

## 虾头壳天然保鲜膜的制作及其性能检测

周陆怡<sup>1</sup>, 潘宇<sup>2</sup>, 徐鸿嘉<sup>1</sup>, 魏霖涛<sup>1</sup>, 刘翼微<sup>1</sup>, 陈谌<sup>1</sup>, 刘建强<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup> 广东医科大学药学院 广东东莞

<sup>2</sup> 广东外语外贸大学金融学院 广东广州

**【摘要】** 本实验将以废弃虾头壳为原料, 用超声波辅助 EDTA 法从虾头壳中提取甲壳素, 甲壳素经脱乙酰化得到高分子聚合物——壳聚糖, 并对其进行了脱乙酰度和抗氧化能力测试, 由于其溶解液具有成膜性、安全、无毒副作用等优点, 故我们将其应用于制作天然壳聚糖保鲜膜, 并对比不同壳聚糖含量的天然壳聚糖保鲜膜, 进行性能评价, 为壳聚糖制膜进一步开发提供理论依据。同时测定其对豆腐的锁水和保鲜功能, 为天然可降解的壳聚糖提取物成膜应用于更多的方面做了探索实践, 对制作壳聚糖保鲜膜提供参考意义。

**【关键词】** 虾头壳; 壳聚糖; 保鲜膜

**【基金项目】** 广东省普通高校特色创新项目 (编号: 2018KTSCX083, 2019KTSCX053), 广东省科技创新战略专项 (pdjh2020b0265, pdjh2020a0252, pdjh2020b0260, pdjh2020b0267, pdjh2021a0218), 广东医科大学项目 (编号: GDMUM2020022) 和广东省医学科学技术研究基金项目 (编号: B2020111)

### Preparation of natural preservation film for shrimp's head and its detection effect

Luyi Zhou<sup>1</sup>, Yu Pan<sup>2</sup>, Hongjia Xu<sup>1</sup>, Lintao Wei<sup>1</sup>, Yiwei Liu<sup>1</sup>, Chen Chen<sup>1</sup>, Jianqiang Liu<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup> School of Pharmacy, Guangdong Medical University, Dongguan, Guangdong

<sup>2</sup> School of Business, Guangdong University of Foreign Studies, Guangzhou, Guangdong

**【Abstract】** This experiment will be abandoned shrimp head shell as raw material, using the ultrasonic assisted EDTA method heads the chitin was extracted from the chitin acetylated macromolecule polymer, chitosan, and carries on the deacetylation degree and antioxidant ability tests, due to its dissolution liquid film, the advantages of safe, non-toxic side effects, therefore, we applied to the production of natural chitosan film, and compared with different contents of chitosan natural chitosan film, performance evaluation, provide theoretical basis for the further development of chitosan membrane. At the same time, its water-retaining and fresh-keeping functions on tofu were tested, which made exploration and practice for the application of natural degradable chitosan extract in more aspects, and provided reference significance for the production of chitosan preservative film.

**【Keywords】** Shrimp Head; Chitosan Plastic; Wrap

### 1 前言

我国粤港澳大湾区水产资源丰富, 加工后的废弃虾、蟹下脚料很多, 若不合理加以利用, 不仅是环境的负担, 更是资源的浪费。因此, 回收虾头壳提取其中的壳聚糖对环境保护和食品安全具有重要的意义, 并为今后虾头壳加工废弃物的综合利用奠定基础。

壳聚糖 (chitosan) 是一种半合成高分子氨基多糖, 是甲壳素一定程度脱乙酰而得到的。甲壳素分布极为广泛, 主要存在于甲壳动物的外壳、软体动物

内骨骼及藻类等微生物的细胞壁中。目前从虾壳中提取甲壳素的方法主要有酸碱法、酶法、发酵法, 这些方法加工过程中会产生大量废液, 或多或少存在着环境污染大、处理周期长、处理费用高等缺点, 据了解提取 1t 甲壳素, 就要消耗 0.5t 的盐酸, 250t 淡水, 消耗大量资源。故我们用乙二胺四乙酸 (EDTA) 代替盐酸作脱钙剂, 其脱钙效果不仅比盐酸好, 而且得到的甲壳素品质更高, 另外 EDTA 还可回收降低了生产成本和提高了产品的附加值。提取后的甲壳素脱乙酰化既得壳聚糖。从中提取的壳聚糖是一

