

牡蠣殼高值化應用

葉念慈、許洛瑋、蔡慧君

水產試驗所水產加工組

前言

根據農委會廢棄物統計資料顯示，2007—2017 年，臺灣每年平均產生 19 萬公噸的廢棄牡蠣殼，其中未妥處量達 2.6 萬公噸。廢棄的牡蠣殼不僅佔空間，且殼上的殘肉容易孳生蒼蠅，並因高溫日照而產生惡臭，造成污染環境。

過去牡蠣殼主要用於飼料、堆肥及栽培介質上，其附加價值並不高。然事實上，牡蠣殼具有三層結構，最外層的角質層具有抗酸性腐蝕特性；中層由 2—10 μm 微孔之方解石柱狀結晶形成，具吸附較小粒子功能；內層則是片狀結晶及部分蛋白質形成的珍珠層，可就其殼層結構及成分特性廣泛應用於工業、食品、醫療及農業等各項產業。廢棄牡蠣殼的加工處理主要分鍛燒及未鍛燒兩種方式，但牡蠣殼經高溫鍛燒後，碳酸鈣會轉變成氧化鈣 (CaO)，並產生二氧化碳 (CO_2)，造成空氣污染，且根據馮 (2017) 報告指出，目前牡蠣殼市場去化順利，主要問題是牡蠣殼需累積一定量後才會載運處理，因而有被棄置堆積未妥處的印象。因此，牡蠣殼未來研究方向應以研發高附加價值之產品為目標，爰此，本研究以萃取珍珠層胜肽後之牡蠣殼為材料，利用非鍛燒之高溫高壓改質技術製備有機酸鈣粉，除了可作為營養

膳食補充品外，並與各式加工產品結合，開發多元化高鈣產品，使牡蠣殼的利用更趨多元化，同時有助於進一步提昇其附加價值。

材料與方法

一、一般成分與重金屬含量分析

將萃取完珍珠層胜肽之牡蠣殼，依 A.O.A.C (1995) 法分析其水分、灰分、粗蛋白及粗脂肪含量。另依據衛生福利部食品藥物管理署公告方法 (部授食字 1031901169 號重金屬檢驗方法總則) 分析牡蠣殼中鉛、鎘、甲基汞以及無機砷含量。

二、有機酸鈣製作方法

將牡蠣殼經 80°C 乾燥後，再使用高速粉碎機將殼粉碎並通過固定粒徑大小篩網，配合不同濃度酸液 (檸檬酸及乳酸)、固液比及溫度等條件之探討，以建立牡蠣殼粉改質有機酸鈣之較適條件。

三、有機酸鈣檢測方法

(一) 乳酸鈣

秤取 0.3 g 樣品溶於 2 ml 稀鹽酸溶液，再加入 50 ml 的水、10% 氫氧化鈉溶液 5 ml 和 0.1 g 鈣試劑羧酸鈉鹽指示劑，並用 0.05 M 乙二胺四乙酸二鈉 (EDTA) 標準滴定至藍色，依計算公式換算成乳酸鈣量 (%)：

$$W = [(V/1000) \times c \times M] \div m \times 100\%$$

W 為乳酸鈣純度 (%)；V 為乙二胺四乙酸二鈉標準滴定液體積 (ml)；c 為二胺四乙酸二鈉標準滴定溶液濃度 (mol/L)；M 為乳酸鈣分子量 (g/mol) ($M = 218.2$)；m 為樣品質量

(二) 檸檬酸鈣

取 1 g 樣品溶於 10 ml 鹽酸並加水定容至 50 ml，取定容檢液 10 ml 加水 50 ml 與 10% 氫氧化鉀 10 ml 及 0.1 g 鈣試劑羧酸鈉鹽指示劑，用 0.05 M 乙二胺四乙酸二鈉滴定至藍色，並以每 ml 之 EDTA 相當於 9.508 mg 之檸檬酸鈣 ($C_{12}H_{10}Ca_3O_{14} \cdot 4H_2O$)，轉換成檸檬酸鈣量 (%)。

