



## 廢棄二枚貝殼的多元應用

王庭玖、吳承翰、蔡慧君

水產試驗所水產加工組

### 前言

彰雲嘉南沿海地區為臺灣養殖牡蠣與文蛤的主要產地，根據漁業統計年報，2019 年全臺牡蠣與文蛤的養殖面積分別為 7,902 與 8,736 公頃，牡蠣（不帶殼）與文蛤的年產量為 1.9 與 4.9 萬公噸，年產值約為 36 與 44 億元，其產生的廢棄貝殼量也相當可觀，每年高達 19 萬公噸。牡蠣殼及文蛤殼經加熱粉碎後均可做為飼料用礦物質補助飼料之原料或製做肥料之原料，屬於農業廢棄物可再利用之資源。

不論取自牡蠣殼、蛤殼、蜆殼或其它二枚貝類的殼，其主要成分為碳酸鈣 ( $\text{CaCO}_3$ )，經過  $1000^\circ\text{C}$  左右的高溫加熱、煅燒後所得的粉末，將會轉變成氧化鈣 ( $\text{CaO}$ )，氧化鈣溶於水之後，就變成鹼性且具有抗菌活性的氫氧化鈣 ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) 水溶液，因而可以應用於消毒殺菌。由於貝類的殼含有大量鈣質，因此適合做為雞、鴨與鵝等家禽飼料的添加物，有益於增加蛋殼的厚度和硬度；煅燒後的貝殼，其主要成分  $\text{CaO}$  有助於調節土壤 pH 值，可作為肥料添加物以減低土壤酸化。另外，牡蠣殼除了可供蚵農綁蚵串，讓蚵苗附著於殼上以飼養牡蠣之外，加工業者會將牡蠣殼碾成細粒，混合糯米漿後可做為建材使用；或做為包檳榔用的白灰；養殖業者也可用於魚塢消毒。以往牡蠣殼的應用大多以飼

料、堆肥為主，其附加價值雖不高，但其產業應用性仍比其他二枚貝殼多元，例如文蛤殼非屬事業廢棄物，因難收集而更鮮少利用。這些貝類的殼經物理性高溫處理後，有潛力開發成為食品或醫療用的「天然抑菌劑」，不僅可解決環境污染問題，也為產業帶來新的商機，讓廢殼價值翻升百倍。

### 二枚貝殼之新穎應用

#### 一、LED 螢光粉

Chang et al. (2016) 運用文蛤殼含有的高比例碳酸鈣，做為製成 LED 所使用的螢光粉原料，可應用在發光元件、顯示器中，來代替市售純碳酸鈣粉的角色。學者利用熱處理改變文蛤殼廢料的結構，將其做為鈣源，並透過固相反應法 (solid-state reaction method) 和碳熱還原法 (carbothermic reduction process) 將文蛤殼廢料轉化為單相發白光螢光粉 (single-phase white light-emitting phosphor)  $\text{Ca}_9\text{Gd}(\text{PO}_4)_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ ，其發光效果與一般螢光粉一樣，但以文蛤殼所製成天然碳酸鈣成本為每公斤 0.48 美元，有效將螢光粉的原料成本降低為原來的七分之一，而目前這項研究已獲得國家專利「一種以貝殼做為基礎原料所製成之磷酸鈣材料及製造該磷酸鈣材料的方法」，可望成為未來廢棄物循環再利用的一種方式 (圖 1)。

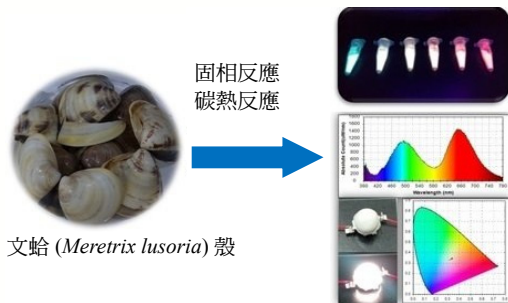


圖1 文蛤 (*Meretrix lusoria*) 殼廢料轉化為單相發白光螢光粉之應用 (改自 Chang et al., 2016)

