

牡蠣殼作為水質濾材的應用

范繼中、吳純衡 摘譯

水產試驗所水產加工組

前言

牡蠣可直接利用海水中的浮游生物進行養殖，從生物經濟面來說是一種低成本高價值的糧食。在世界人口遽增時，聯合國的糧農組織將牡蠣養殖視為對應糧食增產的方法之一，因此，牡蠣養殖的重要性逐漸提升。日本的牡蠣 (*Grassostrea gigas*) 年收穫量約為 23 萬噸 (日本農林水產省)，其中 90% 是貝殼的重量，約略超過了 20 萬噸。和日本相比，台灣每年所產生的牡蠣殼亦高達 16 萬公噸，這些牡蠣殼大多被當成廢棄物，造成環境污染等問題。因此，如何有效處理牡蠣殼，開發高價值的商品或應用方法，是一項極具挑戰性的工作。

開發作為水質處理濾材

家用自來水在淨水處理過程，除了以沉澱及過濾處理外，一般會在水中添加氯殺死殘餘的微生物，當水中微生物數量較高的時候，氯的使用量會達到 10 mg/l，根據自來水規範，從水龍頭流出的自來水，必須仍有 0.1 mg/l 以上的氯濃度，才能有殺菌效果。雖然自來水中氯的濃度相當低，可是長時間攝取，對人體仍會有不良的影響，譬如會造成

動脈硬化、支氣管和肺等粘膜、維生素的破壞及活性氧過度活化加速細胞老化等。美國時代雜誌中曾經報導，以氯作為自來水消毒會產生具有致癌危險性的有毒副產物三鹵甲烷。隨著水質檢驗技術進步，使用氯作為自來水水質處理方法，產生的問題逐漸被討論。日本東北大學森勝義教授在研究過程，發現牡蠣殼粉經高溫處理後具有極強的抑菌效果。森教授利用此特性，以牡蠣殼及天然沸石作為原料，研製出具抑菌及吸附能力的陶瓷濾材。經過此濾材處理過的水，可轉化成含有多種礦物活性的鹼性水，不但可供飲用，水體本身也具有顯著的抑菌效果，可用來抑制大腸桿菌 (O157:H7)，因此，可用以替代氯作為水質處理的方法，同時也使廢棄牡蠣殼達到資源再利用的目的。

牡蠣殼的特性及濾材的製程

牡蠣殼的構造，由外而內依序為殼皮 (periostracum)，石灰化的棱柱層 (prismatic layer)、葉狀層 (foliated layer)、粉筆層 (chalky layer) 及真珠層 (nacreous layer)。牡蠣殼和其他二枚貝類一樣，外殼大部分是由碳酸鈣 (CaCO_3) 構成，比例佔貝殼重 90% 以上，除了可作為水泥的材料以外，在醫藥

用品也大量採用。當含有高量碳酸鈣的牡蠣殼以鈣的沸點 $1,450^{\circ}\text{C}$ 左右煅燒，其碳酸鈣會完全分解為二氧化碳與氧化鈣，此時將其加入水中會發生激烈反應生成大量的熱，並產生氫氧化鈣 ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) (消石灰水)。若將牡蠣殼以鈣的熔點 $600-800^{\circ}\text{C}$ 煅燒，碳酸鈣會開始慢慢轉化成氧化鈣，由於轉化的氧化鈣量較低，把煅燒後的產物放入水中並不會明顯產生熱，水中的鹼性也僅會稍微增加。在利用牡蠣殼製作水質處理濾材的製程上，森教授表示，牡蠣殼的煅燒溫度最好不超過鈣的熔點，如此，經濾材處理的水才不會像消石灰水一樣呈強鹼性。

