, 2023)。

藻类中常见的有害金属包括砷(As)、镉(Cd)、铬(Cr)、铅(Pb)和汞(Hg)等, 主要来源于工业排放、农业径流、大气沉降及近岸养殖等人类活动(Ho *et al*, 2022; Mishra *et al*, 2025)。这些元素在藻体内具有较高的稳定性, 既以离子态分布于细胞壁和胞质中, 也可与多糖、蛋白质等大分子通过络合作用或有机结合形成稳定的复合物(Machado *et al*, 2024)。长期摄入重金属超标的藻类产品可能对人体健康造成严重危害, 导致神经毒性、肝肾损伤甚至癌症(Siddique *et al*, 2023; 盖雪蕾等, 2023)。近年来, 国内外学者针对藻

\* 国家重点研发项目(2025YFD2400201)、国家藻类产业技术体系(CARS-50)和中国水产科学研究院中央级公益性科研院所基本科研业务费专项资金(2023TD76)共同资助。郭莹莹, 副研究员, Email: guoyy@ysfri.ac.cn

① 通信作者: 姚琳, 研究员, Email: yaolin@ysfri.ac.cn

收稿日期: 2025-11-23, 收修改稿日期: 2025-12-13

类中重金属脱除技术进行了大量研究,提出了物理、化学和生物等多种脱除方法(Bo *et al*, 2025; 陈钰红等, 2024),但现有技术在脱除效率、营养保持、加工能耗和应用推广方面仍存在诸多挑战。

基于此,本文系统梳理了藻类中重金属的来源、富集机制、赋存形态及脱除技术的研究进展,重点评述了不同脱除技术的机理、应用效果与适用范围,并结合当前技术瓶颈和产业需求,探讨未来的研究方向,以期为提高藻类产品的食用安全性和推动藻类产业健康、可持续发展提供科学依据。

## 1 藻类中重金属的来源、富集机制与赋存形态

### 1.1 藻类中重金属的来源

水生生态系统中重金属主要来源于自然地球化学过程与人为排放(Karki *et al*, 2024)。自然来源包括地壳风化、火山活动、地下水溶蚀以及沉积物再悬浮等,构成水环境中重金属背景值(Reimann *et al*, 1998; Alloway, 2012)。随着工业化进程加快,冶金、电镀、采矿与化工生产排放成为近岸海域 As、Pb、Cd、Hg 等金属的主要外源输入(冉茂霞等, 2024; Saravanan *et al*, 2024)。另外,农业径流输入也不容忽视,如长期施用含 Cd、Pb 的磷肥和含 Cu、As 的农药,导致土壤中重金属偏高,进而会通过地表径流进入河口水体(Atafar *et al*, 2010)。此外,大气沉降也被证实是 Hg 与 Pb 输入海岸带的重要途径,特别是能源消耗密集区(Pacyna *et al*, 2010; Streets *et al*, 2019)。

近年来,藻类养殖规模不断扩大,养殖设施腐蚀、近岸污染加重及加工废水排放等因素,进一步增加了藻类中重金属累积的风险(Liu *et al*, 2021)。调查显示,东南沿海经济密集带的海带与紫菜中 As 和 Cd 含量普遍较高,这一现象与藻类的生物学特性以及所在海域的重金属背景浓度密切相关(刘永涛, 2016)。

### 1.2 藻类富集重金属的生物学机制

藻类富集重金属通常经历细胞表面吸附与胞内主动调控两个阶段(Foday *et al*, 2021)。在第一阶段,藻体细胞壁及胞外聚合物(extracellular polymeric substances, EPS)中的羧基、磺基、磷酸基和巯基等通过离子交换、络合、静电吸附及微沉淀等机制迅速结合重金属(Wang *et al*, 2009)。重金属胁迫通常诱导 EPS 分泌增加,并改变糖蛋白组成,从而提升结合位点数量(Danouche *et al*, 2021)。这一阶段的吸附速度快、能量依赖性小,是藻类富集重金属的首要控制环节。

第二阶段是重金属跨膜转运与胞内解毒。ZIP、NRAMP、CDF 等转运蛋白介导  $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$  等金属离子进入叶绿体、线粒体和液泡等细胞器(Blaby-Haas *et al*, 2012)。进入胞内后,重金属离子可与植物螯合肽或金属硫蛋白结合,降低其毒性(Balzano *et al*, 2020),也可通过酶促氧化还原过程改变其价态,实现毒性钝化(Chen *et al*, 2023)。上述过程共同决定了藻体中重金属的形态分布、迁移变化和毒性特征。

### 1.3 藻类富集重金属的调控因素

不同种属藻类对重金属的富集能力存在较大差异(杨承虎等, 2017; Zhang *et al*, 2014)。Romera 等(2007)比较了 6 种藻类对 Cd、Ni、Zn、Cu 与 Pb 五种金属离子的吸附能力,显示褐藻(Phaeophyceae)对元素的吸附能力明显高于绿藻(Chlorophyceae)和红藻(Rhodophyceae)。褐藻细胞壁富含藻酸盐,可通过“蛋盒模型(egg-box model)”与  $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$  等阳离子形成稳定的络合物,表现出较强的结合力(Davis *et al*, 2003)。红藻的硫酸化半乳聚糖对  $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$  有较高亲和力,而绿藻多糖中的羧基、羟基与金属离子发生离子交换,对 Cr、Pb、Ni 等吸附效果较好(Romera *et al*, 2007; Chi *et al*, 2021)。微藻的比表面积大、代谢活跃,表现出较强的主动摄取重金属的能力,如小球藻(*Chlorella vulgaris*)对  $\text{Cd}^{2+}$  的富集量最高可达 76.34 mg/g(蒋心诚等, 2018)。

除藻种差异外,水体理化参数(如 pH、盐度、温度等)也影响藻类对重金属的吸附与解离行为。低 pH 会使藻类细胞壁的官能团质子化并降低其吸附能力,中性至微碱性环境有利于重金属络合,过高 pH 则可能导致重金属沉淀(Sheng *et al*, 2004; Mazur *et al*, 2018)。盐度通过离子竞争和络合反应改变吸附效果, $\text{Na}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$  会竞争性抑制藻类对  $\text{Cd}^{2+}$  的吸附, $\text{Pb}^{2+}$  因与藻类细胞表面基团的共价结合能力更强,其吸附受盐度影响较小(Lodeiro *et al*, 2006)。温度对不同藻类的影响不一,但高温通常降低吸附容量(Aksu, 2001)。此外,重金属的初始浓度越高,其脱除率越低(黄宏等, 2022);不同金属元素之间还存在竞争作用,如  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$  可竞争刚毛藻(*Cladophora*)体内金属硫蛋白的吸附位点,使  $\text{Pb}^{2+}$  富集量下降(李灵生, 2024)。以上这些因素共同影响藻体对重金属的富集水平,为脱除技术研究提供了重要依据。

### 1.4 藻体中重金属的赋存形态及其对脱除效果的影响

藻体中重金属的赋存形态决定了其稳定性、毒性、生物利用度及脱除难度。基于重金属与藻类生物

基质的结合方式,可将其大体划分为离子交换态、络合态和有机结合态(Tessier *et al*, 1979)。其中,离子交换态主要分布于细胞壁表面,重金属与羧基、磷酸基和硫酸基等官能团形成弱作用力,可通过物理方法在温和条件下解离(Wang *et al*, 2009)。络合态则指重金属与藻类中的多糖、蛋白质等形成较为稳定的配位复合物,对 pH 和氧化还原条件较敏感,可通过缓冲体系或温和络合剂实现有效脱除(Davis *et al*, 2003)。有机结合态通常指重金属与多酚、蛋白质或胞内大分子紧密结合形成稳定复合物,例如褐藻多酚和巯基蛋白与  $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$  等的结合(Balzano *et al*, 2020),其脱除难度较高,通常需破壁、酶解或微生物降解等技术手段才能有效释放。因此,明确藻体中重金属的赋存形态及动态变化规律,是合理选择和优化脱除技术的关键。

