

1 國立臺灣海洋大學  
2 食品科學系碩士在職專班  
3 專題討論書面報告  
4  
5 利用超音波結合亞臨界水水解技術製備蝦殼中的幾  
6 丁聚糖

7 Production of chitosan from shrimp shell using  
8 ultrasound followed by subcritical water hydrolysis  
9

授課老師： 陳建利 老師

莊培挺 老師

指導教授： 蔡敏郎 老師

學號： 41442005

學生： 范育欣

報告日期： 114 年 12 月 13 日

10

內容 40%	時間掌握 10%	表達能力 30%	簡報內容 10%	書面資料 10%

11 指導教授：

1 利用超音波結合亞臨界水水解技術製備蝦殼中的幾丁聚糖

2 范育欣

3 114/12/13

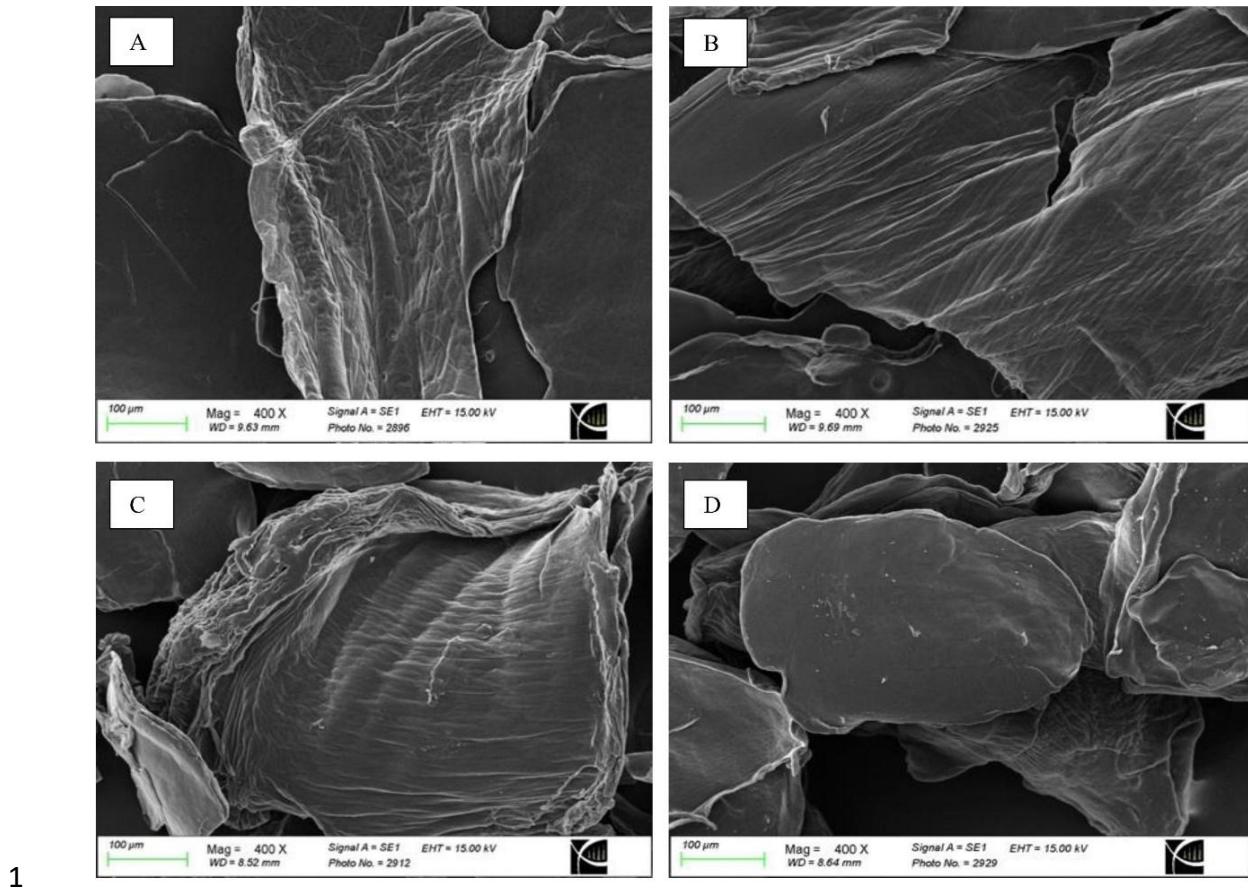
4 大綱

- 5 一、前言
- 6 二、材料與方法
- 7 三、結果與討論
- 8 四、結論
- 9 五、參考文獻
- 10 六、圖表

11 摘要

12 為實現永續發展的目標，近年來對蝦殼資源化利用的關注日益提升。本研究嘗試將  
13 蝦殼利用超音波結合亞臨界水（subcritical water，sCW）處理技術製備出幾丁聚糖，首  
14 先，用超音波 600 W 與 1200 W 進行預處理 5 分鐘，再結合 sCW 在 140 ~ 260 °C、50  
15 bar 的條件下進行 10 ~ 60 分鐘的 sCW 水解，經過檸檬酸去礦物、過氧化氫漂白及氫氧  
16 化鈉去乙醯化等步驟，從結果上來看，蝦殼在超音波 1200 W 執行 5 分鐘處理後，再用  
17 260 °C、50 bar 進行 60 分鐘水解，去蛋白率高達 80.93 %、殘渣產率為 10.56 %、白度  
18 指數 60.42，去乙醯化 64.27%，相對結晶度 32.66%，其官能基特徵與市售的幾丁聚糖對  
19 比相似，綜合結果顯示，超音波與亞臨界水的結合是具有提升蝦殼價值的技術。

