



邱勇,孟志容,林祥志,等. 牡蛎壳粉资源化利用研究进展[J]. 轻工学报,2024,39(6):37-48.
QIU Y, MENG Z R, LIN X Z, et al. Progress of oyster shell powder resource utilization research[J]. Journal of Light Industry, 2024, 39(6):37-48. DOI:10.12187/2024.06.005

牡蛎壳粉资源化利用研究进展

邱勇^{1,2}, 孟志容^{1,2}, 林祥志²

1. 福州大学 先进制造学院, 福建 晋江 352200;
2. 泉州师范学院 海洋与食品学院/近海资源生物技术福建省高校重点实验室/
福建省海洋藻类活性物质制备与功能开发重点实验室, 福建 泉州 362000

摘要: 基于牡蛎壳所具有的高硬度、强耐腐蚀性和优良韧性等特性, 梳理了牡蛎壳粉在环境治理与改良、建筑材料环保替代、可再生能源开发、食品与饲料营养成分保持和补充等方面的应用现状, 指出, 牡蛎壳粉可作为生物滤料和土壤改良剂, 有效治理水体污染、促进土壤修复; 可用作砂浆骨料替代品, 并可制成生物阻燃剂等, 减少建筑材料对自然资源的依赖, 增强建筑材料的安全性能和使用性能; 可作为一种高效环保催化剂, 用于生物柴油、沼气等可再生能源的生产; 还可作为钙补充剂、禽类饲料添加剂及抗菌剂, 应用于食品与饲料行业, 预防营养成分的流失并提高其安全性。尽管牡蛎壳粉的资源化利用展现出广阔的市场潜力, 但其商业化进程仍受到加工成本、标准化和质量控制等技术的制约。未来的研究方向应集中在开发更高效的牡蛎壳粉处理技术, 提升其在不同应用场景中的性能和价值, 并探索其在新能源、生物医药等新兴领域的应用潜力, 进一步推动牡蛎相关产业的可持续发展。

关键词: 牡蛎壳粉; 资源化利用; 环境治理与改良; 食品; 饲料; 营养成分

中图分类号: TS254.9; Q819 **文献标识码:** A **文章编号:** 2096-1553(2024)06-0037-12

0 引言

牡蛎(*Ostrea gigas*)属于双壳纲(Bivalvia)珍珠贝目(Pteriomorpha)牡蛎科(Ostreidae), 俗称生蚝, 是温带和热带沿岸水域中常见的重要海洋生物资源^[1]。牡蛎肉味道鲜美、营养丰富, 含有牛磺酸、多糖、氨基酸、生物活性肽、维生素(如B₁₂)、长链多不饱和脂肪酸(如DHA和EPA)及矿物质(如Fe、Cu、Zn、Se)等多种有益成分, 具有抗氧化、抗疲劳、降血

压、抗肿瘤和调节免疫系统等多重功效^[2-5], 深受消费者喜爱。此外, 牡蛎在海洋生态系统中扮演着重要角色, 其钙化过程有助于降低海水中的碳酸氢盐离子(HCO₃⁻)浓度, 提高海域对CO₂的吸收能力, 即将牡蛎附着在人工鱼礁上并固定于海底, 利用这些人工鱼礁来实现碳的固定, 从而为全球碳循环发挥积极作用^[6]。近年来, 全球水产养殖业, 尤其是牡蛎养殖业的规模和产量显著增长, 使牡蛎成为重要的贝类生物资源^[7]。然而, 牡蛎的非食用部分(外

收稿日期: 2023-12-11; 修回日期: 2024-03-27; 出版日期: 2024-12-15

基金项目: 福建省自然科学基金计划项目(2021J05186); 泉州市“揭榜挂帅”重大技术攻关项目(2023NZ01); 福建省海洋藻类活性物质制备与功能开发重点实验室开放课题(2022-KF03)

作者简介: 邱勇(1988—), 男, 福建省建宁县人, 泉州师范学院副教授, 博士, 主要研究方向为海洋生物资源综合利用。E-mail: qiuyong@qztc.edu.cn

通信作者: 林祥志(1973—), 男, 福建省莆田市人, 泉州师范学院研究员, 博士, 主要研究方向为海洋生物种质创新与资源利用。E-mail: lyndon2000@163.com

壳,占总质量的60%以上)尚未得到充分利用。大量的牡蛎壳被当作固体废物丢弃,不仅侵占了土地资源,附着在牡蛎壳上的腐烂残肉还会产生异味,造成卫生问题^[8]。牡蛎壳制成的牡蛎壳粉可以被用作生物滤料来净化污水、作为土壤改良剂来修复土壤,或者作为石灰石的替代品用于工业建筑材料,在农业、工业、新能源和食品等领域具有广泛的应用潜力。

面对生态环境恶化和资源浪费的现状,全面统筹推进一体化生态保护与修复工作意义重大。本文基于牡蛎壳粉的基本特性,综述了其在环境、工业、新能源和食品与饲料领域的研究现状,并对其未来的发展前景进行了展望,旨在为牡蛎壳等海洋废弃物的资源化利用提供思路,推动海洋养殖业健康可持续发展。

1 牡蛎壳粉的基本特性

牡蛎壳主要由有机质和无机质组成,是一种高钙且易获取的资源,其有机质主要成分包括蛋白质、氨基酸和甲壳素等,无机质的主要成分是 CaCO_3 ,占比高达96%^[9]。牡蛎壳中不仅含有丰富的 CaCO_3 ,还包含多种对动物健康有益的微量元素,如Fe、Zn、Se、Mg和Mn,使其成为畜禽饲料添加剂的理想选择。此外,牡蛎壳中的甲壳素对于抑制水果腐败微生物具有显著效果,有助于延长水果的保鲜期^[10]。牡蛎壳有3层结构,从外到内依次为角质层、棱柱层、珍珠层,多级分层结构赋予了牡蛎壳高硬度、耐腐蚀和韧性好等优点^[11]。其中,角质层相对较薄,但能够对外界的刺激产生强大的抵抗力;棱柱层由方解石或文石晶体构成,含有大量直径为2~10 μm 的气孔,表现出强硬度和抗可溶性腐蚀的特性;珍珠层由 CaCO_3 和有机质构成,通常色彩绚丽并具有较高的韧性^[12-13]。牡蛎壳粉的制备方法,除了目前常规的研磨机粉碎,还可以进一步结合先进的超微粉碎工艺和气流粉碎技术,制成粒度分布均一、更易溶解于水且在水中分散速度更快的牡蛎壳超微粉,以提高牡蛎壳粉在医药保健品方面的利用率^[14-15]。牡蛎壳粉最常见的改性方法是高温煅烧,在200 $^{\circ}\text{C}$ 时,牡蛎壳粉中的水分和有机质会蒸发;当温度升高至650~750 $^{\circ}\text{C}$