## 二、抗菌材料

根據黃 (2013) 研究報告，將牡蠣殼、文蛤殼收集並經清洗後，以 1050℃ 高溫煅燒 24 小時，分別製成粉末，其皆對金黃色葡萄球菌 (*Staphylococcus aureus*)、李斯特菌 (*Listeria monocytogenes*)、鼠傷寒沙門氏菌 (*Salmonella Typhimurium*)、產氣腸桿菌 (*Enterobacter aerogenes*)、普通變型桿菌 (*Proteus vulgaris*) 具有抗菌效果，且抗菌能力可使菌株生長下降一個 log 值。Antonia et al. (2001) 指出，貝殼產生抗菌效果之差異性與貝殼煅燒後產生的氧化鈣含量呈正相關性。

本所將牡蠣殼與文蛤殼分別經 1000℃ 高溫煅燒磨粉後，以紙錠擴散法 (disk diffusion method) 進行抗菌試驗，實驗結果顯示，未進行高溫煅燒之牡蠣殼粉與文蛤殼

粉皆未呈現抗菌效果；而經過煅燒後之 10% 與 20% 牡蠣殼粉與文蛤殼粉對大腸桿菌 (*Escherichia coli* BCRC11634)、*S. aureus* BCRC10451、綠膿桿菌 (*Pseudomonas aeruginosa* BCRC10944) 與腸炎弧菌 (*Vibrio parahaemolyticus* BCRC12863) 皆有抑菌環，表示皆具有抗菌效果 (表 1)。

## 三、食品抗菌包裝袋

Kao et al. (2018) 將臺灣蜆 (*Corbicula fluminea*) 殼經 800℃ 高溫煅燒 1.5 小時後，以 9% 和 11% 的煅燒蜆殼 (calcined waste clamshells, CCS) 結合線性低密度聚乙烯 (linear low density polyethylene, LLDPE)，製備成 CCS-PE 袋 (圖 2)。在溶出試驗 (migration test) 中，CCS-PE 袋的 Pb 和 Cd 含量符合法規限量 1 ppm 的規定，而 Ca 的溶出量卻比未添加殼粉之 PE 袋高。此外，在 4℃ 下保存 5 天之儲藏試驗中，使用 CCS-PE 袋包裝的吳郭魚 (*Oreochromis mossambicus*) 生魚片可延長 2 天的保存期限，且保留了 CaO 的抗菌活性，具有潛力成為食品包裝材料。

## 四、水泥替代材料

Lertwattanaruk et al. (2012) 將短頸蛤、孔雀蛤、牡蠣和鳥蛤的殼磨成與波特蘭水泥

表 1 煅燒前後之牡蠣殼粉與文蛤殼粉對微生物之抗菌效果比較

| Sample                     | C   |     | CC  |     | O   |     | OC  |     |
|----------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| Indicator bacteria         | 20% | 10% | 20% | 10% | 20% | 10% | 20% | 10% |
| <i>E. coli</i>             | -   | -   | +   | +   | -   | -   | +   | +   |
| <i>S. aureus</i>           | -   | -   | +   | +   | -   | -   | +   | +   |
| <i>P. aeruginosa</i>       | -   | -   | +   | +   | -   | -   | +   | +   |
| <i>V. parahaemolyticus</i> | -   | -   | ++  | +   | -   | -   | ++  | +   |

C：未煅燒之文蛤殼粉；CC：煅燒之文蛤殼粉；O：未煅燒之牡蠣殼粉；OC：煅燒之牡蠣殼粉  
+：9.0-14.0 mm；++：14.1-20 mm；-：無抗菌效果

