

## 煨燒溫度對貝殼結晶構型之影響

范繼中·藍惠玲\*·楊涵婷·吳純衡

行政院農業委員會水產試驗所水產加工組

### 摘要

以掃描式電子顯微鏡觀察牡蠣殼粉煨燒處理前後，其表面微細結構之變化，結果發現煨燒溫度在 700 ~ 800°C 之間，其表面微細結構開始產生改變，結構由平面轉變為團絮狀，並隨煨燒溫度增高，其表面微細結構間的孔隙密度明顯增加，至煨燒 900°C 以上表面微細結構不再產生變化。將煨燒後的殼粉以 X-ray 粉末繞射儀掃描分析，結果顯示牡蠣殼為方解石結晶構型的碳酸鈣，在 800°C 的處理條件下，牡蠣殼中主要成分的碳酸鈣開始轉化為氧化鈣，另外，在通入氮氣的操作條件下，可明顯提高氧化鈣的轉化率。比較蜆、文蛤及牡蠣殼三種貝殼殼粉煨燒後結晶構型的差異性，發現牡蠣殼粉在未煨燒時即為方解石的結構，其他兩者必需在 400°C 以上煨燒後才會轉變為方解石的結構。基於方解石結構的特性，以殼粉的結晶結構、pH 及氧化還原電位為指標，篩選出文蛤殼於 400°C 煨燒、牡蠣殼於 500°C 煨燒，可供作為生物材料研究之處理條件參考。

關鍵詞：牡蠣殼、煨燒、方解石、碳酸鈣、氧化鈣

### 前言

貝殼中的元素以鈣為主，佔總乾重的 35 ~ 40%；其次為鈉和鎂，約分別佔 0.6% 及 0.3%；其餘的元素包括鉀、鐵、鋁、錳、銅、鋅、鋇及矽，含量均在 0.09% 以下 (Hyok-Bo *et al.*, 2004)。以鈣為主要成分的牡蠣殼，大部份是以碳酸鈣形成堅硬外殼，由於碳酸鈣結晶型態的不同，由內而外分別形成片狀霏石 (Aragonite) 結晶的真珠層 (Hypostracum, Pearl layer)、柱狀方解石結晶 (Calcite) 的稜柱層 (Ostracum, Prismatic layer) 及含幾丁質的殼皮 (Antonio *et al.*, 2007; 黃等, 2007)。雖然大部分貝類外殼的主要成分相似，但因貝殼種類不同，所形成的珍珠層及稜柱層比例有極大差異，藉由 X-ray 的分析，可比較貝殼組成結晶型態的差異 (Gil-Lim *et al.*, 2003)。

利用貝殼於高溫煨燒後產生結晶構型及化學性質轉變的特性，將牡蠣、扇貝、文蛤三種貝類之貝殼，以 700 ~ 1000°C 煨燒後，分別添加至有病

原性大腸桿菌 (*Escherichia coli* O157:H7)、綠膿桿菌 (*Pseudomonas aeruginosa*) 及金黃色葡萄球菌 (*Staphylococcus aureus*) 的水體中，比較貝殼經煨燒處理後轉化產生之抑菌效果，結果顯示經煨燒後的三種貝殼粉皆具有抗菌及除臭的效果 (Asada *et al.*, 2001; Sawai *et al.*, 2001a; Zhenguang *et al.*, 2007)，其中又以煨燒牡蠣殼粉效果最佳 (Sawai *et al.*, 2001b)，相關文獻指出貝殼所產生抑菌率的差異性和貝殼煨燒後產生的氧化鈣含量呈正相關性 (Antonia *et al.*, 2001)。另外，牡蠣殼在煨燒過程中通入氮氣，可使牡蠣殼的結晶構型在較低溫度即會產生轉變 (Chae *et al.*, 2006)，此特性應用在牡蠣殼加工流程，可減少煨燒過程耗費的能量。依據修訂的本草綱目 (2005) 所列，不同貝殼對於人體具有不同的生理活性，例如鮑魚殼可平血壓、治頭暈眼花等症狀，蜆殼、牡蠣殼、文蛤殼經煨燒處理後再研磨成細粉，可作為中藥使用，具有化痰去濕，治療胃痛、喘息、咳嗽、濕瘡及潰瘍等症狀的功效。將蜆除去貝肉，貝殼用水洗滌後，使用冷風乾燥機乾燥及灰化爐煨燒 (450 ~ 600°C ; 2 h)，煨燒後自然冷卻，以此流程製成的蜆殼粉顯示具有降低肝臟麩氨酸草醋酸轉氨基

\*通訊作者 / 基隆市和一路 199 號, TEL: (02) 2462-2101; FAX: (02) 2463-2677; E-mail: hllan@mail.tfrin.gov.tw

酵素 GOT (Glutamic oxaloacetic transaminase)、麩氨酸焦葡萄糖轉氨基酵素 GPT (Glutamic pyruvic transaminase) 指數及治療黃疸的功效，另文獻中亦指出，蜆殼原有的結晶構型會因煨燒處理產生變化，其結晶構型在未煨燒前的蜆殼呈霰石結晶，當煨燒溫度達到 400°C 時，蜆殼結構轉變成方解石結晶，在方解石結晶型態下，蜆殼粉才顯現有生理活性 (內澤, 2001)。