\*通讯作者: 刘建强, jianqiangliu2010@126.com

种类类似纤维素结构的天然多糖, 资源丰富, 提取简单, 且由于其具有良好的成膜性和安全性、透明度高、生物相容性、安全环保等优点, 同时具有广谱抑菌性, 是国家食品药品监督管理局认可的一类生物降解材料。而且壳聚糖为亲水性大分子, 减少了食物水分的蒸发, 达到保持食品的感官品质作用, 解决了豆腐易脱水腐败, 影响口感和品质的问题。故本次实验将制作天然壳聚糖保鲜膜用于豆腐保鲜技术中。

目前市场上常见保鲜膜产品主要有三类: 聚乙烯(PE)、聚氯乙烯(PVC)和聚偏二氯乙烯(PVDC)保鲜膜。这三类都是石油提取的乙烯为母料聚合而成, 在“白色污染”日益严重的今天, 市售保鲜膜因其较差的降解性在环境中不易分解, 导致环保性能欠佳。此外, 这些保鲜膜还存在增塑剂安全性问题、标准不够规范、成本较高、新原料新工艺制备的保鲜膜较少等问题。如今, 保鲜膜由过去的单一组分向具有多种功能性质的可降解膜等方向发展。本次实验设计合成虾头壳的天然保鲜膜可被生物降解, 可有效代替传统保鲜材料具有很大的发展前景。

故本研究通过提取虾头壳中的天然成分壳聚糖制备保鲜膜, 优化制备工艺, 从而研发具备抗氧化、增强锁水保鲜的虾头壳天然保鲜膜, 并将其应用于豆腐, 验证其保鲜能力, 为壳聚糖在食品包装和保鲜业中的进一步应用发展提供依据。

## 2 实验目的

本文将用超声辅助 EDTA 法提取虾头壳中的甲壳素, 甲壳素脱乙酰提取其中的壳聚糖, 制备成符合我国 GB2760—2007《食品添加剂使用卫生标准》的可作为食品添加剂的壳聚糖。再将提取的壳聚糖制备成膜, 获得具备保鲜锁水功能的天然虾头壳提取物保鲜膜, 并检测此方法下制备保鲜膜的锁水保鲜作用, 并测试虾头壳壳聚糖在不同含量时的抗氧化效果, 最后得出最优的提取方法下的最优含量制作保鲜膜并对其进行性能测试, 为虾头壳为原料的保鲜膜的进一步开发提供理论依据。

## 3 实验原理

本实验将首先用 EDTA 代替盐酸作脱钙剂浸渍虾头壳后, 超声 25 分钟, 使样品中的钙和蛋白质全部溶于滤液, 以 10%过氧化氢溶液浸泡脱色, 提取虾头壳中甲壳素, 再从甲壳素脱乙酰提取壳聚糖, 期

间控制各项理化指标, 获得此方法下壳聚糖成膜的最佳条件, 并对壳聚糖在不同含量时保鲜膜的抗氧化性、对豆腐的保鲜锁水能力进行了研究, 为以后的甲壳素类天然食品添加剂的制备和进一步开发提供参考。

## 4 实验设备

紫外分光光度计: UV-650 型; 功率可调型超声波清洗仪: SK2210HP; 水浴锅: HH-2 型; 真空干燥箱; 电子天平(万分之一); 滴定装置; 电子天平; 恒温加热磁力搅拌器: DF-101S; pH 计 x1; 保鲜膜 x1; 250ml 磨口三颈烧瓶 x1; 分液漏斗 x1; 25mL 容量瓶 x10; 100mL 容量瓶 x5; 200mL 容量瓶 x2; 300mL 容量瓶 x1; 150mL 烧杯 x3; 500mL 烧杯 x2; 200mL 烧杯 x2; 玻璃棒 x1; 洗耳球 x1; 量筒 x3; 镊子 x3; 滤纸若干; 胶头滴管 x1; 吸量管 x1; 药匙 x1; pH 试纸 x3; pH 试纸标准比试卡 x3。