## 2 藻类产品中重金属的脱除方法与综合评价

由于藻类原料及产品中重金属赋存形态和加工路径复杂,现有的脱除技术在适用对象、脱除效果和对产品品质的影响方面存在显著差异。本文根据不同脱除方法的特点,将国内外现有技术归纳为物理、化学、生物、吸附及联合处理五大类,并在统一的框架下系统地比较其适用性与综合效能(表 1)。

### 2.1 物理脱除方法

物理脱除方法通过外力或能量输入改变藻体结构,促进离子扩散和解吸,达到高效去除离子交换态重金属的目的。其工艺简单、成本低且无化学残留,适用于原料预处理及初加工产品,但对稳定结合态重金属的脱除作用有限。

**2.1.1 清洗、浸泡与热处理** 清洗与浸泡是藻类初加工中常见的物理方法,能够通过机械去污、渗透扩散及离子交换作用有效去除 As、Pb、Cd 等元素。研究表明,羊栖菜(*Sargassum fusiforme*)经清洗和浸泡可去除 32%~60%的 As,且浸泡温度从 0 °C 升至 60 °C 时,总砷呈线性下降(Hanaoka *et al*, 2001)。舒本胜等(2012)发现海带(*Laminaria/Saccharina*)与紫菜(*Porphyra/Pyropia*)浸泡后无机砷分别降低了 22.7% 和 25.9%。热处理通过蒸煮、漂烫、微波加热等方式强化热扩散作用,进一步促进金属迁移。传统热水处理(100 °C、15 min)对网石莼(*Ulva reticulata*)中 As、Cd 和 Pb 的脱除率分别为 89.5%、49.9%和 96.4%;微波热处理(900 W、300 s)效率更优,脱除率提高至 96.8%、58.2%和 98.3%(Ashok *et al*, 2026)。但热处理容易导致维生素 C、多酚及矿物质等损失(Cox *et al*,

2011; Amorim-Carrilho *et al*, 2014; Stévant *et al*, 2018)。因此,需根据藻种特性精细控制温度与时间,以平衡脱除效率与营养成分的保持。

**2.1.2 超声处理** 超声法利用空化效应产生的微射流和剪切力破坏细胞壁,增强重金属的解离及扩散速率,可高效释放浅层结合的重金属。Bo 等(2025)在 449.8 W、10 min 条件下处理紫菜,使 Cd、Pb、As 的脱除率达到 80.8%~83.0%;江浩(2009)采用 25 kHz 间歇式超声处理坛紫菜(*Porphyra haitanensis*),使 Cr、Cd、Pb 和 As 的脱除率分别达到 75.7%、63.5%、92.1%和 90.8%。此外,50 °C 条件下超声处理海带,可使 As 的释放量提升约 2 倍(Noriega-Fernández *et al*, 2021)。超声法通常在清洗或浸泡后实施,也常作为化学法或酶解前的激活步骤,可以显著提升重金属脱除率,但需优化工艺参数以避免藻体品质劣变。

**2.1.3 高压辅助处理** 高压辅助处理利用 100~600 MPa 的瞬时高压破坏藻体细胞结构,从而促进深层结合态重金属向胞外转移。Rodrigues 等(2017)指出高压处理有利于色泽与抗氧化组分保持。Wang 等(2022)在 188 MPa 条件下循环处理海带 4 次,可使 Cd 和 Pb 的脱除率分别达到 61.14%和 70.97%。该技术通常在清洗或浸泡后使用,以避免压力仅作用于表面污染层,从而影响深层结合态金属的解离效率。作为典型的非热加工技术,高压处理有助于保持藻类活性成分,但由于设备成本较高,主要适用于高附加值藻类产品的加工。

**2.1.4 电渗析技术** 电渗析技术通过直流电场驱动金属离子定向迁移,并结合离子交换膜的选择性分离作用,能够高效去除藻类提取液中的重金属。Wang 等(2020)采用电渗析法处理藻类提取物时,Pb 的脱除率可达 76.52%。马准等(2018)通过 PLC 自动控制系统实现了对藻类提取液中多种重金属(如 Hg、As、Pb、Cd 等)的高效去除。姜晓东等(2014)在海带酶解液岩藻多糖纯化研究中发现,电渗析法可显著降低多种重金属含量。该方法无需添加化学试剂,工艺稳定,能耗低,且易于实现自动化控制,因此在藻类深加工中具有广泛的应用潜力。

**2.1.5 脉冲电场与电穿孔技术** 脉冲电场(Pulsed Electric Fields, PEF)利用高压短脉冲在细胞膜上诱导电穿孔,增强溶质传递,促进胞内重金属的解离。研究表明,PEF 能够有效破坏藻类细胞结构,且与热处理协同作用时,可使糖海带(*Laminaria saccharina*)中总砷含量降低约 30%(Blikra *et al*, 2024)。此外,PEF 处理小球藻(*Chlorella vulgaris*)可加速胞内物质释放,从而促进重金属的迁移(Wang *et al*, 2023)。PEF 技术具

表 1 藻类产品中重金属脱除方法的综合比较  
Tab.1 Comprehensive comparison of heavy metal removal methods for algal products

方法类别	主要机制	适用金属形态	典型脱除率 (代表范围)	对营养品质影响	典型适用场景	主要优势	主要限制	代表参考文献
物理脱除方法	清洗/浸泡/热处理	表面吸附态、离子交换态、松散络合态	As 22.7%~96.8% Cd 49.9%~58.2% Pb 96.4%~98.3%	热敏营养成分(维生素、多酚、部分多糖)可丢失	初加工/原料预处理	简单、安全、无化学残留	对深层结合态/有机结合态效果差	Hanaoka <i>et al.</i> , 2001; 舒本胜等, 2012; Ashok <i>et al.</i> , 2025
	超声处理	浅层胞内与胞外基质金属	Cd/Pb/As 75%~92%	过度能量可能导致褪色、风味变化	预处理或与化学/酶法联合	提高脱除率、短时间高效	能耗与参数需优化以防品质损伤	Bo <i>et al.</i> , 2025; 江浩, 2009; Noriega-Fernández <i>et al.</i> , 2021
化学脱除方法	高压辅助处理	深层结合态、部分有机结合态	Cd 61.14% Pb 70.97%	非热保存性良好	高附加值产品加工	保持活性成分、非热处理	设备投资大, 规模化成本高昂	Rodrigues <i>et al.</i> , 2017; Wang <i>et al.</i> , 2022
	电渗析	离子态 (液相提取物)	高效脱除 Hg、As、Pb、Cd	无化学添加, 无显著成分破坏 (液相)	提取物精制(多糖、寡糖)	无化学残留、选择性良好	仅适用于液相体系, 设备复杂	Wang <i>et al.</i> , 2020; 马准等, 2019 (专利 ZL201811007319.1); 姜晓东等, 2014
化学脱除方法	脉冲电场/电穿孔	胞内结合态 (胞内金属迁移)	提高胞内物质释放	非热、对活性成分影响小	高值化、小批量加工	破壁高效、非热	工程化与连续化受限, 设备投资高	Wang <i>et al.</i> , 2023; Blikra <i>et al.</i> , 2024
	酸处理	离子交换态、络合态、部分有机结合态	Cd 68.7%~81.6% Pb 57.7%~67.0% Cr 31.9%~49.4%	极端 pH 可降解多糖、蛋白	深加工、强力去除	效率高、见效快	营养/结构破坏风险, 需中和处理	Mok <i>et al.</i> , 2016; 舒本胜等, 2012
化学脱除方法	碱处理	有机结合态 (可释放深层态)	中等	蛋白变性明显	非食品级处理或预处理	能释放深层结合金属	对食品品质破坏严重	Momen <i>et al.</i> , 2021
	盐处理	离子交换态	中等	影响较小	原料预处理	温和、安全	单独效果有限, 常作辅助手段	Park <i>et al.</i> , 2019
化学脱除方法	螯合剂	深层结合态、蛋白配位态	Cr 71.34% Cd 87.40% As 66.32% Pb 87.64%~96.44%	螯合剂残留需控制	中/深加工(非终端食品)	对多金属高效	生物难降解或法规限制, 残留问题	陈露等, 2020; 周奕等, 2012
	天然低共熔溶剂	表层与深层结合态	Pb 17.4%~87.54% Cd 57.54%~100% Cr 9.8%~48.59% As 21.32%~78.24%	对活性组分保护较好	高附加值、绿色深加工	生物相容、可降解 (相对绿色)	成本/放大工艺仍是挑战	杨茜, 2020; Yang <i>et al.</i> , 2021