四、市售有機酸鈣粉調查

調查市售有機酸鈣相關產品型態及其售價。

五、顯微鏡結構觀察

取適量有機酸鈣乾燥粉末，黏貼在雙面碳膠帶之鋁製載台上，經鉑金蒸鍍 30 秒後，以掃描式電子顯微鏡 (scanning electron microscope, SEM)，在電壓 15.0 kV，距離 11.96 mm 條件下觀察並拍攝其外觀照片。

結果與討論

一、牡蠣殼一般成分及重金屬分析

牡蠣殼一般成分中，灰分所佔比例最高達 94.4%，其餘包括水分 0.3%、粗蛋白質 1.0% 及碳水化合物 4.2%。以 ICP-MS 及 LC-ICP-MS 等儀器進行重金屬檢測，結果顯示砷與鉛含量分別為 0.65 與 1.98 ppm，鎘及甲基汞則未檢出，符合衛生福利部公告之「健康食品衛生標準」(砷含量 < 2 ppm，其餘重

金屬最大容許量 < 20 ppm)，顯示該原料可用來製備有機酸鈣，適合作為營養膳食補充品素材。

二、檸檬酸鈣製備

以 0.6–5 M 不同濃度之檸檬酸液來改質牡蠣殼粉，結果顯示，濃度 1 M 組可獲得較佳的檸檬酸鈣產率 (32.6%) (圖 1)。另在 1 M 檸檬酸溶液條件下，探討不同的牡蠣殼粉添加量對鈣產率之影響，結果顯示殼酸比為 0.26 組的鈣產率 (31%) 較佳。推測是否因為殼粉未達溶解飽和量，以致各濃度組之檸檬酸鈣產率均不甚理想，後續將繼續進行相關試驗探討。另，比較常溫萃取與熱萃對鈣產率的影響，結果顯示兩者間並無顯著差異 ($p > 0.05$) (圖 2)。

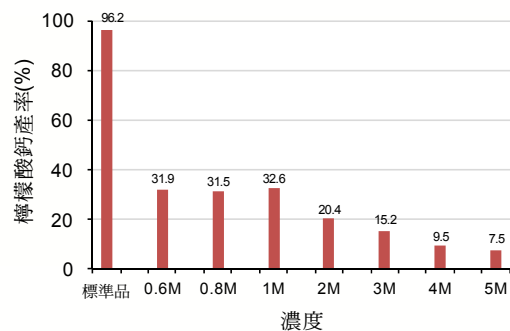


圖 1 以不同濃度之檸檬酸液改質牡蠣殼粉後的檸檬酸鈣產率

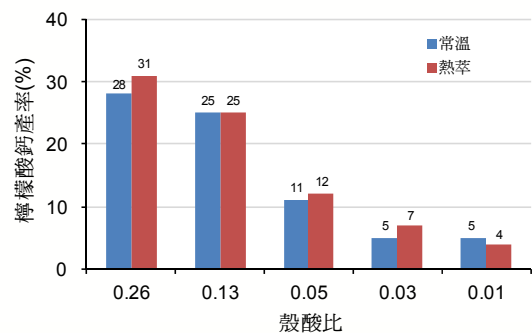


圖 2 不同殼酸比及加熱與否對鈣產率之影響

三、乳酸鈣製備

在 5 ml 乳酸及 75 ml 水中，加入不同重量的牡蠣殼粉，探討其較適的殼酸比，結果顯示，當水殼比為 15 時，在常溫下以添加 5 g 牡蠣殼粉即殼酸比為 1:1 試驗組之乳酸鈣產率最佳，達 65% (圖 3)。

