

牡蛎壳资源利用研究进展

曹敏杰¹, 丁希月¹, 许玲玲¹, 翁 凌¹, 谢 渊¹, 王永明², 章 骞¹

(1. 集美大学海洋食品与生物工程学院, 福建 厦门 361021; 2. 厦门玛塔生态股份有限公司, 福建 厦门 361006)

[摘要] 综述了牡蛎壳的组成、性质及其在食品、医药、轻工业、农业等领域的应用。在组成方面, 牡蛎壳是由矿物质、蛋白质和多糖等有机质大分子共同组成的、高度有序的多重微层结构, 基本结构分为外层、中层和内层3层。在性质方面, 牡蛎壳在高温条件下煅烧后能形成复杂的多孔结构, 不仅具有较强的吸附性能、离子交换功能, 还有“保肥、净水、缓释”等作用, 具有较强的分散、吸附、交换等能力。在食品领域, 牡蛎壳的利用主要有肉类加工、果蔬和豆制品加工、其他食品生产。在医药领域, 牡蛎壳在中医药和西医药领域都有应用。在轻工业领域, 牡蛎壳主要在污水净化和建筑材料行业有利用。在农业领域, 牡蛎壳的主要利用是作为土壤调理剂、肥料缓释剂和畜禽饲料剂。

[关键词] 牡蛎壳; 资源回收; 利用; 土壤调理剂; 肥料缓释剂; 畜禽饲料剂

[中图分类号] TS 254.9

Progress of the Utilization of Oyster Shell Resource

CAO Minjie¹, DING Xiyue¹, XU Lingling¹, WENG Ling¹, XIE Yuan¹, WANG Yongming², ZHANG Qian¹

(1. College of Ocean Food and Biological Engineering, Jimei University, Xiamen 361021, China;

2. Xiamen Mata Ecological Co., Ltd., Xiamen 361006, China)

Abstract: The composition and properties of oyster shells and their applications in food, medicine, agriculture and other fields were reviewed. In terms of composition, oyster shell was a highly ordered multi-layer structure composed of organic macromolecules such as minerals, proteins and polysaccharides. The basic structure was divided into outer layer, middle layer and inner layer. As for the properties, oyster shell could form complex porous structure after calcination at high temperature. It not only had strong adsorption performance and ion exchange function, but also had the functions of "fertilizer retention, water purification and slow-releasing", and had strong dispersion, adsorption and exchange capabilities. In the field of food, the application of oyster shell mainly includes meat processing, fruit, vegetable and bean products processing, and other food production. In the field of medicine, oyster shells were used in both traditional Chinese medicine and western medicine. In light industry, oyster shells were mainly used in sewage purification and building materials industries. In the field of agriculture, oyster shell was mainly used as soil conditioner, fertilizer slow-releasing agent and livestock feeding agent.

Keywords: oyster shell; resources recycling; utilization; soil conditioner agent; fertilizer slow-releasing agent; livestock feeding agent

[收稿日期] 2021-01-31

[基金项目] 国家贝类产业技术体系项目(CARS-49)

[作者简介] 曹敏杰(1964—), 男, 教授, 博士, 主要从事海洋生物资源高效利用研究, E-mail: mjcao@jmu.edu.cn。

0 引言

牡蛎是世界第一大养殖贝类,也是我国最重要的海洋经济贝类^[1]。牡蛎具有味美肉肥、低脂高蛋白、高营养的优点,被称为“海中牛奶”,是我国第一批被列入药食同源的水产食品之一,深受广大消费者的青睐。据统计,2019 年我国牡蛎产量 523 万 t,福建省产量达 201 万 t,位居全国首位^[2]。现阶段,我国牡蛎生产加工主要利用其可食用部分,而对于占其质量 60% 以上的不可食用部分牡蛎壳并没有得到有效利用,大部分被当成固体垃圾丢弃,堆积在滩涂等地。由于理化性状极为稳定,牡蛎壳的自然分解耗时漫长,大量堆积的废弃牡蛎壳占用了宝贵的陆地资源^[3]。此外,废弃牡蛎壳中的残肉和汁液会发生腐败变质,滋生蚊蝇并产生有毒物质和有害气体,直接或间接地对陆地与海域环境造成严重污染^[4-5]。

如何实现牡蛎壳的资源化利用,增加其附加值,提高环境效益已成为国内外环境保护与资源有效利用的研究热点。基于此,本文根据国内外专家学者多年来对该问题的研究,综述了牡蛎壳的基本性质及其在食品、医药、工业、农业等领域的应用。