20 關鍵字：蝦殼、幾丁聚糖、蛋白質水解、超音波、亞臨界水

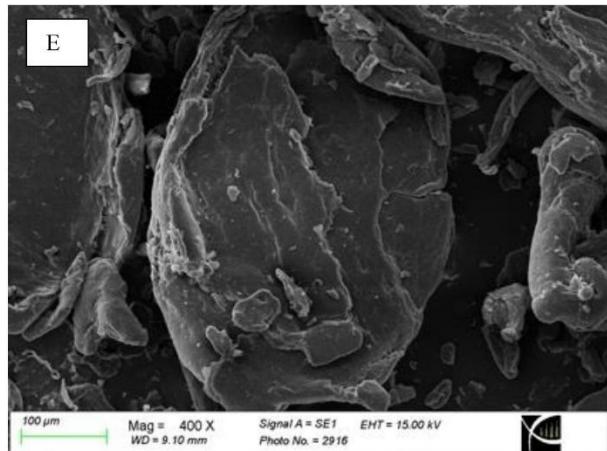


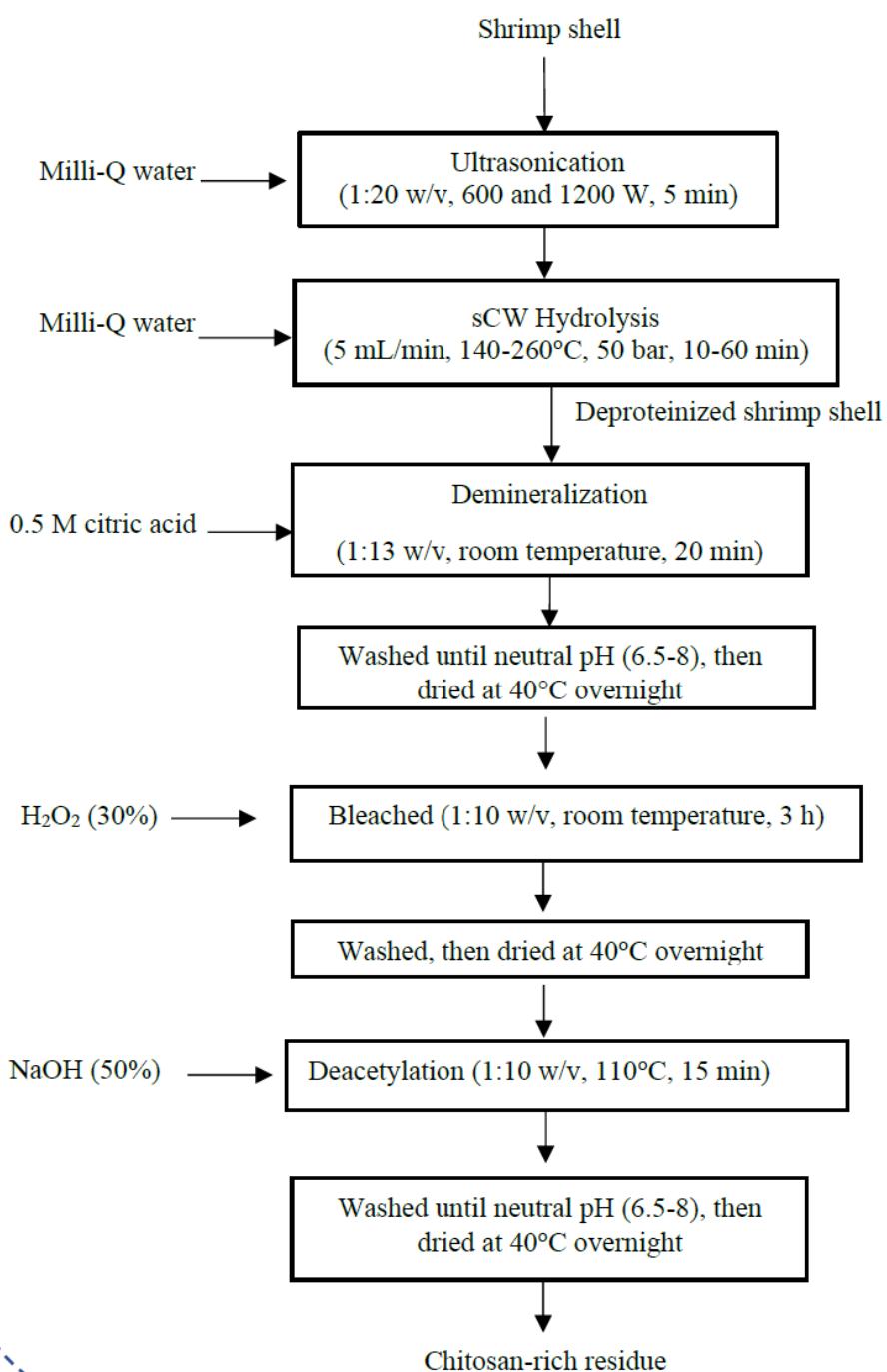
1  
2  
3 圖 5. 不同處理方式得到的幾丁聚醣殘留物和市售幾丁聚醣的 SEM 圖像（放大 400  
4 倍）。(A) 鹹處理；(B) sCW (260 °C, 50 bar, 40 min)；(C) 超音波  
5 (1200 W, 5 min) + sCW (180 °C, 50 bar, 60 min)；(D) 超音波 (1200  
6 W, 5 min) + sCW (260 °C, 50 bar, 60 min)。

1

2

3 圖 5. 不同處理方式得到的幾丁聚醣殘留物和市售幾丁聚醣的 SEM 圖像（放大 400  
4 倍）。(E) 市售幾丁聚醣





1

2 圖 S1. 從蝦殼製備的幾丁聚醣殘渣的製程流程圖

### 同學問與答：

Q1：亞臨界水還有哪些其他應用？

A1：