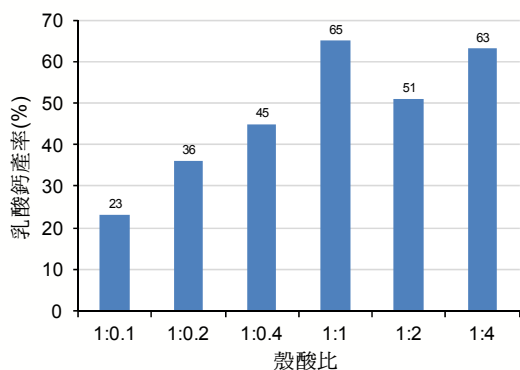


圖 3 不同殼酸比之乳酸鈣產率

另，以不同重量的牡蠣殼粉與 0.65 M (根據上述之水殼比與殼酸比換算) 乳酸共同作用，探討其溶解率與乳酸鈣產率，結果顯示以添加 0.5 g 牡蠣殼粉組之溶解率最佳，達 88% 並可獲得 76% 乳酸鈣產率 (圖 4)。高

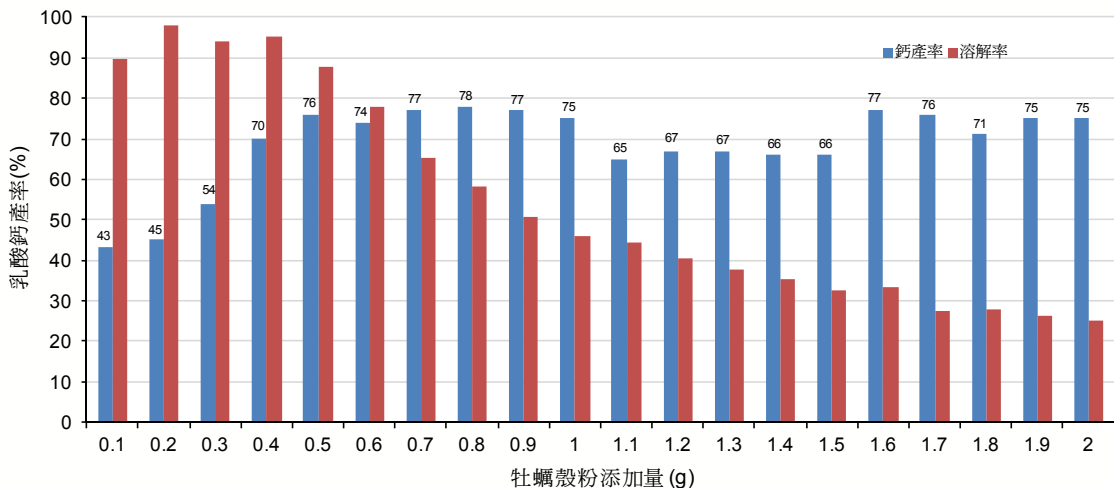


圖 4 添加不同重量的牡蠣殼粉之乳酸鈣產率及殼粉溶解率

(2009) 指出，提高牡蠣殼之加熱溫度，會使殼體 CO_2 氣體溢出，有利乳酸鈣生成，但溫度過高同樣也會加快乳酸之揮發導致產率下降，因此，本研究以 30–60℃ 不同溫度進行牡蠣殼粉改質，結果顯示鈣產率介於 64–73%，亦即加溫處理對鈣產率並無顯著提升效果 (圖 5)。

四、市售有機酸鈣產品之調查

鮑等 (2007) 指出，檸檬酸鈣及乳酸鈣生物利用率達 96%，因此目前市面上相關保健食品玲瑯滿目，其中乳酸鈣錠價格從 500–3,000 元不等，檸檬酸鈣錠 (粉) 則介於 200–700 元間。倘以 100 g 為計算單位，清洗後牡蠣殼售價約 1 元，食品級乳酸鈣約 30 元，L-乳酸鈣錠約 1,047 元、發酵乳酸鈣約 3,260 元。檸檬酸鈣商品價差較小，粉狀者每 100 g 約 160 元、錠劑約 389–554 元，複合膠原蛋白者則提高至 641 元 (如表)。因此，若能將原料價格低廉的牡蠣殼改質成有機酸鈣粉，作為膳食補充品或加工品的原料，則可大大提高牡蠣殼之經濟效益與附加價值。

