

牡蠣殼作為生物可分解材料之初探

王庭玫、蔡慧君

水產試驗所水產加工組



前言

依據農委會 2010—2020 年廢棄物統計資料顯示，臺灣每年平均約產生 15.3 萬公噸的廢棄牡蠣殼，其中未妥處量約達 2 萬公噸，這些廢殼不僅佔空間，且殼上的殘肉容易孳生蒼蠅，並因高溫日照而產生惡臭，有造成污染環境的疑慮。

根據聯合國環境署 2018 年資料顯示，人類每年製造約 90 億噸塑膠，其中僅 9% 被回收，大部分的塑膠最後進入垃圾場或散落周遭環境中，塑膠雖具有重複使用性、價格低廉、輕巧便利等優點，但卻因無法分解性，而造成環境或水域的污染，此外，快速成長的塑膠用量在其生產過程及焚化處理時所產生的溫室氣體也造成大量的碳排，嚴重威脅 2015 年巴黎氣候協定中將「全球平均氣溫上升控制在 1.5°C 以內」的氣候目標。

生物可分解塑膠 (biodegradable plastics) 能被掩埋在自然環境後，被微生物分解成二氧化碳和水，提供植物吸收，因此可在環境中循環再利用。聚丁二酸丁二醇酯 (polybutylene succinate, PBS) 是由丁二酸和丁二醇聚縮合而成，為典型生物分解材料，耐熱性能好，其合成原料來源既可以是石油資源，也可以通過生物資源發酵獲得。

本研究將牡蠣殼導入 PBS 生物可分解材料製成牡蠣殼生物可分解複材，更進一步試

作牡蠣殼生物可分解餐盒套組，以多元化開發牡蠣殼相關產品，並減少塑料的使用量，期能透過水產資材循環再利用，達成環境友善和循環減廢的政策目標。

材料與方法

一、原料製備

將牡蠣殼 (購自彰化縣王功農漁牧生產合作社) 清洗後經 60°C 乾燥箱烘乾後研磨粉碎，並以不同處理條件製備牡蠣殼粉 A 與 B (表 1)。另分別將 2 種牡蠣殼粉與 PBS 以塑譜儀進行混煉造粒，製成牡蠣殼粉 A/PBS 與牡蠣殼粉 B/PBS 等複材，並探討其物理性質後，試製生物可分解餐盒套組。

表 1 不同煅燒條件處理之牡蠣殼粉粒徑

牡蠣殼粉	平均粒徑 (μm)
A	3.19 $\pm$ 2.78
B	5.44 $\pm$ 3.96

二、熔融指數 (melt flow index, MI)

依據美國材料試驗協會 ASTM D1238 試驗標準，將牡蠣殼粉/PBS 複材在一定溫度 (140°C) 與負荷 (荷重 2.16 kg) 下，以熔融指數測定儀測試熔體每 10 分鐘通過標準口模 (2.095 mm) 的重量，來分析熔體流動速率，以評估高分子的加工流動性。

三、熱重分析 (thermogravimetric analysis, TGA)

取 3—5 mg 之牡蠣殼粉/PBS 複材，在通入氮氣下於 0—1,000°C 範圍內加熱，並秤重記錄樣品重量隨溫度與時間的變化，藉此判定材料的裂解溫度和熱穩定性。

四、機械性質

依據 ASTM D638 (Type IV) 塑料拉伸試驗標準測定牡蠣殼粉/PBS 複材之拉伸強度 (stress, MPa) 與延伸率 (elongation, %)。

五、重金屬溶出試驗

依據衛生福利部公告之「食品器具容器包裝衛生標準」進行牡蠣殼粉/PBS 複材之重金屬溶出試驗。同時以水、4% 醋酸、正庚烷與 20% 酒精為溶媒，溶出溫度為 25—95°C、時間為 30—60 分鐘，檢測鉛、鎘、砷等重金屬含量。

六、崩解度試驗 (disintegration test)

依據 ISO 20200 試驗標準，將牡蠣殼粉/PBS 複材 (厚度約 2.99 mm) 在 $58 \pm 2^\circ\text{C}$ 下經堆肥處理 45—90 天，並記錄複材於堆肥過程中其外觀型態及重量損失，以測定樣品之崩解度。