## 5 实验材料及试剂

### 5.1 试剂的配置

- 1) 10%过氧化氢溶液; 5% NaOH 溶液; 18%EDTA 溶液; 45%NaOH 溶液; 2%的乙酸水溶液。
- 2) 无水乙醇为国产分析纯。

### 5.2 材料的处理

#### 1) 从虾头壳中提取壳聚糖

选用无虫蛀无霉烂变质的虾头外壳洗净晾干, 使用粉碎机粉碎, 过 60 目筛, 置干燥器中备用称取虾壳粉末 10 g 于 500mL 烧杯中, 加入 pH=13 的 18%EDTA 溶液 260mL, 在超声频率 60kHz、功率 180W 下搅拌反应 25 min, 使样品中的钙和蛋白质全部溶于滤液, 过滤并洗涤滤渣, 取滤渣于 50℃下烘干, 以 10%过氧化氢溶液在 35℃水浴中浸泡, 脱色 2h, 洗净烘干, 残留下来的白色粉末即为甲壳素。

称取提取的甲壳素加入适量 12 mol/L 的分析纯氢氧化钠溶液中, 升温至 90℃反应 3 h, 过滤后转入分析纯氢氧化钠的乙醇溶液中, 在回流温度下反应 3 h, 过滤, 用蒸馏水洗至中性, 烘干粉碎, 制得壳聚糖。

#### 2) 壳聚糖的红外光谱检测

化合物的红外光谱常被称之为分子的“指纹”, 是最简便快速的结构表征方法, 它能明确地提供基

团的信息,利用红外光谱可以推断分子中的功能团。故取少量从虾头壳中提取的壳聚糖粉末和标准壳聚糖粉末,在 65°C 的真空烘箱中充分干燥后,将待测样品用 KBr 压片,采用 FT-IR 进行表征,对我们从虾头壳中提取的壳聚糖进行定性分析。

## 6 实验操作步骤

### 6.1 虾头壳天然保鲜膜的制作

称取适量壳聚糖制备成不同浓度(2.0%、2.5%、3.0%、3.5%记为 A、B、C、D)的溶液溶于 2%醋酸的水溶液中,在 60°C 水浴中加热搅拌 30 min,取出后冷却至室温,加入适量的甘油,搅拌均匀后取出适量涂抹于玻璃平板上,60°C 鼓风干燥 4h(由于壳聚糖是亲水性大分子,所以本实验采用鼓风干燥法进行膜的干燥)。

表 1 虾头壳天然保鲜膜的配方

原料		A	B	C	D
醋酸溶液	体积比为 2%/ml	50.00	50.00	50.00	50.00
壳聚糖	虾头壳提取物/g	1.00	1.25	1.50	1.75
增塑剂	甘油/ml	1.50	1.50	1.50	1.50
溶剂	去离子水/ml	余量	余量	余量	余量
	总和/ml	100	100	100	100

### 6.2 壳聚糖天然保鲜膜的质量指标测定

#### 1) 脱乙酰度的测定

用甲基橙-苯胺蓝指示剂变色反应来测定壳聚糖中氨基的含量计算壳聚糖的脱乙酰率。称取 0.3g 的干燥壳聚糖样品置于 30mL 0.1mol/L 盐酸标准溶液中,磁力搅拌器使其完全溶解(若粘度太大可加少量超纯水稀释,防止在滴定过程中出现凝集现象),过滤除去不溶杂质,加入 3 滴混合指示剂(1:2 配制的 1%的甲基橙+1%苯胺蓝),用氢氧化钠标准溶液滴定游离盐酸,样液由紫红色变成蓝绿色即为终点,记录所用体积,用下式进行脱乙酰度的计算。

$$\text{氨基含量 } NH_2 = \frac{(C_1V_1 - C_2V_2) \times 0.016}{M} \times 100\%$$

$$\text{脱乙酰度} = \frac{203 \times NH_2\%}{NH_2\% + 16} \times 100\%$$

式中:  $C_1$  为盐酸标准溶液的浓度 (mol/L);  $C_2$  为氢氧化钠标准溶液的浓度 (mol/L);  $V_1$  为加入的盐酸标准溶液的体积 (mL);  $V_2$  为滴定耗用的氢氧化钠标准溶液的体积 (mL);  $M$  为样品重量 (g); 16 为氨基分子量 (g/mol); 203 为壳聚糖单元分子