貝殼經過高溫處理前後，因為其結晶構型改變，相對化學性質及對生物的生理特性也隨之變化 (Fred, 2007)，因此，本研究針對國內大量廢棄之牡蠣殼，於不同的溫度煨燒，以電子顯微鏡及 X-ray 觀察其微細結構及結晶構型的變化，並和煨燒後之蜆殼及文蛤殼之結晶構型比較，探討三種不同的貝殼，於煨燒處理後其結晶構型間是否具有共通性，希望能藉由結晶構型比對，開發煨燒牡蠣殼粉作為生物材料使用之高附加價值素材。

## 材料與方法

### 一、材料

#### (一) 貝殼粉

牡蠣殼 (*Crassostrea gigas* shell) 及文蛤殼 (*Meretrix lusoria* shell) 取自雲林縣台西鄉之養殖業者，蜆殼 (*Corbicula fluminea* shell) 取自基隆和平島傳統市場，三種貝殼之處理流程，是先將貝殼外表清洗乾淨，以 105°C 烘箱進行乾燥，再以高速粉碎機進行粉碎及磨粉，殼粉經過篩網過篩處理，粒徑在 50 mesh 以下。

#### (二) 煨燒殼粉

乾燥及過篩後的殼粉以高溫爐 (800×900×600 mm) 進行煨燒，高溫爐是由耐高溫石膏板組成，溫度控制是以 SSID 程式分上、中、下三部份監控，爐內溫度差異在 ±0.5°C 以內。殼粉平均放入方形坩鍋中，殼粉厚度不超過 20 mm，方形坩鍋再以層疊的方式置入高溫爐中，每層方形坩鍋間具有適當空間可使承裝之殼粉受熱均勻，煨燒時間為高溫爐內部到達設定溫度後開始計時，每次煨燒處理時間為 1 h，待煨燒之殼粉冷卻至室溫後，再將殼粉置入密封袋中，排去袋中空氣後封口，作為後續分析備用。

### (三) 煨燒及充填氮氣之殼粉

將高溫爐外部以合金管連接，內部連接耐高溫石膏管，為了不使通氣過程影響爐內溫度之均勻性，將高溫爐內之石膏管口延伸置於爐內中心位置，使通入之氮氣均勻散佈於爐內。同樣將乾燥之殼粉置入高溫爐中進行煨燒處理，當爐內達設定溫度後，開啟通氣管路之電磁閥開關，並通入氮氣，氮氣流量控制為 100 ~ 500 ml/min，並監測爐內溫度變化情形，確認通入氮氣過程煨燒溫度之穩定性，煨燒後之殼粉冷卻至室溫後，將殼粉密封包裝，作為分析備用。

## 二、分析方法

### (一) X-ray 掃描分析

貝殼殼粉及經煨燒之殼粉以 X-ray 粉末繞射儀 (X-ray powder diffractometer, XRD) 進行晶型分析，判斷成分是否由碳酸鈣轉換成氧化鈣及所轉變的結晶構型。X-ray 繞射儀為 Seimens 公司出產之 FTS-40 型，具有 D-5000 資料處理軟體及完整之 JCPDS 資料，以利研究之物種型態鑑定。

X 射線粉末繞射分析儀主要依據 Bragg's Law ( $\lambda = (2d \sin \theta) / n$ )，n：任一整數，d：面距離， $\theta$ ：入射角，將 X 光束以  $\theta$  角撞擊物質內部，因結晶物質之原子排列具一週期性之排列，不同物種之晶格特性相異，由內部 K 層電子所反射回之 2 $\theta$  角度形成該物種之特定波長，依此可判定其物種之型態。本研究之操作條件為電壓 40 KV、電流 30 mA、Cu 靶、K $\alpha$  射線、Ni 濾片、2 $\theta$  角繞射角度 6° ~ 80°、掃描速率為 0.05°/sec。

### (二) 掃描式電子顯微鏡 (Scanning electron microscope, SEM) 分析

本實驗所使用之 SEM 為 Hitachi 公司所生產之 S-800 型。掃描式電子顯微鏡乃是利用高能量的電子聚焦光束，掃描試體之表面。利用正偏訊號收集器將二次電子產生之低能量，轉換成可顯示於陰極管之訊號，如此便能產生影像而加以觀測。進行 SEM 觀測之前，必須先將試體表面鍍金，使電子束打在試體後能導電。而本研究利用 SEM-EDAX (Scanning electron microscope and energy dispersive X-ray spectroscopy) 最主要的目