崩解度(%)=(堆肥前樣品重(g)-堆肥後樣品重(g))/堆肥前樣品重(g) × 100%

結果與討論

一、牡蠣殼粉/PBS 複材之熔融指數 (MI 值) 分析

將牡蠣殼粉 A 與 B 分別以 10、20、30% 之添加量與 PBS 混煉後，結果顯示牡蠣殼粉 A/PBS 複材之 MI 值比牡蠣殼粉 B/PBS 複材

高 (表 2)，顯示其具有較佳之加工流動性，推測可能原因是因牡蠣殼粉 A 中含有較高量的碳酸鈣 (CaCO_3)，而結構中的 $[\text{CO}_3]^{2-}$ 可以彼此共振穩定，間接使得牡蠣殼粉 A 與 PBS 間的作用力較弱，造成殼粉 A/PBS 複材較 B/PBS 複材呈現較好的流動性，而提高 MI 值，且隨著殼粉 A 添加量的增加其 MI 值越高。

表 2 牡蠣殼粉/PBS 複材之熔融指數

牡蠣殼粉	添加量 (%)	MI 值 (g/10min)
A	10	29.2±1.6
	20	35.8±2.5
	30	85.2±2.5
B	10	3.1±0.5
	20	2.2±0.2
	30	0.9±0.3

二、牡蠣殼粉/PBS 複材之熱重分析 (TGA)

將牡蠣殼粉/PBS 複材進行熱重分析，結果顯示不同添加量 (10、20、30%) 之牡蠣殼粉 A/PBS 複材的熱重損失為 79.58、71.61、67.36%；牡蠣殼粉 B/PBS 複材則為 75.74、68.79、61.30%，而純 PBS 熱重損失為 82.58%，此顯示無論添加牡蠣殼粉 A 或 B 均較 PBS 有較低的重量損失，表示牡蠣殼粉能降低材料的熱重損失，可提升熱穩定性 (圖 1)。

三、牡蠣殼粉/PBS 複材之機械性質分析

拉伸強度分析結果顯示，不同添加量牡蠣殼粉 A/PBS 複材 (8.54、7.88、7.7 MPa) 與牡蠣殼粉 B/PBS 複材 (13.27、16.42、17.67 MPa) 皆比純 PBS (5.62 MPa) 高 (表 3)。另延伸率之分析結果則顯示，10、20、30%

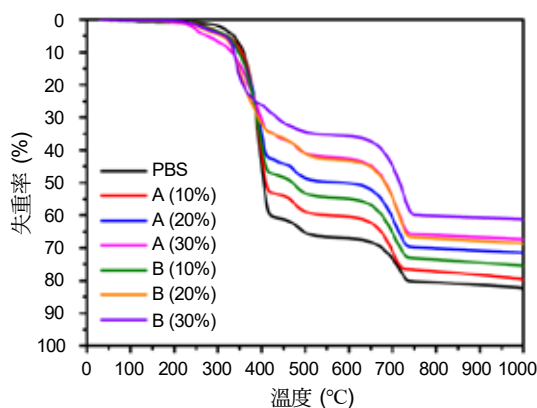


圖 1 牡蠣殼粉/PBS 複材之熱重分析

之牡蠣殼粉 B/PBS 複材皆比牡蠣殼粉 A/PBS 複材與純 PBS 有較高之延伸率 (表 3)，推測可能是由於牡蠣殼粉 B 成分中含有較高量 CaO，且 CaO 的 O^{2-} 較活潑，易與環境中的水分形成 $[OH]$ ，並與 PBS 分子間呈現較強的作用力，因此使得其拉伸強度與延伸率等機械強度皆增大。

表 3 牡蠣殼粉/PBS 複材之機械性質

牡蠣殼粉	添加量 (%)	拉伸強度 (MPa)	延伸率 (%)
PBS	0	5.62 ± 1.19	0.97 ± 0.17
A	10	8.54 ± 0.71	1.13 ± 0.09
	20	7.88 ± 0.76	0.95 ± 0.09
	30	7.71 ± 0.27	0.79 ± 0.08
B	10	13.27 ± 2.16	2.11 ± 0.22
	20	16.42 ± 1.77	2.83 ± 0.37
	30	17.67 ± 2.13	2.65 ± 0.89

綜合上述分析結果，牡蠣殼粉 A/PBS 複材具有較佳之加工流動性，適合作為加工之材料，同時不僅能提升複材之熱穩定性，亦能維持與純 PBS 相當之機械性質，因此，本研究後續以 20% 之牡蠣殼粉 A/PBS 複材進行重金屬溶出試驗、崩解度試驗，並試製生物可分解餐盒套組。