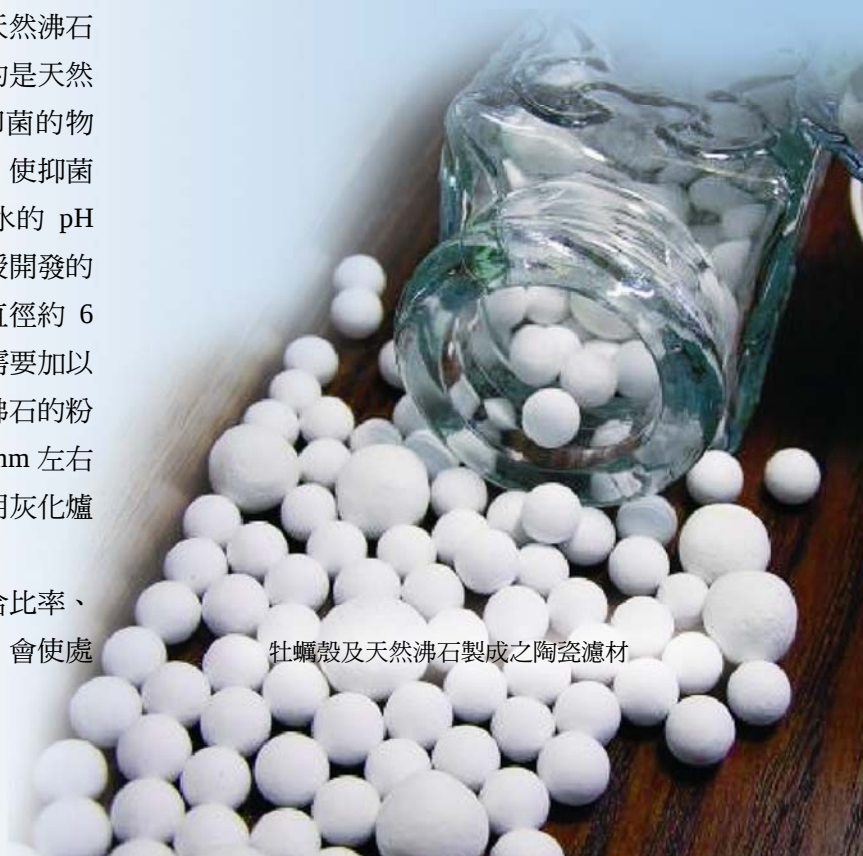
濾材另一項原料為天然沸石粉。天然沸石是由一價與二價金屬陽離子之鋁矽酸鹽所組成，其構造中有相當多的孔洞和通道，對於金屬陽離子有吸附效應，可進行可逆性的離子交換作用。此外，沸石還具有的特殊觸媒功效，可應用在環境淨化與廢棄的排煙處理等。在水質處理濾材的應用上，天然沸石除了可吸附水中懸浮物外，最重要的是天然沸石可固定牡蠣殼的鈣離子及具抑菌的物質，並緩和的釋放濾材中鹼性物質，使抑菌能力能持續作用，同時不致使處理水的 pH 值過高。經過長時間的試驗，森教授開發的陶瓷濾材如圖所示，圖中的球狀體直徑約 $6-8\text{ mm}$ ，其形狀和大小能依據實際需要加以改變，製作方法是將牡蠣殼和天然沸石的粉體以一定比率混合後，製成直徑 8 mm 左右的球體，並乾燥至水分 8% 以下，利用灰化爐煅燒處理 ($600-800^{\circ}\text{C}$) 後完成。

當牡蠣殼和天然沸石粉體的混合比率、煅燒溫度、煅燒時間等條件改變時，會使處

理後的水氧化還原電位產生變化。利用製作的陶瓷濾材進行水質處理，可得到抗氧化力強，pH 為 $8.5-11.8$ 的鹼性水，氧化還原電位（參照電極為銀/氯化銀電極；測量溫度 20°C ）為 $5-200\text{ mv}$ 。依據日本食品衛生法厚生省告示第 393 號規範，以此陶瓷濾材處理後的水質，可作為飲用礦泉水，並符合安全規格。森教授強調，如果只用煅燒的牡蠣殼作為濾材，則可能會因為鹼性物質釋放速率太快，造成處理水液 pH 過高，不適合飲用；若只用天然沸石燒成的陶瓷來處理水質，則僅能吸附懸浮物但無法抑菌，所以只有混合兩者製成的陶瓷濾材，才能達到完善的水質處理目標。