续表 1

方法类别	主要机制	适用金属形态	典型脱除率(代表范围)	对营养品质影响	典型适用场景	主要优势	主要限制	代表参考文献
生物脱除方法	产酸降低 pH、EPS 吸附、细胞壁改造	离子交换态、部分有机结合态	Pb 19%~57%; Cd 11%~35%; Hg 37% 效果显著	营养保留较好, 可改善风味 活性物质保留较好	食品级加工、发酵制品 高值化深加工	温和、安全、无有害化学残留 专一、温和	效率受菌种/工艺限制、时间较长 酶成本与稳定性限制规模化	陈钰红等, 2024; Bruhn <i>et al.</i> , 2019  Gao <i>et al.</i> , 2021; Cabello-Galindo <i>et al.</i> , 2019; CN202511099911.9, 2025
酶促降解	特异性切割多糖/蛋白, 破坏结合位点	深层结合态、藻酸盐络合物	效果显著	对营养影响小	原位修复、环境治理	可处置难解离态	产物(甲基化/挥发)安全性需评估	Nazieblo <i>et al.</i> , 2025; 王培培等, 2018; Chang <i>et al.</i> , 2007; Barkay <i>et al.</i> , 2003
微生物转化/毒性钝化	氧化还原、甲基化或沉淀化改变价态	难解离态	以“降毒/转化”为主, 非严格“去除”	温和	提取物纯化、多糖/寡糖精制	成熟、成本相对较低	选择性再生性有限	Zacaron <i>et al.</i> , 2015; 宋杨等, 2017; 陈一铭, 2016; 邵志颖, 2021; Patel <i>et al.</i> , 2025
吸附脱除方法	离子交换、表面络合	液相或提取物中的多种形态	Pb/Cd/Hg 68%~100%	对活性组分友好	终端纯化、高值化产品	选择性强、容量大	材料成本与食品级适配需验证	杨南超, 2023; 盖雪蕾等, 2023; Shen <i>et al.</i> , 2018; Yang <i>et al.</i> , 2021
功能化吸附剂(硅胶、水凝胶、MOFs)	特定螯合基团或三维网络选择捕获	深层结合态、复合态(液相为主)	Pb/Cd >90%	在优化条件下可最大程度保持品质	功能食品与高附加值加工	综合效率最高, 可平衡品质	流程复杂、设备与能耗成本高	丁仲仲, 2014; 周青等, 2017; 刘翼翔等, 2010; Noriega-Fernández <i>et al.</i> , 2021
联合脱除方法	物理、化学、生物、吸附等协同	覆盖几乎所有赋存形态	Cd 52%~98%; Cr 58.95% As 32%~61.42%; Pb 46.61%					

注: 表中“典型脱除率(代表范围)”为文献报道的代表值区间, 受藻种、前处理、工艺参数等因素影响; “适用金属形态”依据文中赋存形态分类(离子交换态、络合态、有机结合态)。

Note: The "Typical Removal Rate (Representative Range)" in the table are the reported value intervals from literatures, which are influenced by factors such as algal species, pretreatment and process parameters. The "Applicable Metal Speciation" are classified according to the occurrence forms described in the text (ion-exchangeable form, complexed form, and organically bound form).

有非热处理、高效及对活性成分损害小的优点,但由于设备成本较高、连续流系统复杂,难以实现规模化应用,目前该技术主要处于实验室研究和小试阶段。

## 2.2 化学脱除方法

通过酸化、络合及离子竞争等化学作用,能削弱重金属与藻体基质间的结合力,可去除离子交换态、络合态及部分有机结合态等多种形态的重金属。该方法的作用机理明确、参数可控,具有应用广泛、脱除效率高等优点。但酸碱处理易导致多糖降解或蛋白变性,而使用螯合剂与新型溶剂,则普遍受到残留风险、高昂成本及安全性等多重因素制约。

**2.2.1 酸、碱与盐处理** 酸处理主要通过  $H^+$ 对羧基、磷酸基等阴离子配体的质子化作用,削弱金属-配体络合并促进竞争性置换。已有研究表明,在  $pH=2.5$ 、处理 10 min 条件下,柠檬酸、盐酸、硝酸可使紫菜中 Cd、Pb 和 Cr 的脱除率分别达到 68.7%~81.6%、57.7%~67.0% 和 31.9%~49.4% (Mok *et al.*, 2016)。在 3% (W/V)柠檬酸、40 °C、40 min 处理下,海带中总砷和无机砷的脱除率分别为 65.7%和 74.4% (舒本胜等, 2012)。这表明酸处理法对不同藻类中多种重金属均具有良好的脱除效果。

碱处理(如 NaOH)可通过破坏细胞壁多糖-蛋白结构,释放部分有机结合态重金属,但易引发蛋白变性和组织劣化,在食品级藻类加工中应用受限 (Momen *et al.*, 2021)。盐处理(NaCl、CaCl<sub>2</sub>)主要依赖离子竞争作用,在中性至弱酸性 pH、常温等条件下,温和置换藻体中的可交换态重金属。Park 等(2019)研究发现,将羊栖菜浸泡在 2% NaCl 溶液中再煮沸,可使无机砷(Inorganic Arsenic, iAs)降低约 80%。此方法常用于藻类产品的前处理,能够降低重金属离子的吸附,并提高后续脱除工艺的效率,但对稳定络合态及有机结合态重金属的脱除能力有限。

**2.2.2 螯合剂处理** 螯合剂(如 EDTA-2Na)能够与多价金属离子形成稳定配合物,尤其适用于脱除蛋白结合态及胞内结合态重金属。在严格控制用量(国家标准 GB 2760-2024 规定限量为 250 mg/kg)的条件下,该方法对藻类中重金属的脱除效果显著。研究发现,铜藻(*Sargassum horneri*)在 1.5% EDTA-2Na、1:30 (g/mL)料液比、30 °C、4 h 处理下,Cr、Cd、Pb 的脱除率分别达到 71.34%、87.40%、87.64%;总砷脱除率为 66.32%,其中  $As^{3+}$ 与  $As^{5+}$ 脱除率达 100%与 91.43%;该工艺在羊栖菜、马尾藻(*Sargassum*)中同样适用,对两种藻类中 Cr、Cd、Pb 的脱除率均超过 55%,其中马尾藻中 Pb 脱除率可达 96.44% (陈露等, 2020)。

此外,周奕等(2012)证实 EDTA 也可显著降低岩藻聚糖硫酸酯中 As、Pb 含量。尽管 EDTA 脱除效率高,但由于其生物难降解特性,仅适用于藻类提取物精制或中间体加工环节,不能直接用于终端食品的处理。

**2.2.3 天然低共熔溶剂** 天然低共熔溶剂(natural deep eutectic solvents, NADESs)是一种由氢键供体(如甘油、尿素)与受体(如氯化胆碱)组成的新型绿色介质,具有低毒性、生物相容性与可降解等特点(杨茜, 2020; Huang *et al.*, 2017)。其通过破坏细胞壁氢键网络、形成金属-NADES 配位结构等方式有效削弱重金属与藻类多糖/蛋白结合。Yang X 等(2021)在优化条件下(含水量 10%、固液比 1:20)采用制备的 28 种 NADESs 处理坛紫菜,Pb、Cd、Cr 和 As 的脱除率分别达到 17.4%~87.54%、57.54%~100%、9.8%~48.59%、21.32%~78.24%。此外,添加 20%阿拉伯胶天然表面活性剂可进一步提高 NADESs 对重金属的脱除效果。受成本限制,该方法目前主要适用于高附加值藻类产品的绿色加工与提纯。

