



大豆黄浆水的无害化处理及再利用研究进展

于寒松^{1,2}, 陈健^{1,2}, 蔡蕾^{1,2}, 付洪玲^{1,2}, 原畅蔚¹, 徐源浩¹, 吕博^{1,2}

(1. 吉林农业大学 食品科学与工程学院, 吉林 长春 130118; 2. 国家大豆产业技术体系加工研究室, 吉林 长春 130118)

摘要:随着社会的发展,人们对于豆腐的品质和需求量越来越高,各种豆腐企业数量也越来越多。黄浆水是豆腐制作过程中出现的副产物,它含有丰富的营养物质,但是往往在不加处理的情况下被当作废水排放,造成了资源浪费和环境污染。因此,如何降低黄浆水对环境的污染以及如何高效回收利用黄浆水迫在眉睫。根据黄浆水污染的特性,降低黄浆水中蛋白质的含量和减少金属离子的含量是两种减少黄浆水污染的有效手段,可以针对性地控制黄浆水的污染物质,减少黄浆水治理的盲目性,提高处理黄浆水污染的效率。维生素、大豆低聚糖、大豆异黄酮、乳清蛋白等是黄浆水中含量较高的营养物质,也是目前广泛关注的营养物质,对于这些营养物质利用也是目前黄浆水研究的重中之重。本文概述了黄浆水的来源与污染原因、黄浆水无害化的主要方法、黄浆水的高值化利用,总结归纳了国内外对大豆黄浆水的研究,展望未来黄浆水治理及利用的应用前景,为黄浆水产业化提供参考和启发。

关键词:黄浆水;无害化;高值化利用

Research Progress on Harmless Treatment and Reuse of Soybean Yellow Pulp Water

YU Hansong^{1,2}, CHEN Jian^{1,2}, CAI Lei^{1,2}, FU Hongling^{1,2}, YUAN Changwei¹, XU Yuanhao¹, LYU Bo^{1,2}

(1. College of Food Science and Engineering, Jilin Agricultural University, Changchun 130118, China; 2. Division of Soybean Processing, Soybean Research & Development Center, Chinese Agricultural Research System, Changchun 130118, China)

Abstract: With the development of society, the quality and demand for tofu are getting higher and higher, and the number of various tofu enterprises is also increasing. Yellow pulp water is a by-product in the process of tofu production. It is rich in nutrients, but it is often discharged as waste water without treatment, resulting in resource waste and environmental pollution. Therefore, how to reduce the pollution of yellow pulp water to the environment and how to recycle yellow pulp water efficiently is urgent. According to the characteristics of yellow pulp water pollution, reducing the content of protein in yellow pulp water and reducing the content of metal ions are two effective means to reduce yellow pulp water pollution, which can be targeted to control the pollution substances in yellow pulp water, reduce the blindness of yellow pulp water treatment, and increase the efficiency of treating yellow pulp water pollution. Vitamin, soybean oligosaccharide, soybean isoflavone, whey protein, etc. are the nutrients with high content in yellow pulp water, and they are also the nutrients that are widely concerned at present. The utilization of these nutrients is also the most important thing in yellow pulp water research. In this paper, the sources and pollution causes of yellow pulp water, the main methods of harmless yellow pulp water, and high value utilization of yellow pulp water were summarized, and the research on soybean yellow pulp water at home and abroad was summarized, and the application prospect of yellow pulp water treatment and utilization in the future was prospected to provide reference and inspiration for the industrialization of yellow pulp water.

Keywords: yellow pulp water; harmless; high value utilization

大豆是人们日常生活中不可或缺的粮油作物。大豆从先秦时期的主食到汉代以后的副食^[1],始终在中华民族几千年的历史长河中发挥着重要作用。豆腐在我国具有历史久远、分布广泛、种类繁多的特点,历经了岁月长河的冲刷历久弥新,从普通人家的小葱拌豆腐到国宴上的文思豆腐,无不展现豆腐的活力和生命力。因地域不同豆腐的制作方法也有一定差别,比如山西地区喜食醋故而山西地区制作豆腐的凝固剂是醋酸,云贵川地区则使用的是硫酸镁,而江浙地区更多的使用酸浆^[2]。除此以

外,日本也出现了一种叫做葡萄糖内酯的新型凝固剂^[3],证明了国外也有对豆腐的研究。工业时代以后,豆腐的制作模式也出现了较大的变化。家庭式的小作坊逐渐被大型工厂取代,并且随着人口的大量增加,豆腐的需求量也大大增加,这就导致了在制作豆腐的过程中产生了大量废水。

黄浆水是豆腐制作过程中产生的副产物,据统计每加工1 t大豆将排放2~5 t黄浆水。黄浆水中含有如大豆乳清蛋白、大豆低聚糖、维生素类、有机酸、大豆异黄酮、大豆皂苷等功能性物质,也包括如

收稿日期:2023-06-08

基金项目:吉林省科技发展规划项目(20220202069NC);富含大豆异黄酮发酵营养健康食品加工关键技术研发与产业化;国家大豆产业技术体系建设专项(CARS-04)。

第一作者:于寒松(1979—),男,教授,博士,主要从事大豆精深加工及综合利用领域研究。E-mail:yuhansong@163.com。

通讯作者:吕博(1994—),男,讲师,博士,主要从事大豆副产物高值化加工领域研究。E-mail:michael_lybo@163.com。

胰蛋白酶抑制剂、凝集素、脂肪氧合酶等抗营养因子。由于黄浆水含有大量的营养物质,会对环境产生严重的伤害,水体富营养化就是非常典型的例子。并且大量营养物质的流失也造成了巨大的浪费^[4]。我国在20世纪70年代开始注意到这个问题,并且提出大豆黄浆水的综合利用^[5]。张焕焕等^[6]通过收集资料发现大豆黄浆水可以加工食品如制作豆腐凝固剂、饮料以及调味品,也可以将黄浆水作为发酵基质如发酵制备细胞纤维素、虾青素、核黄素等,大幅度提高了黄浆水的价值。黄浆水的再利用不仅带来了经济价值、解决了环境问题,而且有利于黄浆水的产业发展,有助于形成当地特色的食品产业。本文通过对黄浆水来源特征、处理方法、利用等几个方面进行综述,提出了部分潜在新型高值化利用方法,以期为黄浆水产业化提供参考和启发