量 (g/mol)。

#### 2) 抗氧化能力的测定

本实验根据壳聚糖保鲜膜对 DPPH 自由基的清除能力,测定其抗氧化能力。取不同浓度的天然保鲜膜 3 mL 于试管中,加入浓度 0.05 mg/mL 的 DPPH 乙醇溶液,摇匀后室温下避光保存 1 h,然后在波长 517 nm 处测吸光度值并记录。计算样品对 DPPH 自由基的清除作用的公式:

$$\text{DPPH 自由基清除率} = (1 - A_{\text{样品}} / A_{\text{对照}}) \times 100\%$$

上式中,  $A_{\text{样品}}$  为样品液加 DPPH 乙醇溶液反应后的吸光度值;  $A_{\text{对照}}$  为 DPPH 乙醇溶液的吸光度值。

### 6.3 天然保鲜膜性能测试

#### 1) 冷稳定性评价

将样品于 -5°C ± 2°C 的冰箱中放置 24 h,取出恢复至室温时观察。

#### 2) 热稳定性评价

将样品于 40°C ± 1°C 的保温箱中放置 24 h,取出恢复至室温时观察。

#### 3) 水溶性评价

取裁剪成规格为 2 cm × 2 cm 的膜样品,室温下搅拌溶解,记录样品溶解时间。

#### 4) 透油性评价

将膜置于滤纸上,在膜不同位置滴的植物油,观察并测量油滴在滤纸上扩散圈的直径。

#### 5) 感官评价

参照行业标准,包括颜色、外观等,在室温和无阳光直射环境下直接目测。

#### 6) 应用评价

本实验选用大小均一、无机械损伤的豆腐块,分成 5 组,每组 5 块,进行不同封膜处理(其中 1 组为空白对照),将豆腐置于 25°C 常温下贮藏,每隔 6h、12h、24h、36h、48h 后分别测定 1 次锁水性能、保鲜性能,平行 3 次。

##### a. 锁水性能测试

采用重量法测定豆腐的含水量,即可得知壳聚糖保鲜膜的锁水性能。同时用无保鲜膜包裹的豆腐和佳能保鲜膜包裹豆腐作对照,分别在 0h、6h、12h、24h、36h 时称量计算出各样品的失重率。计算公式如下:

$$\text{失重率} = \frac{W_1 - W_2}{W_1} \times 100\%$$

式中:  $W_1$  为豆腐最初重量 (g);  $W_2$  为取样时豆腐重量 (g)

#### b. 保鲜性能测试

采用以下公式计算:

$$\text{变质率}(\%) = (\text{变质数} \div \text{总块数}) \times 100\%$$

## 7 结果及计算

### 7.1 壳聚糖的红外光谱检测

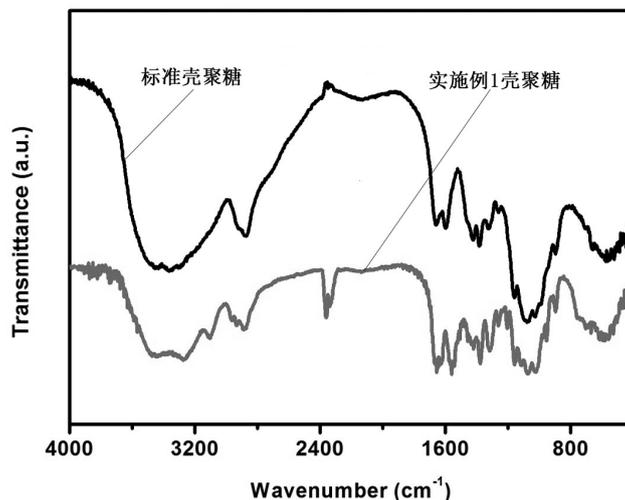


图 1. 壳聚糖红外光谱图

### 7.2 保虾头壳天然保鲜膜外观



图 2. 鼓风干燥后从玻璃平板上揭下的保鲜膜

### 7.3 虾头壳天然保鲜膜感官评价

表 2 同配方的虾头壳天然保鲜膜的感官评价

指标	不同配方的虾头壳壳聚糖天然保鲜膜			
	A	B	C	D
外观	透明	透明	透明	透明
冷稳定性	-4 摄氏度稳定	-4 摄氏度稳定	-4 摄氏度稳定	-4 摄氏度稳定
热稳定性	40 摄氏度稳定	40 摄氏度稳定	40 摄氏度稳定	40 摄氏度稳定
水溶性评价	4h 不溶	4h 不溶	4h 不溶	4h 不溶
透油性评价	不透油	不透油	不透油	不透油

## 7.4 虾头壳天然保鲜膜抗氧化能力测试结果

表 4 不同浓度保鲜膜液抗氧化能力测试

组别	A	B	C	D
DPPH 自由基的清除率	83.63%	86.44%	88.19%	90.48%
抗氧化能力	+	+	++	+++

注: +代表具有抗氧化能力, +、++、+++代表抗氧化能力依次增强。

## 7.5 虾头壳天然保鲜膜锁水保鲜性能测试

表 5 新型天然保鲜膜锁水性能测试

时间	6h	12h	24h	36h
测试组平均失重率	5.34%	10.38%	12.66%	15.93%
无包裹豆腐组失重率	12.85%	18.35%	23.97%	39.53%
佳能保鲜膜组失重率	4.80%	12.70%	13.90%	16.43%

表 6 新型天然保鲜膜保鲜性能测试

样品名称	经过某相同时间样品的腐烂数				
	0h	6h	12h	24h	36h
无保护豆腐	0	0	0	3	5
新型保鲜膜包裹的豆腐	0	0	0	1	2

## 8 结论

通过对照实验测试可得知, 本次实验制得保鲜膜产品对比市售保鲜膜, 具有更佳的锁水和保鲜能力, 成功验证了此次实验的设计——从虾头壳提取壳聚糖制作保鲜膜达成变废为宝的实验目的, 同时为天然提取物成膜及其应用做了先驱探索, 并提供一定的参考意义。

## 参考文献

- [1] 路志芳, 袁超, 焦海冰. 壳聚糖涂膜保鲜芦笋的研究[J]. 江苏农业科学, 2018, 46(16):149-153.
- [2] GENNADIOS A, WELLER C L. Edible films and coatings from wheat and corn proteins [J]. Food Technology, 1990, 44 (10): 63-69.
- [3] 林松毅. 可食性保鲜膜应用现状分析[J]. 吉林工程技术师范学院学报, 2004(06):52-54.
- [4] 窦勇, 胡佩红, 顾鹏程. 超声波辅助 EDTA 法提取淡水小龙虾壳中甲壳素的工艺研究[J]. 广东农业科学, 2014, 41(22):87-91.
- [5] 王超, 潘家保, 焦世宁, 蔡宏伟. 双指示剂法测定壳聚糖的脱乙酰度[J]. 理化检验(化学分册), 2014, 50(07): 892-894.
- [6] 葛晨, 商梦洁, 陶双双, 李俊峰, 梁生康, 李红芳. 普鲁兰多糖/槐糖脂抑菌保鲜膜的制备[J]. 食品工业科技, 2018, 39(09):222-227.

收稿日期: 2021 年 4 月 2 日

出刊日期: 2021 年 5 月 7 日

引用本文: 周陆怡, 潘宇, 徐鸿嘉, 魏霖涛, 刘翼微, 陈湛, 刘建强. 虾头壳天然保鲜膜的制作及其性能检测[J]. 现代生命科学研究. 2021, 2(1): 1-5  
DOI: 10.12208/j.jlsr.20210001

检索信息: RCCSE 权威核心学术期刊数据库、中国知网 (CNKI Scholar)、万方数据 (WANFANG DATA)、Google Scholar 等数据库收录期刊

版权声明: ©2021 作者与开放获取期刊研究中心 (OAJRC) 所有。本文章按照知识共享署名许可条款发表。 <http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



OPEN ACCESS