應用領域	主要用途	典型原料/例子	操作條件	優點
萃取	萃取多酚、黃酮、抗氧化劑、精油、多醣、生物鹼、萜烯	咖啡渣、馬鈴薯皮、葡萄籽、人參、薑黃、芝麻種子	130 ~ 240°C，高壓保持液態	無需有毒溶劑、時間短、產率高、環保
水解	分解纖維素/半纖維素成糖類	甘蔗渣、稻稈、玉米稈	150 ~ 374°C，10 ~ 25 MPa，短停留時間	快速反應、無需酸/催化劑、副產物少
氣化	生物質轉化為氫氣或合成氣	食物廢棄物、葡萄渣、農業殘渣	200 ~ 374°C，10 ~ 22 MPa，常需金屬催化劑	高氫產率、清潔、無毒
碳化	生成水熱炭(hydrochar)	藻類、市政廢棄物、玉米青貯	180 ~ 250°C，自生壓力，30分鐘~數小時	無需乾燥、能源消耗低
層析	作為反相液相層析移動相	HPLC 分離有機化合物	高壓液態水	可取代有機溶劑
化學反應與合成	水解、降解、聚合、合成	農藥、多環芳烴等污染物	依反應設計調整	可降解污染物、作為綠色反應介質
環境修復	清潔污水、土壤，分解有機污染物	多氯聯苯、炸藥污染物	高壓液態水	分解有害物質、萃取環境樣本