1 牡蛎壳的物质构成及性质

1.1 牡蛎壳的物质构成

牡蛎壳是由矿物质、蛋白质和多糖等有机质大分子共同组成的,高度有序的多重微层结构^[6]。牡蛎壳的基本结构分为 3 层:外层是对外界刺激具有较强的抵抗力、厚度很薄的硬化蛋白角质层;中间层是由方解石构成的棱柱层,具有丰富的、纳米级别的天然气孔结构;内层主要是由文石碳酸钙晶体和少量有机质构成的珍珠层^[7-8]。牡蛎壳中的无机物主要成分为 CaCO_3 ,占牡蛎壳质量分数的 90% 以上^[9]。牡蛎壳中除了 Ca 含量丰富外,还富含以氧化物形式存在的 Cu、Fe、Zn、Mn、Sr 等 20 多种微量元素^[10]。此外,牡蛎壳中还含有多糖、糖蛋白和珍珠蛋白等有机成分,其含量约占牡蛎壳总质量的 3% ~ 5%^[11-13]。

1.2 牡蛎壳的性质

牡蛎壳的主要成分 CaCO_3 以方解石晶体和文石晶体的形式存在,壳表面的多孔结构可以为新骨组织、携带骨诱导物质提供所需的生长空间,具有较好的生物相容性、骨传导性和成骨能力^[14]。将牡蛎壳经过超微处理后,粉体粒径明显降低,颗粒的比表面积和孔隙度增加,有利于牡蛎壳粉末在液体中均匀分散^[15]。将牡蛎壳在高温条件下煅烧,220 ℃ 时,壳中的有机物开始发生热解反应;800 ℃ 时,热解反应结束,方解石型 CaCO_3 分解为 CaO ,释放出 CO_2 ,同时形成复杂的多孔结构^[16]。牡蛎壳经高温煅烧得到的 CaO 溶于水后,产生的碱性 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 具有抗菌、中和酸性土壤等作用^[17]。高温煅烧后的牡蛎壳不仅具有较强的吸附性能、离子交换功能,还有“保肥、净水、缓释”等作用^[18]。经过高温处理后的牡蛎壳具有较强的分散、吸附、交换等能力,可在食品、医药、建筑、废水处理以及农业等相关领域中得到充分利用。

2 牡蛎壳的开发利用

牡蛎壳的主要应用领域为食品、医药、轻工业、农业等行业(见图 1)。

2.1 在食品领域中的利用

近年来,为了更好地满足人们对食品色香味的需求,食品添加剂行业得到了快速的发展,但添加剂的安全性备受关注。研究发现,用不同的方法对牡蛎壳进行处理,将其制备成不同粒径的牡蛎壳粉,添加在食品中,能起到一定的保鲜、杀菌、防腐作用^[19]。

2.1.1 肉类加工

肉类含有大量的蛋白质、脂肪以及各种维生素等营养成分,给人们提供生命活动所需的能量。但肉类在冷藏、冷冻、烹炸、热烫、腌制等加工过程中会发生脂肪氧化、蛋白质降解、微生物腐败、质

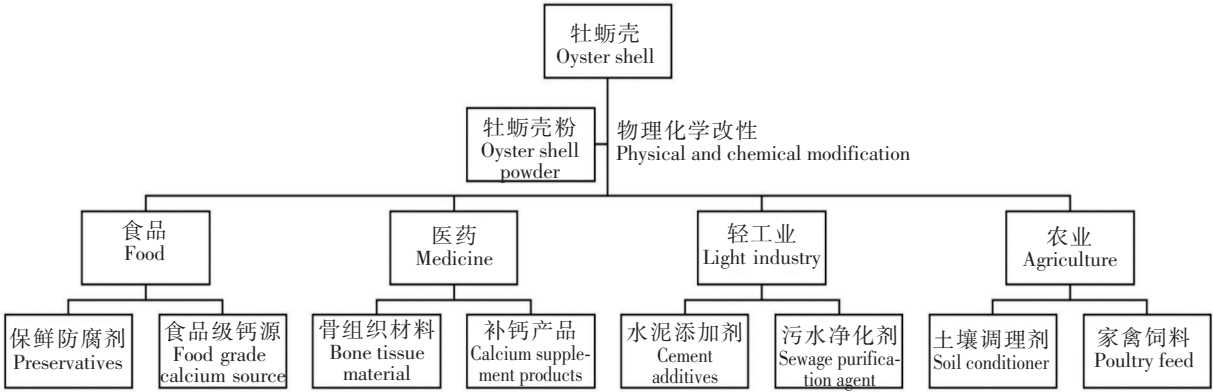


图 1 牡蛎壳利用的主要领域
Fig.1 Major application areas of oyster shell

构变化等问题，这些问题均可能导致其商品价值下降，安全性难以得到保障。将牡蛎壳添加在肉类产品中可有效解决此类问题。Jong^[20]发现，添加 0.2% 牡蛎壳钙粉、0.3% 蛋壳钙粉和 0.25% 乳清蛋白浓缩液混合作为腌制剂代替 0.3% 磷酸盐来生产猪肉香肠，可增加香肠的保水能力，使其具有良好的弹性及咀嚼度。Cho 等^[21]在猪肉生产过程中，将 0.2% 的牡蛎壳钙和 0.3% 的蛋壳钙结合使用替代 0.3% 磷酸盐，可生产出品质优良的猪肉产品。在法兰克福香肠制作过程中，通过添加 0.1% 高温煅烧牡蛎壳粉，可有效抑制李斯特菌和大肠杆菌的生长，减少需氧嗜温菌的总数，而对香肠的 pH 值、抗坏血酸含量以及感官评价未产生负面影响，能很好保证产品的质地^[22]。