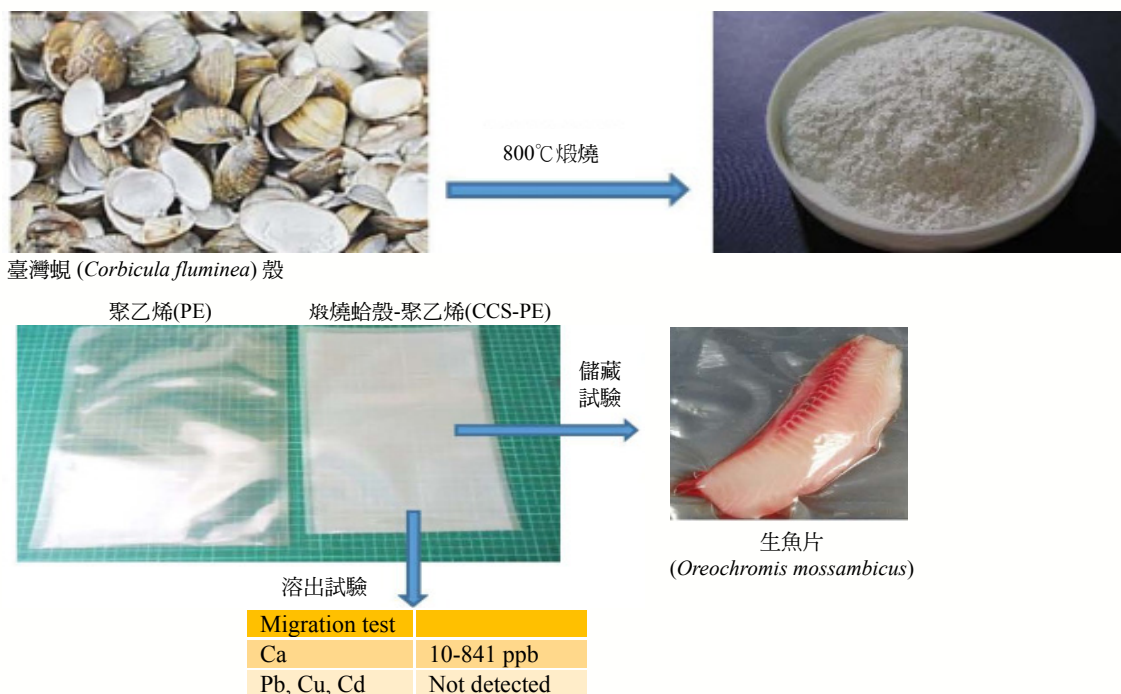


圖2 臺灣蜆 (*Corbicula fluminea*) 殼-線性低密度聚乙烯 (linear low density polyethylene, LLDPE) 袋之應用 (改自 Kao et al., 2018)

(Portland Cement；又稱矽酸鹽水泥，形態為精細研磨之粉末的黏接用材料，係藉由燃燒和磨碎石灰石和黏土或者石灰石和頁岩的混合物製成，是大部分混凝土工程中使用的黏接劑) 之粒徑 (22.82 mm) 相近大小的顆粒，其平均粒徑分別為 20.80、29.87、13.93 和 13.56 mm。這些磨碎的殼粉其主要化學成分是碳酸鈣，約為 96—97%。當波特蘭水泥中貝殼顆粒的替代率增加，可以減少需水量並延長砂漿的凝結時間，並提高了可加工性。此外，作者指出使用上述 4 種貝殼粉所製的砂漿都具有足夠的強度，乾燥時收縮率較小，導熱係數較低，與常規的波特蘭水泥相比，於建築結構中可以提供更好的隔熱效果，故研磨後的貝殼可以作為砂漿混合物中的水泥替代品，且能改善可加工性，而廣泛

應用在鐵路、電力、道路、橋樑、軍事及一般建築等工程。

## 結語

現今有許多對於水產副產物-廢棄二枚貝殼 (如牡蠣殼、文蛤殼) 再利用的相關研究方法，可藉由新技術的開發與加值，將這些廢棄或作為飼料用的水產副產物，透過改質、發酵及機能性物質萃取等特定技術的處理後，大幅提升副產物的應用性與機能性。在未來或許也有機會朝向更高附加價值的食品添加物和藥品規格邁進，這對於產業升級賦予其嶄新的應用市場，也在提升產業競爭力的同時，達到資源永續、啟動循環經濟之目的。