## 2.3 生物脱除方法

生物脱除方法利用微生物代谢或专一酶促反应,在温和条件下实现金属的解离、迁移或毒性钝化。该方法具有化学残留风险低、对藻类营养成分破坏小的优势,尤其适用于食品级藻类产品加工。但其效率受酶可及性、菌株吸附能力及底物结构等因素制约,因此常需与其他工艺协同优化,以提高整体脱除效果。

**2.3.1 微生物发酵脱除** 发酵过程中,菌体细胞壁中的羧基、磷酸基、氨基等官能团可与金属形成络合物或吸附金属;同时,发酵产生的有机酸降低 pH,促进金属-配体络合物解离;酶类降解细胞壁结构有助于释放结合态金属。已有研究表明不同菌种对海带重金属的脱除效率差异显著。陈钰红等(2024)研究发现,酵母发酵对海带中 Pb、Cd 的脱除率分别达 57%和 29%,高于植物乳杆菌(*Lactobacillus plantarum*) (19%和 11%),混合菌群可将 Cd 脱除率提升至 33%。此外,乳酸菌(*Lactobacillus*)发酵可降低糖海带中 Cd、Hg 的含量,发酵 48 h 后分别可降低 35%与 37% (Bruhn *et al.*, 2019)。发酵法安全、营养破坏小,适用于风味提升与安全性改善的双重需求,但对深层结合态金属脱除能力有限。

**2.3.2 酶促降解脱除** 酶促脱除依靠藻酸裂解酶、纤维素酶、蛋白酶等对藻体细胞壁结构的专一性切割,特别适用于褐藻多糖-蛋白网状结构较致密的基质。藻酸裂解酶的  $\beta$ -消除作用可破坏藻酸盐主链并削

弱金属-藻酸盐络合力(Gao *et al.*, 2021)。Cabello-Galindo 等(2019)证实藻酸裂解酶可有效破坏褐藻细胞壁并促进难解离重金属的释放。最新工艺实践表明,“酸预处理-酶解-超滤”组合技术可实现高效脱除并保留活性组分(裴敏佳等, 2025)。酶法具有高专一性和温和性,但成本及酶稳定性限制了其规模化应用。

**2.3.3 微生物转化与毒性钝化** 部分微生物可通过氧化还原、甲基化或沉淀化反应改变金属价态或降低其生物活性(Naziębło *et al.*, 2025)。例如,砷甲基转移酶可将无机 As(III/V)转化为毒性更低的一甲基砷酸(MMA)或二甲基砷酸(DMA),进而达到解毒效果(王培培等, 2018);部分嗜硫酸盐细菌可将高毒性的 Cr(VI)还原为难溶 Cr(III),显著减少吸收与迁移(Chang *et al.*, 2007);携带 merA 基因的细菌可通过 Hg 还原酶将 Hg<sup>2+</sup>转化为挥发性 Hg<sup>0</sup>(Barkay *et al.*, 2003)。此方法可深度脱除难解离的重金属,但仍需评估甲基化产物在食品体系中的安全性,目前主要用于原位修复研究,在食品级藻类加工中的应用仍受到限制。

## 2.4 吸附脱除方法

吸附脱除方法是利用多孔或多官能团的吸附材料,通过物理吸附、离子交换或络合作用选择性去除重金属。该方法更适用于藻类提取液等液相体系中游离态或弱结合态重金属的脱除,在工艺可控性和装备模块化方面具有优势。

**2.4.1 传统吸附剂脱除** 传统吸附剂包括矿物材料、合成树脂及生物质基材料等,其作用机理和在食品体系的应用研究可为藻类提取物中重金属控制提供重要借鉴。矿物类吸附剂在酸性条件下对金属离子具有良好的吸附能力,如黏土矿物可使酸性饮料中的 Cu 含量降低 68.7%(Zacaron *et al.*, 2015),该吸附机理同样适用于酸性藻类提取液。羟基磷灰石在水产品蒸煮液中对 Pb、Cr 和 Cd 的脱除率分别达到 109.88%、51.68%和 76.02%(宋杨等, 2017)。树脂类材料通过离子交换机制实现选择性吸附,如强酸性阳离子树脂(D072 型)对鲑鱼肝脏匀浆中 Cd 吸附率达到 94.34%(陈一铭, 2016)。此外,壳聚糖及其衍生物等生物质基吸附剂兼具良好生物相容性与络合能力,与藻类多糖体系具有较高的适配性,展现出良好的应用潜力(邵志颖, 2021; Patel *et al.*, 2025)。

**2.4.2 新型功能化吸附剂脱除** 近年来,新型功能化吸附剂通过引入特定螯合基团或构建高比表面积结构,显著提升了对重金属的选择性与吸附容量。功能化硅胶、水凝胶、金属有机框架材料(Metal-Organic

Frameworks, MOFs)等在藻类提取物加工中表现突出。杨南超(2020)利用靶向硅胶实现了对 Pb<sup>2+</sup>、Cd<sup>2+</sup>、Hg<sup>2+</sup>等金属的选择性捕获,克服了传统吸附剂选择性不足的问题。盖雪蕾等利用改性硅胶作为吸附剂,在 pH 8、50 °C 条件下可使海带多糖中 Pb、Cd、Cr 的脱除率分别达到 93.3%、97.3%、69.3%,多糖保留率为 83.28%(盖雪蕾等, 2023)。水凝胶具有三维亲水网络结构,可在温和条件下螯合 Hg、Pb (Shen *et al.*, 2018; 李彭等, 2023)。MOFs、纳米空心颗粒等高比表面积材料也展现出巨大潜力,如 UiO-66/壳聚糖气凝胶对苹果汁中 Pb、Cd 的去除率超过 98%(Yang WX *et al.*, 2021)。然而,这类材料目前仍面临制备成本高、回收体系与安全评估尚不完善等局限,因此更适用于藻类功能多糖等产品的纯化。

## 2.5 联合脱除方法

联合脱除方法通过物理、化学或生物手段的协同作用,在有效脱除重金属的同时兼顾产品品质,是当前藻类加工过程中重要的技术发展方向。超声波辅助有机酸处理是最具代表性的组合方式。丁仲仲(2014)采用超声 313 W、柠檬酸浓度 0.10 mol/L、21 min 处理坛紫菜,使 Cd、Cr、As 和 Pb 的脱除率分别达到 88.47%、58.95%、61.42%和 46.61%,且低于国家标准限值。周青等(2017)在 0.06 mol/L 柠檬酸、超声功率 220 W、超声时间 20 min 条件下将坛紫菜的 Cd 脱除率提高到 98.5%,并保持良好色泽。此外,EDTA 螯合剂与酸处理耦合,结合超滤技术,可进一步降低岩藻多糖中结合态重金属残留(刘翼翔等, 2010)。在 50 °C 条件下,超声配合 EDTA 处理,可使极北海带(*Laminaria hyperborea*)中 As 和 Cd 分别降低 32%和 52%(Noriega-Fernández *et al.*, 2021)。这些联合工艺在提升脱除效率、减少营养成分损失方面展现出显著优势,具有重要的应用前景。

## 3 当前研究的挑战与问题

近年来,在藻类产品质量监管与市场抽查中屡次检出非即食藻类干制品中铅含量“超标”、部分出口海带及紫菜产品中镉含量“超标”以及羊栖菜、鼠尾藻(*Sargassum thunbergii*)中总砷含量偏高等,影响了消费信心和藻类产业的健康发展(王联珠等, 2021)。目前藻类产品中重金属脱除技术虽已取得一定进展,但从机理研究、中试验证到产业化应用仍存在多重瓶颈。核心难点已非单一技术的脱除效率,而在于藻类与重金属的结合及解离机制复杂、品质保持困难和产业化支撑薄弱等多重因素的共同制约。