2.1.2 果蔬和豆制品加工

水果、蔬菜和豆制品是人们日常生活不可缺少的食物。但因果蔬的水分含量高，在贮藏过程中易发生腐败变质，如在预处理或腌制等加工过程中加入牡蛎壳粉，可达到抑制微生物生长、延长保鲜期、降低营养流失的目的。在果蔬保鲜贮藏过程中，煅烧牡蛎壳可吸收果蔬呼吸作用产生的乙烯，减缓果蔬的呼吸作用，延长其保鲜期。李小霞^[23]研究了不同处理的牡蛎壳粉对香蕉和猕猴桃品质的影响，发现球磨的牡蛎壳对霉菌的生长表现出明显的抑制效果，有效减缓了水果的霉烂腐败，延长了其保鲜期。Choi 等^[24]在韩国泡菜的腌制过程中添加 0.5% 的牡蛎壳粉，不仅可保持乳酸菌的活性和泡菜的天然风味、中和泡菜腌制过程中产生的酸，还提高了可吸收钙的含量，改善口感、延长泡菜保质期。Kim 等^[25]在豆腐卤水点浆过程中加入 0.05% ~0.1% 的牡蛎壳粉作为凝固剂、稳定剂发现，与加入 MgCl₂ 的豆腐相比，豆腐的口感和硬度均得到提升，且比加入 MgCl₂ 的豆腐延长了 2 d 的货架期。

2.1.3 其他食品生产

牡蛎壳中钙存在广泛、价格低、质量高，是天然钙的理想来源。Lee 等^[26]利用纳米技术提升牡蛎壳的分散性，制备了纳米粉状牡蛎壳（NPOS）和锌活化的纳米粉状牡蛎壳（Zn-NPOS），并将其添加在牛奶中，结果表明：添加 NPOS 或 Zn-NPOS 不仅未对牛奶的品质产生不利影响，且可补充牛奶中钙和锌含量。杨栩等^[27]将牡蛎壳烘干后研磨成粉，与乳酸直接反应制备食品级乳酸钙，在壳酸比 1.1、水壳比 15、反应时间 150 min 时，乳酸钙得率平均可达 98.28%。将牡蛎壳作为钙源，不仅可制作乳酸钙，还可制备 L-天冬氨酸螯合钙。王真等^[28]采用煅烧、过筛、球磨 3 种处理方式制备出 L-天冬氨酸螯合钙，发现直接过筛的牡蛎壳粉与天冬氨酸的螯合率优于其他两组，在 pH=4.5、反应温度为 50℃、反应时间为 100 min、L-天冬氨酸与 Ca²⁺ 物质的量比为 2:1 时，其螯合率达到 98.5%。

2.2 在医药领域中的利用

2.2.1 中医药领域

牡蛎壳作为传统中药材，在我国传统医药典籍中早有记载^[29]，可用于治疗自汗盗汗、头晕目眩、溃疡痰核等症状，有潜阳补阴、重镇安神、软坚散结和收敛固涩等功效。

周森麟等^[30]以牡蛎壳为主料并添加多味中药制成复方牡蛎合剂，经临床证明具有健脾补气、敛汗生肌和壮骨益肾的功效。将该牡蛎复合剂饲养患有佝偻病的大鼠，发现其在动物体内吸收利用和治疗佝偻病的疗效中均优于西药及其他补钙剂。任金明^[31]将牡蛎壳煅烧后粉碎成粉末，用于治疗成人小腿因静脉曲张诱发的溃疡流脓，对 16 例患者经过为期 3 个月的临床试验，发现 94% 患者病情均得到有效控制，取得良好的治疗效果。

2.2.2 西医药领域

除了在传统中医药领域得到广泛应用，牡蛎壳在西医行业中也得到持续关注。牡蛎壳的生物矿化过程因与人体内成骨类似，具有良好的生物活性和生物相容性^[32]。其具有高孔隙率、无毒性 and 生物降解性，在骨组织工程研究中具有重要参考价值^[33-35]。

2018 年，Roghaieh 等^[36]报道了牡蛎壳作为生物陶瓷与聚左旋乳酸（PLLA）相结合，制备出一种新的生物复合支架，发现该新型支架能支持干细胞的附着、增殖和分化，证明支架具有治疗体内骨缺陷潜力。该团队在后续的研究中还制备出电纺聚己内酯/牡蛎壳的复合电纺纳米纤维支架，实验证实该支架比原始的 PCL 支架具有更好的表面特性、生物活性和拉伸强度^[37]。将牡蛎壳添加在修复骨组织的纳米材料中可制备出复合型人工骨替代物，能够促进新骨的形成，具有较为良好的生物安全性^[38-39]。