四、牡蠣殼粉 A/PBS 複材之重金屬溶出試驗

依據食品器具容器包裝衛生標準，將牡蠣殼粉 A/PBS 複材置於不同溶媒中，如水 (模擬接觸高於 pH 5 之食品)、4% 醋酸 (模擬接觸低於 pH 5 之食品)、正庚烷 (模擬接觸油脂及脂肪性食品)、20% 酒精 (模擬接觸含酒精食品)，進行溶出試驗，其作用溫度為 25–95°C、時間 30–60 分鐘後，分析鉛、鎘、砷等含量，結果顯示牡蠣殼粉 A/PBS 複材在不同溶媒中均無重金屬溶出，均合格 (表 4)。

五、牡蠣殼粉 A/PBS 複材之崩解度試驗

依據 ISO20200 之崩解度試驗，將牡蠣殼粉 A/PBS 複材經堆肥處理 45 天後之崩解情形如圖 2 所示，於處理第 28 天幾乎看不見複材。第 45 天時其崩解度為 95.1% (表 5)，此結果顯示，牡蠣殼粉 A/PBS 複材符合國際生物可分解測試標準 (ASTM D6400/EN 13432 之崩解度試驗)，滿足 84 天內達 90% 崩解度，表示複材具有可分解性。

六、試製牡蠣殼生物可分解餐盒套組

透過雙螺桿混煉機在 120°C 下，將 20% 之牡蠣殼粉 A 與 PBS 進行混煉造粒後，以射出成型機可成功試製餐盒、餐碗、餐盤 (圖 3)，此顯示該複材可商業化成型。

結語

本研究探討牡蠣殼作為生物可分解餐盒套組之較適加工條件，結果顯示 20% 之牡蠣殼粉 A/PBS 複材具有與市售 PBS 相當之機械性能，且牡蠣殼粉的添加能有效提升材料之熱穩定性。另在溶出試驗中，牡蠣殼粉 A/PBS

複材也符合食品器具容器包裝衛生標準，且該複材經堆肥處理 45 天後，其崩解度可達 95.1%，表示其具有相當的崩解能力及可分解性。另分析成本顯示，PBS 材料每公斤約 230 元，若以 20% 的牡蠣殼粉 A (5 元/公斤) 進

行取代，則牡蠣殼粉 A/PBS 複材每公斤 185 元，約可省下 19.5% 的材料成本，顯示該複材具有市場競爭力。此外，牡蠣殼粉 A/PBS 複材可成功透過塑膠射出成型機製成餐盒、碗盤等，顯示其具有商業化開發之潛力。

表 4 牡蠣殼粉 A/PBS 複材之溶出試驗

溶 出 試 驗				檢 驗 結 果	
溶 媒	溶 出 條 件	項 目	合 格 標 準		
水	60°C、30 分鐘	鉛	鉛：100 ppm 以下；鎘：100 ppm 以下 (高錳酸鉀消耗量 10 ppm 以下)	未檢出	合格
		鎘		未檢出	合格
		砷		未檢出	合格
	95°C、30 分鐘	鉛	鉛：100 ppm 以下；鎘：100 ppm 以下 (高錳酸鉀消耗量 10 ppm 以下)	未檢出	合格
		鎘		未檢出	合格
		砷		未檢出	合格
4% 醋酸	60°C、30 分鐘	總重金屬 (以鉛計)	重金屬：1 ppm 以下 (以 Pb 計)	小於 1 ppm	合格
	95°C、30 分鐘	總重金屬 (以鉛計)		小於 1 ppm	合格
正 庚 烷	25°C、1 小時	鉛	蒸發殘渣 (油脂及脂肪性食品用容器、 包裝)：30 ppm 以下	未檢出	合格
		鎘		未檢出	合格
		砷		未檢出	合格
20% 酒精	60°C、30 分鐘	鉛	蒸發殘渣 (酒類用容器、包裝)：30 ppm 以下	未檢出	合格
		鎘		未檢出	合格
		砷		未檢出	合格

檢驗方法：衛生福利部 107.10.4 衛授食字第 1071901983 號公告修正：食品器具、容器、包裝檢驗方法-塑膠類之檢驗

表 5 牡蠣殼粉 A/PBS 複材之崩解度試驗

牡蠣殼粉 A/PBS 複材	堆肥前樣品重 (g)	堆肥後樣品重 (g)	崩解度 (%)
1	20.16	0.95	95.3
2	20.09	0.98	95.1
3	20.21	1.01	95.0
平均			95.1