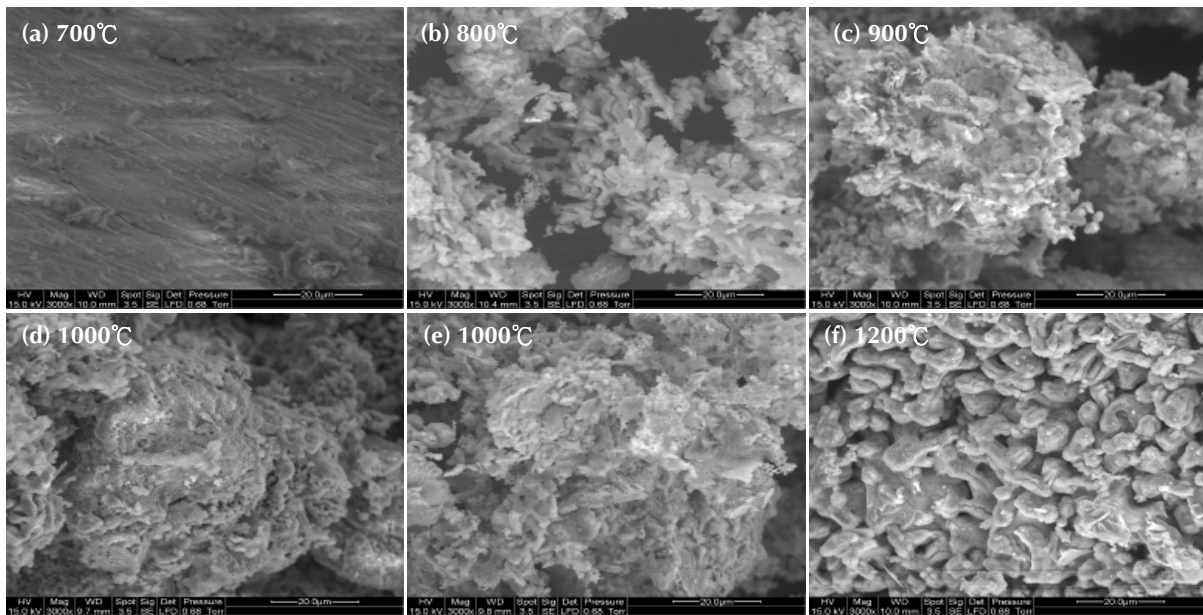


Fig. 1 The scanning electron micrography of *Crassostrea gigas* shell powder calcined with different temperature.

的是在觀察試樣的微結構變化 (Gil-Lim *et al.*, 2003; Hyok-Bo *et al.*, 2004)。

SEM 觀測試體準備流程如下：

1. 先將試樣粉碎乾燥，以 200 mesh 篩網過篩，並將其固定於圓形金屬試樣盤上。
2. 將試體進行鍍金以增加其導電性 (鍍金厚度 150 Å)。
3. 將試體放置於電子顯微鏡柱中並再次抽真空。
4. 發射電子束 (15 KV 3000倍) 掃描試體，觀察試樣結構與不同煅燒溫度之變化狀況。

### (三) 氧化鈣含量分析

殼粉置於高溫爐之方形坩鍋中，分別以不同試驗溫度煅燒 1 h，處理後方形坩鍋冷卻至室溫秤重，不同溫度處理的樣品精秤其加熱前後重量，並事先測得殼粉中含水量將其扣除 (AOAC, 1995)，以處理前後重量差，作為煅燒過程碳酸鈣分解散逸之二氧化碳重量，再以化學反應式之二氧化碳莫耳數換算煅燒後殼粉所占氧化鈣比例，及計算煅燒過程之氧化鈣轉化率 (Sawai *et al.*, 2001b)。

### (四) 氧化還原電位 (Oxidation reduction potential, ORP)

取未煅燒或煅燒處理後之殼粉 1 g，加入含有 100 ml 去離子水之燒杯中，並以磁石進行攪拌 10 min，再以 ORP 電極檢測水體之氧化還原電位，測定過程停止磁石攪拌，待 ORP 電極讀值穩定後進行記錄。

### (五) 統計分析

實驗數據以 SAS (Statistical analysis system) 軟體進行鄧肯式多變域測驗 (Duncan, 1955)，分析各處理組間之差異，且均以 SAS 套裝軟體處理，顯著水準定為  $p < 0.05$ 。

## 結果與討論

### 一、煅燒溫度對牡蠣殼粉表面微細結構之影響

使用掃描式電子顯微鏡進行牡蠣殼粉微細結構分析，殼粉經煅燒前後以電子顯微鏡放大 3000 倍的表面微細結構如 Fig. 1 所示，當煅燒溫度低於 700°C，牡蠣殼粉的微細結構主要呈現平面狀如 Fig. 1a，而當煅燒溫度達 800°C，其平面結構消失，殼粉顆粒形成團絮狀結合之多孔隙構型，其間的孔隙介於 10~20 µm，如 Fig. 1b，隨著煅燒溫度由 800°C 增加至 1100°C，殼粉的團絮結

構有增多的現象產生，同時孔隙的尺寸也隨之減小如 Fig. 1e，當煨燒溫度達 1200°C 時，殼粉表面的孔隙約小於 5 μm，且呈均勻分佈，其結晶構型如 Fig. 1f 所示。

當牡蠣殼粉的煨燒溫度在 700 ~ 800°C 之間，其微細結構由平面轉變成團絮狀，由相關牡蠣殼煨燒處理的文獻顯示，此範圍的溫度應該是碳酸鈣轉化成氧化鈣的臨界溫度 (Chae *et al.*, 2006)，所以牡蠣殼主要成分碳酸鈣在此溫度下分子鍵結斷裂，分解產生二氧化碳及氧化鈣，二氧化碳散逸後形成孔洞結構。而在煨燒溫度不斷的增高情形下，碳酸鈣轉化成氧化鈣的比例隨之增加，此時因為氧化鈣含量增高，藉由電子顯微鏡觀察到類似聚合的情形產生，可能是氧化鈣間彼此的結合所產生，隨之氧化鈣間的孔隙隨之縮小，此現象可由 Fig. 1b ~ 1e 的變化明顯觀察；更進一步持續升高煨燒溫度，牡蠣殼粉中的碳酸鈣會全部轉化成氧化鈣的結晶，此時氧化鈣的結晶構型排列整齊，因此，由電顯圖顯示其整體的微細結構亦由團絮狀轉變成較規則排列的凹凸結構。