1 黄浆水的来源及特征

传统豆腐一般都要经历泡豆、磨豆、过滤、煮浆、点卤凝固和压制成型几个步骤,有些地区的制作方法在漫长的发展过程中出现了略微不同的制作工艺^[7]。而这些豆腐生产工艺中不可避免的都会

会出现高浓度废水和低浓度废水。低浓度废水大多是生产清洁水,这部分废水会随着加工量、场地工器具等的影响出现较大的波动,大约为豆重的10~20倍。低浓度废水的主要污染物质包括糖类、乳清蛋白、豆渣、清洁剂等^[8]。高浓度废水来源于泡豆水和压滤成型时排放的黄浆水。泡豆水一般为豆重的1~1.5倍,黄浆水一般为豆重的4.5~5.5倍。泡豆水的主要成分包括:柠檬酸等有机酸,水溶性非蛋白氮、水苏糖、棉子糖等寡糖以及水溶性维生素、矿物质等,此外还含有异黄酮等色素物质。

豆腐生产排放的黄浆水和生产大豆分离蛋白时排放的乳清的水质和有价值组分的含量有所区别但比较相近。为了方便起见很多文献资料将豆制品生产过程中排放的高浓度废水统一为“乳清废水”(表1和表2)。另外现代工业生产豆腐跟传统方法一样需要使用大量的水,导致产出后的废水数量也极其庞大,平均1t大豆就会产生2~5t黄浆水^[9],黄浆水中的生物需氧量、化学耗氧量含量都非常高,属于高浓度废水。有报道称生产75t大豆产生的废水中生物需氧量的含量相当于城市中约3万人1d的生活污水^[10]。

表 1 乳清废水和黄浆水的水质^[11]
Table 1 Yellow pulp water and whey protein water quality^[11]

项目 Item	水温 Water temperature/ ℃	pH	总磷 Total phosphorus/ (mg·L ⁻¹)	生物需氧量 Biological oxygen demand/ (mg·L ⁻¹)	化学耗氧量 Chemical oxygen consumption/ (mg·L ⁻¹)	悬浮物 Suspended solids/ (mg·L ⁻¹)
乳清蛋白 Whey protein	35~40	4~6	100	10000	20000	550
黄浆水 Yellow pulp water	30~50	5.0	21	8803.4	14672.3	957.4

表 2 大豆黄浆水成分分析^[12]
Table 2 Analysis of water constituents in soybean yellow pulp^[12]

项目 Item/(mg·g ⁻¹)	蛋白质 Protein	脂肪 Fat	总糖 Total sugars	皂苷 Saponins	水苏糖 Stachyose	异黄酮 Isoflavones	棉籽糖 Cotton seed sugar
黄浆水 Yellow pulp water	6.5	3.6	9.9	0.3	2.8	0.2	0.7

黄浆水中的金属离子也是污染的主要来源,金属离子主要来自于用来点卤凝固的凝固剂,凝固剂的浓度和种类会直接决定豆腐的产出量和豆腐的口感^[13],随着人口的快速增长、城市化的快速发展及快递行业、运输行业、冷冻行业的大力发展,豆腐需求也是大大提升,某些企业为了提高产出比,往往会添加过量的凝固剂,以求缩短豆腐的制作时间。而这些过量的种类繁多的凝固剂在豆腐成型后会随着黄浆水进入到自然环境中,造成金属离子的污染。值得注意的是,虽然豆腐行业已经开始了

工业化生产,但是大部分工厂仍旧属于小微企业,不但位置分散,而且很多位于城市边缘,无法利用城市废水处理体系。

2 大豆黄浆水无害化处理的主要方法

目前大豆加工企业排放黄浆水对环境的主要影响包括丰富的营养物质造成水体富营养化的问题以及高浓度离子对水体以及土壤离子环境的破坏,所以实现黄浆水无害化需要去除水中的金属离子和乳清蛋白。

2.1 低盐离子黄浆水

现阶段较为可行的方法是在豆腐制作过程中直接控制凝固剂添加量,这种方法成本低,后续处理投入低,比较适合在企业中推广应用。

目前最佳凝固剂的测定参照比较多的是 Liu 等^[14]的方法。栾菲等^[15]选择了绥豆 22、徐豆 14 两种大豆作为原料制作豆腐,研究添加 MgCl_2 和 CaSO_4 两种凝固剂的最佳凝固剂含量,发现采用不同的凝固剂和工艺制得的豆浆和豆腐中比较重要的 6 种挥发性物质的含量和总的含量均呈现显著性差异。戴意强等^[16]也对 MgCl_2 和 CaSO_4 两种凝固剂以 3% 浓度制作的豆腐进行分析,结果表明合适的凝固剂添加量对豆腐的色差、质构、豆腐得率、风味物质、微观结构和感官评价有着正向的作用。综上所述,最佳凝固剂虽然一定程度上会增加时间成本和人力成本,但是对豆腐成型有正向的作用,在最佳凝固剂的调控下,黄浆水中的离子含量也会降低。

2.2 乳清蛋白分离

2.2.1 膜分离法 膜分离技术是目前回收大豆乳清蛋白比较多的方法,膜分离技术一般包括纳滤、超滤、微滤、反渗透、大孔树脂吸附等。赵丽颖等^[17]在研究了膜分离技术后,对逐级分离乳清蛋白中的营养物质进行了综述,介绍了多种技术多种设备回收利用大豆蛋白的原理和优势,指出膜分离技术在应用于大豆废水时可以产出高价值副产物的同时可以减少对环境的污染。袁其朋等^[18]也通过超滤、纳滤、反渗透 3 种方法分离出了黄浆水中绝大多数的蛋白质、水苏糖、棉子糖等营养物质,回收了大量的纯水,为黄浆水中营养物质的主要成份提供了新的思路。王洪波等^[19]在黄浆水的超滤实验中分析了流速、温度、压力、pH 值等对黄浆水的截留率和渗透流量的影响,结果表明在一定条件下,超滤技术可以回收新产生的黄浆水中的全部脂肪以及 70% 以上的蛋白质和总糖。田旭等^[20]研究了 1 款膜系统,在一定条件下黄浆水经过该系统分离过滤后,总糖透过率为 93.73%,蛋白质的截留率为 83.44%,同时大幅度降低了废水中的 BOD 和 COD 含量,该研究表示这款膜系统可以在不添加试剂和常温下大幅度分离黄浆水中的大豆低聚糖和乳清蛋白,分离的蛋白质纯度较高,对豆制品企业治污帮助较大。