2.3 在轻工业领域中的利用

2.3.1 污水净化领域

牡蛎壳自身呈碱性，可与水体中重金属发生反应产生沉淀。不仅如此，煅烧牡蛎壳自身具有许多相互连通的多孔结构，通过不同的改性处理后，能够提升其交换和吸附能力。因此，将牡蛎壳利用在城市污水和工业废水处理中，对污水水体中的有害成分能起到一定的吸附作用。

Fan 等^[40]用牡蛎壳作为过滤介质，采用合成法制备出纳米铁/牡蛎壳复合材料，将其用于被 As^{3+} 污染的废水中，在 $pH = 6.8$ 、温度为 $20\text{ }^{\circ}C$ 和 As^{3+} 初始质量浓度为 1.8 mg/L 的条件下，复合材料对 As^{3+} 的吸附率达到 99% 以上。Yen 等^[41]将高温煅烧的牡蛎壳粉作为吸附剂用于净化电镀废水，结果发现，牡蛎壳粉对废水中的 Ni^{2+} 和 Cd^{2+} 的去除率分别为 94% 和 99%。

与天然牡蛎壳粉相比，高温煅烧的牡蛎壳粉由于具有更多的孔隙结构和更大的比表面积，能够更有效吸附电镀废水中的重金属。Alidoust 等^[42]为研究煅烧牡蛎壳在去除污水和废水中 Cd^{2+} 的潜力，将不同煅烧温度下处理的牡蛎壳添加到高浓度的 Cd^{2+} 溶液中，结果发现，经 $900\text{ }^{\circ}C$ 煅烧过的牡蛎壳对 Cd^{2+} 的吸附性最好，吸附值达到 $1\ 666.67\text{ mg/g}$ 。Xu 等^[43]研究了牡蛎壳对 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 和 Cu^{2+} 3 种金属混合溶剂的吸附作用，发现煅烧后的牡蛎壳对 3 种金属离子的吸附量与反应温度、接触时间成正比，同时发现，3 种金属在牡蛎壳表面存在着竞争性吸附现象。

2.3.2 建筑材料行业

牡蛎壳含钙量丰富，具有强度高、耐磨性好、密度小等优点，经过煅烧后可用于水泥烧制，制备高标号水泥，减少矿石的使用，节约自然资源^[44]。

Ali 等^[45]将高温煅烧的牡蛎壳作为矿渣水泥添加剂，发现加入牡蛎壳粉不仅增强了材料的水化程度，增加了矿渣水泥的均链长度，还降低了混合物的临界孔径和孔体积，从而使水泥更加致密紧凑。Yang 等^[46]将牡蛎壳作为细骨料替代表面干砂添加在混凝土中，发现添加 10% 的牡蛎壳粉可提高混凝土的强度、抗冻融性和渗透性等长期性能。Wei 等^[47]将牡蛎壳、港口废弃物以及有害钢粉煤灰在高温条件下混合煅烧制备商业化的轻质建筑材料，发现在 $1\ 150\text{ }^{\circ}C$ 条件下，添加 5% 的牡蛎壳粉可降低烧结混合物的颗粒密度。煅烧后，大大减少了烧结颗粒中重金属 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 的浸出水平，且煅烧温度比商业制备法的温度低 $100\sim150\text{ }^{\circ}C$ ，既制备了优良建筑材料又节省了能源。

2.4 在农业领域中的利用

2.4.1 土壤调理剂

由于化肥的过度施用以及酸雨等因素的影响，我国土壤酸化、肥力减弱、板结等问题日渐突出，

直接导致农作物减产和品质下降。牡蛎壳自身含有大量的钙等作物生长所需的元素, 煅烧后不仅具有特殊的孔隙结构, 还有丰富的 CaO 。将其制备成土壤调理剂施用于土壤中, 可有效改善土壤酸化, 钝化重金属活性, 从而达到调酸、补钙、修复土壤的效果。牡蛎壳土壤调理剂的使用还可促进作物对土壤养分的吸收, 提高作物产量, 改善作物品质^[48-49]。

Hong 等^[50]将牡蛎壳进行机械破碎后过 0.6 mm 的筛子, 并将其应用在受 Cd 污染的土壤中, 发现牡蛎壳土壤调理剂的施用能减少萝卜对土壤中 Cd 的吸收, 同时萝卜的产量有所提高。Lee 等^[51]将牡蛎壳土壤调理剂施用于卷心菜种植, 施用后土壤的 pH 值逐渐由酸性变成中性, 土壤养分的平衡状况得到提升, 促进了土壤中微生物种群的多样性, 增加了与养分循环相关的土壤酶活性, 使卷心菜生产率得到了有效提高。牡蛎壳土壤调理剂可显著提高土壤 pH 值, 促进农作物根际土壤微生物群落对碳源的代谢能力, 进而增加微生物多样性, 增强了土壤微生态环境的稳定性, 有利于抑制病原菌的生长, 进而有效防控青枯病。