將不同煨燒溫度的電顯圖進行比對，可發現牡蠣殼粉隨煨燒溫度增高，其表面微細結構間的孔隙密度亦明顯增加，因此，經 700°C 以上煨燒後的牡蠣殼粉，其表面積大幅增加，可能會提高煨燒牡蠣殼粉的物理吸附能力，增加其應用的範疇。

## 二、煨燒溫度對牡蠣殼粉結晶構型及氧化鈣比例之影響

### (一) 煨燒溫度對牡蠣殼粉結晶構型之影響

將牡蠣殼粉於 700 ~ 1200°C 進行煨燒，不同煨燒溫度處理後之殼粉以 X-ray 掃描分析，並將 X-ray 圖譜和礦物結晶構型的資料進行比對，判別牡蠣殼粉經過煨燒處理後的結晶構型及化學成分變化情形。牡蠣殼粉在不同煨燒溫度處理後之 X-ray 圖譜如 Fig. 2 所示，未煨燒處理的牡蠣殼粉，在 X-ray 2θ 掃描角度 21°、23°、26°、29°、36°、39°、43°、47° 及 48° 有明顯的波峰出現 (Fig. 2 中三角符號)，其中又以 26° 及 29° 兩個角度的波峰強度為最大，X-ray 圖譜經比對後，顯示牡

蠣殼為方解石結晶構型的碳酸鈣，進一步和牡蠣殼粉經不同煨燒溫度的 X-ray 圖譜比較，發現隨著處理溫度增高，上述 9 個波峰的強度明顯降低，當煨燒溫度達 800°C 時，圖譜上 32°、33°、37° 及 54° 的 2θ 掃描角度出現了新的波峰 (Fig. 2 中圓形符號)，由於碳酸鈣在 750 ~ 800°C 會轉化成氧化鈣，因此，在 800°C 的處理條件下，牡蠣殼中主要成分的碳酸鈣開始轉化為氧化鈣，其分子結構開始改變的情形，也同時造成結晶型態產生變化。當煨燒溫度達 900°C 以上時，Fig. 2 中 32°、33°、37° 及 54° 的波峰，亦隨煨燒溫度的增高有增強趨勢，此時原為碳酸鈣的方解石結晶構型完全轉變為氧化鈣的石灰 (Lime) 結晶構型，當煨燒溫度由 900°C 增高至 1100°C，圖譜的波形不再有顯著的改變。

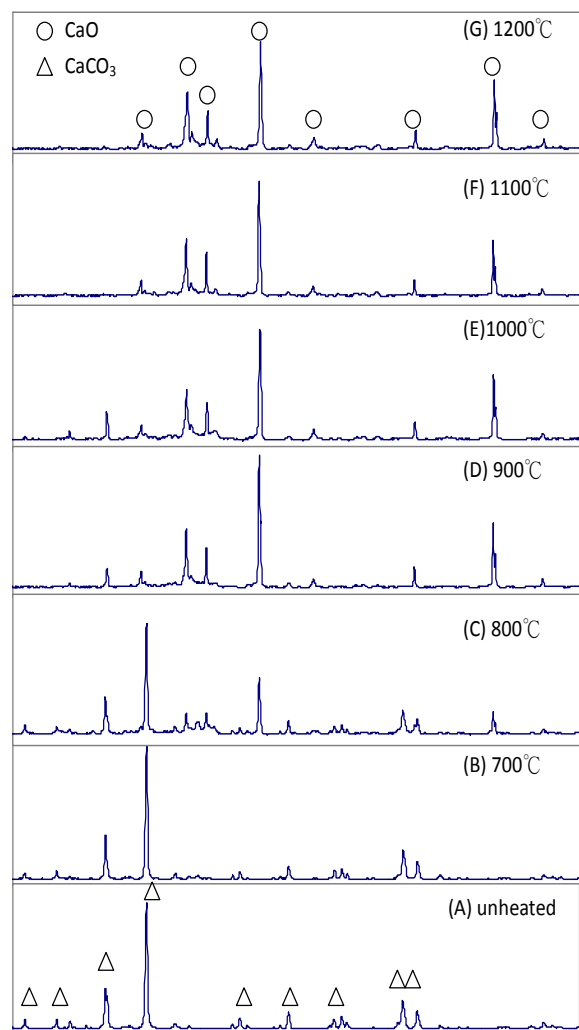


Fig. 2 X-ray diffraction pattern of *Crassostrea gigas* shell powder. (A) unheated; (B) 700°C; (C) 800°C; (D) 900°C; (E) 1000°C; (F) 1100°C; (G) 1200°C.