2.2.2 絮凝法 在二十一世纪初时絮凝剂比较广泛地应用在纺织产业、制药产业的废水处理中,而在食品行业的应用少之又少。近年来絮凝剂在食品行业中的应用逐渐受到重视,研究逐渐增多。徐忠等^[21]配制出聚合氯化铝溶液、聚合氯化铁溶液、聚合稀酰胺溶液 3 种溶液为絮凝剂,分析了温度、时

间、pH、絮凝剂加入量对乳清中蛋白去除量的影响,确定了最佳絮凝条件。孙婕等^[22]为了在大豆废水中回收大豆蛋白,通过单因素试验确定处理时间、pH、处理温度及壳聚糖的最佳用量,再经四因素三水平正交试验确定最佳工艺条件,最终得蛋白得率为 41.48%。张东杰等^[23]发现壳聚糖不但可以去除乳清中的蛋白,而且还可以去除大豆分离蛋白中的残留砷。董海丽^[24]采用磁性壳聚糖来提取黄浆水中的蛋白质,发现在 pH5、30 ℃ 的条件下投入磁性壳聚糖 $25 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$,使其接触 10 min,此时黄浆水中的蛋白质去除率高达 95.6%,并且吸附后的蛋白质更加容易分离。另外,李朝阳等^[25]利用高压均质协同壳聚糖萃取黄浆水中的蛋白质,结果表明,当蛋白/多糖质量比为 2:1 时,与未高压均质处理相比,高压均质 (90 MPa) 协同壳聚糖处理使蛋白回收率显著增加 ($P < 0.05$),达到 61.92%。大豆分离蛋白的 α -螺旋和 β -折叠含量无规卷曲含量随着高压均质压力的逐渐升高呈现增加趋势,荧光强度和 λ_{max} 呈现增加趋势。

2.2.3 泡沫分离法 泡沫分离法是一种新型技术,近年来在各行各业被广泛使用,食品行业对它的研究也在逐年增加。杨向平等^[26]利用泡沫分离法提取豆制品企业排放的黄浆水中的大豆分离蛋白,结果表明:当通气量为 $15.0 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$ 、pH5、液池高度与泡沫层比 1:3,进料浓度为 $0.54 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$,此时脱除率最高,可以达到 48.5%。刘颖等^[27]对泡沫分离法进行了比较全面的分析概括,认为泡沫分析法具有设备简单、投资少、能耗小、操作方便等优点,同时也指出泡沫分析法对高浓度的溶液分离效率较低,得不到较高富集比的泡沫浓缩液。泡沫分离法作为新兴的分离技术具有较好的发展前景,但是仍然需要继续研究克服其种种局限性。

2.3 其他

无土栽培是指以水、草炭或森林腐叶土、蛭石等介质作为植株根系的基质固定植株,植物根系能直接接触营养液的栽培方式,由于黄浆水具有丰富的营养价值,无土栽培中对黄浆水的应用也在逐渐增加。陈钰婕^[28]利用黄浆水无土栽培水芹,发现水芹可以大幅度降低黄浆水的污染,在为期 15 d 的周期中 COD、 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 、TN 的含量均下降到原来的 50% 以下。最重要的是,该技术大幅度降低了黄浆水的污染危害和治理成本,复合倡导的 3D 立体循环农业方针,为治污开发了新思路。

豆腐企业分散广且规模小、治理成本巨大等都是实现黄浆水无害化难以实现的客观原因,结合现实情况以及目前对黄浆水回收技术来看,黄浆水绝对不能采取先污染后治理的方式,而是应该在源头

上对黄浆水的污染进行限制。大豆废水中的蛋白是治理黄浆水污染的重中之重,但是现在多数处理大豆蛋白的方法仍然具有很大局限性,如何提高处理大豆蛋白的效率以及提升处理单位的规模也是亟需处理的问题。

3 大豆黄浆水的高值化利用

大豆黄浆水综合利用在 20 世纪 70 年代被提出,在 90 年代得到关注并迅速发展,近十年开始使用生物技术解决黄浆水的处理问题。黄浆水的组成复杂,含有如大豆乳清蛋白、大豆低聚糖、维生素类、有机酸、大豆异黄酮、大豆皂苷等功能性物质,也包括如胰蛋白酶抑制剂、凝集素、脂肪氧合酶等抗营养因子。此外,黄浆水易于被微生物利用,将其直接加工为食品,如豆腐凝固剂、发酵饮料或调味品等研究也有出现;将其作为微生物的碳源、氮源用于纤维素、虾青素、核黄素、 γ -氨基丁酸等功能性物质的制备也是其现阶段主要用途之一。

3.1 黄浆水中提取大豆乳清蛋白及利用

大豆乳清蛋白是黄浆水对环境产生危害的原因之一,同时也是黄浆水中含量最多的营养物质。Chua 等^[29]对国内外大豆乳清蛋白利用进行综述,文中指出物理法和微生物法是目前利用乳清蛋白的主要方法。物理方法包括营养物质(例如异黄酮、蛋白质和矿物质)的回收和各种功能成分(例如乳化剂)的生产,而微生物/酶方法包括使用微生物和酶(例如益生元和柠檬酸)生产功能成分,微生物的繁殖(例如益生菌)以及生物燃料生产。田心建等^[30]通过磷酸为沉淀剂来提取黄浆水的大豆蛋白,找到了最佳工艺条件下最适宜的离子交换脱盐条件。在此条件下,大豆低聚糖的产出有明显的增加。