堆肥前樣品重：原始試驗材料之乾重 (g)

堆肥後樣品重：殘留在標準試驗篩上的試驗材料重 (g)

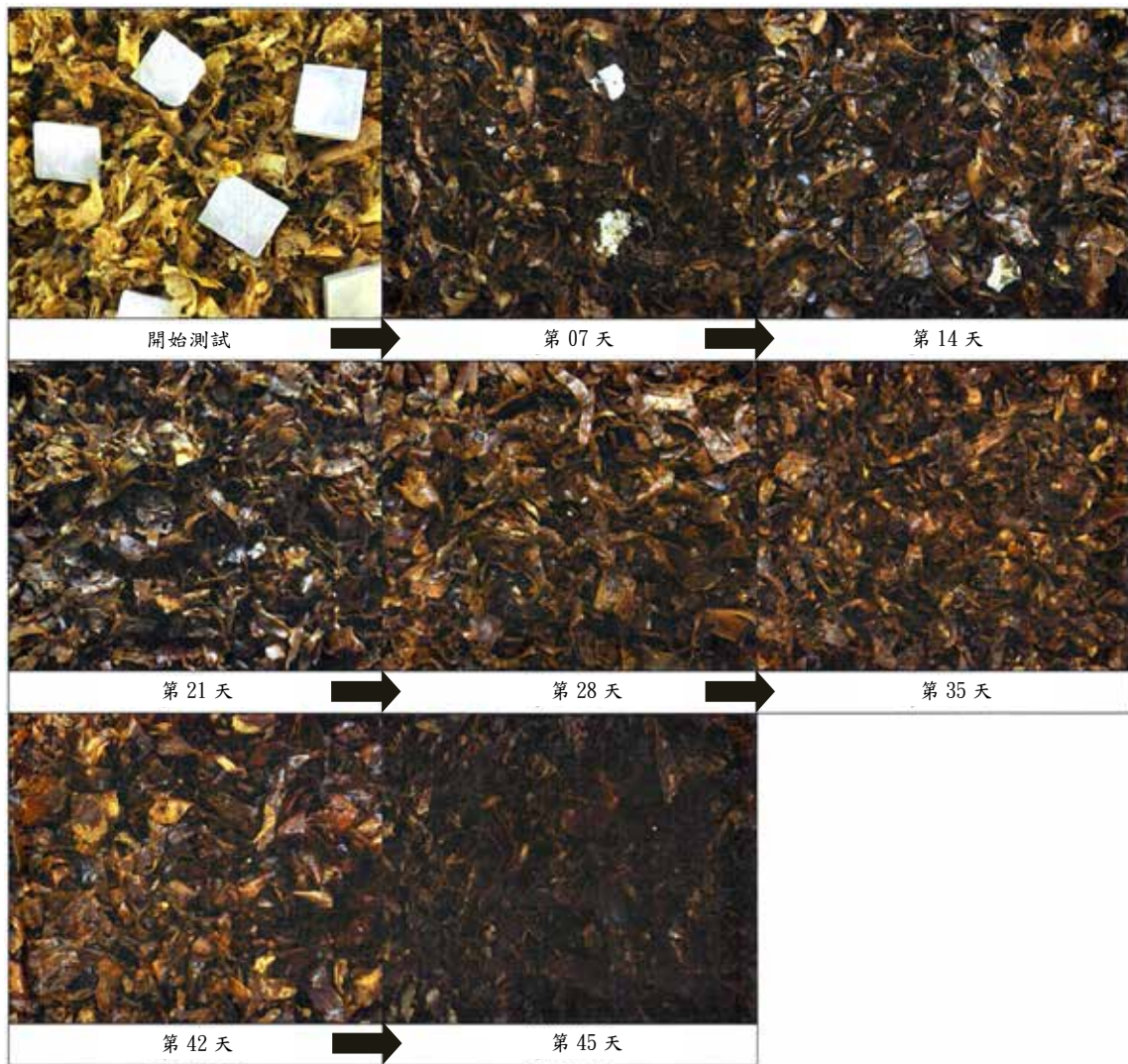


圖 2 牡蠣殼粉 A/PBS 複材之崩解過程



圖 3 牡蠣殼生物可分解餐盒套組 (餐盒、餐碗、餐盤)