

# 虾壳综合加工工艺的研究

刘芳<sup>1</sup>, 叶克难<sup>2</sup>

(1. 深圳天祥质量技术服务有限公司, 广东 深圳 518067) (2. 中山大学生命科学学院, 广东 广州 510275)

**摘要:** 本文对虾仁的副产品—虾壳的综合加工工艺进行了初步探讨, 用此工艺可获取甲壳素 24%, 壳聚糖 22%, 氨基葡萄糖盐酸盐 13%, 碳酸钙 43%, 蛋白粉 4.4%。与文献相比较, 具有一定优势。

**关键词:** 虾壳; 甲壳素; 壳聚糖; 氨基葡萄糖盐酸盐; 碳酸钙; 蛋白粉

中图分类号: TS254.9; 文献标识码: A; 文章编号: 1673-9078(2007)09-0053-02

## Research on the Processing of Shrimp Wastes

LIU Fang<sup>1</sup>, YE Ke-nan<sup>2</sup>

(1. Shenzhen Intertek Testing Services Shenzhen Ltd, Shenzhen 518067, China)

(2. School of Life Sciences, Sun Yet-sen University, Guangzhou 510275, China)

**Abstract:** The processing of shrimp shell, the by-product of shrimp processing, was studied. Using the determined processing technologies, 24% of chitin, 22% of chitson, 13% of glucosamine hydrochloride, 43% of calcium carbonate and 4.4% of protein were obtained from shrimp shell.

**Key words:** shrimp shell; chitin; chitson; glucosamine hydrochloride; calcium carbonate; protein powder

虾仁在加工过程中, 占虾总质量 30%~40% 的虾壳(头) 被剔除, 估计我国大陆每年剔除的虾壳约 1.5~2.0 万吨<sup>[1]</sup>, 其中大部分被用于生产饲料, 大大地降低了虾壳的利用价值。为了提高虾壳的利用价值, 本文对虾仁加工废弃物—虾壳的综合加工工艺进行了研究。

## 1 材料与方 法

### 1.1 材料

虾壳: 摘取购于广州黄沙水产品交易市场的斑节对虾。

### 1.2 试剂与仪器

木瓜蛋白酶, 无水碳酸钠, 活性炭, 氯化钠, 乙醇, 氢氧化钠, 盐酸, 磷酸, 高锰酸钾, 亚硫酸氢钠。

搅拌机, HH-60 数显恒温搅拌水箱, 电热恒温干燥箱。

### 1.3 甲壳素及其衍生物的制备

#### 1.3.1 工艺流程

见图1。

#### 1.3.2 操作要点

##### 1.3.2.1 甲壳素的制备选料

选用新鲜的虾壳原料, 去除残留的肉质和污物后

在 60 °C 下烘干。

**酸浸:** 盐酸浸取主要是为了溶解甲壳中的碳酸钙和磷酸钙, 一般用 5% 盐酸溶液浸泡, 直至溶液中无气泡产生, 并且使虾壳变软, 整个浸酸过程大约需要 6~10 h (具体时间根据实际情况而定)。浸酸完毕后, 水洗至中性。

**碱煮:** 盐酸浸取后的软虾壳仍含少量蛋白质、脂肪、色素和其他杂质, 因此必须通过碱煮, 以除去部分杂质和破坏部分色素及脱除蛋白, 一般用 8%~10% 的氢氧化钠溶液煮沸 1~2 h, 此时虾壳质地更软, 色泽变浅, 再用水洗至中性。

**脱色:** 虾壳中所含有的虾红素等色素在浸酸和碱煮过程中并不能全部去掉, 而是需要用氧化还原的方法进行脱色, 为防止高锰酸钾还原不完全或二价锰被空气氧化, 反应需要在酸性环境中进行。具体操作如下: 将洗净碱液后的软壳压榨去水, 加入浓度为 1% 的高锰酸钾溶液中, 浸泡 1~2 h, 取出后用水洗净, 尽可能洗去附着的高锰酸钾。此时甲壳素是紫色, 还原剂可用草酸、硫代硫酸钠、亚硫酸氢钠等, 一般采用亚硫酸氢钠, 浓度为 1%~1.5%, 还原过程中应不断将原料翻动, 使退色均匀完全, 至高锰酸钾的紫色褪尽为止。