张志超等^[31]在进行小鼠的毒性试验后证明黄浆水无毒性,可以应用于食品生产加工。梁得福等^[32]为阐明大豆-乳清蛋白对 SD 大鼠机体免疫的影响进行了为期 60 d 的试验,饲料中的蛋白源为大豆-乳清蛋白时可提高正常 SD 大鼠的免疫能力,证明了大豆乳清蛋白不但可以供给营养,并且具有一定的功能性,为研制有关大豆乳清蛋白的保健食品进行了技术储备。

3.2 黄浆水中大豆低聚糖的提取

大豆中存在的可溶性糖总称为大豆低聚糖,其中含量最多的是蔗糖,其次是水苏糖。大豆低聚糖可以促进肠道蠕动,还可以增加人体免疫力,延缓集体衰老,分解抗癌物质,是大豆中非常有价值的营养物质^[33]。张丽丽等^[34]利用醇提取法从糖蜜中提取大豆低聚糖,并且优化了工艺条件,得到粗提物的得率为 55%,纯度为 66.3%,在室温下大豆低

聚糖的粗提物经过饱和石灰水纯化后得到的大豆低聚糖纯度高达 84%。刘峥等^[35]和王章存等^[36]通过微波法得到的大豆低聚糖相较于传统的水溶、热提取法需要的时间明显缩短,溶出率大大提高。同时,发现大豆低聚糖的提取率与平均辐射功率以及辐射时间成正比。

相比于物理和化学方法对大豆低聚糖提取纯度不高、耗能大、效率不高的缺点,膜分离技术和微生物发酵法具有投资少、耗能低、前景广的优点^[37]。Kim 等^[38]在使用超滤法的前提下得到的大豆低聚糖可以去除 90% 以上的蛋白质。王文侠等^[39]通过正交试验确定了最佳工艺条件并且通过 HPLC 法对发酵液中的糖组分进行了测定,发现在最佳条件下,棉子糖和水苏糖几乎没有损耗,而蔗糖和葡萄糖几乎被完全消耗。严玲^[40]采用电渗析法对粗糖溶液进行脱糖,活性炭工艺对超滤透过液进行脱色,通过最佳脱盐条件得到脱盐率和低聚糖保留率分别为 97.15% 和 85.23%。

3.3 大豆异黄酮的分离提取

大豆异黄酮是一种和雌激素具有相似结构的多酚,具有抗氧化、抗肿瘤、预防心血管疾病的生理活性^[41-44],有良好发展前景,而近 50% 大豆异黄酮都存在于黄浆水中,所以从黄浆水中提取大豆异黄酮也是研究重点。

回收异黄酮的方法有乙酸乙酯萃取法、大孔树脂吸附法和超滤分离技术。井乐刚等^[45]使用通过萃取技术跟超滤技术在一定条件下得到的大豆异黄酮的截留率为 7.6%^[46]。诸绍霞^[11]利用三波法对黄浆水中的大豆异黄酮进行检测,测定结果为 88 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$,在采用乙酸乙酯萃取黄浆水时,发现大豆异黄酮的萃取率高达 52.8%。井乐刚^[46]和褚绍霞^[11]均对有机试剂萃取大豆异黄酮的方法进行了研究试验,结果表明乙酸乙酯是萃取溶剂中的最佳选择。

杨敬东等^[47]研究解吸率、操作周期、处理量和提取率等因素对乙酸乙酯萃取法和大孔树脂吸附法提取黄浆水中的大豆异黄酮的影响,得到大豆异黄酮洗脱率为 85.5%,大豆异黄酮总回收率为 59.6%。顾建明等^[48]认为大孔树脂虽然吸附能力强,但是含有大量不利于人体的成分,而且卫生部 2022 年 135 号文件中表示不支持大孔树脂在食品行业的使用。相比之下,有机溶剂健康无毒,在食品行业的应用会更加广泛。

3.4 黄浆水作为微生物发酵基质的应用

江连洲等^[49]以黄浆水为基础培养基开始培养微生物,得到的结果如表 3 所示,结果表明,阿氏假囊酵母与薛氏丙酸杆菌的复合菌种适于黄浆水发酵 B 族维生素的复合菌种,为黄浆水的充分利用奠定了基础。

表 3 菌种的筛选及接种量选择^[49]

Table 3 Screening of strains and selection of inoculum quantity

菌种 Strain	培养基 Culture medium	接种量 Vaccination amount/%	菌丝长势 Mycelium growth
阿氏假囊酵母 <i>Pseudocystis Aspergillus</i>	黄浆水 100% pH7.0	2 5 8	有白色斑点 稍有丝状物 菌丝长势好
阿舒假囊母 <i>Achou</i>	黄浆水 90% 葡萄糖 10% KH ₂ PO ₄ 调至 pH7.0	2 5 8	未见菌丝 菌丝长势一般 菌丝长势一般
薛氏丙酸杆菌 <i>Propionibacterium Schroeder</i>	黄浆水 95% 葡萄糖 5% K ₂ PO ₄ 调至 pH6.8	2 5 8	未见菌丝 稍见菌丝 菌丝长势较好
阿氏假囊酵母与丙酸杆菌复合 1:1 1:1 complex of <i>Pseudocystis albicans</i> and <i>Propionibacterium</i>	黄浆水 95% 葡萄糖 5% pH7.0	2 5 8	未见菌丝 菌丝长势较好 菌丝长势好
阿舒假囊酵母与丙酸杆菌复合 1:1 1:1 complex of <i>Saccharomyces Achou</i> and <i>Propionibacterium</i>	黄浆水 95% 葡萄糖 5% pH7.0	2 5 8	未见菌丝 菌丝少长势一般 菌丝少长势一般

刘平等^[50]将大豆黄浆水作为原料,以谢氏病酸杆菌为菌种,进行了黄浆水预处理、单因素试验、真面菌种活化、正交试验等试验,得到了合适的发酵条件。Yu 等^[51]以丙酸杆菌为菌种,以黄浆水为发酵基质在不同波长光培养下,在不连续蓝光条件下维 B12 增长为之前的 3 倍。宋德贵等^[52]利用阿氏假囊酵母发酵工业豆渣黄浆生产核黄素,经过正交试验得出了产出核黄素的最适宜条件。