### 老師問與答：

Q1：傳統鹼處理法和亞臨界水在製備幾丁聚醣的比較以及優缺點？

A1：

比較項目	傳統鹼處理法	超音波結合亞臨界水法 (US + sCW)
技術原理	利用強鹼的化學反應水解蛋白質與乙醯基	利用超音波的空化效應破壞結構，結合高溫高壓水的類酸/鹼催化特性進行水解
去蛋白條件	2.0 M NaOH 室溫，反應 48 小時	超音波 (1200 W, 5 min) 預處理，接著 sCW (260 °C, 50 bar, 60 min)
去乙醯化條件	50% NaOH 121 °C，反應 15 分鐘	50% NaOH 121 °C，反應 15 分鐘
去蛋白效率	58.84% (較低)	80.93% (最高，去蛋白效果顯著優

		於傳統法 )
幾丁聚醣產率	17.76%	10.56% ( 較低，因高溫導致部分幾丁質降解成有機酸)
去乙醯度	65.09%	64.27% ( 兩者相當，皆接近商業幾丁聚醣標準 )
相對結晶度	50.64% ( 結構較緻密，類似商業樣品 )	32.66% ( 較低，顯示超音波與高溫破壞了氫鍵，可能增加反應活性)
副產物價值	低 蛋白質被強鹼破壞，游離胺基酸僅 21.31 mg/g，且廢水難處理	高 蛋白質水解為游離胺基酸，含量達 70.92 mg/g，可作為高價值營養源回收
白度指數	67.80 ( 較白 )	60.42 ( 略低，可能因高溫梅納反應導致褐變 )
優點	1. 幾丁聚醣產率較高 2. 設備成本較低 3. 產品結晶度高	1. 環境友善 ( 減少化學試劑 ) 2. 資源全利用 ( 回收胺基酸 ) 3. 去蛋白效率極佳 4. 產品低結晶度具應用潛力
缺點	1. 使用高腐蝕性強鹼 / 強酸 2. 產生大量化學廢水 3. 浪費蛋白質資源	1. 高溫導致幾丁質降解，產率下降 2. 需耐高溫高壓設備 3. 產品顏色略深

# 利用超音波結合亞臨界水水解技術製備蝦殼中的幾丁聚醣

Production of chitosan from shrimp shell using ultrasound followed by  
subcritical water hydrolysis

授課老師：陳建利 老師

莊培挺 老師

指導教授：蔡敏郎 老師

學號：41442005

學生：范育欣

報告日期：114年12月13日

1

## 大綱

- 前言
- 材料與方法
- 結果與討論
- 結論
- 參考文獻

2

# 前言

3

## 研究背景

- ▶ 2020年全球蝦類捕撈量約500萬噸，預計2025年達728萬噸。
- ▶ 蝦體中45%~48%為蝦殼與蝦頭，通常被視為不可食用的副產物丟棄，造成資源浪費。
- ▶ 主要成分：蛋白質 15 ~ 50 %  
碳酸鈣 30 ~ 50 %  
幾丁質 15 ~ 30 %
- 可食用占比 53%  
■ 不可食用廢棄物的占比 47%