在前期工作中, 本实验室将经过 500 ~ 1 000 °C 高温分段煅烧 30 min、破碎粒径为 100 ~ 200 目的牡蛎壳粉施用于严重酸化 ($\text{pH} = 3.12$) 的琯溪蜜柚土壤, 结果表明, 牡蛎壳土壤调理剂施用量为 3.75 kg/棵时, 土壤的 pH 值提高 1.39 个单位, 土壤容重值从初始的 1.34 g/cm³ 降低至 1.13 g/cm³, 降低了 15.67%^[52]。同时, 果实的糖酸比、固酸比值增大, 维生素 C 含量升高, 蜜柚的口感得到提升。将煅烧的牡蛎壳土壤调理剂施用在玉菇甜瓜的培植土壤中, 结果发现, 随着牡蛎壳粉施用量的增加, 土壤 pH 值得到提高, 同时抑制了交换性氢和铝含量的增加, 土壤酸化情况得到改善^[53]。同时发现, 与对照组相比, 牡蛎壳粉施用量为 2 250 kg/hm² 时, 单果重增加 12.66%, 果实的硬度和脆度分别提高 46.10% 和 39.93%, 维生素 C 含量增加 47.97%。

除此之外, 牡蛎壳土壤调理剂被施用在花生^[54]、油菜^[55]和水稻^[48]等其他作物中, 均可达到提高作物产量或提升作物品质的效果。

2.4.2 肥料缓释剂

在现代农业生产过程中, 施用化肥是有效提高农业增收的手段。但是我国部分地域长期过量地不合理施用化肥, 只增成本不增产量, 化肥利用率低, 对水污染大。经高温煅烧后, 牡蛎壳自身的不规则大孔隙变成直径约为 2 ~ 10 μm 的规则蜂窝状, 其孔隙和孔道发生明显改变, 形成了复杂多孔结构。因此, 牡蛎壳具有较好的吸附作用, 有利于减缓肥料释放速度, 提高肥料利用率。

Xia^[56]将牡蛎壳作为钙源补充在培养基中, 对红掌进行无土栽培, 发现添加牡蛎壳对缓释肥中的氮和磷的吸附效果有提高, 并能稳定地缓释肥源和 Ca^{2+} , 提高了花梗中苯丙氨酸解氨酶的活性, 为花色苷的合成提供足够的前提条件和途径, 有利于红掌中花青素含量的提高。胡世伟^[57]以施加牡蛎壳为载体的海卤缓释肥作为实验组, 与施加普通尿素和不施肥的两组对照相比, 牡蛎壳载体可缓慢释放吸附的氮源, 促进辣椒叶片中叶绿素的合成, 同时增加和积累了各种氨基酸和微量元素, 使辣椒发芽时间提前。Kwon 等^[58]研究发现, 将牡蛎壳粉与污水、污泥的混合物施用于贫瘠土壤, 缓慢释放的有机物质可提高土壤为植物保持养分的能力, 改善根系的通气性和土壤的排水能力, 从而有利于土壤中蚯蚓的繁殖, 改善土壤理化性质。

2.4.3 畜禽饲料剂

钙是畜禽生长发育的关键矿物质。牡蛎壳是优良天然钙来源, 同时还富含多种微量元素, 其提供的钙源与天然石灰石钙源相比, 具有更高的消化率和保存性^[59]。将牡蛎壳经过高温干燥、粉碎处理后可制成各类的钙源添加剂, 此类饲料添加剂具有经济环保、安全健康、成本较低的特点, 可满足家禽对钙的需求, 促进新陈代谢, 提高免疫力, 提升产蛋的品质。

Saki 等^[60]用添加大颗粒 (2 ~ 4 mm) 牡蛎壳饲料喂养来亨鸡, 发现其对来亨鸡的蛋品质有较好的影响, 能显著提高蛋壳的钙含量、厚度、表面积和单位面积的蛋壳重。Safaa 等^[61]在罗曼褐壳蛋鸡的养殖过程中, 将牡蛎壳粉添加到饲料中, 结果发现, 牡蛎壳粉使得蛋鸡的产蛋率、单个蛋重、饲

料转化率和蛋壳的密度、厚度均有显著的提高。

3 展望

我国牡蛎产量逐年递增,将牡蛎肉进行深加工制成蚝油、牡蛎肽等深加工产品在大幅度增加。牡蛎壳作为加工副产物,长期以来被作为固体废弃物舍弃,未得到高效利用,造成严重的环境与生态问题。近年来,经济高质量发展要求我们必须思考并尽快解决资源与环境之间的关系,牡蛎壳资源的高值化利用必须引起高度重视。