**干燥:** 将漂白后的原料取出, 用水洗净, 以防四价锰的产生而引起成品泛黄的现象, 然后经干燥和粉

收稿日期: 2007-05-30

作者简介: 刘芳 (1982-), 女, 硕士, 研究方向: 微生物生化与分子遗传

碎处理, 即制得甲壳素。

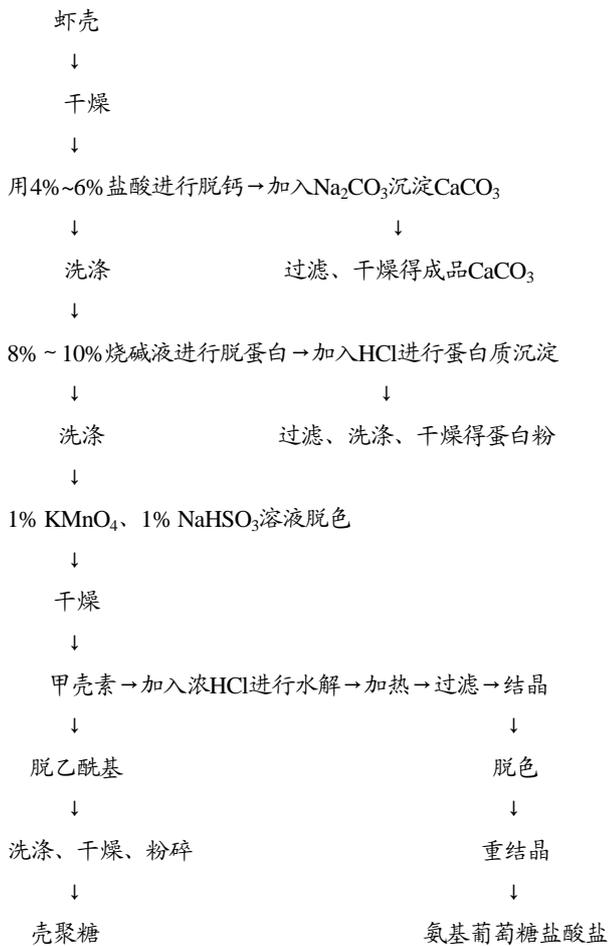


图1 虾壳的加工工艺流程

### 1.3.2.2 碳酸钙和壳蛋白的制备

虾壳浸酸脱钙后的滤液含浓度较大的 $\text{CaCl}_2$ 溶液, 加入适量的无水碳酸钠可沉淀出碳酸钙, 经过滤水洗和干燥后, 得到白色颗粒食品级碳酸钙。

脱蛋白后的滤液含有大量的优质蛋白, 用盐酸调节pH 2~3, 蛋白质沉淀析出, 过滤收集, 干燥后即得到虾壳蛋白粉。

### 1.3.2.3 壳聚糖的制备

将甲壳质用40%~50%碱液浸泡, 加热到60℃, 保温10~20 h, 脱乙酰基, 然后过滤洗涤至中性, 经干燥粉碎即得到白色半透明珍珠状的壳聚糖。

制备中加热温度和时间对产品质量影响较大, 温度高或时间长, 都会造成产品色泽发黄。此外, 还要避免物料与空气接触, 以减少降解作用, 提高产品质量。

### 1.3.2.4 氨基葡萄糖盐酸盐的制备

酸解: 将甲壳素和溶剂按 1:(5~6) (m/v)的比例加入浓盐酸, 一般随着盐酸浓度的增加或盐酸的量的增加, 水解液中氨基葡萄糖盐酸盐的量也会增加。加热

煮沸 2~3 h 后产品含量达到最高值, 此时停止水解。

过滤和冷却: 将水解液趁热过滤, 并使滤液冷却至室温, 氨基葡萄糖盐酸盐便结晶析出, 再重复进行一次过滤和冷却结晶, 得到的结晶用少量沸水溶解。

脱色: 加入活性炭脱色, 温度保持在 60℃左右, 连续搅拌 1.5 h 后, 将溶液趁热过滤。

浓缩和干燥: 对滤液进行浓缩并冷却, 便得到重结晶的氨基葡萄糖盐酸盐, 也可在脱色后的滤液中加入过量的 95%乙醇, 搅拌 4~6 h 进行脱水, 此时也得到重结晶产品, 经真空干燥后便得到所需要的氨基葡萄糖盐酸盐。

## 2 结果

按图 1 工艺流程所得的结果见表 1。

表 1 虾壳加工产品的产率

产物	甲壳素	壳聚糖	氨基葡萄糖盐酸盐	碳酸钙	蛋白粉
产率/%	24.25	22.01	12.76	43.20	4.40

注: 表中的产率是相对干燥的虾壳而言。若相对甲壳素来说, 壳聚糖的产率则为 90.76%, 氨基葡萄糖盐酸盐的产率则为 52.62%。

从表 1 知, 本实验 1 g 的甲壳素产量为 24.25%, 高于 Hackman<sup>[3]</sup>的 17%和 Whistle 等<sup>[3]</sup>的 20%; 壳聚糖的产量为 22.01%, 高于 Gildberg 等<sup>[4]</sup>的 13%; 氨基葡萄糖盐酸盐相对于壳聚糖的产率为 52.62%, 同文献<sup>[5]</sup>的收率 52.5%~62.5%相差不大, 高于汪之和<sup>[2]</sup>的 42%和陈忻等<sup>[6]</sup>的 36%;  $\text{CaCO}_3$ 的收率为 43.20%, 高于罗楚良等<sup>[7]</sup>的 30%。可见实验实用可行。

## 参考文献

- [1] 江尧森.对虾头的营养成分和利用.海洋水产研究丛刊[J], 1984,29:77-81
- [2] 汪之和.水产品加工与利用[M].北京:化学工业出版社,2003
- [3] 郑建仙.功能性食品(第二卷)[M].北京:中国轻工业出版社,1999
- [4] Asbjorn G, Even S. A new process for advanced utilization of shrimp waste. Process Biochemistry[J],2001,36:809-812
- [5] 蒋挺大.壳聚糖[M].北京:化学工业出版社,2001
- [6] 陈忻,袁毅桦,符庆强,等.氨基葡萄糖盐酸盐的制备[J].水产科学,2000,19(6):4-7
- [7] 罗楚良,钱名全.虾仁加工废弃的头、壳的综合利用[J].淡水渔业,2003,33(6):59-60