

國立臺灣海洋大學

食品科學系碩士在職專班

專題討論書面報告

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

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

指導教授：

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

范育欣

114/12/13

大綱

一、前言

二、材料與方法

三、結果與討論

四、結論

五、參考文獻

六、圖表

摘要

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醣，首先，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 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 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醣對比相似，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。

關鍵字：蝦殼、幾丁聚醣、蛋白質水解、超音波、亞臨界水

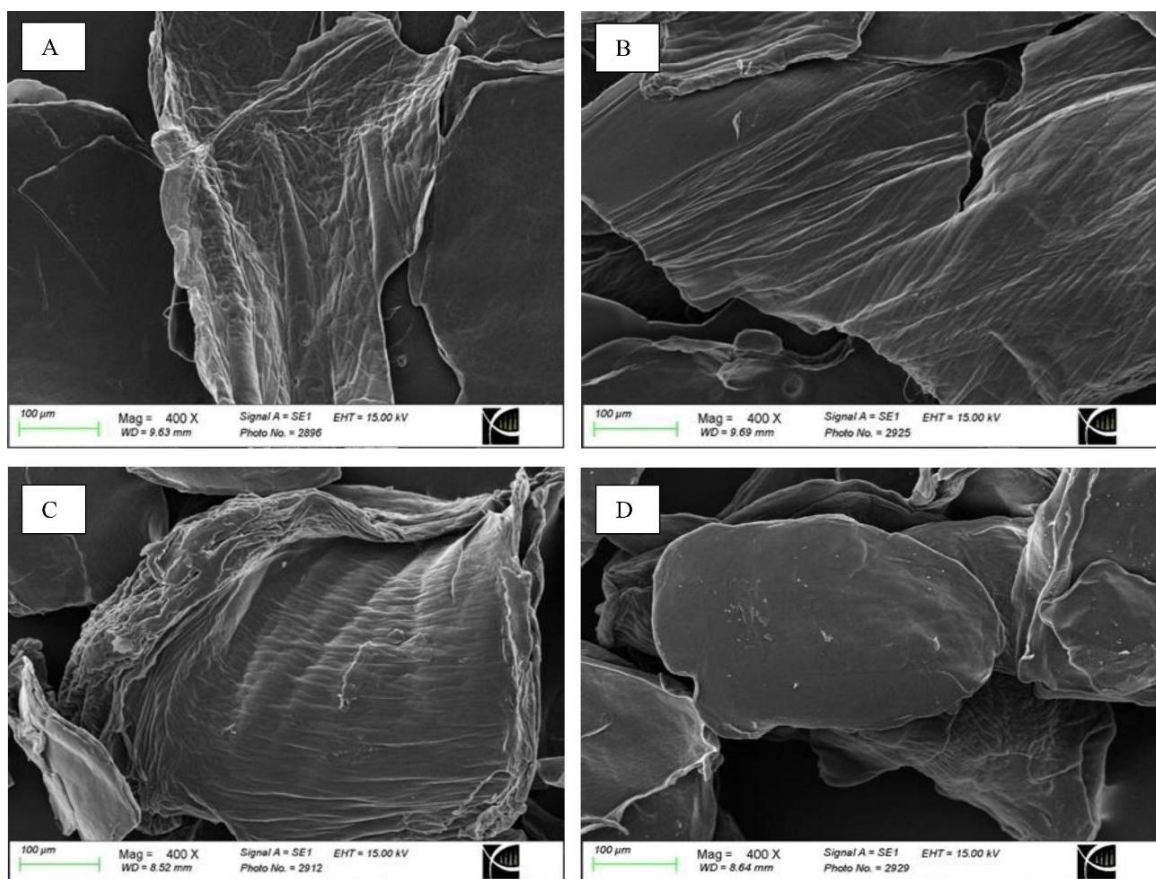


圖 5. 不同處理方式得到的幾丁聚醣殘留物和市售幾丁聚醣的 SEM 圖像（放大 400 倍）。（A）鹼處理；（B）sCW（260 °C，50 bar，40 min）；（C）超音波（1200 W，5 min）+ sCW（180 °C，50 bar，60 min）；（D）超音波（1200 W，5 min）+ sCW（260 °C，50 bar，60 min）。