根据不同领域的需求,将牡蛎壳经高温煅烧、超微粉碎、改性等不同方式处理后,其在食品、医药、农业以及工业等相关领域都表现出令人满意的应用前景。尤其是在农业领域,将高温煅烧牡蛎壳制备成土壤调理剂,其具有改良土壤酸化、增加土壤透气性、保水保肥、钝化重金属并提高农产品产量与质量的效果。牡蛎壳优良的生物相容性和抑菌能力已经在相关领域取得显著成效。在今后的研究中,有必要对煅烧牡蛎壳的微孔性质进行深入研究,根据其缓释、吸附等性质,将其应用于吸附剂、缓释剂和催化载体等方面,进一步提升其利用价值。

[参考文献]

- [1] SOUTHGATE P C, LUCAS J S. The pearl oyster [M]. Amsterdam, Netherlands: Elsevier Science, 2008: 223-225.
- [2] 农业农村部渔业渔政管理局,全国技术推广总站,中国水产学会. 2020 中国渔业统计年鉴 [M]. 北京:中国农业出版社,2020: 23-28.
- [3] 赵娟,杨耐德,周亮. 牡蛎壳资源开发利用综述 [J]. 安徽农学通报,2015,21(21): 79-80.
- [4] ROSA H M R, SANTOS B P, DANIELA B. Characterization of calcium carbonate obtained from oyster and mussel shells and incorporation in polypropylene [J]. Materials Research, 2012, 15(2): 204-208.
- [5] ALVARENGA R A F D, GALINDRO B M, HELPA C D F, et al. The recycling of oyster shells: an environmental analysis using life cycle assessment [J]. Journal of Environmental Management, 2012, 106: 102-109.
- [6] SUDO S. Structure of mollusc shell framework proteins [J]. Nature, 1997, 387(6633): 563-574.
- [7] BORBAS J E, WHEELER A P, SIKES S, et al. Molluscan shell matrix phosphoproteins: correlation of degree of phosphorylation to shell mineral microstructure and to *in vitro* regulation of mineralization [J]. Journal of Experimental Zoology, 1991, 258(1): 1-13. DOI:10.1002/jez. 1402580102.
- [8] YOON G L, KIM B T, KIM B O, et al. Chemical mechanical characteristics of crushed oyster shell [J]. Waste Management, 2003, 23(9): 825-834. DOI:10.1016/S0956-053X(02)00159-9.
- [9] SLIVAT H, MESQUITA-GUIMARÃES J, HENRIQUES B, et al. The potential use of oyster shell waste in new value-added by-product [J]. Resources, 2019, 8(1): 1-15. DOI:10.3390/RESOURCES8010013.
- [10] LU J S, CONG X Q, LI Y D, et al. Scalable recycling of oyster shells into high purity calcite powders by the mechanochemical and hydrothermal treatments [J]. Journal of Cleaner Production, 2017, 11(228): 1978-1985.
- [11] SAKALAUSKAITE J, PLASSERAUD L, THOMAS J, et al. The shell matrix of the European thorny oyster, *Spondylus gaederopus*: microstructural and molecular characterization [J]. Journal of Structural Biology, 2020, 211(1): 1-17.
- [12] 陈玉枝,林舒. 牡蛎壳与龙骨成分的分析 [J]. 福建医科大学学报, 1999, 33(14): 432-434.
- [13] BONNARD M, BOURY B, PARROT I. Key insights, tools, and future prospects on oyster shell end-of-life: a critical analysis of sustainable solutions [J]. Environmental Science and Technology, 2020, 54(1): 26-38.
- [14] 李振威,谢丽丽,曹阳,等. 天然牡蛎壳纳米体复合型骨科材料修复桡骨缺损的研究 [J]. 实用骨科杂志, 2012(9): 807-812.
- [15] 秦贞苗,邓静英,张丹蕾,等. 超微粉碎对牡蛎壳粉体学性质和溶出度的影响 [J]. 中国药房, 2019, 30(16): 2216-2220.
- [16] 赵玉英,王颖莉. 热解温度对牡蛎壳物理化学特性的影响 [J]. 化工进展, 2016, 33(5): 1247-1251.
- [17] CAGRI M A. Inhibition of *Listeria monocytogenes* and *Salmonella enteritidis* on chicken wings using scallop-shell powder [J]. Poultry Science, 2011, 90(11): 2600-2605. DOI:10.3382/ps.2011-01540.