4

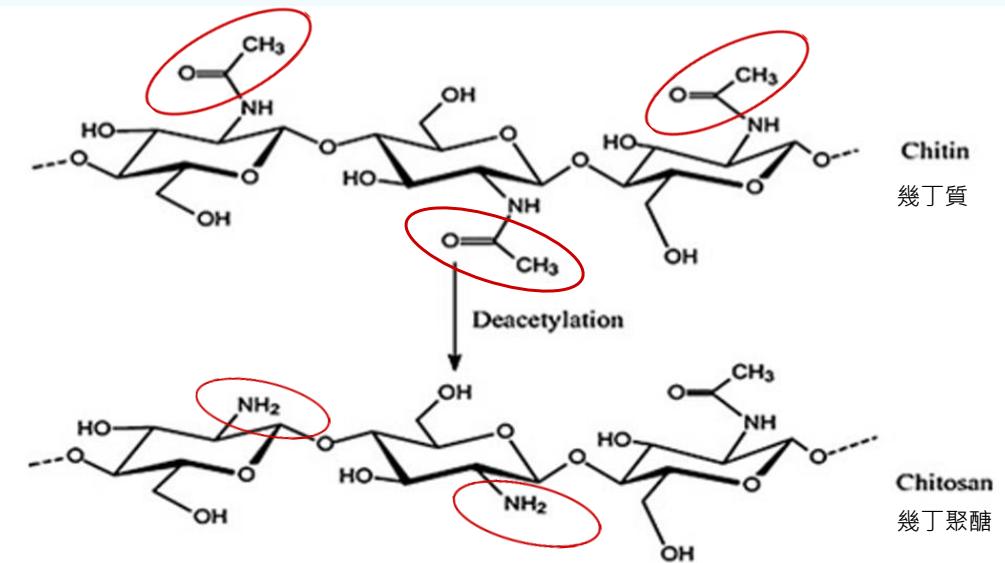
<https://www.flaticon.com/>

## 幾丁質與幾丁聚醣

項目	幾丁質 (Chitin)	幾丁聚醣 (Chitosan)
來源	甲殼類外殼主要成分之一	由幾丁質部分去乙醯化 (deacetylation) 生成
化學性質	天然多醣，結構中含有乙醯基	天然聚合物，含有自由胺基團
特性	高結晶度，難溶於水	抗菌性、生物可降解性、可溶於酸性環境
應用領域	原料，需轉化後才能廣泛應用	食品、醫療、生物材料、紡織等

(Liu et al., 2023 ; Kumari et al., 2017 ; Bakshi et al., 2020 ; Trung et al., 2020 )

5



幾丁質部份去乙醯化生成幾丁聚醣結構式

(Zaeni et al., 2017)

6

## 製備幾丁聚醣 - 傳統製備方法



<https://www.flaticon.com/>

7

## 傳統製備方法的缺點



8

## 替代技術 - 生物法與熱水法

生物法：

- 利用酵素或微生物。
- 優點：條件溫和。
- 缺點：耗時太長。

熱水法（本研究）：

- 亞臨界水 (sCW)。
- 優點：反應快速。
- 無有機溶劑。

9

## 亞臨界水 (sCW) 水解技術

► sCW定義：

溫度  $100 \sim 374^{\circ}\text{C}$ ；壓力  $0.6 \sim 221 \text{ bar}$  (水保持液態)。

► 原理：

- 水的介電常數 ( $\epsilon$ ) 降低 → 增加溶解非極性物質的能力。
- 水的離子積 (ionic product) 增加 →  $\text{H}^+$  級子濃度提高，使水具備「類酸」的催化能力。

► 優勢：

- 是一種環境友善的綠色技術。
- 可回收蛋白質、胺基酸等有價值水解物。
- 同時產生含鈣幾丁質。

10

## 超音波 (US) 加入預處理

### 1. 原理：空化效應 (Cavitation)

- 聲波產生微氣泡，微氣泡破裂後釋放巨大能量。
- 釋放的能量範圍約  $10 \sim 100 \text{ kJ/mol}$ 。

### 2. 機制與效益

- 增加蝦殼基質的孔隙度。
- 提升溶劑滲透性，加速溶劑進入內部結構。
- 破壞幾丁質與蛋白質之間的連結，從而促進蛋白質水解。

11

## 研究目的

- ▶ 核心目標：創造「超音波預處理結合 sCW 水解」的環保製備幾丁聚醣新技術。
- ▶ 評估項目：
  1. 水解產物評估：評估不同超音波功率、sCW 溫度/時間對水解產物（總氮、游離胺基酸）的影響。
  2. 殘渣特性分析：評估超音波結合 sCW 處理後的幾丁聚醣殘渣特性（產率、去蛋白率）。
  3. 結構比較分析：比較新舊技術製備的幾丁聚醣特性（FTIR、XRD 及 SEM）。