牡蠣殼於 800°C 以上之溫度煅燒處理後，大部份方解石結晶的碳酸鈣轉化為石灰結晶的氧化鈣，若將煅燒後的牡蠣殼粉置於水中，殼粉中的氧化鈣溶於水中會釋放出活性氧，達到抑制細菌的生長 (Narisorn *et al.*, 2004)，同時經過煅燒後產生微細孔隙，大量增加了表面積，對於水中的菌體及有毒物質可有效吸附，達到水質淨化的效果，亦或可應用於空氣濾網上，提高除臭殺菌之效果，可廣泛應用在日常生活用品中。

## (二) 煅燒溫度對牡蠣殼粉氧化鈣轉化率之影響

牡蠣殼粉雖然經過乾燥處理，但其水分含量仍約有 0.8%，將不同溫度處理的殼粉精秤其加熱前後重量，再扣除殼粉中水分之重量，其差值可作為煅燒過程二氧化碳產生之依據。結果顯示，隨煅燒溫度增高，殼粉分解產生二氧化碳散逸，造成氧化鈣轉化率隨煅燒溫度呈指數趨勢增加 (Fig. 3)，當煅燒溫度達 900°C 以上，殼粉重量差值不再顯著增加，顯示殼粉停止分解，二氧化碳不再產生，此時，大部分碳酸鈣已轉化成氧化鈣，其結果和上述 X-ray 分析結果相同。若將二氧化碳換算成莫耳數後再換算氧化鈣產率，發現殼粉之氧化鈣產率和 X-ray 分析結果有些許差異，推測主要是因為殼粉中含有些許海砂等成分造成。為了確認氧化鈣轉化率，排除海砂的影響，另分析未經煅燒殼粉的鹽酸不溶物約為 3%，同樣將殼粉以 900°C 煅燒處理之樣品，先扣除鹽酸不溶物之重量，再以二氧化碳換算氧化鈣重量及轉化率，結果顯示 900°C 殼粉之氧化鈣轉化率為 100%，和 X-ray 分析結果相同。

煅燒過程通入氮氣之進氣系統，是使用空心石膏管及合金接頭連結高壓氮氣進氣管，將組裝好之進氣管路安裝於灰化爐後，調整灰化溫度為轉化溫度 800°C，並以 100 mL/min 之氮氣流量進氣，結果煅燒溫度仍能保持 800°C，顯示氮氣進氣系統能於穩定狀態下操作。再將殼粉以碳酸鈣轉化溫度 700°C 及 800°C 煅燒，並於過程中通入氮氣，結果由 X-ray 圖譜發現 700°C 的殼粉在煅燒前後，結晶構型即有明顯差異，進一步比較 700°C 及 800°C 在未通氮氣及通入氮氣下，氧化鈣的轉化率 (Fig. 4)，結果未通氮氣組為 29.0 及 87.5%，

通入氮氣組為 38.5 及 95.6%，顯示通入氮氣可提高氧化鈣轉化率。再探討增高氮氣量對氧化鈣轉化率之影響，於 800°C 分別比較未通入氮氣及通入氮氣 500 mL/min，結果氧化鈣轉化率分別為 89.0、97.8%，顯示氮氣量增加對轉化率差異並不大。

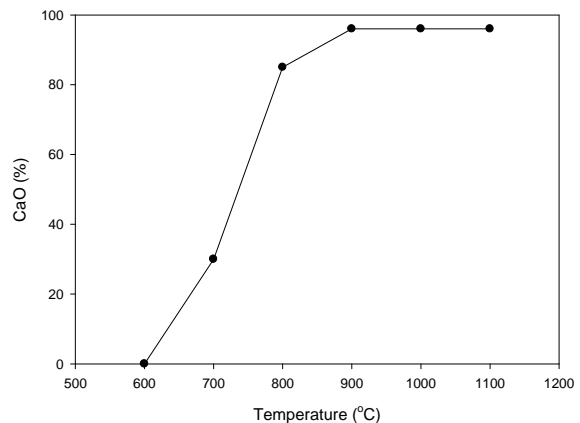


Fig. 3 The effect of calcination temperature on the calcium oxide transformation ratio of *Crassostrea gigas* shell powder.

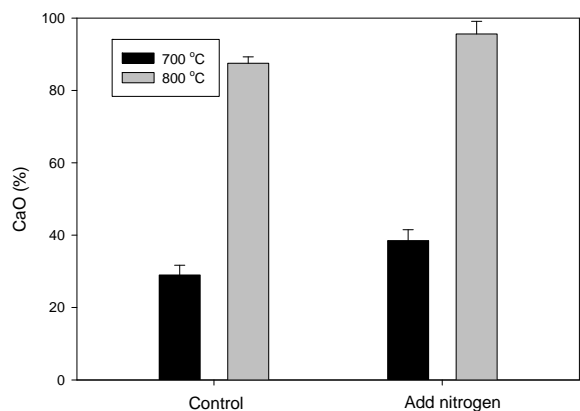
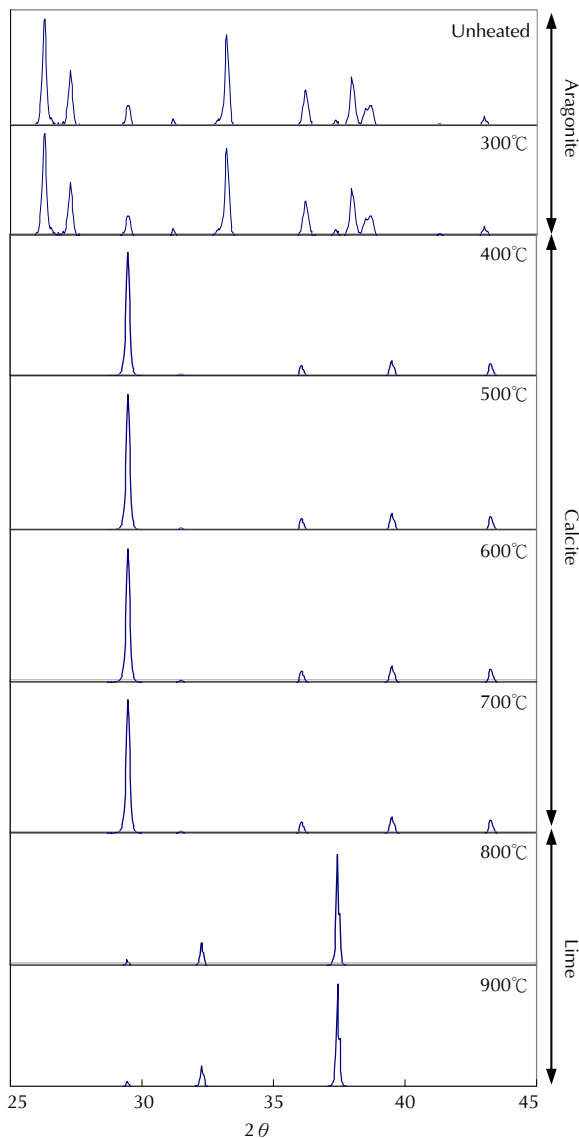