### 3.1 微观机制解析不足制约工艺靶向优化

藻体内重金属的赋存形态复杂,不同形态的迁移性、毒性及脱除难度差异显著。然而,目前多数研究侧重于重金属总量的控制,对价态结构、结合键能、亚细胞定位及脱除过程中的动态迁移行为缺乏系统解析。常规检测技术如 ICP-MS 和 AAS 能满足总量分析,却无法区分金属的价态或结合形态;虽已引入 HPLC-ICP-MS 进行价态分析,但在处理富含多糖、多酚和矿物盐的藻类复杂基质时,存在基质干扰强、方法标准不统一等瓶颈(赵伟馨等, 2025)。高分辨率技术如同步辐射 X 射线荧光(SR-XRF)和纳米二次离子质谱(Nano-SIMS)虽能够揭示金属价态变化及微区分布,但测试成本高、样品制备复杂、设备普及性有限,难以在脱除工艺验证中大规模应用(De *et al.*, 2020)。此外,脱除工艺可能引发的重金属形态再分布、营养物质流失及细胞结构破坏三者间的因果证据链仍不明确,严重制约了高效、低损伤的靶向脱除工艺的设计与优化。

### 3.2 高效脱除与营养保持难以兼顾

在实际生产中,深度脱除重金属往往伴随营养成分损失和结构破坏。酸洗与螯合剂处理可显著降低 Cd、Pb、As 等的含量,但也会溶出岩藻多糖、蛋白质、色素及矿物质,破坏藻类的细胞结构,影响产品的质构、风味与色泽(李彭等, 2023)。物理技术如热处理、超声、脉冲电场等能促进细胞壁表面吸附态金属的解离,但对于有机结合态金属的脱除能力有限,难以满足日益严格的重金属限量要求。此外,许多研究缺乏对营养保持度、结构稳定性和功能活性的系统评价,导致实验室中的脱除技术无法转化为可行的食品加工方案。尤其在处理红藻(富含卡拉胶)和褐藻(富含岩藻黄素、多酚等天然活性成分)时,脱除工艺对质构、色泽和溶胶特性影响显著。因此,建立以脱除效率、品质保留与功能特性的综合评价体系,是推动技术产业化的关键。

### 3.3 绿色加工路径与产业化支撑体系尚不完善

目前,产业中重金属脱除主要依赖酸洗、螯合剂处理等传统工艺,普遍存在高能耗、高环境负荷及二次污染风险,与绿色可持续发展目标相悖。天然低共熔溶剂、植物配体螯合及酶促解离等新兴绿色技术逐渐成为新的研究热点,但这些技术的可降解性、安全性和产品适用性仍需进一步验证。同时,产业化脱除技术仍缺乏连续化设备、标准化工艺参数、成本效益

分析及生命周期评估,从实验室到产业化应用的“最后一公里”尚不通畅。

## 4 研究方向与展望

藻类中重金属脱除技术正处于从传统方法向绿色智能化升级的关键期,未来的发展将紧扣食品安全、营养功能与可持续发展的核心需求,通过机理探索、工艺革新与产业转化等多层面实现协同推进,推动实验室脱除技术走向大规模产业化应用。

### 4.1 深化多尺度机理解析与靶向调控

未来研究需构建从分子、细胞到藻体层面的重金属结合、迁移和转化的多尺度理论框架,系统解析重金属结合位点、价态变化及跨细胞结构迁移路径。结合高分辨成像技术与多组学(如代谢组、转录组等)方法,深入揭示重金属形态转化、跨膜转运调控和细胞响应机制,为精准设计脱除工艺参数提供理论依据。参照高等植物中金属动态储存与再迁移的研究理论(Long *et al.*, 2023),系统验证藻类的重金属迁移与调控机制,通过调控细胞壁多糖结构、EPS 分泌量或跨膜金属转运效率,提高温和脱除工艺的可控性。优先聚焦高风险重金属(如裙带菜(*Undaria suringar*)中的 Pb,紫菜及海带中的 Cd 等)开展靶向脱除机制研究,为精准脱除工艺的开发奠定基础。

### 4.2 开发绿色温和工艺与技术协同

未来脱除技术的核心是在高效脱除、营养保持与绿色低耗之间寻求平衡。天然有机酸(如柠檬酸、苹果酸、植酸)及藻源可降解螯合剂,具有选择性强、营养损失低的优势,可作为食品级安全的绿色替代品(Mok *et al.*, 2016; El Messaoudi *et al.*, 2025)。开发精准温和的解离体系,如利用酶促解离技术靶向破坏金属复合物,应用智能吸附材料(如功能化硅胶和壳聚糖等),实现靶向吸附与低损耗分离。针对重金属超标的高风险藻类产品,可开发“超声+有机酸”、“酶解+吸附”、“脉冲电场+螯合剂”等多技术融合协同工艺,并引入多目标优化算法与机器学习模型,实现工艺参数的智能化预测与调控。

### 4.3 强化产业化应用体系与推动可持续发展

面向产业化需求,未来技术发展需在装备、材料、源头控制和数字化管理方面协同推进。在装备方面,需开发连续式超声设备、循环流动反应器及低能耗渗滤装置,提高处理能效;在材料方面,需研发基于壳聚糖、藻酸盐等高选择性、可再生的食品级吸附材料,

以保障产品安全和深度脱除。在源头控制方面,应通过选育低重金属富集的藻种和进行近岸养殖污染治理等方式,降低藻类原料中重金属初始负荷。此外,结合物联网监测体系和智能生产管理平台,建立覆盖养殖、加工和流通的全链条质量控制体系,推动产业向规范化、标准化、可持续方向发展。

## 5 结语

重金属污染是制约藻类产品食用安全与产业高质量发展的关键因素,其在藻体中的复杂形态导致重金属脱除难度各异。现有物理、化学、生物及吸附等单一脱除技术在机理和应用层面各具优势,但难以兼顾深度脱除、营养保持与绿色加工的综合需求,在重金属形态分析、绿色工艺开发与产业化应用等方面仍存在明显不足。

未来研究不仅聚焦藻类产品中重金属脱除效率的提升,而且需要构建“机理认知-工艺优化-产业应用”的闭环协同模式,推动技术研发与产业实践深度融合,促进技术路径逐步向联合工艺与靶向调控方向演进,从而为藻类资源的安全高值利用及产业可持续发展提供科学支撑。