- [18] 叶昆, 吴卫红, 姚志通, 等. 煅烧牡蛎壳粉对水体中 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 的吸附研究 [J]. 杭州电子科技大学学报 (自然科学版), 2018, 38(5): 76-82.
- [19] SAWAI J, SHIGA H, KOJIMA H. Kinetic analysis of the bactericidal action of heated scallop-shell powder [J]. International Journal of Food Microbiology, 2001, 71(2/3): 211-218. DOI:10.1016/S0168-1605(01)00619-5.
- [20] JONG J Y. Determining the optimal level of natural calcium powders and whey protein concentrate blends as phosphate replacers in cooked ground pork products [J]. Korean Journal for Food Science of Animal Resources, 2018, 38(6): 1246-1252. DOI:10.5851/kosfa.2018.e59.
- [21] CHO M G, BAE S M, JEONG J Y. Egg shell and oyster shell powder as alternatives for synthetic phosphate: effects on the quality of cooked ground pork products [J]. Korean Journal for Food Science of Animal Resources, 2017, 37(4): 571-578.
- [22] TULAY B, GÜLİZ Y, KOLA O, et al. Inhibition of listeria monocytogenes and *Escherichia coli* O157: h7 on frankfurters using scallop-shell powder [J]. Journal of Food Safety, 2010, 30(3): 740-752.
- [23] 李小霞. 牡蛎壳粉在水果保鲜中的应用研究 [D]. 福州: 福建农林大学, 2009.
- [24] CHOI Y M, WHANG J H, KIM J M, et al. The effect of oyster shell powder on the extension of the shelf-life of Kimchi [J]. Food Control, 2006, 17(9): 695-699.
- [25] KIM Y S, CHOI Y M, NOH D O, et al. The effect of oyster shell powder on the extension of the shelf life of Tofu [J]. Food Chemistry, 2007, 103(1): 155-160. DOI:10.1016/j.foodchem.2006.07.040.
- [26] LEE Y K, AHN S I, CHANG Y H, et al. Physicochemical and sensory properties of milk supplemented with dispersible nano powdered oyster shell during storage [J]. Journal of Dairy Science, 2015, 98(9): 5841-5849.
- [27] 杨栩, 蒙芸. 以牡蛎壳为原料制备食品级乳酸钙 [J]. 当代化工, 2015(2): 237-239.
- [28] 王真, 姜岁岁, 张帆, 等. 太平洋牡蛎壳制备 L -天冬氨酸螯合钙的工艺优化及表征 [J]. 食品科学, 2020, 41(10): 238-245.
- [29] 苗建银, 赵海培, 李超柱, 等. 牡蛎壳的开发利用 [J]. 水产科学, 2011(6): 63-66.
- [30] 周森麟, 张泓. 复方牡蛎补钙剂的动物实验研究 [J]. 中国医药学报, 1998, 13(6): 23-26.
- [31] 任金明. 煅烧牡蛎粉治疗小腿溃疡 16 例疗效观察 [C] //中国中西医结合学会疡科分会第十次全国学术会议. 武汉: 中国中西医结合学会疡科分会, 2001: 28-29.
- [32] SIMKISS K. The organic matrix of the oyster shell [J]. Comparative Biochemistry and Physiology, 1965, 16(4): 427-435. DOI:10.1016/0010-406X(65)90307-5.
- [33] YANG Y, YAO Q Q, PU X M, et al. Biphasic calcium phosphate macroporous scaffolds derived from oyster shells for bone tissue engineering [J]. Chemical Engineering Journal, 2011, 173(3): 837-845.
- [34] LAMGHARI M, ALMEIDA M J, BERLAND S, et al. Stimulation of bone marrow cells and bone formation by nacre: *in vivo* and *in vitro* studies [J]. Bone, 1999, 25(2): 91-94. DOI:10.1016/s8756-3282(99)00141-6.
- [35] 薛启煌, 邢永振, 张其清. 牡蛎壳羟基磷灰石多孔骨修复材料制备工艺研究 [J]. 国际生物医学工程杂志, 2018, 41(4): 291-295, 300.
- [36] ROGHAIEH D, REZA S M, EHSAN S, et al. Electrospun composite PLLA/Oyster shell scaffold enhances proliferation and osteogenic differentiation of stem cells [J]. Biologicals, 2018, 8(5): 677-682.
- [37] DIDEKHANI R, SOHRABI M R, SOLEIMANI M, et al. Incorporating PCL nanofibers with oyster shell to improve osteogenic differentiation of mesenchymal stem cells [J]. Polymer Bulletin, 2020, 77: 701-715.
- [38] 杨伟瑞, 唐良华. 富血小板—白细胞凝胶/牡蛎复合型人工骨替代物的生物安全性初步评估 [J]. 贵阳中医学院学报, 2019, 41(1): 21-25.
- [39] 杨宝凯, 张旭斌. 天然牡蛎壳纳米体复合型骨材料修复骨缺损 [J]. 中国组织工程研究, 2015, 19(5): 3297-3300.
- [40] FAN L W, ZHANG S L, ZHANG X H, et al. Removal of arsenic from simulation wastewater using nano-iron/oyster shell composites [J]. Journal of Environmental Management, 2015, 156: 109-114.
- [41] YEN H Y, YANG T K. Effective reuse of electroplating rinse wastewater by combining calcined oyster shell powder with H_2O_2 /UV process [J]. Water Environment Research, 2015, 87(4): 312-320.