Fig. 4 The effect of adding nitrogen on the calcium oxide transformation ratio during *Crassostrea gigas* shell powder calcination.

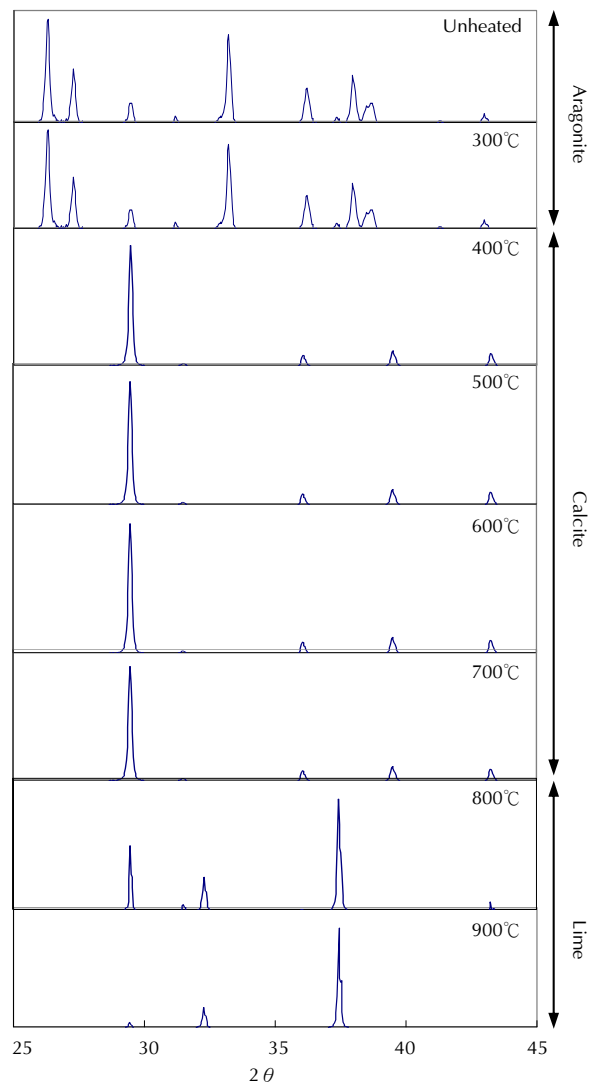
## 三、蜆、文蛤及牡蠣殼粉結晶構型之比較

不同煅燒溫度對蜆及文蛤殼粉結晶構型之影響如 Figs. 5 & 6 所示。蜆殼粉未煅燒前的結晶構型主要為霰石結晶，將蜆殼粉以 300 ~ 900°C 等不同溫度的煅燒處理後，再以 X-ray 分析其結晶構型，結果顯示在 300°C 煅燒處理後的蜆殼粉，其結晶構型仍然呈霰石結晶，和未煅燒的蜆殼粉結構相同，當煅燒溫度達 400°C，蜆殼粉的結晶開始

轉變為方解石結晶，當煅燒溫度升高至 800°C，X-ray 圖譜顯示蜆殼粉由方解石開始轉變為石灰的結晶構型。另外將文蛤殼粉進行煅燒處理，其未煅燒處理的結晶結構和蜆殼粉相同，皆為霏石結晶，同樣以 300~900°C 進行煅燒處理，結果文蛤殼粉結晶構型隨溫度變化的趨勢和蜆殼粉相同，同樣是在 400°C 由霏石結晶轉變為方解石結晶，在 800°C 轉變為石灰。由文蛤殼粉的 X-ray 圖譜顯示，雖然其和蜆殼粉有相同的晶型轉變溫度，但在 800°C 時，文蛤殼粉在 X-ray 2 $\theta$  角度為 30°，仍較蜆殼粉多一隻波峰，顯示文蛤殼粉由方解石晶型轉變成石灰，其所需的轉化溫度較蜆殼粉高。