时, CaCO_3 分解生成 CaO 和 CO_2 , CaO 进一步与水反应产生 $\text{Ca}(\text{OH})_2$,这种碱性物质具有抗菌、中和土壤酸性及提升土壤肥力等作用^[12]。天然的牡蛎壳粉孔隙半径在2 nm之内,经750 $^{\circ}\text{C}$ 高温煅烧后的孔隙半径均在10 nm左右^[16],在扫描电镜下观察其微观形貌基本都呈规则的圆形,偶有轻微的聚团结构^[17]。除高温煅烧外,酸处理也会对牡蛎壳粉结构产生影响,例如经 H_3PO_4 处理的牡蛎壳粉在扫描电镜下呈小针状,块体中出现高密度孔隙,且与煅烧的牡蛎壳粉相比,结晶程度更高^[17]。

鉴于牡蛎壳粉独特的物理化学特性,其在多个领域具有潜在应用价值,应对其资源化利用进行深入研究,并通过技术创新提高其应用效率和经济价值。

2 牡蛎壳粉的资源化利用

牡蛎壳粉因剪强度高、耐腐蚀和韧性好等特性被广泛应用在环境、工业建材等多个领域,且取得了显著成效,其主要资源化利用领域如图1所示。

2.1 水体环境污染治理

2.1.1 水体中磷的吸附

若水体中的氮、磷等营养物质质量浓度过高,即总氮质量浓度超过0.3 mg/L、总磷质量浓度超过0.02 mg/L时,水体的自净能力将受到挑战,从而导致水体富营养化^[18]。水体富营养化是威胁水体健康的重要问题。海水中磷的富集会促使微藻和浮游生物的异常增殖,这不仅会引起近岸海水变色、赤潮爆发^[19],还会导致水体出现缺氧或无氧状态,进而危害海洋生物,恶化海洋环境,破坏海洋生态平衡。控制水体富营养化的方法主要包括物理法、化学法和吸附法,其中吸附法以其成本低廉、吸附效率高、速率快等优势而备受青睐^[20]。牡蛎壳粉因其表面丰富的孔隙结构,成为理想的生物类吸附剂,研究^[21]表明,牡蛎壳粉对磷的吸附量可达4.5 mg/g。由于磷在水中常以磷酸盐的形式存在,因此去除并回收磷酸盐可以有效解决磷污染和磷酸盐资源枯竭等问题。天然牡蛎壳粉虽然能降低水中磷的质量浓度,但存在吸附速率慢、吸附容量少的缺点^[22]。为了提高牡蛎壳粉的吸附性能,研究者们对其进行了改性,并成功应用于除磷。



图1 牡蛎壳粉的资源化利用领域

Fig. 1 Resource utilization of oyster shell powder

W. T. Chen 等^[23]研究发现,牡蛎壳粉对磷酸盐的吸附属于非自发的吸热过程,高温有利于提高吸附效果,因此煅烧处理是提高其磷酸盐吸附能力的有效手段^[22]。煅烧条件,尤其是温度,对改性效果有显著影响。赵娟等^[16]研究发现,牡蛎壳粉经 650 ~ 800 °C 煅烧处理后,对废水中磷的吸附性能明显提高;当煅烧温度为 750 °C 时,废水中磷的去除率可达 99%。此外,煅烧时的气体环境也会影响牡蛎壳粉的改性效果。H. B. Kwon 等^[24]将牡蛎壳粉分别置于空气和 N₂ 氛围中,于 750 °C 条件下煅烧 1 h 后发现,N₂ 氛围所得牡蛎壳粉比空气氛围所得牡蛎壳粉多去除 30% 的磷酸盐。采用煅烧处理与金属离子相结合对牡蛎壳粉进行改性,可以利用金属离子的絮凝性和静电作用力增大沉降物粒径,加快沉降速度,从而进一步提高牡蛎壳粉的除磷性能^[25-26]。Z. Zhou 等^[27]分别将 Fe³⁺ 和 Al³⁺ 溶液与牡蛎壳粉混合,经 880 °C 煅烧处理后,除磷饱和吸附量分别达 628.41 mg/g 和 506.90 mg/g,除磷效果显著。为了解决磷酸盐的回收问题,H. B. Kwon 等^[24]提出了一种具有金属氧化物吸附除磷作用和 Ca(OH)₂ 吸附回收磷酸盐功能的双吸附方法,该方法使用经过 1100 °C 煅烧处理 3 h 的牡蛎壳粉(120 目),可有效地从碱性溶液中回收磷酸盐,尤其适用于磷酸盐质量浓度和羟基磷灰石纯度不高的情况。在 Ca²⁺ 存在

和高 pH 环境下,磷酸盐沉淀作用是该方法的关键机制,这表明,牡蛎壳粉是一种高效且可持续的除磷沉淀剂^[28]。

牡蛎壳粉粒径小且易结块,在使用过程中可能会堵塞过滤器或管道,从而降低吸附效果,将牡蛎壳粉与其他材料结合制成复合材料是解决这一问题的有效途径。Z. J. Zhou 等^[29]使用不同黏土(高岭土、耐火黏土、球黏土)和牡蛎壳粉制成复合材料,用于废水中磷的吸附,发现 3 种复合材料对磷的最大吸附量均大于 88 mg/g,除磷后的废水中磷的质量浓度均低于 1 mg/L。李玉^[30]以牡蛎壳粉末、黏土和九水硅酸钠为主要原料制备牡蛎壳生物载体,发现当三者的质量比为 7:2:1,煅烧温度为 450 °C 时,所制备的牡蛎壳生物载体对磷的吸附效果最好。上述研究表明,通过复合材料的设计和优化,不仅可以解决牡蛎壳粉在废水处理中的结块问题,还能提高其吸附性能。因此,进一步研究和改进牡蛎壳粉复合材料的制备工艺,以提高除磷效果并降低成本,是未来研究的关键方向。

2.1.2 水体中氮的吸附 氮广泛存在于水产养殖水体中,是一种常见的污染应激因子,其中氨氮占含氮废物的一半以上^[31-32]。水体中高质量浓度的氨氮可通过动物的体表渗透、鳃上皮细胞吸收进入动物体内,导致动物的呼吸系统和免疫系统功能受损,

为病原体入侵创造有利条件,进而增加动物感染疾病的风险^[33-35]。生物过滤器作为一种高效的水处理技术,由生物滤料(如石英砂、陶粒、塑料填料等)和生物膜组成。当废水流经生物滤料时,其中的微生物附着在滤料表面并形成生物膜,通过代谢、吸附和转化等生物化学过程,将废水中的有害物质降解为低毒性或无害的物质。牡蛎壳粉因其多孔结构和高吸附特性,作为生物滤料使用时,可固定反硝化细菌,增强氮的去除效果。X. J. Xiong 等^[36]研究证明了牡蛎壳生物过滤器具有优异的氨氮去除和 pH 缓冲能力,在水中氨氮初始质量浓度为 60 mg/L、pH 值为 5.3~5.7 的情况下,氨氮去除率达 97%,出水 pH 值保持在 6.5 左右。M. Y. Lu 等^[37]通过引入腐殖酸对牡蛎壳粉进行改性,改性后的牡蛎壳粉对 NH_4^+ 的吸附能力提高了 43.5%。M. M. Yi 等^[38]使用经 600 °C 煅烧的牡蛎壳粉作为载体,固定反硝化细菌(恶臭假单胞菌和成都假单胞菌)形成生物过滤器用于总氮去除,去除率可达 61.50%。因此,使用煅烧处理的牡蛎壳粉固定微生物作为生物载体,有望成为提高生物过滤器脱氮效果的新策略。未来可根据与氮降解相关微生物的鉴定和特性研究,着重探索牡蛎壳粉作为生物过滤器的最佳设计参数(反应器结构、牡蛎壳粉粒径、填料密度等),以提高氮的去除效率,并全面揭示其脱氮机制和性能。