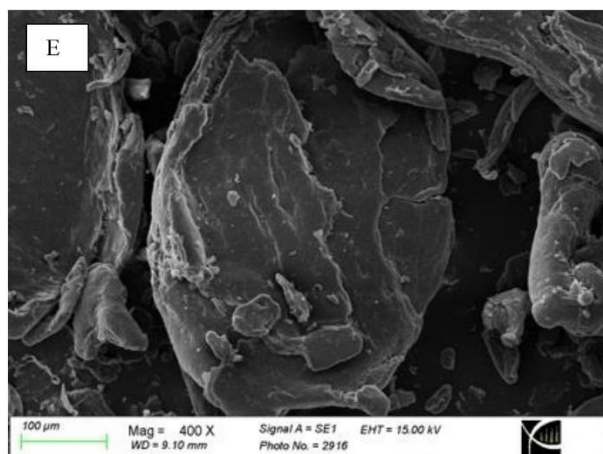
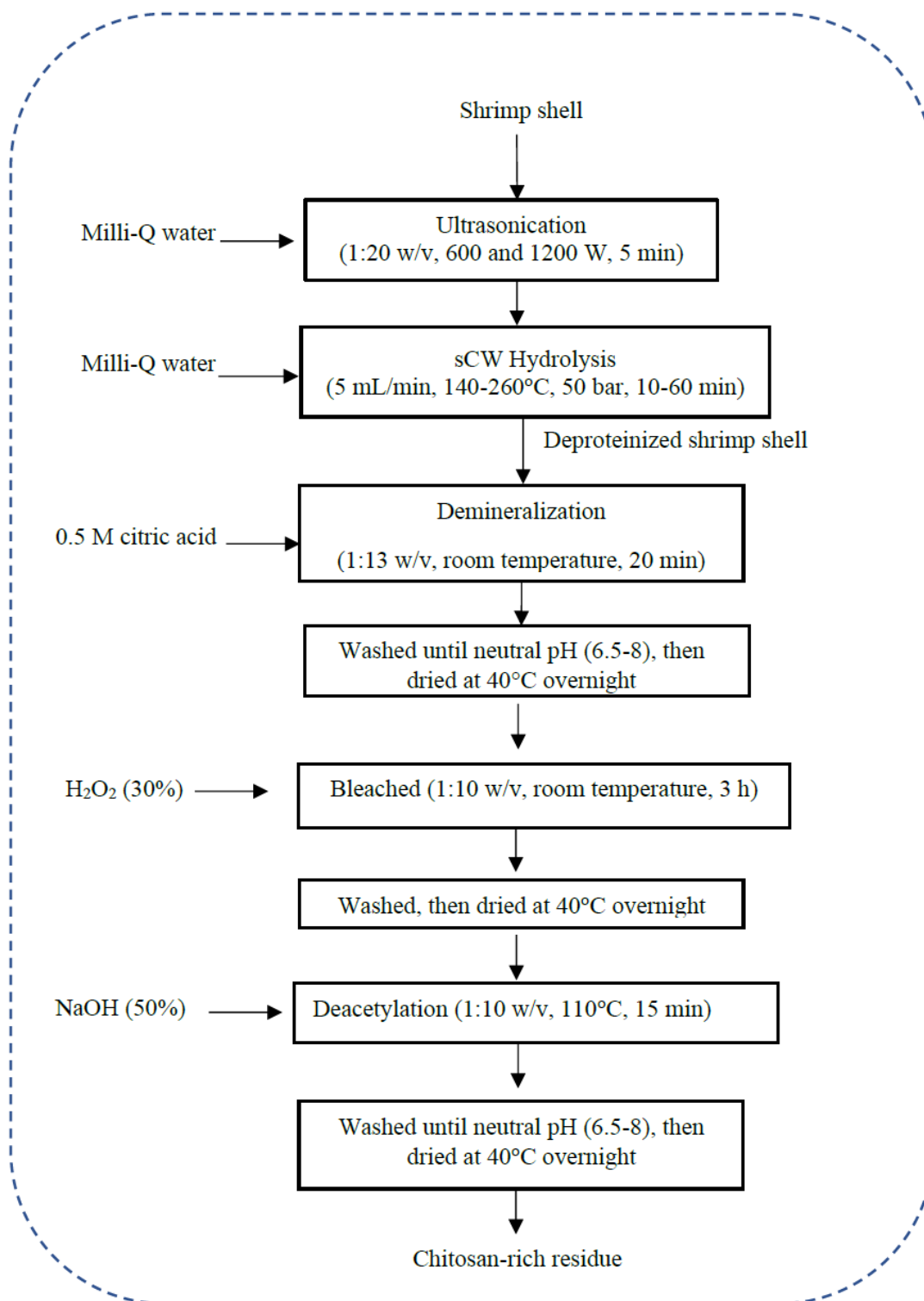