12

# 材料與方法

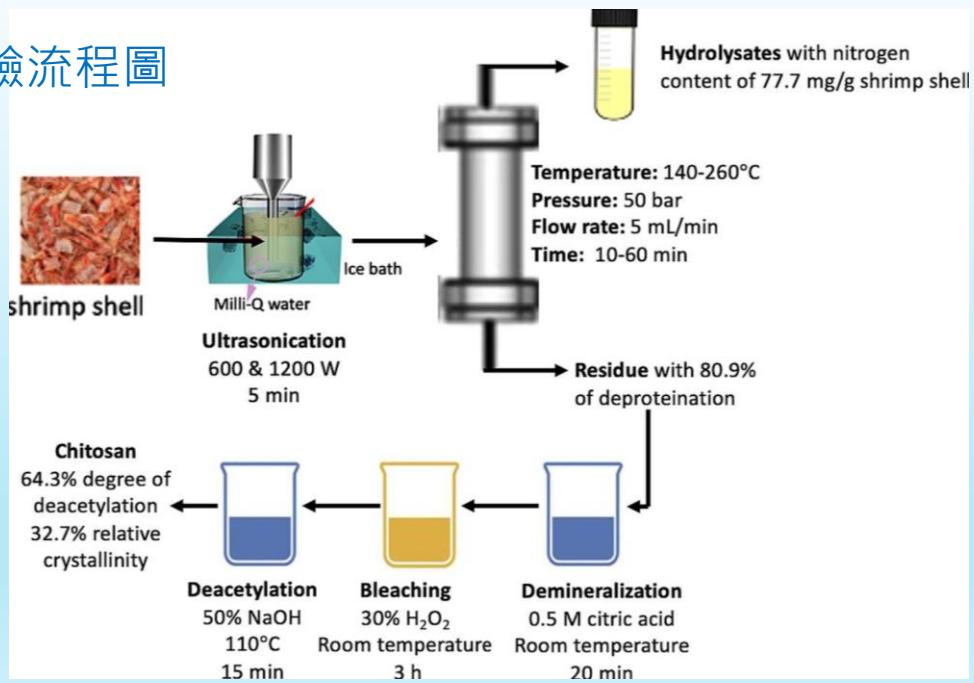
13

## 材料

- ▶ 原料：乾燥蝦殼 (Marisquería Diego 餐廳)
- ▶ 化學品：Hexane、EDTA、Ethanol、Acetone、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、NaCl、NaOH、HCl、Citric acid、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30 %)、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、CuSO<sub>4</sub>、Na-K tartrate、Folin reagent、BSA、Na tetraborate、SDS、OPA、Methanol、β-mercaptoproethanol、Lysine

14

## 實驗流程圖



15

## 結果與討論

16

## 總氮含量

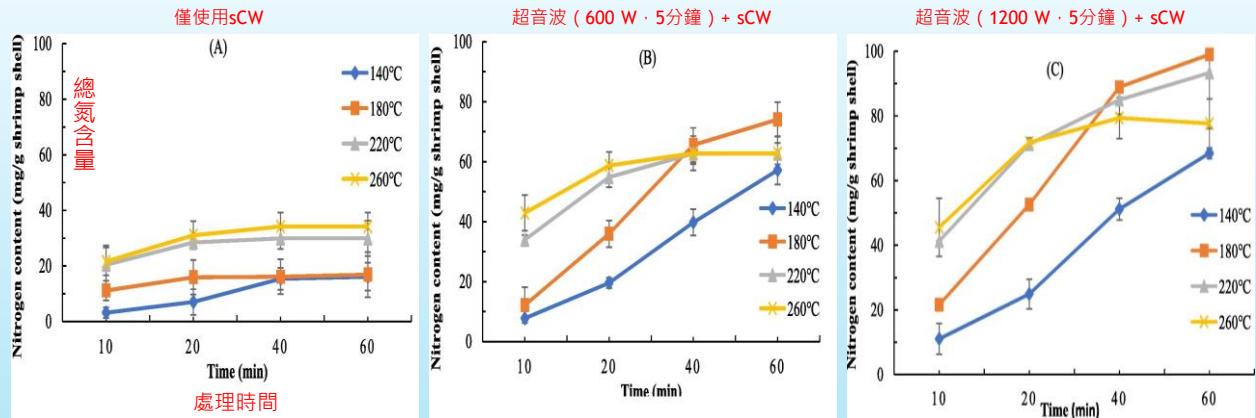


Fig. 1 Effect of temperature and time on total nitrogen content of shrimp shell hydrolysates obtained by:  
 (A)only sCW  
 (B)ultrasound (600 W, 5 min) + sCW  
 (C)ultrasound (1200 W, 5 min) + sCW treatments at 50 bar