2.1.3 水体中重金属离子的吸附 水体重金属离子污染是严重的环境问题,通常源自工业排放、农药使用、城市污水和大气降尘等。高质量浓度的重金属离子(如 Pb^{2+} 、 Hg^{2+} 、 Cd^{2+})对水中生物(如鱼类、水生植物和微生物)具有毒害作用,可能导致生物慢性中毒甚至死亡^[39]。传统的活性炭吸附法^[40]虽然能有效去除溶解态金属离子,但对于较大悬浮颗粒的去除效果不佳,且需进行预处理。此外,活性炭的再生过程复杂、成本高,这限制了其大规模应用^[41-42]。一些成本较低的吸附剂,如污泥灰渣^[43]、生物质^[44]、粉煤灰^[45]等,已被证实能有效去除水中的重金属离子,牡蛎壳粉作为一种生物质,以其丰富的多孔结构、高吸附能力、天然来源等优势脱颖而出。T. C. Hsu^[46]使用 0.06 g 牡蛎壳粉,在特定的条件下(pH 值为 2、温度为 30~60 °C、振荡时间为

240 min)改性,改性牡蛎壳粉对 Cu^{2+} 和 Ni^{2+} 的吸附容量相较于改性前均有所提高。未改性的牡蛎壳粉吸附能力有限,对其进行煅烧或酸处理后,其化学成分改变、结构更加疏松、孔隙率和比表面积增大,吸附能力得以提升。牡蛎壳粉对不同金属离子的吸附效果有所不同,C. H. Xia 等^[47]在 800 °C 热处理条件下对牡蛎壳粉进行改性,使其中的 CaCO_3 转变为 CaO ,改性后的牡蛎壳粉对 Ni^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Mg^{2+} 具有更强的吸附效果。W. Kim 等^[17]使用 H_3PO_4 对牡蛎壳粉进行改性,使其中的 CaCO_3 转变为 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$,改性后的牡蛎壳粉对 Pb^{2+} 吸附效果更强。Y. Du 等^[48]研究发现,牡蛎壳粉对 Pb^{2+} 的吸附能力较高,但对 Cd^{2+} 的吸附能力较低。W. L. Lian 等^[49]研究了热处理后牡蛎壳粉对不同金属离子的吸附效果,也得出了类似的结论。

尽管牡蛎壳粉在吸附水体中重金属离子方面表现出一定的优势,但其应用也面临一些挑战。牡蛎壳粉对重金属离子的选择性较低,这可能导致其在处理多重污染水体时效果不一。S. R. Wu 等^[50]利用表面印迹技术制备了一种新型离子印迹牡蛎壳材料,该材料能有效地定向去除 Cd^{2+} ,且在使用 6 次后,目标去除率依然保持在 80% 以上。然而,传统的牡蛎壳粉吸附剂在实际应用中存在易流失、难回收和易结块等问题,不但降低了其吸附效果,也限制了其在废水处理中的大规模应用^[51-52]。为了解决上述问题,研究者们不断探索将牡蛎壳粉与其他材料混合制成新型复合吸附材料的方法^[53-54]。Z. J. Zhou 等^[29]通过 Na_2SiO_3 介导交联技术,将聚乙烯醇涂覆在牡蛎壳粉表面制备成复合材料,该材料对 Cu^{2+} 和 Cd^{2+} 的吸附能力均显著高于未处理的牡蛎壳粉。然而,实际废水中通常含有多种污染物,可能会形成复杂的污染系统,影响吸附剂的效能。为更好地实现牡蛎壳粉在实际水处理中的应用,需要对复杂系统中污染物的去除作进一步的研究。一方面,可以通过改变牡蛎壳粉的表面性质,如引入功能基团或进行表面修饰,提高其对特定金属离子的选择性和吸附能力;另一方面,可将牡蛎壳粉与其他吸附材料结合,形成复合材料,并优化制备方法和配方,研究其在多种污染物共存情况下的协同治理效果,

以更好地适应复杂的实际水体环境。

2.2 土壤环境改良

全球农业发展面临诸多挑战,其中土壤酸化^[55]和土壤退化^[56]等问题尤为突出。土壤中重金属及类似物质的生物有效性增加^[57],导致土壤抗逆性下降,植物抵抗力减弱,病害频发。同时,土壤中的养分流失加速,进一步影响土壤生产力^[58],进而威胁粮食安全。为了应对这些问题,合理使用土壤改良剂成为改善土壤性状、提高养分含量和促进植物生长的重要手段^[59]。

石灰石作为一种常用的土壤调理剂,能在短时间内取得良好的效果^[59],但长期使用可能会导致土壤板结、复酸化加剧、土壤氮平衡遭到破坏等问题^[60]。与此相比,牡蛎壳粉作为一种富含高交换性钙的碱性有机-无机复合土壤改良剂,可以有效提升土壤 pH 值,避免土传性植物病害的流行。研究^[61]表明,在可可地中使用热处理的牡蛎壳粉能增强苗圃中早期可可幼苗对巨核疫病菌的抵抗力,土壤营养状况得到显著改善,疾病严重程度指数降低了 70.27%。另一项研究^[62]结果显示,在烟草大田试验中施用牡蛎壳粉(施用量为 1500 kg/hm²),可有效提高土壤 pH 值,改善烟草农艺性状,并对烟草青枯病有较好的防控效果。此外,牡蛎壳粉还能活化土壤中的钙,增加可交换性钙含量^[63],提高作物对土壤中钙元素的利用率,实现作物增产^[8]。王妍^[64]研究发现,施用煅烧牡蛎壳粉土壤调理剂可以改善土壤理化性质和脐橙品质,土壤的 pH 值、有机质、交换性钙含量均有所增长,果实的产量逐年递增,两年分别增加了 6.37% 和 25.26%,脐橙的水分含量和可食率也均有不同程度的提高。

综上所述,虽然牡蛎壳粉土壤改良剂的研究取得了较大进展,其改良性能已经超越生石灰,但其改良机理的研究仍存在不足。未来应当深入探究牡蛎壳粉土壤改良的机理,特别是针对不同类型的土壤,以进一步提高牡蛎壳粉作为土壤改良剂的广泛应用。

2.3 建筑材料环保替代

鉴于未来建筑市场的庞大规模,确保优质建筑材料的稳定供应已成为一个亟待解决的问题,业界

也对砂浆^[65]、沥青^[66]、阻燃材料^[67]、人造石^[68]等建筑材料进行了广泛研究。牡蛎壳粉与石灰石化学成分相似^[69],在经过改性处理后,可获得具备优异结构和高孔隙率的特性,具有成为可再生材料的潜力。使用牡蛎壳废料代替不可再生的石灰石,不仅能减少石灰石开采,还能减轻对地貌、水源和空气质量的负面影响^[70-71]。因此,牡蛎壳粉在新型建筑材料方面具有广阔的应用前景。