## 参 考 文 献

- 陈露, 郑丽杰, 金佳颖, 等. 铜藻中有害元素的脱除工艺优化及脱除前后砷形态的变化. 食品工业科技, 2020, 41(14): 179-185, 209 [CHEN L, ZHENG L J, JIN J Y, *et al.* Optimization of removal process of harmful elements in *Sargassum horneri* and changes of arsenic species before and after removal. Science and Technology of Food Industry, 2020, 41(14): 179-185, 209]
- 陈钰红, 邓文辉, 许晶, 等. 不同发酵方式对海带中重金属脱除效果的影响. 食品研究与开发, 2024, 45(19): 7-12 [CHEN Y H, DENG W H, XU J, *et al.* Effects of different fermentation methods on removing heavy metals from kelp (*Laminaria japonica* Aresch). Food Research and Development, 2024, 45(19): 7-12]
- 陈一铭. 鱿鱼肝脏中重金属脱除技术的研究. 大连海洋大学硕士研究生学位论文, 2016 [CHEN Y M. Research of removing heavy metal in squid liver. Master's Thesis of Dalian Ocean University, 2016]
- 丁仲仲. 坛紫菜中重金属脱除技术研究. 宁波大学硕士研究生学位论文, 2014 [DING Z Z. Research on heavy metal removal technology from *Porphyra haitanensis*. Master's Thesis of Ningbo University, 2014]
- 盖雪蕾, 李静, 张绵松, 等. 海带多糖中重金属脱除工艺研究. 齐鲁工业大学学报, 2023, 37(5): 51-59 [GAI X L, LI J, ZHANG M S, *et al.* Study on the process of heavy metals removal for *Laminaria japonica* polysaccharide. Journal of Qilu University of Technology, 2023, 37(5): 51-59]
- 顾捷, 梅光明, 杨妙峰, 等. 舟山地区三种食用海藻中镉膳食暴露健康风险等级评估. 渔业研究, 2022, 44(6): 588-598 [GU J, MEI G M, YANG M F, *et al.* Health risk classification assessment of dietary exposure to cadmium in three edible seaweeds from Zhoushan area, Zhejiang Province. Journal of Fisheries Research, 2022, 44(6): 588-598]
- 郭莹莹, 于凡, 王联珠, 等. 大食物观背景下藻类产业高质量发展路径与对策. 渔业科学进展, 2026: 1-13 [GUO Y Y, YU F, WANG L Z, *et al.* High-quality development path and countermeasures of algae industry under the background of big food view. Fisheries Science Progress, 2026: 1-13]
- 恒杰生物(浙江)股份有限公司. 一种复合藻类提取物及其制备方法与应用. 中国, 202511099911.9. 2025-08-07 [Hengjie Bio (Zhejiang) Company Limited. Composite algae extract and its preparation method and application: China, 202511099911.9. 2025-08-07]
- 黄宏, 王霄, 罗予杉, 等. 大型海藻对重金属富集作用、影响因素及应用. 上海海洋大学学报, 2022, 31(5): 1158-1167 [HUANG H, WANG X, LUO Y S, *et al.* Enrichment, influencing factors and applications of heavy metals by macroalgae. Journal of Shanghai Ocean University, 2022, 31(5): 1158-1167]
- 江浩. 坛紫菜中重金属元素的检测方法和脱除技术研究. 宁波大学硕士研究生学位论文, 2009 [JIANG H. Research on heavy metal detection and removal technology from *Porphyra haitanensis* T. J. Chang et B. F. Zheng. Master's Thesis of Ningbo University, 2009]
- 姜晓东, 汪秋宽, 李鹏亮, 等. 海带岩藻聚糖硫酸酯电渗析分离工艺. 渔业科学进展, 2014, 35(6): 120-127 [JIANG X D, WANG Q K, LI P L, *et al.* Separating fucoidan from *Laminaria japonica* using electrodialysis technology. Progress in Fishery Sciences, 2014, 35(6): 120-127]
- 蒋心诚, 李彩云, 周旭东, 等. 活体微藻对镉(II)的富集机理. 环境工程学报, 2018, 12(5): 1382-1388 [JIANG X C, LI C Y, ZHOU X D, *et al.* Accumulation mechanism of Cd<sup>2+</sup> upon living microalgae. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2018, 12(5): 1382-1388]
- 李灵生. 刚毛藻 MT 对 Pb 的吸附特性及机制. 安徽农业大学硕士研究生学位论文, 2024 [LI L S. Characterization and mechanism of adsorption of Pb by the *Cladophora* MT. Master's Thesis of Anhui Agricultural University, 2024]
- 李彭, 沈典英, 宋歌, 等. 食品中重金属脱除技术的最新研究进展. 食品安全质量检测学报, 2023, 14(9): 78-84 [LI P, SHEN D Y, SONG G, *et al.* Latest research progress on the removal technologies of heavy metals in food. Journal of Food Safety & Quality, 2023, 14(9): 78-84]
- 林洁玲, 林美金, 崔璨, 等. 海藻多糖的提取与纯化技术及其生物活性的研究进展. 中国食品添加剂, 2025(8): 31-37 [LIN J L, LIN M J, CUI C, *et al.* Advances in extraction,

- purification techniques, and biological activities of seaweed polysaccharides. *China Food Additives*, 2025(8): 31–37]
- 刘翼翔, 刘宗林, 籍保平, 等. 岩藻聚糖中重金属元素脱除方法的研究. *食品科学*, 2010, 31(20): 1–5 [LIU Y X, LIU Z L, JI B P, *et al.* Methods of removing heavy metals for extracting and purifying fucoidans from brown seaweeds. *Food Science*, 2010, 31(20): 1–5]
- 刘永涛. 海带和紫菜中金属元素水平及风险评估研究. 华中农业大学博士研究生学位论文, 2016 [LIU Y T. Study on the levels and risk assessment of metallic elements in kelp and laver. Doctoral Dissertation of Huazhong Agricultural University, 2016]
- 马准, 孙久义, 孙永超, 等. 一种基于电渗析技术的海藻提取物中重金属离子的脱除方法及其装置: ZL201811007319.1
- 裴敏佳, 王欢, 朱美红, 等. 一种复合藻类提取物及其制备方法与应用: CN 120570922 B
- 冉茂霞, 莫晓, 史永富, 等. 东海三门湾主要海产品中典型重金属累积状况. *生态毒理学报*, 2024(2): 349–358 [RAN M X, MO X, SHI Y F, *et al.* Typical heavy metals accumulation in main seafood of Sanmen Bay, the East China Sea. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2024(2): 349–358]
- 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. 南京财经大学硕士研究生学位论文, 2021 [SHAO Z Y. Removal of heavy metals from liquid food with chitosan gel beads. Master's Thesis of Nanjing University of Finance & Economics, 2021]
- 舒本胜, 翟毓秀, 刘俊荣, 等. 加工方式对海带和紫菜中砷及其形态的影响. *食品工业科技*, 2012a, 33(9): 166–170, 353 [SHU B S, ZHAI Y X, LIU J R, *et al.* Effect of different processing methods on the arsenic and its form in kelp and *Porphyra*. *Science and Technology of Food Industry*, 2012a, 33(9): 166–170, 353]
- 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. *食品科学*, 2012b, 33(24): 11–15 [SHU B S, ZHAI Y X, LIU J R, *et al.* Orthogonal array design for the optimization of arsenic removal from kelp. *Food Science*, 2012b, 33(24): 11–15]
- 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. *食品工业科技*, 2017, 38(6): 72–78 [SONG Y, LIU Y F, TANG M Y, *et al.* Research for shell-based adsorbents on adsorption performance of four kinds of heavy metals. *Science and Technology of Food Industry*, 2017, 38(6): 72–78]
- 王联珠, 赵艳芳, 李娜, 等. 海藻产品质量安全风险研究. *中国渔业质量与标准*, 2021, 11(2): 1–12 [WANG L Z, ZHAO Y F, LI N, *et al.* Study on quality and safety risk of seaweed products. *Chinese Fishery Quality and Standards*, 2021, 11(2): 1–12]
- 王培培, 陈松灿, 朱永官, 等. 微生物砷甲基化及挥发研究进展. *农业环境科学学报*, 2018, 37(7): 1377–1385 [WANG P, CHEN S C, ZHU Y G, *et al.* Advances in the research of arsenic methylation and volatilization by microorganisms. *Journal of Agro-Environment Science*, 2018, 37(7): 1377–1385]
- 杨承虎, 蔡景波, 张鹏, 等. 南麂列岛大型海藻重金属元素含量特征分析. *海洋环境科学*, 2017, 36(3): 372–378, 384 [YANG C H, CAI J B, ZHANG P, *et al.* Determination of heavy metal contents in macroalgae from the Nanji Islands, China. *Marine Environmental Science*, 2017, 36(3): 372–378, 384]
- 杨南超. 一种靶向硅胶材料吸附剂及其应用. 中国, CN111939875A. 2020-10-27 [YANG N C. Targeted silica gel material adsorbent and its application: CN111939875A. 2020-10-27]
- 杨茜. 天然低共熔溶剂在坛紫菜重金属绿色去除应用中的研究. 南京农业大学硕士研究生学位论文, 2020 [YANG Q. The application of natural deep eutectic solvent in the green removal of heavy metals from *Porphyra haitanensis*. Master's Thesis of Nanjing Agricultural University, 2020]
- 赵伟馨, 武玥, 郭文, 等. 高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱联用技术(HPLC-ICP-MS)在重金属元素形态分析中的研究进展. *中国无机分析化学*, 2025, 15(9): 1411–1417 [ZHAO W X, WU Y, GUO W, *et al.* Research advances of HPLC-ICP-MS in speciation analysis of heavy metal elements. *Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*, 2025, 15(9): 1411–1417]
- 周青, 林洪, 付晓婷, 等. 响应面法优化坛紫菜中镉的脱除工艺及其营养品质变化. *食品工业科技*, 2017, 38(14): 174–180 [ZHOU Q, LIN H, FU X T, *et al.* Optimization of cadmium removing from *Pyropia haitanensis* and its change of nutritional quality by response surface methodology. *Science and Technology of Food Industry*, 2017, 38(14): 174–180]
- 周奕, 吴永沛, 于立国. 海带岩藻聚糖硫酸酯纯化去除重金属砷和铅的研究. *水产科学*, 2012, 31(2): 102–106 [ZHOU Y, WU Y P, YU L G. The removal of arsenic and lead from purified fucoidan extracted from kelp *Laminaria japonica*. *Fisheries Science*, 2012, 31(2): 102–106]
- AKSU Z. Equilibrium and kinetic modelling of cadmium(III) biosorption by *C. vulgaris* in a batch system: Effect of temperature. *Separation and Purification Technology*, 2001, 21(3): 285–294
- ALLOWAY B J, ed. Heavy metals in soils: Trace metals and metalloids in soils and their bioavailability. Vol. 22. Springer Science & Business Media, 2012
- AMORIM-CARRILHO K, LAGE-YUSTY M A, LÓPEZ-HERNÁNDEZ J. Variation of bioactive compounds in dried seaweed *Himantalia elongate* subjected to different culinary processes. *CyTA - Journal of Food*, 2014, 12(4): 336–339
- ASHOK A, POLICEGOUDRA R, CHAUHAN O P, *et al.* Impact of different thermal treatments on heavy metals,