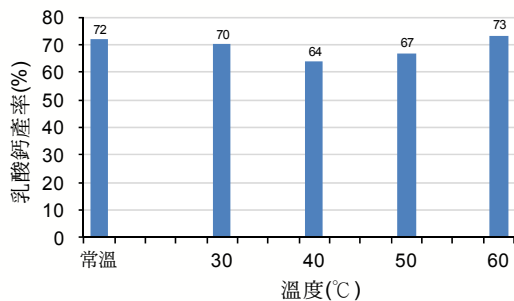


圖 5 不同溫度之乳酸鈣產率

五、有機酸鈣電顯結構分析

為瞭解改質後牡蠣殼溶解率，以掃描電子顯微鏡觀察牡蠣殼、本實驗牡蠣殼改質後有機酸鈣及市售乳酸鈣之結晶外觀，在顯微照片中可觀察到改質前之牡蠣殼呈現條狀改質後為長條束型，市售乳酸鈣產品則為長條棒狀（圖 6），改質後之牡蠣殼結晶與改質前並無太大差異。張（2012）指出，以掃描電

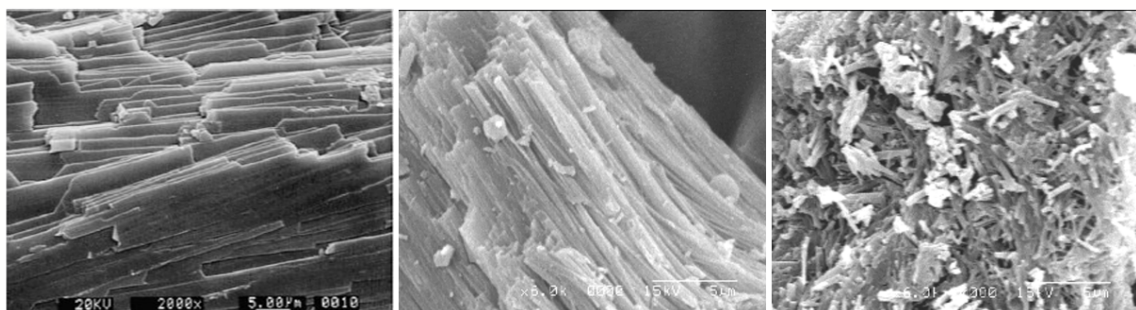
子顯微鏡觀察，檸檬酸鈣為長支桿狀，蘋果酸鈣為方磚狀，而檸檬酸蘋果酸為多孔型，其外觀結構可能與溶解度相關。

結語

本研究已建立牡蠣殼改質之最適條件，在牡蠣殼粒徑固定及 0.65 M 乳酸下，牡蠣殼粉溶解率達 88%，乳酸鈣產率為 76%。檸檬酸鈣方面，初步獲得之產率僅 32.6%，將繼續探討其製備方法與最適條件，期能提高產率。本研究開發之有機酸鈣產品未來除可當作營養膳食補充品外，亦可結合各式加工產品作為補鈣添加物，希望能促使牡蠣殼的利用朝多元化及高值化目標發展，並落實循環經濟與永續經營之理念。

市售有機酸鈣產品調查

乳酸鈣	產品	食品級乳酸鈣	Cal-Mag & D Plus	L-乳酸鈣	發酵乳酸鈣
	單價	30 元/100g	577 元/100g	1,047 元/100g	3,260 元/100g
檸檬酸鈣	產品	檸檬酸鈣粉	檸檬酸鈣錠	檸檬酸鈣	檸檬酸鈣膠原加強食品錠
	單價	160 元/100g	389 元/100g	554 元/100g	641 元/100g



牡蠣殼

牡蠣殼改質之乳酸鈣

乳酸鈣藥品(市售)

圖 6 牡蠣殼、牡蠣殼改質之乳酸鈣及市售乳酸鈣藥品之 SEM 圖