17

## 游離胺基酸含量

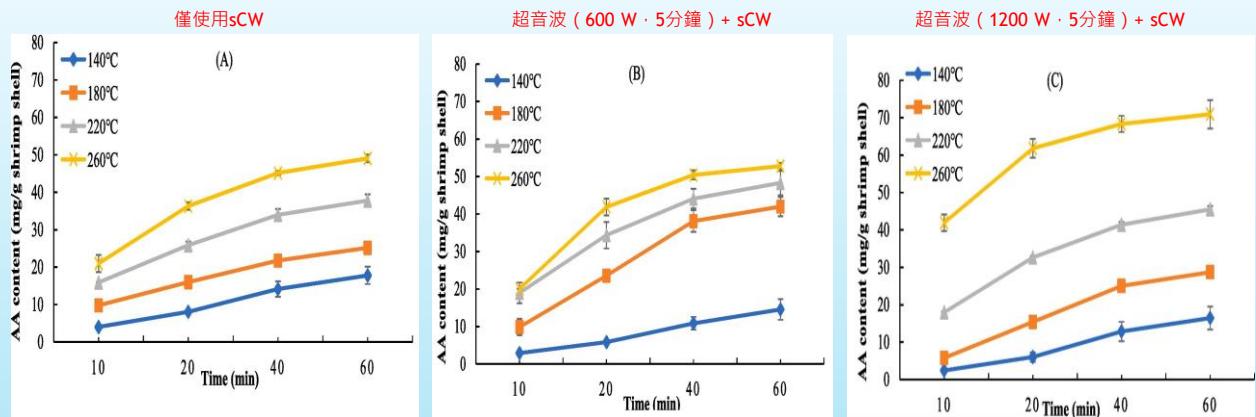


Fig. 2 Effect of temperature and time on amino acids content of shrimp shell hydrolysates obtained by:  
 (A)only sCW  
 (B)ultrasound (600 W, 5 min) + sCW  
 (C)ultrasound (1200 W, 5 min) + sCW treatments at 50 bar.

18

## 幾丁聚醣產率與去蛋白率

Table 1. Physicochemical properties of chitosan-rich residues obtained from shrimp shell.

		產率	去蛋白率
		Yield (%)	Degree of deproteination (%)
<b>This study</b>			
Chitosan-rich I	傳統鹼法 (對照組)	17.76 ± 0.50 <sup>a</sup>	58.84 ± 0.95 <sup>a</sup>
Chitosan-rich II	僅 sCW (260°C, 40 min)	19.11 ± 0.20 <sup>a</sup>	58.05 ± 0.30 <sup>a</sup>
Chitosan-rich III	US (1200W) + sCW (180°C)	13.04 ± 0.58 <sup>b</sup>	60.61 ± 0.89 <sup>a</sup>
Chitosan-rich IV	US (1200W) + sCW (260°C)	10.56 ± 1.24 <sup>b</sup>	72.57 ± 0.65 <sup>b</sup>
Commercial chitosan	市售幾丁聚醣	NR	NR

19

## 物理化學參數 (DDA 與白度)

Table 1. Physicochemical properties of chitosan-rich residues obtained from shrimp shell.

		DDA	白度指數
		Degree of deacetylation (%)	Whiteness index
<b>This study</b>			
Chitosan-rich I	傳統鹼法 (對照組)	65.09 ± 0.15 <sup>a</sup>	67.80 ± 0.01 <sup>a</sup>
Chitosan-rich II	僅 sCW (260°C, 40 min)	66.29 ± 0.84 <sup>a</sup>	63.97 ± 0.02 <sup>b</sup>
Chitosan-rich III	US (1200W) + sCW (180°C)	60.70 ± 0.48 <sup>b</sup>	63.27 ± 0.01 <sup>b</sup>
Chitosan-rich IV	US (1200W) + sCW (260°C)	64.27 ± 0.21 <sup>a</sup>	60.42 ± 0.48 <sup>c</sup>
Commercial chitosan	市售幾丁聚醣	≥ 75	68.21 ± 0.02 <sup>a</sup>