砂浆是由骨料(如沙子、碎石、砾石等)和水混合而成的建筑材料,其强度、耐久性、抗裂性等性能可通过不同骨料的加入得到改善^[72-73]。根据不同建筑的实际需求,应选择合适的骨料调整砂浆性能,使其更好地适应特定的使用环境。如何充分利用牡蛎壳废料,并寻找合适的砂浆骨料替代品,目前已有一些较为成熟的研究成果。H. Yoon 等^[74]研究发现,在抗压方面,粒径为 0.074~2 mm 的牡蛎壳碎可以代替传统骨料,并且与飞灰混合使用能提高砂浆混合物的强度。牡蛎壳粉还可作为水泥的掺料,提高混凝土的抗压能力、抗硫酸盐侵蚀能力和碱度^[75]。Y. Han 等^[76]研究发现,使用适量的牡蛎壳粉和高炉渣作为水泥替代品时,混合物的整体性能得到改善,牡蛎壳粉的添加不仅对早期抗压强度有积极影响,也可以降低水化热和碳排放。A. Naqi 等^[77]的研究表明,向高掺量矿渣水泥中添加煅烧牡蛎壳粉可有效增强其早期抗压强度,并在水泥固化过程中降低黏合剂基质的孔隙率,促进水泥水化。J. H. Seo 等^[78]将煅烧牡蛎壳粉作为膨胀添加剂掺入水泥砂浆中,有效抵消了砂浆早期的自收缩现象。Y. D. Liao 等^[79]通过使用煅烧牡蛎壳粉制成的砂浆,不仅成功降低了 1.8% 的 CO₂ 排放,还减少了 0.69% 的原料成本,从而实现了生态效率和经济效益的双重提升。综上所述,牡蛎壳粉在替代砂浆骨料方面具有较大的应用潜力。未来的研究应关注牡蛎壳粉粒径和不同添加量对砂浆混合物性能的具体影响。同时,还应深入了解牡蛎壳粉与其他潜在替代材料的协同效应,以获得高性能、可持续的砂浆骨料替代方案。

牡蛎壳粉作为一种生物阻燃剂,因其环保特性而受到广泛关注^[80]。生物阻燃剂是指一些具有高

碳含量和多羟基结构特性,且在燃烧过程中表现出优越炭化能力的生物基材料。牡蛎壳粉在高于800℃时会发生分解,生成不燃的CaO,并持续释放CO₂来阻止O₂助燃,抑制火焰形成,达到控制火势的目的,同时也会减少燃烧过程中毒害气体的产生。M. H. Chong等^[81]利用回收的聚乙烯(PE)和由十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)改性的牡蛎壳粉成功开发了一种阻燃塑料。J. Y. Ren等^[73]使用牡蛎壳粉和聚磷酸铵(APP)合成了一种新的阻燃剂,可明显提高环氧树脂(EP)复合材料的防火性能。因此,牡蛎壳粉被视为具有高阻燃性能潜力的安全聚合物材料,未来的研究可通过物理或化学改性优化其阻燃性能,并进一步探索牡蛎壳粉与其他材料的复合,以提高生物阻燃材料的性能和多样性,拓宽其在防火领域的应用范围。

此外,牡蛎壳粉还在其他多种建筑材料制备中展现出卓越的性能,如沥青、人造石等。在沥青中使用牡蛎壳粉能够显著提升其力学性能,而在人造石材中添加牡蛎壳粉则能增强其机械强度,使其适用于更广泛的应用场景^[82-83]。由以上可知,牡蛎壳粉不仅能够改善多种建筑材料的性能,还具有支持可持续发展的环保优势。

2.4 可再生能源开发

为应对传统能源日益枯竭的挑战,全球都在积极探索生物柴油、沼气等新型能源,以减少对化石燃料的依赖^[84]。生物柴油作为一种替代燃料,目前已被作为传统化石燃料的替代品用于发动机动力供应,其在燃烧过程中可显著降低CO₂的排放量^[85-86]。牡蛎壳粉作为一种高效环保的催化剂,在生物柴油生产过程中可以发挥重要作用。P. A. Ozor等^[87]利用稻壳的SiO₂纳米颗粒对牡蛎壳粉进行改性,制备了高比表面积且分散性良好的多相酯交换催化剂,将其用于酯交换反应,脂肪酸甲酯产率高达97.8%,比未改性催化剂高出14.3%。R. Shobana等^[88]使用刺山柑种子作为原料,以煅烧牡蛎壳粉为异相催化剂,通过酯交换反应制得生物柴油,这种催化剂可重复使用,有效降低了生物柴油的生产成本。然而,催化剂的性能可能受到催化材料本身、催化原料、反应类型等因素的影响,因此优

化催化反应体系对于提高牡蛎壳粉催化剂的性能具有重要意义。

沼气在缺氧环境中由有机废弃物发酵产生,主要成分包括CH₄和CO₂,是一种可再生能源^[89]。沼气不仅有助于减少有机废弃物的积累,还能降低温室气体的排放,对环境起到一定的净化作用,但其生产和利用技术要求较高,主要包括发酵过程控制、废弃物管理、沼气提取与净化等环节^[90],牡蛎壳粉作为一种有效的催化剂,在CH₄生产过程中发挥着重要作用。Q. Y. Sun等^[91]利用牡蛎壳粉作为淀粉废水产CH₄的辅助底物,为醋酸营养型和甲基营养型产CH₄菌提供了适宜的环境,显著提高了CH₄产量。P. A. Notodarmojo等^[92]使用牡蛎壳粉替代NaOH作为pH调节剂,在水解阶段为厨余垃圾、农业垃圾和牲畜粪便产CH₄提供了稳定的pH环境,尽管CH₄产量略有下降,但处理后的出水可循环使用,减少了废弃物处理的工作量。牡蛎壳粉的粒径可能影响沼气的产生效率,因此,研究不同粒径牡蛎壳粉对中和反应、pH控制和CaCO₃沉淀的影响,以及牡蛎壳粉作为生物基材料与微生物之间的关联,对提高沼气产量具有重要意义。

尽管牡蛎壳粉在能源领域的应用已取得初步进展,但研究尚处于初级阶段。为了推进其应用,需要探索新的处理方法来提高能源产率,并考虑将牡蛎壳粉与其他生物质或废弃物综合利用,实现多能源生产,提高资源的利用效率。在此过程中,还需关注环境影响,提高能源转化效率,以促进可持续发展。

2.5 食品与饲料中营养成分保持和补充

2.5.1 钙补充剂

钙是维持人体多种生理功能的关键矿物质,缺乏钙可能导致骨质疏松等疾病^[93]。虽然市场上钙补充剂众多,但提高其在胃肠道中的溶解性和生物利用率是确保其有效性的关键^[94]。牡蛎壳粉是一种天然的高钙补充剂,可以与氨基酸形成具有聚集致密稳定结构的肽-钙螯合物,有助于改善骨骼健康。Z. Zhen等^[95]利用牡蛎壳钙与L-天冬氨酸(L-Asp)螯合制备L-天冬氨酸螯合钙(ACOS),动物实验表明,ACOS能显著提高钙的表观吸收率,改善血清生化指标和骨生长指标,且安全性高。H. L. Ke等^[96]采用响应面法优化了高效钙补