圖 5. 不同處理方式得到的幾丁聚醣殘留物和市售幾丁聚醣的 SEM 圖像（放大 400 倍）。（E）市售幾丁聚醣



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%



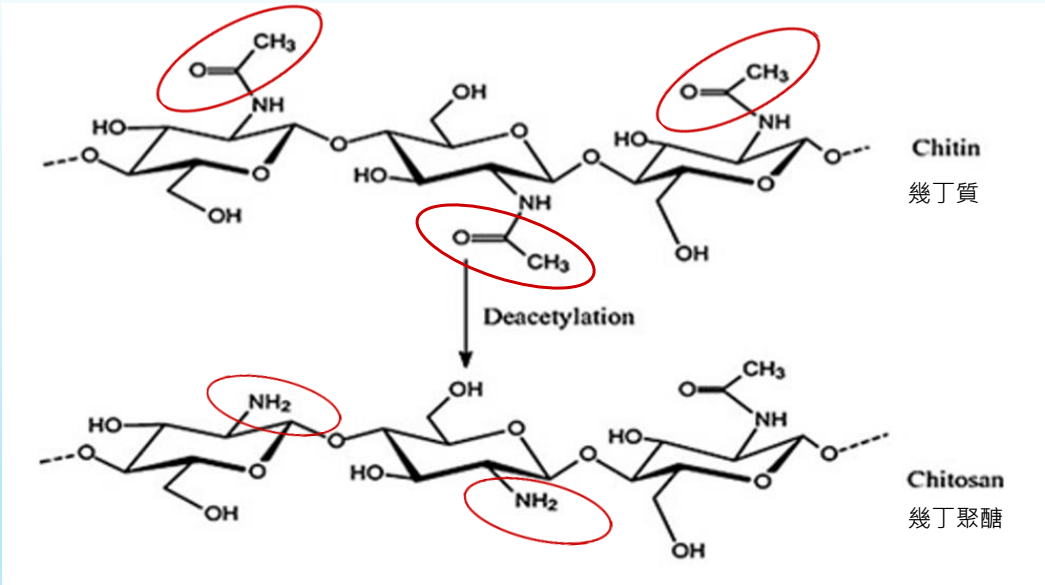
<https://www.flaticon.com/>

4

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)

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 ~ 374°C；壓力 0.6 ~ 221 bar (水保持液態)。

► 原理：

- 水的介電常數 (ϵ) 降低 → 增加溶解非極性物質的能力。
- 水的離子積 (ionic product) 增加 → H^+ 離子濃度提高，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 ~ 100 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