濾材的抗菌效果

濾材的抗菌試驗，是將陶瓷濾材 2 kg 填充於管柱中，細菌懸浮液 ($10^3-10^4\text{ cells/ml}$)



牡蠣殼及天然沸石製成之陶瓷濾材

400 ml 也同時被置入管柱，在靜置 30 分鐘之後使菌液流出，分析懸浮液中細菌的殘存率，經過試驗，發現濾材對 2 株大腸桿菌（從東京大學分子細胞生物學研究所分離出的分類號碼 IAM1264K12；宮城縣保健環境中心保存的臨床分離株 O-157：H7 (VT1 陽性)）的殺菌皆達 100%，顯示以煅燒牡蠣殼和天然沸石製成的陶瓷濾材可有效的殺死大腸桿菌。不過，這樣的殺菌效果使用了大量的濾材（和菌液量相比較），及此試驗方式無法處理大量的水，為了進一步瞭解濾材是否具商業化潛力，所以另外探討較少的陶瓷量及開放式容器之殺菌效果，試驗菌株以大腸桿菌 K-12，用培養基於 30℃ 培養 12 小時，當菌株進入對數增生期，使用生理食鹽水稀釋，此次實驗的密度是 10^4 cells/ml。

試驗流程是將細菌懸浮液 800 ml 置入 1 l 的燒杯，陶瓷濾材 190 g 置於不鏽鋼製網籃，全部浸泡於細菌懸浮液中，或置於燒杯底部。隨後，放入磁石棒，磁石攪拌器慢速攪拌，攪拌的速度為 90—100 轉/分，實驗進行至結束，攪拌速度維持不變。每 10 分鐘取細菌懸浮液 1 ml，稀釋塗布在 Nutrient agar 製的培養皿中，以 30℃ 培養 24—48 小時，出現的菌落，以 colony 法計算大腸菌的生存菌數，以此做為殺菌率計算。實驗結果顯示，在開始 5 分後，殺菌率達 70% 左右，此後隨時間增加殺菌率上升，開始後 30 分鐘大腸桿菌完全被殺滅。管柱的實驗，是以陶瓷和細菌於密閉容器反應 30 分後，殺菌率達 100%。此次試驗，陶瓷的用量下降，並以開放式容器處理 30 分鐘，結果也能得到相同的殺菌效果。

實驗證實即使陶瓷濾材在較低的用量時也具有良好的效果，同時陶瓷濾材僅需以浸泡的方式就能達到殺菌作用。另外，將經過陶瓷濾材處理過的水再進行抑菌試驗，也可發現處理後的水仍然具有很強的殺菌效果。

其他相關用途

經過陶瓷濾材處理過的水，不但是可供飲用的無菌水，水體本身也具有顯著的抑菌效果，因此可應用在許多公共場所或需進行殺菌處理的地方：

食品加工：可供餐飲業烹調場所的蔬菜或水耕栽培蔬菜包裝前的沖洗與殺菌之用。

游泳池：一般游泳池中皆會添加 0.4 ppm 左右的氯，在這樣的情形下，仍有可能有細菌生存，為要求更佳的殺菌效果，目前的方法是使用臭氧機進行處理，處理後的水 pH 為 5.8—8.6，在這個標準下，如果以陶瓷濾材循環處理水體，就能維持抗菌作用，可替代臭氧機使用。

浴池：大浴池中常有退伍軍人桿菌 (*Legionella pneumophila*)，可在浴池內放置陶瓷濾材，有效達到抑菌效果。

醫院關係設施：預防院內感染，可在醫院供給飲食設施和浴池等地方，使用陶瓷濾材作為殺菌系統。

淨水器：淨水器內部之過濾裝置使用陶瓷濾材，可有效阻止雜菌繁殖。

註：本文摘譯自森勝義 (1998) 強力殺菌用の焼成力キ殻・天然ゼオライト混成セラミックスの開発。食品工業，日本，2(28): 48-59。