**Fig. 5** The effect of calcination temperature on the crystal structure of *Corbicula fluminea* shell powder.



**Fig. 6** The effect of calcination temperature on the crystal structure of *Meretrix lusoria* shell powder.

將蜆、文蛤及牡蠣殼三種貝殼殼粉於 300~900°C 煅燒處理的 X-ray 圖譜進行比較，探討其結晶構型的差異性，發現三種貝殼最大不同的地方，為牡蠣殼粉在未煅燒處理時，即為方解石的結構，依據相關文獻表示，當蜆殼經過煅燒處理轉變成方解石結晶時，在小鼠的動物試驗中發現對於降低 GOP、GPT 指數具有顯著效果 (內澤, 2001)，而蜆殼粉及文蛤殼粉皆為霏石，兩者必需在 400°C 以上煅燒後才會轉變為方解石的結構，因此，對於未煅燒處理就呈方解石結晶結構的牡蠣殼而言，將其乾燥、磨粉後可能就有相對的生理功能，文蛤殼則需再經過煅燒處理，使其結晶構型轉化成方解石後，才可能具有類似蜆殼的生理效果。

**Table 1** The pH and ORP of calcined shell powder of *Corbicula fluminea*, *Meretrix lusoria* and *Crassostrea gigas*

	Unheated	300°C	400°C	500°C	600°C	700°C	800°C	900°C
<i>Corbicula fluminea</i> shell powder	9.44 (-149)	9.49 (-146)	10.00* (-176)	10.20* (-188)	11.72* (-265)	12.06* (-296)	12.45 (-320)	12.51 (-323)
<i>Meretrix lusoria</i> shell powder	9.33 (-154)	9.47 (-165)	10.01* (-176)	10.17* (-186)	11.22* (-238)	11.79* (-280)	12.50 (-321)	12.53 (-323)
<i>Crassostrea gigas</i> shell powder	9.41* (-154)	9.61* (-161)	9.76* (-163)	9.82* (-175)	11.05* (-246)	12.02* (-293)	12.47 (-320)	12.49 (-322)

\*The crystal structure is calcite; the value inside parenthesis is ORP (mv).

#### 四、煨燒殼粉之 pH 及 ORP 相關性

蜆殼煨燒處理使其在結晶構型上呈方解石的晶型，亦可利用 Ph 值觀測煨燒後的蜆殼晶型轉化溫度點，轉折點 pH 值約為11 (內澤, 2001)。國內亦有研究人員利用電解的方式製造電解還原水，將此電解還原水添加至四氯化碳誘導肝損傷的小鼠飲食中，結果顯示添加水體之 pH 在8.10~10.10 之間，ORP在-160~-607 mv 的範圍，可顯著保護小鼠的肝臟，有效減緩肝損傷的情形 (Tsai *et al.*, 2009)。因此，不同的貝殼經過煨燒處理後，若能形成方解石的結晶構型，同時溶於水中之 pH 達到 10.1，ORP在 -160~-607 mV之範圍，推測可能會具有類似的生理活性，但仍須進一步探討。由於蜆、文蛤及牡蠣殼粉在煨燒溫度在 800°C 以下，皆可轉化成方解石結晶構型，所以進一步分析三種殼粉溶於水中之 pH 及 ORP 值，試驗結果顯示三種煨燒處理之貝殼粉溶於水中之 pH 及ORP 並不相同 (Table 1)，蜆、文蛤及牡蠣殼粉在未煨燒時，溶於水中之 pH 依序為 9.44、9.33 及9.41，ORP 依序為 -149、-154 及 -154 mV，三種殼粉以煨燒溫度 900°C 處理後再溶於水中，其pH 依序為 12.51、12.53 及 12.49，ORP 依序為-323、-323 及 -322 mV，顯示 pH 及 ORP 和煨燒溫度的關係為正相關增加。

比較三種貝殼呈現方解石結晶構型的溫度範圍，蜆殼與文蛤殼皆為 400~700°C，牡蠣殼由未煨燒至 700°C 皆為方解石結晶。綜合三種殼粉在方解石結晶的煨燒溫度內，又符合水中之 pH 在 8.10~10.10 之間及ORP 在 -160~-607 mV，可篩選文蛤殼於 400°C 之煨燒處理，其 pH 為 10.01、ORP 為 -176 mV，牡蠣殼於500°C 之煨燒

處理，其 pH 為 9.82、ORP 為 -175 mV，進一步作為生物材料研究之較適處理條件探討。

## 結 論

牡蠣殼含有豐富的鈣質，其主要成分為碳酸鈣，牡蠣殼粉經過煨燒處理可發現其表面微細結構間的孔隙密度亦明顯增加，依據試驗結果700°C 以上煨燒後的牡蠣殼粉，其表面積大幅增加，會提高煨燒牡蠣殼粉的物理吸附能力，增加其應用的範疇。碳酸鈣在750~800°C 會轉化成氧化鈣，因此，在 800°C 的處理條件下，牡蠣殼中主要成分的碳酸鈣開始轉化為氧化鈣，如果在煨燒過程填充氮氣可使其氧化鈣轉化率由 68.3% 增高至 90.2%，顯示通入氮氣可提高氧化鈣轉化率，減少煨燒過程能源的耗費。對於未煨燒處理就呈方解石結晶結構的牡蠣殼而言，將其乾燥、磨粉後可能就有生理活性，但依據相關資料顯示，若要提高生理活性作用，除了煨燒的殼粉要具有方解石結構外，煨燒殼粉溶於水中之 pH 及 ORP 也可能要在一定的範圍內。