20

## 官能基對比 (FTIR)

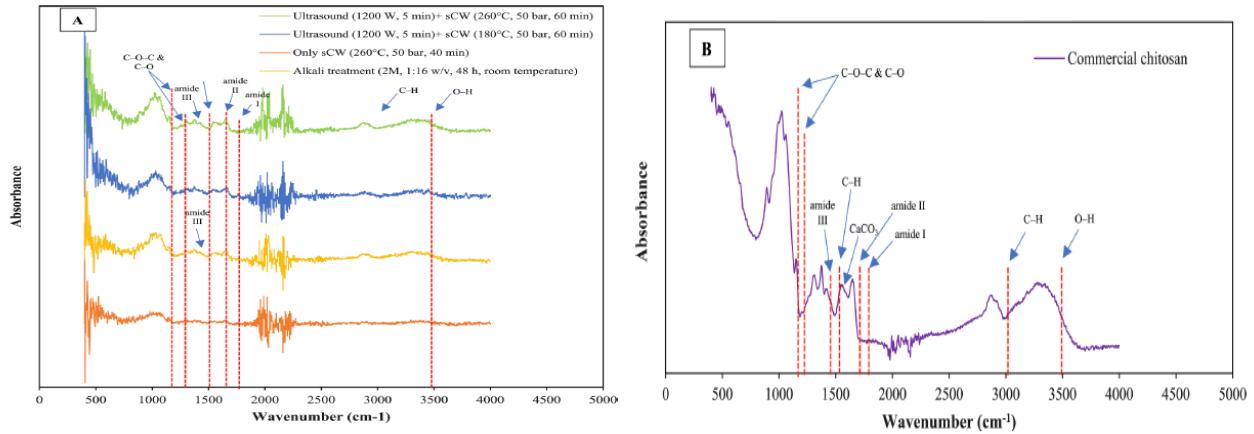


Fig. 3 FTIR spectra of chitosan-rich sample obtained using different methods for deproteination of shrimp shell (A) and commercial chitosan (B).

21

## 晶體結構 (XRD)

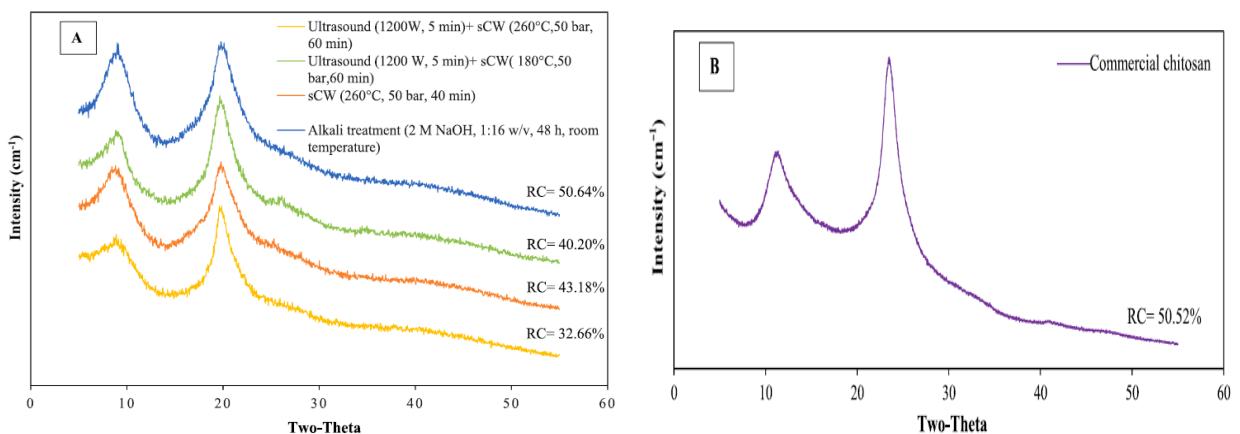


Fig. 4 X-ray pattern of chitosan-rich residue obtained using different methods for deproteination of shrimp shell (A) and commercial chitosan (B).

RC: relative crystallinity.

22