3.5 其他

黄浆水还可以加工食品,陈思雨^[53]通过醋酸杆菌发酵黄浆水,在传统食醋发酵工艺的改进基础上,得到黄浆水食醋的最佳工艺条件和醋酸杆菌最佳接种量,并且发现黄浆水食醋有独特风味,提高了黄浆水醋液中的营养成分和抗氧化性,为功能性食醋的研发提供有效依据。张瑞等^[54]进行黄浆水酱油的研制,发现在一定条件下研制出的黄浆水酱油在香气、色泽、口味和形态上都和市面上酿造酱油没有显著性差异,并且还具有相当可观的营养价值。

国内外对黄浆水的资源化利用研究主要集中于功能性成分提取,也有部分技术应用于食品加工和生物工程制剂等领域,如制备凝固剂、饮料及添加剂、调味品、微生物发酵基质等。在大豆低聚糖和大豆异黄酮的分离研究中,超滤技术是一种普遍使用的方法,而微生物法是黄浆水高值化过程中应用性价比最高、二次污染危害最小的方法,可能会成为黄浆水高值化利用的主流方法。

4 展望

近年来,黄浆水的环境污染和资源浪费问题受到了关注和重视,对于黄浆水的污染治理和回收利用也成为了很多科研人员的研究方向。按照国家大豆产业技术体系对豆制品加工行业绿色转型的倡导性建议,可以按照“无害化生产—高值化利用—全籽粒加工”的思路从生产源头、加工过程和加工体系转型 3 个层次,分阶段、分梯次逐步实现绿色高值化利用。

4.1 无害化黄浆水的制备与产业化

在污染治理方面,可以通过调控凝固剂用量在源头遏制金属离子污染。黄浆水中的金属离子污染主要来自于前端产品制备中加入的过量凝固剂,未与蛋白结合的盐离子会随着黄浆水排除,造成凝固剂浪费和环境污染,同时造成黄浆水中金属离子含量超标,无法用于食品加工。所以,探索凝固剂与蛋白质在分子水平上的精准结合机制,寻找原料成分组成和最佳凝固剂用量之间的关系和规律,以此为基础制备低盐离子黄浆水是其无害化生产的关键。

黄浆水中残留的蛋白质是水体富营养化的罪魁祸首,其主要来自于两个方面。一方面,由于前端未使用最佳凝固剂调控技术,使得黄浆水中有未与凝固剂充分结合的蛋白质残留;另一方面,大豆蛋白中存在部分在酸性条件下仍可以保持较高溶解度的蛋白组分,传统豆制品生产工艺无法将其分离。针对前者,解决方案与低金属离子黄浆水制备

相似,均需使用凝固剂用量调控技术,针对不同原料和不同产品均追求蛋白质和凝固剂的充分结合,减少残留;针对后者,应加强对大豆蛋白中酸性蛋白的研究,补充其分离和高值化利用技术的空白。若可以实现酸性蛋白的分离和产业化,将在饮料、特殊膳食食品、保健食品领域产生巨大的市场前景。

现阶段,科学研究中黄浆水主要成分的提取分离技术已经较为成熟,如壳聚糖絮凝、膜分离等,但是应用到实际生产中还存在一定的困难。其原因一方面源于高昂的处理成本,使普通企业完全无法承担;另一方面其较低的处理效率与目前大豆制品的大规模快速生产模式完全不匹配。故如何在实际生产中降低已有方法的成本并增加提取效率是目前研究的主要方向。

4.2 采用新型食品加工技术实现黄浆水高值化利用

黄浆水中含有大量的营养物质,包括大量的糖类和蛋白质,是微生物发酵的理想碳源和氮源。但是现阶段用于黄浆水发酵的益生菌主要用作减少黄浆水中碳源和氮源物质的消耗媒介。是否可以转换思路,使用微生物发酵技术用于黄浆水中营养成分的富集,如转化游离态异黄酮;用于改善黄浆水风味,如减少豆腥味等挥发性风味物质,均可以作为未来的研究重点领域。

黄浆水中含有大豆低聚糖、大豆异黄酮、大豆蛋白、维生素等营养物质,膜分离技术是现阶段上述物质的最佳回收技术。但是大部分膜材料由于极高的硬件成本,仅停留在实验室阶段,无法普及到工业化生产,研究结果与现实生产存在一定脱节。故研发低成本高效的生物活性物质膜分离技术是解决大豆副产物问题的必经之路。若可以实现黄浆水中功能性物质的分离,以此为基础开发保健食品、特膳食品等高附加值产品,可以极大提升豆制品生产企业效益,变向降低污染治理成本。

亦可以使用新型食品加工技术将黄浆水再次加工。若实现无害化黄浆水的制备,则可以将黄浆水作为原料用于其他高附加值产品的生产。比如,本团队前期使用螺杆挤压膨化技术实现了鲜湿豆渣的即时利用并完成了商业转化。同时探讨了使用相同技术解决黄浆水问题的可行性:在螺杆提供的高温高压和高剪切力下,黄浆水中残留的抗营养因子等生物类有害物质被完全破坏,残留蛋白与原料蛋白共同完成组织化,残留的盐离子与蛋白质充分反应,且这一过程不存在微生物污染风险,存在较强的理论可行性,值得深入研究。

4.3 利用全籽粒加工技术实现黄浆水的零排放

作为黄浆水绿色高值化利用的第三阶段,利用大豆“全籽粒加工”技术实现副产物的零排放,是大豆加工业发展的重要方向。目前,市面上已出现全籽粒豆浆、全豆腐乳、全豆豆粉等全籽粒产品,迈出了我国豆制品加工业向环境友好型产业转化的重要一步,值得重点关注并加以推广。但是上述产品大多数可以不产生豆渣,但是豆腐类和分离蛋白类产品不产生黄浆水的工艺难度较高。因此,基于我国固有饮食习惯和文化,开发新型全籽粒豆制品,加强国产大豆利用率并减少副产物排放,势在必行。

此外,由于我国大豆进口依赖度较高,作为一种重要的战略资源,以黄浆水和豆渣为代表的副产物综合利用,可以视为一条间接提升大豆产品产量的“曲线”新思路,不但在经济上可以取得重大的回报,而且在一定程度上有助于打破对外依赖,形成一条具有中国特色的大豆精深加工产业链。

参考文献

[1] 石慧,王思明.大豆在中国的历史变迁及其动因探究[J].农业考古,2019,163(3):32-39. (SHI H, WANG S M. Research on historical development and motivations of soybeans in China [J]. Agricultural Archaeology, 2019, 163(3): 32-39.)