- [42] ALIDOUST D, KAWAHIGASHI M, YOSHIZAWA S, et al. Mechanism of cadmium biosorption from aqueous solutions using calcined oyster shells [J]. *Journal of Environmental Management*, 2015, 150: 103-110.
- [43] XU X, LIU X F, OH M, et al. Oyster shell as a low-cost adsorbent for removing heavy metal ions from wastewater [J]. *Polish Journal of Environmental Studies*, 2019, 28(4): 2949-2959. DOI:10.15244/pjoes/92941.
- [44] LI G, XU X, CHEN E, et al. Properties of cement-based bricks with oyster-shells ash [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2015, 91: 279-287. DOI:10.1016/j.jclepro.2014.12.023.
- [45] NAQI A, SIDDIQUE S, KIM H K, et al. Examining the potential of calcined oyster shell waste as additive in high volume slag cement [J]. *Construction and Building Materials*, 2020, 230: 116973.
- [46] YANG E I, KIM M Y, PARK H G, et al. Effect of partial replacement of sand with dry oyster shell on the long-term performance of concrete [J]. *Construction & Building Materials*, 2010, 24(5): 758-765.
- [47] WEI Y L, KUO P J, YIN Y Z, et al. Co-sintering oyster shell with hazardous steel fly ash and harbor sediment into construction materials [J]. *Construction & Building Materials*, 2018, 172: 224-232.
- [48] 罗华汉, 柳开楼, 余跑兰, 等. 牡蛎壳粉对水稻产量和土壤重金属钝化的影响 [J]. *中国稻米*, 2016, 22(3): 30-33.
- [49] 刘顺梅. 牡蛎壳土壤调理剂对北沙参生理生化影响的研究 [D]. 青岛: 中国海洋大学, 2004.
- [50] HONG C O, KIM S Y, GUTIERREZ J, et al. Comparison of oyster shell and calcium hydroxide as liming materials for immobilizing cadmium in upland soil [J]. *Biology & Fertility of Soils*, 2010, 46(5): 491-498.
- [51] LEE C H, LEE D K, ALI M A, et al. Effects of oyster shell on soil chemical and biological properties and cabbage productivity as a liming materials [J]. *Waste Management*, 2008, 28(12): 2702-2708.
- [52] 李雁乔, 章骞, 黄永生, 等. 煅烧牡蛎壳粉对土壤酸化及琯溪蜜柚果实的改善效果 [J]. *集美大学学报 (自然科学版)*, 2020, 25(4): 87-95.
- [53] 许玲玲, 章骞, 翁凌, 等. 煅烧牡蛎壳粉对土壤酸化及玉菇甜瓜品质的改良效果 [J]. *集美大学学报 (自然科学版)*, 2020, 25(5): 336-343.
- [54] 严建辉. 牡蛎壳土壤调理剂对黄泥田花生产量及土壤酸化改良的影响 [J]. *农学学报*, 2019, 9(11): 17-20.
- [55] 田中学, 徐丽萍, 王旭. 土壤调理剂对小油菜锡吸收的影响 [J]. *中国土壤与肥料*, 2018(1): 94-100.
- [56] XIA C H, CHEN J H. Effect of oyster shell supplementation to the culture medium on anthocyanin content in the spathe of *Anthurium andraeanum* Lindl [J]. *Hortscience*, 2019, 54(11): 2050-2055. DOI:10.21273/HORTSCI14249-19.
- [57] 李晓菲, 胡世伟, 纪丽丽, 等. 以牡蛎壳为载体海卤缓释肥对辣椒的影响 [J]. *湖北农业科学*, 2011, 50(17): 3506-3509.
- [58] KWON Y T, LEE C W, YUN J H. Development of vermicast from sludge and powdered oyster shell [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2009, 17(7): 708-711. DOI:10.1016/j.jclepro.2008.11.014.
- [59] ROLAND D A. Research note, egg shell problems: estimates of incidence and economic impact [J]. *Poultry Science*, 1988, 67(12): 1801-1803. DOI:10.3382/ps.0671801.
- [60] SAKI A, RAHMANI A, YOUSEFI A. Calcium particle size and feeding time influence egg shell quality in laying hens [J]. *Acta Scientiarum Animal Sciences*, 2019, 41(1): 2-7. DOI:10.4025/actascianimsci.v41i1.42926.
- [61] SAFAA H M, SERRANO M P, VALENCIA D G, et al. Effects of the levels of methionine, linoleic acid, and added fat in the diet on productive performance and egg quality of brown laying hens in the late phase of production [J]. *Poultry Science*, 2008, 87(8): 1595-1602. DOI:10.3382/ps.2008-00005.

(责任编辑 马建华 英文审校 刘静雯)