充剂鱼黏液(Stick water)肽与牡蛎壳钙螯合物的制备工艺,钙螯合率高达 87.62%。T. Fujita 等^[97]的研究也证实了牡蛎壳电解液对老年人骨质疏松症的积极效果。尽管牡蛎壳粉在补钙方面展现出一定的潜力,但肽-钙螯合剂的生产成本较高,限制了其大规模生产和应用。未来应优化牡蛎壳粉加工工艺,规范其提取和使用流程,并探索添加镁、锌等其他微量元素以提高钙吸收率并增强身体抵抗力的可行性,从而提升牡蛎壳粉作为钙补充剂的潜力。

2.5.2 抗菌保鲜 牡蛎壳粉含有大量的 CaCO_3 和部分甲壳素, CaCO_3 能有效吸附乙烯,延长食品保鲜期,而甲壳素脱乙酰基后形成的壳聚糖具有很强的杀菌能力,可用作天然防腐剂^[10]。研究^[98]表明,将从牡蛎壳粉中获取的花状羟基磷灰石(Hap)负载在 CuFe_2O_4 上,制备的生物基 CuFe_2O_4 -Hap 对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌具有优异的抗菌效果。微生物广泛存在于环境中,容易对食品品质造成影响。在适宜的温度条件下,它们能够迅速繁殖,导致食品变质,损害人体健康^[99]。不同的处理方法对牡蛎壳粉的保鲜效果有显著影响,李小霞^[100]的研究发现,球磨处理的牡蛎壳粉能够降低香蕉和猕猴桃的呼吸强度,减缓叶绿素降解和超氧化物歧化酶活性丧失,同时降低多酚氧化酶活性,延长保鲜周期;700 °C 的热处理能使牡蛎壳粉中的 CaCO_3 转化为 CaO ,对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌表现出良好的抗菌活性^[101-102];K. Isshiki 等^[103]研究发现,热处理牡蛎壳粉在碱性环境中可以抑制食品中芽孢杆菌、大肠埃希菌、沙门氏菌和葡萄球菌的生长,保持食物的新鲜。此外,酸碱处理的牡蛎壳粉对特定霉菌和细菌也具有良好的抑制效果^[13,100]。在豆腐、泡菜等一些食品制作过程中,添加适量牡蛎壳粉,能改善食品品质并延长保质期^[104-105]。然而,牡蛎壳粉的抗菌作用并非对所有微生物普遍有效,因此可能需要与其他保鲜方法结合使用,采取适当措施以最大限度地发挥牡蛎壳粉的优势,确保食物的质量得到充分保障。

2.5.3 禽类饲料 在蛋鸡养殖中,通常使用石灰石作为饲料中的钙补充剂,而牡蛎壳粉作为一种性能优良的替代品,可为产蛋禽类提供额外的钙质和微

量元素,促进蛋壳形成,提高鸡蛋的硬度和品质^[106]。研究^[107]表明,牡蛎壳粉是一种成本效益较高的钙源,能在不影响蛋鸡健康的前提下,有效提高产蛋率和蛋壳强度。V. A. Aletor 等^[108]研究发现,牡蛎壳粉还能促进肉鸡增重。然而,牡蛎壳粉含有的其他微量元素和矿物质可能打破饲料中原有物质的平衡,过量添加可能导致钙摄入过剩,影响动物健康。因此,使用牡蛎壳粉时需确保其品质可靠,并考虑其对饲料成本的影响。未来的研究还应关注牡蛎壳粉中钙的吸收效率,并研制科学的牡蛎壳粉饲料配方,以确保动物钙质摄入量。

3 结语

本文基于牡蛎壳粉独特的物理化学特性,综述了其在环境治理与改良、建筑材料环保替代、可再生能源开发、食品与饲料中营养成分保持和补充等方面的应用现状,得出以下结论:1)在水体、土壤环境治理改良方面,牡蛎壳粉可作为生物滤料有效治理水体污染;同时,它还可作为土壤改良剂,通过调节土壤的 pH 值,有效去除 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 等重金属,从而促进土壤修复与农业可持续发展。2)在环保建筑材料方面,牡蛎壳粉可用作砂浆骨料替代品,减少自然资源依赖;可将其制成生物阻燃剂,增强建材安全性能;在碱激活材料和沥青中添加适量的牡蛎壳粉,可以提高其使用性能。3)在可再生能源开发方面,牡蛎壳粉可作为高效催化剂,支持生物柴油和沼气生产。4)在食品与饲料中营养成分保持和补充方面,牡蛎壳粉作为钙补充剂、禽类饲料添加剂及抗菌剂得到了广泛应用。然而,尽管牡蛎壳粉具有巨大的市场潜力,其资源化利用仍面临加工成本高、标准化程度低和质量控制困难等技术问题,限制了牡蛎壳粉的商业化和大规模应用的进程。

未来的研究重点应包括:开发更高效的牡蛎壳粉处理技术,以降低加工成本、提高产品质量;建立牡蛎壳粉的标准化生产流程和质量控制体系,确保产品的一致性和可靠性;深入研究牡蛎壳粉在不同应用场景中的性能,通过改性处理和复合技术提升其应用价值;继续探索牡蛎壳粉在新兴领域(如新能源、生物医药等)的应用潜力,以扩大其市场应用

范围;在推进牡蛎壳粉资源化利用的同时,评估其对环境的影响,确保可持续发展;构建牡蛎养殖、加工、牡蛎壳回收一体化的产业模式,促进牡蛎壳粉产品的市场转化。通过这些研究和开发工作,有望进一步提升牡蛎壳粉的资源化利用率,推动牡蛎产业的可持续发展,实现环境保护与经济效益的双赢。

参考文献:

- [1] 张刚生,谢先德. 贝壳珍珠层微结构及成因理论[J]. 矿物岩石, 2000, 20(1): 11-16.
- [2] 高宏,周立江,邢向荣,等. 柴胡龙骨牡蛎汤加减治疗乳腺癌研究进展[J]. 陕西中医, 2023, 44(11): 1657-1659.
- [3] 张熙,肖玲,宋春霞. 牡蛎壳资源化利用研究进展[J]. 水产养殖, 2023, 44(1): 14-17.
- [4] 曹敏杰,丁希月,许玲玲,等. 牡蛎壳资源利用研究进展[J]. 集美大学学报(自然科学版), 2021, 26(5): 390-397.
- [5] 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.
- [6] XIA X, LI Y, LI J, et al. Effect of oyster shell filling in artificial reefs on flow field environment and assessing the potential of carbon fixation[J]. Journal of Sea Research, 2024, 202: 102537.
- [7] BARROS M C, BELLO P M, BAO M, et al. From waste to commodity: Transforming shells into high purity calcium carbonate[J]. Journal of Cleaner Production, 2009, 17(3): 400-407.
- [8] 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.
- [9] WANG H Y, KUO W T, LIN C C, et al. Study of the material properties of fly ash added to oyster cement mortar[J]. Construction and Building Materials, 2013, 41: 532-537.
- [10] LI J H, ZHUANG S L. Antibacterial activity of chitosan and its derivatives and their interaction mechanism with bacteria: Current state and perspectives [J]. European Polymer Journal, 2020, 138: 109984.
- [11] BARTHELAT F, YIN Z, BUEHLER M J. Structure and mechanics of interfaces in biological materials[J]. Nature Reviews Materials, 2016, 1(4): 16007.
- [12] 陈文韬. 牡蛎壳组成特性及其综合利用研究[D]. 福州: 福建农林大学, 2013.
- [13] 黄丽,陀丽媚,覃颖异,等. 牡蛎壳粉对香蕉与火龙果保鲜效果的研究[J]. 食品安全导刊, 2023(8): 104-107, 111.
- [14] 秦贞苗,李海龙,赖伟勇,等. 气流粉碎技术制备牡蛎壳超微粉的工艺研究[J]. 海南医学, 2018, 29(11): 1551-1553.
- [15] 王亮,张懋,孙金才,等. 牡蛎壳超微粉碎工艺及粉体性质[J]. 无锡轻工大学学报(食品与生物技术), 2004, 23(1): 58-61.
- [16] 赵娟,李远文,杨耐德,等. 改性牡蛎壳对废水中磷吸附性能的研究[J]. 化工新型材料, 2014, 42(3): 154-156.
- [17] KIM W, SINGH R. Modified oyster waste shells as a value-added sorbent for lead removal from water [J]. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 2022, 108(3): 518-525.
- [18] 马迎群,曹伟,赵艳民,等. 典型平原河网区水体富营养化特征、成因分析及控制对策研究[J]. 环境科学学报, 2022, 42(2): 174-183.
- [19] 华泽爱. 中国海域的赤潮及对策[J]. 海洋通报, 1989, 8(1): 108-113.
- [20] HUANG W Y, ZHANG Y M, LI D. Adsorptive removal of phosphate from water using mesoporous materials: A review[J]. Journal of Environmental Management, 2017, 193: 470-482.
- [21] 游凯,封磊,范立维,等. 磁铁改性牡蛎壳对水体磷的控释行为研究[J]. 环境科学学报, 2020, 40(7): 2486-2495.
- [22] 苏永昌,刘淑集,王茜,等. 牡蛎壳粉对水中磷吸附特性的研究[J]. 福建水产, 2011, 33(1): 32-35.
- [23] CHEN W T, LIN C W, SHIH P K, et al. Adsorption of phosphate into waste oyster shell: Thermodynamic parameters and reaction kinetics [J]. Desalination and Water Treatment, 2012, 47(1/2/3): 86-95.
- [24] KWON H B, LEE C W, JUN B S, et al. Recycling waste oyster shells for eutrophication control [J]. Resources, Conservation and Recycling, 2004, 41(1): 75-82.
- [25] YIN H J, LIU L, LV M Z, et al. Metal-modified mussel shell for efficient binding of phosphorus in eutrophic waters [J]. International Journal of Environmental Research, 2020, 14(2): 135-143.
- [26] YOU K, YANG W K, SONG P, et al. Lanthanum-modified magnetic oyster shell and its use for enhancing phosphate removal from water [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2022, 633: 127897.
- [27] ZHOU Z, YAN J, WU Z J, et al. Preparation and characterization of abandoned oyster shell-metal materials and their adsorption and mechanism of phosphorus in wastewater[J]. Materials Today Sustainability, 2023, 24: 100531.
- [28] LEE C W, KWON H B, JEON H P, et al. A new recycling material for removing phosphorus from water [J]. Journal

- of Cleaner Production, 2009, 17(7):683-687.
- [29] ZHOU Z J, XU Q L, WU Z J, et al. Preparation and characterization of clay-oyster shell composite adsorption material and its application in phosphorus removal from wastewater [J]. Sustainable Chemistry and Pharmacy, 2023, 32:101023.
- [30] 李玉. 牡蛎壳生物载体的制备及在生物滤器工艺中的应用[D]. 泉州:华侨大学, 2014.
- [31] CHAI Y H, PENG R B, JIANG M W, et al. Effects of ammonia nitrogen stress on the blood cell immunity and liver antioxidant function of *Sepia pharaonis* [J]. Aquaculture, 2022, 546:737417.
- [32] SCHNEIDER O, SERETI V, EDING E H, et al. Analysis of nutrient flows in integrated intensive aquaculture systems [J]. Aquacultural Engineering, 2005, 32(3/4):379-401.
- [33] SINHA A K, LIEW H J, DIRICX M, et al. The interactive effects of ammonia exposure, nutritional status and exercise on metabolic and physiological responses in gold fish (*Carassius auratus* L.) [J]. Aquatic Toxicology, 2012, 109:33-46.
- [34] YUE F, PAN L Q, XIE P, et al. Immune responses and expression of immune-related genes in swimming crab *Portunus trituberculatus* exposed to elevated ambient ammonia-N stress [J]. Comparative Biochemistry and Physiology Part A: Molecular & Integrative Physiology, 2010, 157(3):246-251.
- [35] FOSS A, K IMSLAND A, FALK-PETERSEN I B, et al. A review of the culture potential of spotted wolffish *Anarhichas minor* Olafsen [J]. Reviews in Fish Biology and Fisheries, 2004, 14(2):277-294.
- [36] XIONG X J, YE Z L. Study of nitrification behavior in aerated biofilters using oyster shell carrier [J]. Aquatic Ecosystem Health & Management, 2006, 9(1):15-19.
- [37] LU M Y, SHI X S, FENG Q, et al. Modification of oyster shell powder by humic acid for ammonium removal from aqueous solutions and nutrient retention in soil [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2021, 9(6):106708.
- [38] YI M M, WANG C, WANG M, et al. Immobilized denitrifying bacteria on modified oyster shell as biofilter carriers enhance nitrogen removal [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2023, 11(1):109214.
- [39] TAMJIDI S, AMERI A. A review of the application of sea material shells as low cost and effective bio-adsorbent for removal of heavy metals from wastewater [J]. Environmental Science and Pollution Research International, 2020, 27(25):31105-31119.
- [40] ZHANG F S, NRIAGU J O, ITOH H. Mercury removal from water using activated carbons derived from organic sewage sludge [J]. Water Research, 2005, 39(2/3):389-395.
- [41] MARIANA M, H P S A K, MISTAR E M, et al. Recent advances in activated carbon modification techniques for enhanced heavy metal adsorption [J]. Journal of Water Process Engineering, 2021, 43:102221.
- [42] SAHA D, GRAPPE H A. Adsorption properties of activated carbon fibers [M]. Amsterdam: Elsevier, 2017:143-165.
- [43] PAN S C, LIN C C, TSENG D H. Reusing sewage sludge ash as adsorbent for copper removal from wastewater [J]. Resources, Conservation and Recycling, 2003, 39(1):79-90.
- [44] LIU Y H, CAO Q L, LUO F, et al. Biosorption of Cd^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} and Zn^{2+} ions from aqueous solutions by pretreated biomass of brown algae [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 163(2/3):931-938.
- [45] CHO H, OH D, KIM K. A study on removal characteristics of heavy metals from aqueous solution by fly ash [J]. Journal of Hazardous Materials, 2005, 127(1/2/3):187-195.
- [46] HSU T C. Experimental assessment of adsorption of Cu^{2+} and Ni^{2+} from aqueous solution by oyster shell powder [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 171(1/2/3):995-1000.
- [47] XIA C H, ZHANG X Y, XIA L H. Heavy metal ion adsorption by permeable oyster shell bricks [J]. Construction and Building Materials, 2021, 275:122128.
- [48] DU Y, LIAN F, ZHU L Y. Biosorption of divalent Pb, Cd and Zn on aragonite and calcite mollusk shells [J]. Environmental Pollution, 2011, 159(7):1763-1768.
- [49] LIAN W L, LI H Y, YANG J H, et al. Influence of pyrolysis temperature on the cadmium and lead removal behavior of biochar derived from oyster shell waste [J]. Bioresource Technology Reports, 2021, 15:100709.
- [50] WU S R, LIANG L, ZHANG Q, et al. The ion-imprinted oyster shell material for targeted removal of Cd(II) from aqueous solution [J]. Journal of Environmental Management, 2022, 302:114031.
- [51] PU L, XIE Y P, QIU W T, et al. Thermoplastic foaming mechanism and Pb^{2+} adsorption of poly(vinyl alcohol)/shell powder porous composite [J]. Polymer Composites, 2019, 40(12):4658-4668.
- [52] 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.
- [53] ZAHARIA M M, BUCATARIU F, DOROFTEI F, et al. Multifunctional $CaCO_3$ /polyelectrolyte sorbents for heavy metal ions decontamination of synthetic waters [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering

- Aspects, 2021, 613: 126084.
- [54] ZHANG Y, ZHANG L, GAO R H, et al. CaCO₃-coated PVA/BC-based composite for the simultaneous adsorption of Cu(II), Cd(II), Pb(II) in aqueous solution [J]. Carbohydrate Polymers, 2021, 267: 118227.
- [55] BOLAN N, SARMAH A K, BORDOLOI S, et al. Soil acidification and the liming potential of biochar [J]. Environmental Pollution, 2023, 317: 120632.
- [56] WANG J Z, ZHEN J N, HU W F, et al. Remote sensing of soil degradation: Progress and perspective [J]. International Soil and Water Conservation Research, 2023, 11(3): 429-454.
- [57] YANG X D, NI K, SHI Y Z, et al. Effects of long-term nitrogen application on soil acidification and solution chemistry of a tea plantation in China [J]. Agriculture, Ecosystems & Environment, 2018, 252: 74-82.
- [58] CAI Z J, WANG B R, ZHANG L, et al. Striking a balance between N sources: Mitigating soil acidification and accumulation of phosphorous and heavy metals from manure [J]. Science of the Total Environment, 2021, 754: 142189.
- [59] 王悦, 陈爽, 曹锐, 等. 耐盐菌联合化学复合改良剂协同改良黄河三角洲盐碱土壤的效果 [J]. 水土保持学报, 2023, 37(1): 354-360.
- [60] BRENNAN R F, BOLLAND M D A, BELL R W. Increased risk of zinc deficiency in wheat on soils limed to correct soil acidity [J]. Soil Research, 2005, 43(5): 647.
- [61] MARTIAL T T P, ARMEL M T R, JUSTE Y, et al. Application of heat-treated oyster shell powder to induce priming of *Theobroma* cocoa seedlings plant defense system against *Phytophthora megakarya* attack [J]. Current Plant Biology, 2023, 34: 100283.
- [62] 姬佳旗. 牡蛎壳粉调节土壤 pH 及控制烟草青枯病的效果研究 [D]. 重庆: 西南大学, 2020.
- [63] SONG W L, ZENG Y, WU J L, et al. Effects of oyster shells on maturity and calcium activation in organic solid waste compost [J]. Chemosphere, 2023, 345: 140505.
- [64] 王妍. 牡蛎壳土壤调理剂对黄地脐橙、石硖龙眼品质的影响 [D]. 厦门: 集美大学, 2022.
- [65] YANG E I, YI S T, LEEM Y M. Effect of oyster shell substituted for fine aggregate on concrete characteristics: Part I. Fundamental properties [J]. Cement and Concrete Research, 2005, 35(11): 2175-2182.
- [66] LIU Q, YI X Y, CANNONE FALCHETTO A, et al. UV-induced gradient aging of bitumen films: A comprehensive study [J]. Fuel, 2024, 357: 130088.
- [67] XU Y J, QU L Y, LIU Y, et al. An overview of alginates as flame-retardant materials: Pyrolysis behaviors, flame retardancy, and applications [J]. Carbohydrate Polymers, 2021, 260: 117827.
- [68] LIU W, ZHANG X, FAN J Y, et al. Study on the mechanical properties of man-made salt rock samples with impurities [J]. Journal of Natural Gas Science and Engineering, 2020, 84: 103683.
- [69] ZHANG G Y, LIN R S, WANG X Y. Effect of waste oyster shell powder on the properties of alkali-activated slag-waste ceramic geopolymers [J]. Journal of Materials Research and Technology, 2023, 22: 1768-1780.
- [70] BARABADI A, LU J. An investigation to the environmental impacts of a limestone mine in Neka, Iran [C] // IEEE. 2015 IEEE International Conference on Industrial Engineering and Engineering Management (IEEM). Singapore: IEEE, 2015: 325-328.
- [71] ROMANELLI A, QUIROZ LONDOÑO O M, MARTÍNEZ D E, et al. Hydrogeochemistry and isotope techniques to determine water interactions in groundwater-dependent shallow lakes, Wet Pampa Plain, Argentina [J]. Environmental Earth Sciences, 2014, 71(4): 1953-1966.
- [72] DEL RÍO-MERINO M, VIDALES-BARRIGUETE A, PIÑA-RAMÍREZ C, et al. A review of the research about gypsum mortars with waste aggregates [J]. Journal of Building Engineering, 2022, 45: 103338.
- [73] REN J Y, PIAO J X, WANG Y F, et al. Effect of functionalized oyster shell powder with ammonium polyphosphate on fire safety performance of epoxy resin [J]. Progress in Organic Coatings, 2022, 172: 107054.
- [74] YOON H, PARK S, LEE K, et al. Oyster shell as substitute for aggregate in mortar [J]. Waste Management & Research, 2004, 22(3): 158-170.
- [75] KONG J F, CONG G W, NI S Y, et al. Recycling of waste oyster shell and recycled aggregate in the porous ecological concrete used for artificial reefs [J]. Construction and Building Materials, 2022, 323: 126447.
- [76] HAN Y, LIN R S, WANG X Y. Sustainable mixtures using waste oyster shell powder and slag instead of cement: Performance and multi-objective optimization design [J]. Construction and Building Materials, 2022, 348: 128642.
- [77] 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.
- [78] SEO J H, PARK S M, YANG B J, et al. Calcined oyster shell powder as an expansive additive in cement mortar [J]. Materials, 2019, 12(8): 1322.
- [79] LIAO Y D, LI W Y, DA B, et al. Research on properties of waste oyster shell mortar: The effect of calcination temperature of oyster shell powder [J]. Case Studies in Construction Materials, 2023, 19: e02639.
- [80] COSTES L, LAOUTID F, BROHEZ S, et al. Bio-based flame retardants: When nature meets fire protection [J]. Materials Science and Engineering (R (Reports)), 2017, 117: 1-25.