[2] 李芳菲.明清山水运河区域饮食生活变迁[D].武汉:华中师范大学,2015. (LI F M. The new changes of dietetic life in the Grand Canal area of Shandong in Ming and Qing Dynasties [D]. Wuhan: Central China Normal University, 2015.)

[3] 倪长仁,金涛.浅谈国内外豆腐生产概况及发展方向[J].大豆通报,1993(22):58-60. (NI C R, JIN T. Brief introduction to the general situation and development direction of tofu production at home and abroad [J]. Soybean Science & Technology, 1993(22): 58-60.)

[4] GUO K, SHANG Y A, GAO B Y, et al. Study on the treatment of soybean protein wastewater by a pilot-scale IC-A/O coupling reactor[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 343: 189-197.

[5] 吴翔,万娅琼,徐雅莹,等.豆制品加工污水减量化·清洁化处理技术研究进展[J].安徽农业科学,2019,47(24):13-16. (WU X, WAN Y Q, XU Y W, et al. Research progress on reduction and cleaning treatment technology of soybean products processing wastewater[J]. Journal of Anhui Agricultural Sciences, 2019, 47(24): 13-16.)

[6] 张焕焕,徐雅莹,李婷婷,等.豆制品黄浆水综合利用研究现状及发展趋势[J].农产品加工,2021(1):79-83,86. (ZHANG H H, XU Y W, LI T T, et al. Research status and development trend of comprehensive utilization of soybean Yellow Pulp Water [J]. Farm Products Processing, 2021(1): 79-83, 86.)

[7] 杨坚.中国豆腐的起源与发展[J].农业考古,2004(1):217-226. (YANG J. The origin and development of Chinese tofu[J]. Agricultural Archaeology, 2004(1): 217-226.)

[8] 刘贺,华东.豆制品废水资源化综合利用技术研究进展与趋势[J].渤海大学学报(自然科学版),2022,43(3):193-202.

(LIU H, HUA D. Research progres and trends on comprehensive utilization technology of soybean product wastewater[J]. Journal of Bohai University (Natural Science Edition), 2022, 43 (3): 193-202.)

[9] 孔彦卓,尹乐斌,雷志明,等. 豆清液综合利用研究进展[J]. 现代农业科技, 2017(1): 247-249. (KONG Y L, YIN L B, LEI Z M, et al. Research progress on comprehensive utilization of soybean processing wastewater[J]. Modern Agricultural Science and Technology, 2017(1): 247-249.)

[10] 李小凤,蓝莹儿,蒋丽婷,等. 豆腐黄浆水资源综合利用研究进展[J]. 中国酿造, 2021, 40(10): 7-11. (LI X F, LAN Y E, JIANG L T, et al. Research progress on comprehensive utilization of tofu whey [J]. China Brewing, 2021, 40(10): 7-11.)

[11] 褚绍霞. 大豆黄浆水的资源化利用[D]. 杭州: 浙江工业大学, 2010. (CHU S X. Eneficial utilization oftofu wastewater[D]. Hangzhou: Zhejiang University of Technology, 2010.)

[12] 赵冬梅,刘凌,张京健. 豆制品生产中高浓度废水的检测与分析[J]. 食品与发酵工业, 2006, 32(1): 68-71. (ZHAO D M, LIU L, ZHANG J J. Detection and analysis of the concentrated waste water from soybean processes [J]. Food and Fermentation Industries, 2006, 32(1): 68-71.)

[13] JAYASENA V, TAH W Y, NASAR-ABBAS S M. Effect of coagulant type and concentration on the yield and quality of soy-lupin tofu[J]. Quality Assurance and Safety of Crops & Foods, 2014, 6(2): 159-166.

[14] LIU Z S, CHANG K C. Development of a rapid titration method for predicting optimal coagulant concentration for filled tofu[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2003, 51 (18): 5214-5221.

[15] 栾菲,于寒松,刘瑞雪,等. 不同凝固剂对豆腐风味成分的影响[J]. 大豆科技, 2017(1): 11-17. (LUAN F, YU H S, LIU R X, et al. Comparative studies on flavor compound profiles of tofu processed with different coagulates and processing technologies [J]. Soybean Science & Technology, 2017(1): 11-17.)

[16] 戴意强,周剑忠,刘小莉,等. 不同凝固剂对豆腐品质特性及风味成分的影响[J]. 食品工业科技, 2021, 42(15): 17-26. (DAI Y Q, ZHOU J Z, LIU X L, et al. Effects of different coagulants on quality characteristics and flavor components of tofu [J]. Science and Technology of Food Industry, 2021, 42(15): 17-26.)

[17] 赵丽颖,符群. 膜分离技术在大豆乳清废水回收中应用[J]. 粮食与油脂, 2002 (9): 48-49. (ZHAO L Y, FU Q. Application of membrane separation technology in the recovery of soybean whey wastewater [J]. Cereals & Oils, 2002 (9): 48-49.)

[18] 袁其朋,马润宇. 膜分离技术处理大豆乳清废水[J]. 水处理技术, 2001(3): 161-163. (YUAN Q P, MA R Y. Treatment of soybean whey wastewater by membrane process[J]. Technology of Water Treatment, 2001(3): 161-163.)

[19] 王洪波,曹龙奎. 豆制品加工中黄浆水无害化处理技术研究[J]. 农产品加工, 2007(6): 33-35, 38. (WANG H B, CAO L K. Research on harmless processing technique of slurry in bean product[J]. Academic Periodical of Farm Products Processing, 2007(6): 33-35, 38.)

[20] 田旭,刘丽莎,彭义交,等. 膜技术集成对黄浆水乳清蛋白的高效分离[J]. 食品科技, 2018, 43(1): 81-87. (TIAN X, LIU L S, PENG Y J, et al. Efficient separation of soybean whey protein by membrane separation technology[J]. Food Science and Technology, 2018, 43(1): 81-87.)