- aroma-active compounds, and protein-related nutritional quality of edible green seaweed *Ulva reticulata*. *Food Chemistry*, 2026, 500: 147339
- ATAFAR Z, MESDAGHINIA A, NOURI J, *et al.* Effect of fertilizer application on soil accumulation of heavy metals in a long-term field experiment. *International Journal of Environmental Research*, 2010, 4(4): 647–654
- BALZANO S, SARDO A, BLASIO M, *et al.* Microalgal metallothioneins and phytochelatins and their potential use in bioremediation. *Frontiers in Microbiology*, 2020, 11: 517
- BARKAY T, MILLER S M, SUMMERS A O. Bacterial mercury resistance from atoms to ecosystems. *FEMS Microbiology Reviews*, 2003, 27(2/3): 355–384
- BLABY-HAAS C E, MERCHANT S S. The ins and outs of algal metal transport. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Molecular Cell Research*, 2012, 1823(9): 1531–1552
- BLIKRA M J, RODE T M, SKÅRA T, *et al.* Processing of sugar kelp: Effects on mass balance, nutrient composition, and color. *LWT*, 2024, 203: 116402
- BO S, JOO B, BONG L, *et al.* Reduction of potentially toxic elements content of dried laver *Pyropia* spp. using ultrasonic treatment. *Food Chemistry*, 2025, 475: 143287
- BRUHN A, BRYNNING G, JOHANSEN A, *et al.* Fermentation of sugar kelp (*Saccharina latissima*)—effects on sensory properties, and content of minerals and metals. *Journal of Applied Phycology*, 2019, 31(5): 3175–3187
- CABELLO-GALINDO A, RUIZ H A, NOBRE C, *et al.* Biological catalyzers of brown seaweed: Biochemical properties, production, and applications. *Advances in Food Bioproducts and Bioprocessing Technologies*. CRC Press, 2019, 81–96
- CHEN Z H, OSMAN A I, ROONEY D W, *et al.* Remediation of heavy metals in polluted water by immobilized algae: Current applications and future perspectives. *Sustainability*, 2023, 15(6): 5128
- CHI Y Z, LI H N, FAN L, *et al.* Metal-ion-binding properties of ulvan extracted from *Ulva clathrata* and structural characterization of its complexes. *Carbohydrate Polymers*, 2021, 272: 118508
- COX S, GUPTA S, ABU-GHANNAM N. Application of response surface methodology to study the influence of hydrothermal processing on phytochemical constituents of the Irish edible brown seaweed *Himanthalia elongata*. *Botanica Marina*, 2011, 54(5): 471–480
- DANOUCHE M, EL GHACHTOULI N, EL ARROUSSI H. Phycoremediation mechanisms of heavy metals using living green microalgae: Physicochemical and molecular approaches for enhancing selectivity and removal capacity. *Heliyon*, 2021, 7(7): e07609
- DAVIS T A, VOLESKY B, MUCCI A. A review of the biochemistry of heavy metal biosorption by brown algae. *Water Research*, 2003, 37(18): 4311–4330
- DE SAMBER B, DE RYCKE R, DE BRUYNE M, *et al.* Effect of sample preparation techniques upon single cell chemical imaging: A practical comparison between synchrotron radiation based X-ray fluorescence (SR-XRF) and Nanoscopic Secondary Ion Mass Spectrometry (nano-SIMS). *Analytica Chimica Acta*, 2020, 1106: 22–32
- EL MESSAOUDI N, MIYAH Y, GEORGIN J, *et al.* A review of the synthesis of  $\kappa$ -carrageenan-based nanocomposites as a suitable adsorbent for the removal of dyes and heavy metals from wastewater. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2025, 322: 146585
- FODAY E H Jr, BO B, XU X H, *et al.* Removal of toxic heavy metals from contaminated aqueous solutions using seaweeds: A review. *Sustainability*, 2021, 13(21): 12311
- GAO S K, YIN R, WANG X C, *et al.* Structure characteristics, biochemical properties, and pharmaceutical applications of alginate lyases. *Marine Drugs*, 2021, 19(11): 628
- HANAOKA K, YOSIDA K, TAMANO M, *et al.* Arsenic in the prepared edible brown Alga hijiki, *Hizikia fusiforme*. *Applied Organometallic Chemistry*, 2001, 15(6): 561–565
- HO K K H Y, REDAN B W. Impact of thermal processing on the nutrients, phytochemicals, and metal contaminants in edible algae. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 2022, 62(2): 508–526
- HUANG Y, FENG F, JIANG J, *et al.* Green and efficient extraction of rutin from Tartary buckwheat hull by using natural deep eutectic solvents. *Food Chemistry*, 2017, 221: 1400–1405
- KARKI B K, LAMICHHANE K, JOSHI L, *et al.* Risk assessment of heavy metals in the major surface water system of Nepal with potential remediation technologies. *Environmental Challenges*, 2024, 14: 100865
- LINDENMAYER R, LU L, EIVAZI F, *et al.* Atomic spectroscopy-based analysis of heavy metals in seaweed species. *Applied Sciences*, 2023, 13(8): 4764
- LIU J, WU R, LI H, *et al.* Contamination and source identification of heavy metals in the seaweed and surrounding environment of a typical marine farm, China. *Science of the Total Environment*, 2021, 762: 143620
- LODEIRO P, BARRIADA J L, HERRERO R, *et al.* The marine macroalga *Cystoseira baccata* as biosorbent for cadmium(II) and lead(II) removal: Kinetic and equilibrium studies. *Environmental Pollution*, 2006, 142(2): 264–273
- LONG H, FANG J H, YE L, *et al.* Structural and functional regulation of *Chlamydomonas* lysosome-related organelles during environmental changes. *Plant Physiology*, 2023, 192(2): 927–944
- LUO L, YANG T, DZAKPASU M, *et al.* Interplay of humic acid and Cr(VI) on green microalgae: Metabolic responses and chromium enrichment. *Journal of Hazardous Materials*, 2024, 480: 135885
- MACHADO A A, VALIAPARAMPIL J G, LAVANYA M.