台灣每年約有16萬噸以上的廢棄牡蠣殼，牡蠣殼長久以來被視為難以處理的廢棄物，不僅沒有價值又造成環境污染問題，目前國內對牡蠣殼的應用開發仍侷限於飼料添加劑，價值及使用率不高，本研究探討了牡蠣殼煨燒後結晶構型等相關特性，可將牡蠣殼粉開發作為抑菌素材及保健保養品材料，提升廢棄牡蠣殼之附加價值及利用率，進一步可作為業界應用之參考。

## 參考文獻

- 內澤秀光 (2001) 蜆貝殼粉及其製造方法. 日本專利, 2001-204433.
- 李時珍 (2005) 新訂本草綱目. 中藥醫書研究全集, 世一書局, 1415-1416.
- 黃培安, 吳珮蒨, 吳純衡 (2007) 貝殼機能性成分之利用. 水產種苗, 103:5-8.
- Antonio, G., J. Francisco and B. Alejandro (2007) Crystallographic structure of the foliated calcite of bivalves. *J. Struct. Biol.*, 157: 393-402.
- Antonia, M., B. Asterios and A. Eleni (2001) The effects of limestone characteristics and calcinations temperature to the reactivity of quicklime. *Cement and Concrete Research*, 31(4): 633-639.
- A.O.A.C. (1995) Official Methods of Analysis, 14<sup>th</sup> ed. Association of Official Analytical Chemists, Arlington, VA.
- Asada, T., M. Omichi, T. Kimura and K. Oikawa (2001) Bactericidal effect of calcium oxide and calcined shell calcium on legionella pneumophila. *J. Health Sci.*, 47(4): 414-418.
- Chae, J., S. Knak, A. Knak, H. Koo and V. Ravi (2006) Oyster Shell Recycling and Bone Waste Treatment Using Plasma Pyrolysis. *Plasma Sci. Technol.*, 8(6): 712-715.
- Duncan, D. B. (1955) Multiple-range and multiple F tests. *Biometrics*, 11: 1-42.
- Fred, W. (2007) Review of oyster shell properties Part II Thermal properties. *Aquac. Eng.*, 37: 14-23.
- Gil-Lim, Y., K. Byung-Tak, K. Baek-Oon and H. Sang-Hun (2003) Chemical-mechanical characteristics of crushed oyster-shell. *Waste Manag.*, 23: 825-834.
- Hyok-Bo, K., L. Chan-Won, J. Byung-Sei, Y. Jon-Do, W. Seung-Yeon and K. Ben (2004) Recycling waste oyster shells for eutrophication control. *Conserv. Genet. Resour.*, 41: 75-82.
- Narisorn, N., A. Sunpetch, N. Pitak and T. Visanu (2004) The effect of quicklime (calcium oxide) as an inhibitor of *Burkholderia pseudomallei*. *Trans. R. Soc. Trop. Med. Hyg.*, 98(6): 337-341.
- Sawai, J., H. Shiga and H. Kojima (2001a) Kinetic analysis of death of bacteria in CaO powder slurry. *Int. Biodeterior. Biodegradation*, 47: 23-26.
- Sawai, J., H. Shiga and H. Kojima (2001b) Kinetic analysis of the bactericidal action of heated scallop-shell powder. *Int. J. Food Microbiol.*, 71: 211-218.
- Tsai, C. F., Y. W. Hsu, W. K. Chen, W. H. Chang, C. C. Yen, Y. C. Ho and F. J. Lu (2009) Hepatoprotective effect of electrolyzed reduced water against carbon tetrachloride-induced liver damage in mice. *Food Chem. Toxicol.*, 250: 101-106.
- Zhenguang, Y., F. Zi, M. Zhuojun, D. Jinye, L. Shuo, X. Liping and Z. Rongqing (2007) Biomineralization: Functions of calmodulin-like protein in the shell formation of pearl oyster. *Biochim. Biophys. Acta*, 1770: 1338-1344.



## Effect of Calcination Temperature on the Crystal Structure of Shell

Chi-Chung Fan, Huei-Ling Lan<sup>\*</sup>, Han-Ting Yang and Chwen-Herng Wu

Seafood Technology Division, Fisheries Research Institute

### ABSTRACT

Observing by scanning electron microscope, the flat surface of calcined oyster shell began to change into fluffy one at 700°C. The pore density on surface increased obviously with the increasing calcination temperature but did not change anymore when the temperature was over 900°C. The X-ray diffractometer analysis showed that the powder of calcined oyster shell consisted of calcium carbonate in the calcite crystal structure. When calcination temperature increased to 800°C, the calcium carbonate changed into calcium oxide. The transformation ratio could be increased when nitrogen gas was added during the calcination. In comparison of the crystal structures of three kinds of calcined shell powder made from *Corbicula fluminea*, *Meretrix lusoria* and *Crassostrea gigas*, only the oyster shell powder appeared the calcite crystal structure before calcination. The other two shell powder transformed into calcite crystal structure when the calcination temperature reached 400°C. Furthermore, we found that the calcination temperature at 400°C and 500°C for *Meretrix lusoria* and *Crassostrea gigas* shells, respectively, could get the optimal study condition for biomaterials research which was determined by the indicators of their crystal structure, pH value and oxidation reduction potential.

**Key words:** oyster shell, calcined, calcite; calcium carbonate, calcium oxide

---

\*Correspondence: 199, Hou-lh Rd., Keelung 202, Taiwan. TEL: (02) 2462-2101; Fax: (02) 2463-2677; E-mail: hllan@mail.tfrin.gov.tw