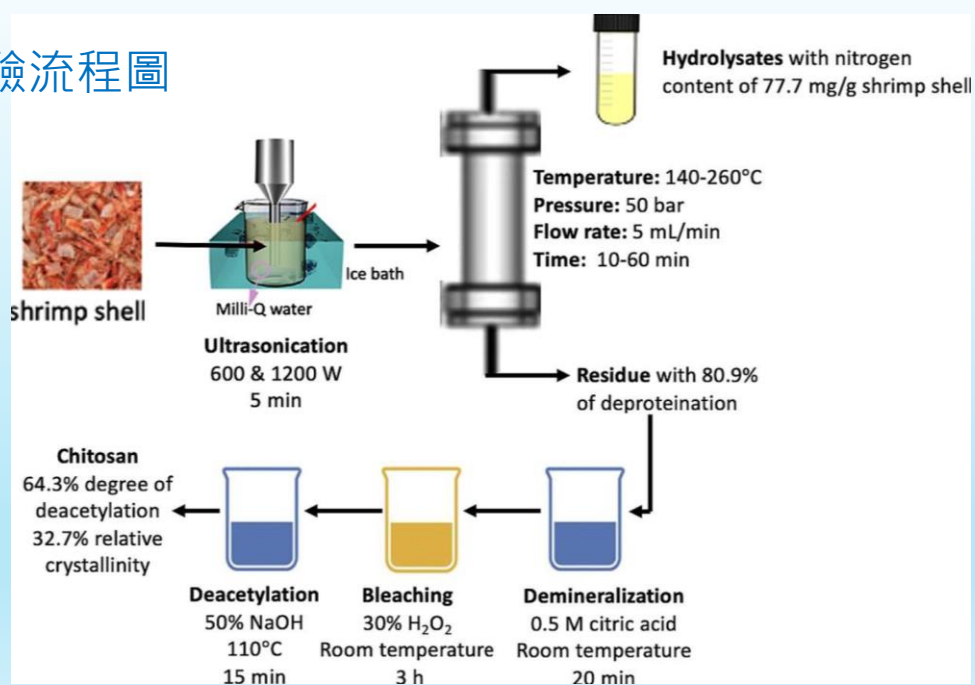
13

材料

- ▶ 原料：乾燥蝦殼 (Marisquería Diego 餐廳)
- ▶ 化學品：Hexane、EDTA、Ethanol、Acetone、 Na_2SO_4 、 NaCl 、 NaOH 、 HCl 、Citric acid、 H_2O_2 (30 %)、 Na_2CO_3 、 CuSO_4 、Na-K tartrate、Folin reagent、BSA、Na tetraborate、SDS、OPA、Methanol、 β -mercaptoethanol、Lysine