[21] 徐忠,赵丹. 高分子絮凝剂在大豆乳清废水处理中的应用[J]. 哈尔滨商业大学学报(自然科学版), 2016, 32(6): 668-671, 691. (XU Z, ZHAO D. Application of polymer flocculant in soy whey effluent treatment[J]. Journal of Harbin University of Commerce(Natural Sciences Edition), 2016, 32 (6): 668-671, 691.)

[22] 孙婕,尹国友,吕灵娟,等. 大豆乳清蛋白提取工艺的研究[J]. 食品研究与开发, 2014, 35(9): 43-46. (SUN J, YIN G Y, LYU L J, et al. The study on the extraction technology of soybean whey protein [J]. Food Research and Development, 2014, 35(9): 43-46.)

[23] 张东杰,王颖,王欣卉,等. 壳聚糖对大豆分离蛋白中残留砷的去除研究[J]. 农产品加工, 2017(24): 7-8, 11. (ZHANG D J, WANG Y, WANG X H, et al. Study on the removal of arsenic from chitosan in soy protein isolate [J]. Farm Products Processing, 2017(24): 7-8, 11.)

[24] 董海丽,任晓燕. 磁性壳聚糖微球对大豆乳清废水中蛋白质的吸附作用[J]. 食品科学, 2007(7): 205-207. (DONG H L, REN X Y. adsorption effects of magnetic chitosan microsphere on protein in soy whey wastewater [J]. Food Science, 2007 (7): 205-207.)

[25] 李朝阳,窦中友,顾新禹,等. 高压均质协同壳聚糖萃取对乳清水中大豆蛋白结构和功能性的影响[J]. 食品工业科技, 2021, 42(4): 55-59, 120. (LI C Y, DOU Z Y, GU X Y, et al. Effect of high-pressure homogenization combined with chitosan extraction on structure and function of soy protein in whey water [J]. Science and Technology of Food Industry, 2021, 42(4): 55-59, 120.)

[26] 杨向平,刘元东,秦海良,等. 大豆蛋白废水中乳清蛋白的泡沫分离实验[J]. 化工进展, 2008 (1): 92-97. (YANG X P, LIU Y D, QIN H L, et al. Experimental research on recovery of lactoalbumin from soy protein wastewater by foam fractionation [J]. Chemical Industry and Engineering Progres, 2008 (1): 92-97.)

[27] 刘颖,木泰华,孙红男,等. 泡沫分离技术在食品及化工业中的应用现状[J]. 食品工业科技, 2013, 34(13): 354-358. (LIU Y, MU T H, SUN H N, et al. Application status of foam fractionation in food and chemical industry [J]. Science and Technology of Food Industry, 2013, 34(13): 354-358.)

[28] 陈钰婕. 水芹对豆制品副产物黄浆水的净化效果及生长与品质分析[D]. 合肥: 安徽农业大学, 2022. (CHEN Y J. Purification effect, growth and qualityanalysis of tofu whey from soybeanby-product by water cress[D]. Hefei: Anhui Agricultural University, 2022.)

[29] CHUA J Y, LIU S Q. Soy whey: More than just wastewater from tofu and soy protein isolate industry[J]. Trends in Food Science & Technology, 2019, 91: 24-32.

[30] 田心健,钟世荣,张伟. 酸沉淀法制取大豆低聚糖的工艺研究[J]. 四川轻化工学院学报, 2001(3): 75-78. (TIAN X J, ZHONG S R, ZHANG W. Study on the soybean oligosaccharide production with acid precipitation [J]. Journal of Sichuan University of Science & Engineering (Natural Science Edition), 2001(3): 75-78.)

[31] 张志超,邱春媚,张旭光. 大豆乳清蛋白粉安全性毒理学试验研究[J]. 中国食品添加剂, 2022, 33(6): 185-190. (ZHANG Z C, QIU C M, ZHANG X G. Study on safety and