- [81] CHONG M H, CHUN B C, CHUNG Y C, et al. Fire-retardant plastic material from oyster-shell powder and recycled polyethylene [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2006, 99(4):1583-1589.
- [82] HU C, ZHONG D J, LI S L. A study on effect of oyster shell powder on mechanical properties of asphalt and multiple degrees of modification mechanism [J]. *Case Studies in Construction Materials*, 2023, 18:e01786.
- [83] SILVA T 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):13.
- [84] KAMPA M, CASTANAS E. Human health effects of air pollution [J]. *Environmental Pollution*, 2008, 151(2):362-367.
- [85] SZULCZYK K R, CHEEMA M A, ZIAEI S M. The economic feasibility of microalga to produce commercial biodiesel and reduce carbon dioxide emissions in Malaysia [J]. *Algal Research*, 2022, 68:102871.
- [86] MUHAMMAD HAMMAD S, YAQOOB H, UMER FAROOQ M, et al. Enhancing diesel engine performance and emissions control with reduced graphene oxide and non-edible biodiesel blends [J]. *Energy Conversion and Management (X)*, 2024, 24:100710.
- [87] OZOR P A, AIGBODION V S, SUKDEO N I. Modified calcium oxide nanoparticles derived from oyster shells for biodiesel production from waste cooking oil [J]. *Fuel Communications*, 2023, 14:100085.
- [88] SHOBANA R, VIJAYALAKSHMI S, DEEPANRAJ B. Biodiesel production from *Capparis spinosa* L seed oil using calcium oxide as a heterogeneous catalyst derived from oyster shell [J]. *Materials Today (Proceedings)*, 2023, 80:3216-3220.
- [89] MIRKARIMI S M R, BENSALID S, NEGRO V, et al. Review of methane cracking over carbon-based catalyst for energy and fuels [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2023, 187:113747.
- [90] CHEN G X, YU X, OSTRIKOV K, et al. Methane up-carbonizing: A way towards clean hydrogen energy? [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 476:146335.
- [91] SUN Q Y, ZHAO C H, QIU Q, et al. Oyster shell waste as potential co-substrate for enhancing methanogenesis of starch wastewater at low inoculation ratio [J]. *Bioresource Technology*, 2022, 361:127689.
- [92] NOTODARMOJO P A, FUJIWARA T, HABUER, et al. Effectiveness of oyster shell as alkali additive for two-stage anaerobic co-digestion: Carbon flow analysis [J]. *Energy*, 2022, 239:122177.
- [93] 董希瑶, 刘韶华, 娄馨予, 等. 老年性骨质疏松临床常用钙制剂的研究进展 [J]. *中国老年学杂志*, 2023, 43(20):5112-5115.
- [94] VAVRUSOVA M, SKIBSTED L H. Calcium nutrition, bioavailability and fortification [J]. *LWT-Food Science and Technology*, 2014, 59(2):1198-1204.
- [95] WANG Z, WANG K Y, FENG Y N, et al. Preparation, characterization of L-aspartic acid chelated calcium from oyster shell source and its calcium supplementation effect in rats [J]. *Journal of Functional Foods*, 2020, 75:104249.
- [96] KE H L, MA R J, LIU X Y, et al. Highly effective peptide-calcium chelate prepared from aquatic products processing wastes: Stickwater and oyster shells [J]. *LWT-Food Science and Technology*, 2022, 168:113947.
- [97] FUJITA T, FUKASE M, MIYAMOTO H, et al. Increase of bone mineral density by calcium supplement with oyster shell electrolyte [J]. *Bone and Mineral*, 1990, 11(1):85-91.
- [98] LU J F, ZHOU B J, ZHANG X Y, et al. Oyster shell-derived CuFe_2O_4 -hap nanocomposite for healthy houses: Bacterial and formaldehyde elimination [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 477:147054.
- [99] ORLO E, RUSSO C, NUGNES R, et al. Natural methoxyphenol compounds: Antimicrobial activity against foodborne pathogens and food spoilage bacteria, and role in antioxidant processes [J]. *Foods*, 2021, 10(8):1807.
- [100] 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.
- [101] YEN L T, WENG C H, THAN N A T, et al. Mode of inactivation of *Staphylococcus aureus* and *Escherichia coli* by heated oyster-shell powder [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 432:134386.
- [102] JUN S W, 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.
- [103] ISSHIKI K, AZUMA K. Microbial growth suppression in food using calcinated calcium [J]. *Japan Agricultural Research Quarterly*, 1995, 29:269-274.
- [104] 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.
- [105] 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.
- [106] NEVILLE F S. Mineral nutrition of livestock [M]. 4th ed. Wallingford: CABI, 2010.
- [107] SCOTT M L, HULL S J, MULLENHOFF P A. The calcium requirements of laying hens and effects of dietary oyster shell upon egg shell quality [J]. *Poultry Science*, 1971, 50(4):1055-1063.
- [108] ALETOR V A, ATURAMU O A. Use of oyster shell as calcium supplement. Part 2. An assessment of the responses of hepatic and serum enzymes, relative organ

weights, and bone mineralization in the broiler chicken
fed gossypol-containing cottonseed cake supplemented

with oyster shell [J]. *Die Nahrung*, 1990, 34(4): 319–
324.

Progress of oyster shell powder resource utilization research

QIU Yong^{1,2}, MENG Zhirong^{1,2}, LIN Xiangzhi²

1. *School of Advanced Manufacturing, Fuzhou University, Jinjiang 352200, China;*

2. *College of Ocean and Food Science/Key Laboratory of Offshore Resource Biotechnology of Fujian
Universities/Key Laboratory of Preparation and Functional Development of Marine Algae Active
Substances of Fujian Province, Quanzhou Normal University, Quanzhou 362000, China*

Abstract: Based on the characteristics of oyster shell, such as high hardness, strong corrosion resistance and excellent toughness, the application status of oyster shell powder in environmental restoration, building materials, new energy development and food and feed industry was reviewed, and the application status of oyster shell powder in environmental management and improvement, environmental protection replacement of building materials, renewable energy development, nutrition maintenance and supplement of food and feed was also reviewed. It was pointed out that oyster shell powder could be used as a biofilter and soil conditioner to effectively control water pollution and promote soil restoration. It could be used as a substitute for mortar aggregate, and could be made into bio-flame retardants, etc., to reduce the dependence of building materials on natural resources and enhance the safety and use performance of building materials; It could be used as an efficient environmental protection catalyst for the production of renewable energy such as biodiesel and biogas. It could also be used as a calcium supplement, poultry feed additive and antibacterial agent in the food and feed industry to prevent the loss of nutrients and improve their safety. Although the resource utilization of oyster shell powder showed broad market potential, its commercialization process was still restricted by processing costs, standardization and quality control technologies. Future research directions should focus on developing more efficient oyster shell powder treatment technology, improving its performance and value in different application scenarios, and exploring its application potential in emerging fields such as new energy, biomedicine, etc., so as to promote the sustainable development of oyster industry.

Key words: oyster shell powder; resource utilization; environmental governance and improvement; food; feed; nutritional ingredient

[责任编辑: 王晓波]