14

實驗流程圖



15

結果與討論

16

總氮含量

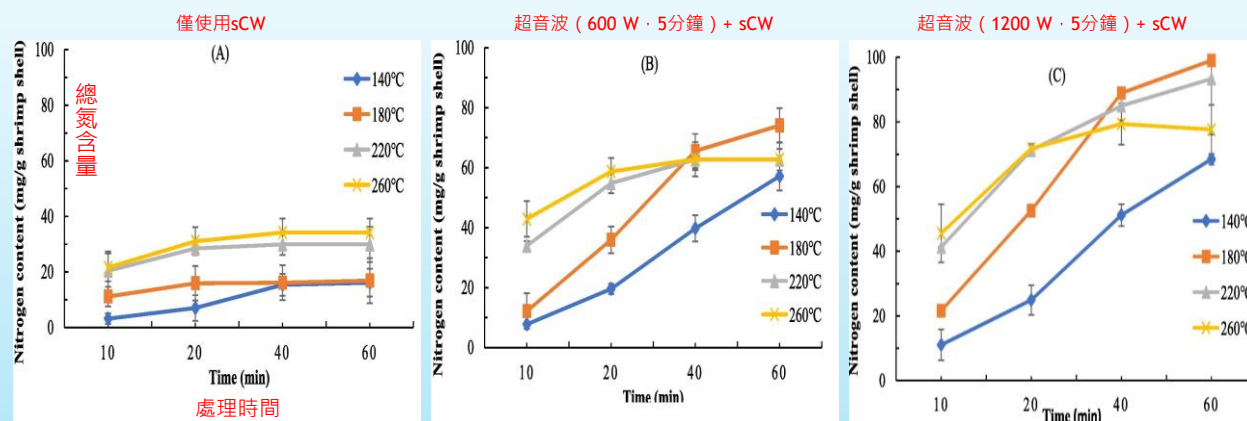


Fig. 1 Effect of temperature and time on total nitrogen content of shrimp shell hydrolysates obtained by:
 (A) only sCW
 (B) ultrasound (600 W, 5 min) + sCW
 (C) ultrasound (1200 W, 5 min) + sCW treatments at 50 bar

17

游離胺基酸含量

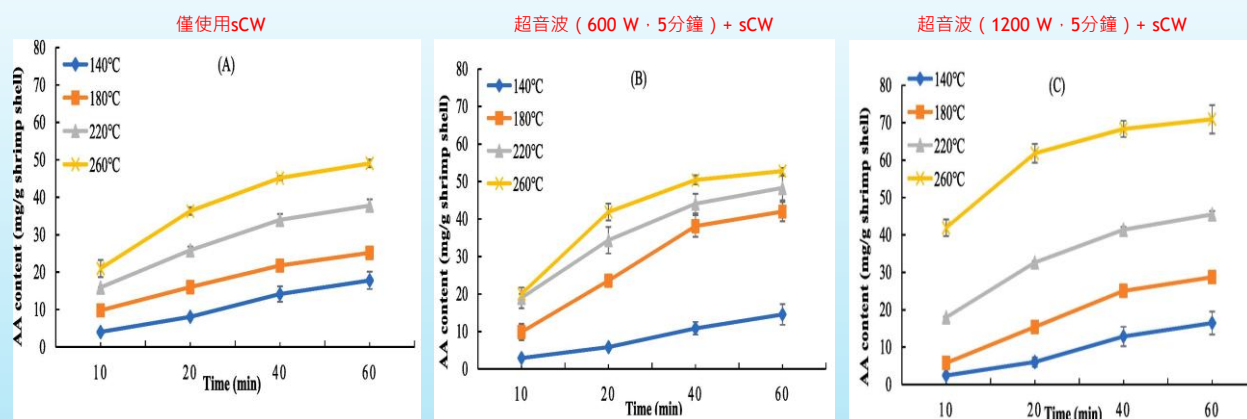


Fig. 2 Effect of temperature and time on amino acids content of shrimp shell hydrolysates obtained by:
 (A) only sCW
 (B) ultrasound (600 W, 5 min) + sCW
 (C) ultrasound (1200 W, 5 min) + sCW treatments at 50 bar.

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

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
This study			
Chitosan-rich I	傳統鹼法 (對照組)	65.09 ± 0.15 ^a	67.80 ± 0.01 ^a
Chitosan-rich II	僅 sCW (260°C , 40 min)	66.29 ± 0.84 ^a	63.97 ± 0.02 ^b
Chitosan-rich III	US (1200W) + sCW (180°C)	60.70 ± 0.48 ^b	63.27 ± 0.01 ^b
Chitosan-rich IV	US (1200W) + sCW (260°C)	64.27 ± 0.21 ^a	60.42 ± 0.48 ^c
Commercial chitosan	市售幾丁聚醣	≥ 75	68.21 ± 0.02 ^a

官能基對比 (FTIR)