- toxicological assessment of soybean-whey protein powder [J]. *China Food Additives*, 2022, 33(6): 185-190.)
- [32] 梁得福, 孟维洪, 许庆鹏, 等. 大豆-乳清双蛋白对大鼠体内免疫的调节作用[J/OL]. *中国粮油学报*: 1-12[2023-06-26]. <https://doi.org/10.20048/j.cnki.issn.1003-0174.000121>. (LIANG D F, MENG W H, XU Q P, et al. Regulation of soybean-whey blended protein on immunity in rats[J]. *Journal of the Chinese Cereals and Oils Association*: 1-12 [2023-06-26]. <https://doi.org/10.20048/j.cnki.issn.1003-0174.000121>.)
- [33] 李岩哲, 熊雅文, 许亚男, 等. 大豆低聚糖优异种质鉴定及 GWAS 分析[J]. *植物遗传资源学报*, 2023, 24(3): 780-789. (LI Y Z, XIONG Y W, XU Y N, et al. Identification and GWAS analysis of soybean oligosaccharide germplasm [J]. *Journal of Plant Genetic Resources*, 2023, 24(3): 780-789.)
- [34] 张丽丽, 张永忠, 王丽娟. 醇沉法分离大豆糖蜜中大豆低聚糖的研究[J]. *中国油脂*, 2009, 34(4): 47-50. (ZHANG L L, ZHANG Y Z, WANG L J. Isolation of oligosaccharides from soybean molasses by alcohol precipitation [J]. *China Oils and Fats*, 2009, 34(4): 47-50.)
- [35] 刘峥, 蒋毅民. 微波法提取大豆中低聚糖的研究[J]. *食品研究与开发*, 2002(2): 24-26. (LIU Z, JIANG Y M. Study on extraction of oligosaccharides from soybean by microwave [J]. *Food Research and Development*, 2002(2): 24-26.)
- [36] 王章存, 刘卫东, 王绍锋. 微波法提取大豆低聚糖的研究[J]. *中国农学通报*, 2006(6): 102-104. (WANG Z Z, LIU W D, WANG S F. Effect of microwave on the extraction of soybean oligosaccharides[J]. *Chinese Agricultural Science Bulletin*, 2006(6): 102-104.)
- [37] 佟献俊, 孙洋, 钱方. 大豆黄浆水中乳清蛋白和低聚糖制备研究进展[J]. *中国酿造*, 2009(12): 3-5. (DONG X J, SUN Y, QIAN F. Preparation of whey protein and oligosaccharides from soybean whey[J]. *China Brewing*, 2009(12): 3-5.)
- [38] KIM S, KIM W, HWANG I K. Optimization of the extraction and purification of oligosaccharides from defatted soybean meal[J]. *International Journal of Food Science & Technology*, 2003, 38(3): 337-342.
- [39] 王文侠, 刘晓艳, 宋春丽, 等. 微生物发酵法纯化功能性大豆低聚糖工艺条件的研究[J]. *中国调味品*, 2011, 36(4): 27-31. (WANG W X, LIU X Y, SONG C L, et al. Study on the technology of refining functional soybean oligosaccharides by microorganism fermentation [J]. *China Condiment*, 2011, 36(4): 27-31.)
- [40] 严玲. 豆腐黄浆水制备大豆低聚糖的工艺研究[D]. 武汉: 湖北工业大学, 2015. (YAN L. Research on preparation process of soybean oligosaccharide from Tofu yellow slurry water [D]. Wuhan: Hubei University of Technology, 2015.)
- [41] 陈思雨, 梁鑫, 雷钰, 等. 豆腐黄浆水发酵阶段产物抗氧化成分和色泽变化[J]. *食品与发酵工业*, 2021, 47(6): 34-41. (CHEN S Y, LIANG X, LEI J, et al. Changes in antioxidant components and color of fermentation products in effluent from tofu squeezing[J]. *Food and Fermentation Industries*, 2021, 47(6): 34-41.)
- [42] CHEN J, CHEN R, LIAN Y, et al. Progress in microbial conversion and functional activity of soy isoflavones [J]. *Food Research and Development*, 2021, 42(9): 176-182.
- [43] HWANG Y W, KIM S Y, JEE S H, et al. Soy food consumption and risk of prostate cancer: A meta-analysis of observational studies [J]. *Nutrition and Cancer*, 2009, 61(5): 598-606.
- [44] 张月洁, 兰韬, 初侨, 等. 大豆异黄酮的制备技术与功能活性进展研究[J]. *食品安全质量检测学报*, 2020, 11(17): 5964-5970. (ZHANG Y J, LAN T, CHU Q, et al. Progress in preparation technology and functional activity of soybean isoflavones [J]. *Journal of Food Safety & Quality*, 2020, 11(17): 5964-5970.)
- [45] 井乐刚, 张永忠. 乙酸乙酯萃取大豆乳清中大豆异黄酮的研究[J]. *东北农业大学学报*, 2006, 37(5): 615-618. (JING L G, ZHANG Y Z. Extraction of soybean isoflavones from soybean whey by ethyl acetate [J]. *Journal of Northeast Agricultural University*, 2006, 37(5): 615-618.)
- [46] 井乐刚, 张永忠. 大豆乳清中蛋白质和异黄酮的超滤分离技术[J]. *应用生态学报*, 2006, 17(10): 1993-1995. (JING L G, ZHANG Y Z. Separation of protein and isoflavone in soybean whey by ultrafiltration [J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2006, 17(10): 1993-1995.)
- [47] 杨敬东, 张国治, 刘宇. 豆制品废水中大豆异黄酮分离技术研讨[J]. *粮食加工*, 2018, 43(1): 42-46. (YANG J D, ZHANG Z G, LIU Y. Study on separation technology of soybean isoflavone from soybean products wastewater [J]. *Grain Processing*, 2018, 43(1): 42-46.)
- [48] 顾建明, 潘春云. 黄浆水中大豆异黄酮的吸附[J]. *食品工业*, 2007(5): 9-11. (GU J M, PAN C Y. The adsorption of soybean isoflavone from soybean processing waste water [J]. *The Food Industry*, 2007(5): 9-11.)
- [49] 江连洲, 朱秀清, 杨秋萍, 等. 利用黄浆水发酵制取 B 族维生素菌种与接种量的选择[J]. *大豆通报*, 2000(1): 26. (JIANG L Z, ZHU X Q, YANG Q P, et al. Selection of B vitamin strains and inoculum quantity prepared by yellow pulp water fermentation [J]. *Soybean Science & Technology*, 2000(1): 26.)
- [50] 刘平, 李晓峰, 谭新敏. 利用大豆黄浆水发酵生产维生素 B12 的工艺探索[J]. *陕西科技大学学报*, 2003(4): 83-85. (LIU P, LI X F, TAN X Y. Technical explore of producing vitamin B₁₂ fermenting yellow pulp of soybean [J]. *Journal of Shaanxi University of Science & Technology*, 2003(4): 83-85.)
- [51] YU Y, ZHU X, SHEN Y, et al. Enhancing the vitamin B12 production and growth of *Propionibacterium freudenreichii* in tofu wastewater via a light-induced vitamin B12 riboswitch [J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2015, 99(24): 10481-10488.
- [52] 宋德贵, 卫军, 杨生玉. 利用豆渣黄浆水发酵生产核黄素的研究[J]. *广西工学院学报*, 2005, 16(4): 73-77. (SONG D G, WEI J, YANG S Y. Study on production of riboflavin with waste water or residues of food industry [J]. *Journal of Guangxi University of Science and Technology*, 2005, 16(4): 73-77.)
- [53] 陈思雨. 豆腐黄浆水发酵食醋生产工艺及其理化特性[D]. 西安: 陕西师范大学, 2021. (CHEN S Y. Production technology and physicochemical properties of soybean rot yellow pulp water leavened vinegar [D]. Xi'an: Shaanxi Normal University, 2015.)
- [54] 张瑞, 李丽梅, 张新, 等. 新型黄浆水配制酱油的研制[J]. *食品研究与开发*, 2017, 38(1): 37-41. (ZHANG R, LI L M, ZHANG X. et al. The development of new whey yellow blended soy sauce [J]. *Food Research and Development*, 2017, 38(1): 37-41.)