- Unlocking the potential of algae for heavy metal remediation. *Water, Air, & Soil Pollution*, 2024, 235(10): 629
- MAZUR L P, CECHINEL M A P, DE SOUZA S M A G U, *et al.* Brown marine macroalgae as natural cation exchangers for toxic metal removal from industrial wastewaters: A review. *Journal of Environmental Management*, 2018, 223: 215–253
- MISHRA D, PATRA S, KUMAR S D, *et al.* A mini-review on heavy metals accumulation in seaweed of India: Prospects for phyco-remediation. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2025, 197(6): 692
- MOK J S, SON K T, LEE T S, *et al.* Removal of hazardous heavy metals (Cd, Cr, and Pb) from laver *Pyropia* sp. with acid treatment. *Korean Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 2016, 49(5): 556–563
- MOMEN S, ALAVI F, AIDER M. Alkali-mediated treatments for extraction and functional modification of proteins: Critical and application review. *Trends in Food Science & Technology*, 2021, 110: 778–797
- NAZIĘBŁO A, DOBRZYŃSKI J. Biotransformation of As, Cr, Hg, and Mn by pseudomonadota: Chances and risks. *Biodegradation*, 2025, 36(4): 60
- NORIEGA-FERNÁNDEZ E, SONE I, ASTRÁIN-REDÍN L, *et al.* Innovative ultrasound-assisted approaches towards reduction of heavy metals and iodine in macroalgal biomass. *Foods*, 2021, 10(3): 649
- PACYNĄ J M, PACYNĄ E G, SUNDSETH K. Global emission of mercury to the atmosphere from anthropogenic sources in 2005 and projections to 2020. In: *Global Mercury Emissions to the Atmosphere from Anthropogenic Sources in 2005 and Projections to 2020*. Springer, Dordrecht, 2010: 1–13
- PARK G Y, KANG D E, DAVAATSEREN M, *et al.* Reduction of total, organic, and inorganic arsenic content in *Hizikia fusiforme* (Hijiki). *Food Science and Biotechnology*, 2019, 28(2): 615–622
- PARMAR K S, PATEL K M. Biosorption and bioremediation of heavy metal ions from wastewater using algae: A comprehensive review. *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, 2025, 41(7): 262
- PATEL P K, UPPALURI R V S. Chitosan and its functionalized derivatives for heavy metal ion elimination: A review of synthesis, mechanisms, and characterization studies. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2025, 345: 103632
- REIMANN C, DE CARITAT P. Chemical elements in the environment: factsheets for the geochemist and the environmental scientist. Berlin: Springer, 1998
- RIVERO-PINO F, GONZALEZ-DE LA ROSA T, TORRECILLAS-LOPEZ M, *et al.* Characterization of *Rugulopteryx okamuræ* algae: A source of bioactive peptides, omega-3 fatty acids, and volatile compounds. *Food Chemistry*, 2025, 473: 143084
- RODRIGUES D, FREITAS A C, QUEIRÓS R, *et al.* Bioactive polysaccharides extracts from *Sargassum muticum* by high hydrostatic pressure: Bioactive polysaccharide extracts from seaweed. *Journal of Food Processing and Preservation*, 2017, 41(1): e12977
- ROMERA E, GONZÁLEZ F, BALLESTER A, *et al.* Comparative study of biosorption of heavy metals using different types of algae. *Bioresource Technology*, 2007, 98(17): 3344–3353
- SARAVANAN P, SARAVANAN V, RAJESHKANNAN R, *et al.* Comprehensive review on toxic heavy metals in the aquatic system: Sources, identification, treatment strategies, and health risk assessment. *Environmental Research*, 2024, 258: 119440
- CHANG I S, KIM B H. Effect of sulfate reduction activity on biological treatment of hexavalent chromium [Cr(VI)] contaminated electroplating wastewater under sulfate-rich condition. *Chemosphere*, 2007, 68(2): 218–226
- SHEN C, PENG B, WANG Y, *et al.* Pb<sup>2+</sup> and Hg<sup>2+</sup> removal from polluted milk by di-acrylated Pluronic P123 hydrogels. *Food Chemistry*, 2018, 258: 331–336
- SHENG P X, TING Y P, CHEN J P, *et al.* Sorption of lead, copper, cadmium, zinc, and nickel by marine algal biomass: Characterization of biosorptive capacity and investigation of mechanisms. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2004, 275(1): 131–141
- SIDDIQUE M A M, HOSSAIN M S, CHAKMA B, *et al.* Metal and metalloid bioaccumulation in dried red seaweed *Hypnea musciformis* and health risk assessment for consumers. *Marine Pollution Bulletin*, 2023, 194: 115302
- STÉVANT P, MARFAING H, DUINKER A, *et al.* Biomass soaking treatments to reduce potentially undesirable compounds in the edible seaweeds sugar kelp (*Saccharina latissima*) and winged kelp (*Alaria esculenta*) and health risk estimation for human consumption. *Journal of Applied Phycology*, 2018, 30(3): 2047–2060
- STREETS D G, HOROWITZ H M, LU Z F, *et al.* Global and regional trends in mercury emissions and concentrations, 2010–2015. *Atmospheric Environment*, 2019, 201: 417–427
- TESSIER A, CAMPBELL P G C, BISSON M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry*, 1979, 51(7): 844–851
- WANG H, WANG Q, ZHU J H, *et al.* Optimization of high-pressure-assisted extraction of cadmium and lead from kelp (*Laminaria japonica*) using response surface methodology. *Foods*, 2022, 11(7): 1036
- WANG J L, CHEN C. Biosorbents for heavy metals removal and their future. *Biotechnology Advances*, 2009, 27(2): 195–226
- WANG M, ZHOU J J, CASTAGNINI J M, *et al.* Pulsed electric field (PEF) recovery of biomolecules from *Chlorella*: Extract efficiency, nutrient relative value, and algae morphology analysis. *Food Chemistry*, 2023, 404: 134615

- WANG X M, FENG J J, MA Z, *et al.* Application of response surface methodology for modeling and optimization of lead (Pb(II)) removal from seaweed extracts *via* electro dialysis. *Desalination and Water Treatment*, 2020, 179: 280–287
- YANG W X, CHENG M J, 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. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 401: 123318
- YANG X, ZANG Y Y, YANG S, *et al.* Green and efficient removal of heavy metals from *Porphyra haitanensis* using natural deep eutectic solvents. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 2021, 101(7): 2930–2939
- ZACARONI L M, MAGRIOTIS Z M, DAS GRAÇAS CARDOSO M, *et al.* Natural clay and commercial activated charcoal: Properties and application for the removal of copper from cachaça. *Food Control*, 2015, 47: 536–544
- ZHANG Y B, LI Y, SHI F, *et al.* Seasonal and spatial variation in species diversity, abundance, and element accumulation capacities of macroalgae in mangrove forests of Zhanjiang, China. *Acta Oceanologica Sinica*, 2014, 33(8): 73–82

(编辑 冯小花)

## Advances in Techniques for Removing Heavy Metals from Algal Products

GUO Yingying<sup>1,2</sup>, YU Fan<sup>1</sup>, LI Na<sup>1,2</sup>, ZHU Wenjia<sup>1,2</sup>, JIANG Yanhua<sup>1,2</sup>, WANG Lianzhu<sup>1,2</sup>, YAO Lin<sup>1,2</sup>✉

(1. Yellow Sea Fisheries Research Institute, Chinese Academy of Fishery Sciences, Qingdao 266071, China;

2. Key Laboratory of Testing and Evaluation for Aquatic Product Safety and Quality,

Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Qingdao 266071, China)

**Abstract** Algae, a blue resource with high nutritional value and environmental regulation functions, have cell walls and extracellular matrices rich in various functional groups. These characteristics enable algae to accumulate harmful heavy metals, such as lead (Pb), cadmium (Cd), arsenic (As), and mercury (Hg) easily, posing potential food safety risks. In this review, we cover the sources, accumulation mechanisms, and speciation of heavy metals in algae, focusing on the principles, effects, and applicability of major removal techniques, including physical (heat treatment, ultrasound, and high pressure), chemical (acid washing, chelating agents, and natural deep eutectic solvents), biological (fermentation, enzymatic hydrolysis, and microbial conversion), and adsorption methods. In addition, the potential applications of combined multi-technique approaches are explored. Current studies face challenges such as an insufficient understanding of speciation, difficulty in balancing efficient removal and nutrient retention, and the underdevelopment of green processing routes and industrial support systems. Future research should focus on multiscale mechanistic analysis, the development of green and mild processes, and the strengthening of industrial application frameworks, aiming to enhance the food safety of algae products and promote high-quality industrial development.

**Key words** Algae; Heavy metals; Removal technologies; Metal speciation; Food safety

✉ Corresponding author: YAO Lin, Email: yaolin@ysfri.ac.cn