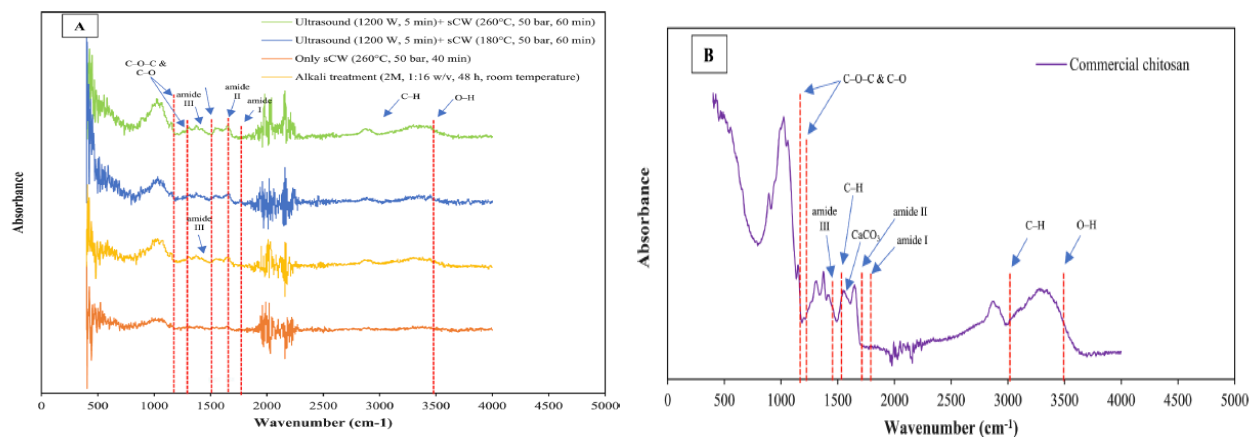


Fig. 3 FTIR spectra of chitosan-rich sample obtained using different methods for deproteination of shrimp shell (A) and commercial chitosan (B).

21

晶體結構 (XRD)

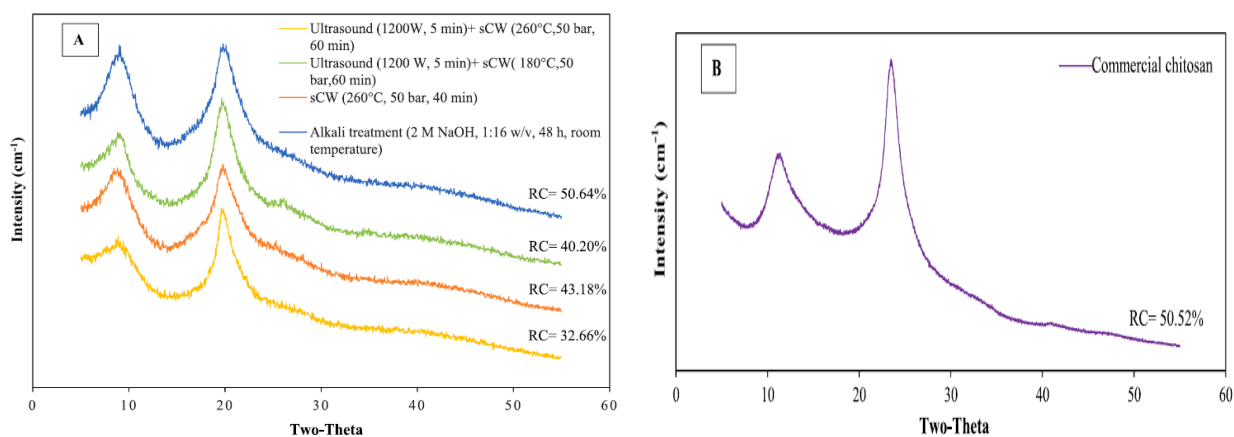


Fig. 4 X-ray pattern of chitosan-rich residue obtained using different methods for deproteination of shrimp shell (A) and commercial chitosan (B).

RC: relative crystallinity.

22