

淺談煨燒殼粉與金屬氧化物之抑菌作用



黃培安、吳純衡

水產試驗所水產加工組

前言

隨著工業技術的進步與化學合成物的大量開發，化學抑菌劑被過度濫用，使得自然生態遭到破壞，近來健康及環保意識日益提升，人們開始提倡使用天然抑菌劑，捨棄化學合成物。本組先前已研發出具抑菌效果的『煨燒牡蠣殼粉』（圖 1），可應用在截切蔬果清洗、全魚加工處理、牙刷處理以及抗菌空調濾網等。然而，到底是什麼樣的特殊成分，能讓煨燒牡蠣殼粉具有如此神奇的抑菌作用？！以下我們就針對煨燒牡蠣殼粉的抑菌作用，作一探索說明。

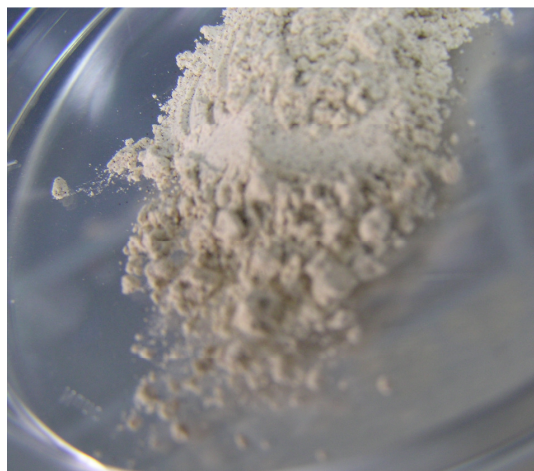


圖 1 經高溫煨燒後，具有抗菌特性之煨燒牡蠣殼粉

煨燒牡蠣殼粉的重要抑菌成分—氧化鈣

牡蠣殼主要是由約 95%碳酸鈣 (CaCO_3) 所組成，經過煨燒處理後碳酸鈣會轉化為氧化鈣 (CaO)，其 pH 值 > 12 ，屬於強鹼性物質，其在水中的溶解度相當低， 20°C 下溶解度約為 1.29 g/L 。氧化鈣在氫氧基 (OH group) 的誘發下會生成活性氧，其中常見的活性氧包含超氧陰離子 (O_2^-)、過氧氫自由基 ($\text{HOO}\cdot$) 及過氧化氫 (H_2O_2)，都具有強化能力。也就是說，當氧化鈣溶於水中形成氫氧化鈣【 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 】溶液的時，也會有活性氧產生 (Liu et al., 1997)。

一般認為，「強鹼性」是煨燒牡蠣殼粉、氧化鈣或氧化金屬物（如氧化鎂、氧化鋅、氧化鈦等）的抑菌首要機制，因為在高 pH 值下能製造一個不適合細菌生長的環境，進而達到抑菌目的，然 Sawai 等學者卻在 2001 年提出了不一樣的論點。Sawai 等學者拿同為強鹼物質的氫氧化鈉 (NaOH) 與煨燒牡蠣殼粉來進行抑菌能力比較試驗，以測量兩種物質在相同 pH 值 ($\text{pH} = 11$) 下，對細菌致死常數的影響（致死常數數值越高代表抑菌能力越好）。研究結果顯示，在 pH 值 11 下，

氫氧化鈉對細菌的致死常數為 $2 \times 10^4 k$ ，其遠小於煨燒牡蠣殼粉對細菌的致死常數 ($4 \times 10^3 k$)。這樣的實驗結果證實除了「強鹼」之外，煨燒牡蠣殼粉還有其他重要的抑菌機制。此外 Asada 等學者 (2001) 亦取煨燒牡蠣殼粉和氧化鈣進行對照試驗，結果發現，在相同濃度下，煨燒牡蠣殼粉和氧化鈣有極相近的抑菌能力，所以這也間接證實了：氧化鈣是煨燒牡蠣殼粉中特殊且主要的抑菌成分。

活性氧－氧化鈣的首要抑菌機制

既然「強鹼」不是氧化鈣抑菌的首要機制，那到底什麼才是殺死細菌的主要原因呢？！學者們將焦點放在氧化鈣溶於水後所產生的活性氧上。Sawai 等人 (1996) 以化學冷光法 (Chemiluminescence) 偵測氧化鈣、氧化鋅及氧化鎂三種金屬氧化物溶液中的超氧陰離子濃度，結果顯示三種溶液中的超氧陰離子濃度以氧化鈣最高，其次為氧化鎂及氧化鋅，這樣的結果正與三者的抑菌能力高低相吻合 (抑菌能力：氧化鈣 > 氧化鎂 > 氧化鋅)，因此學者認為金屬氧化物所產生的活性氧會利用其強氧化能力攻擊細菌，而達到抑菌的效果。此外先前提到，金屬氧化物需要氫氧基的誘發才能生成活性氧，Kikichi 等學者 (1997) 便將氫氧基清除劑與金屬氧化物混合，避免活性氧的生成；結果發現，當活性氧無法生成時，金屬氧化物的抑菌能力便消失。另外也有一派說法認為，金屬氧化物的抑菌能力是來自於金屬離子影響細菌的細胞膜通透所致，然而這樣的說法在後續

的研究中被打破。Sawai 學者 (2003) 將溶液中的鈣離子濃度調為氧化鈣溶液的 10 倍，而後再加入等量菌數進行抑菌能力分析，結果發現：將鈣離子濃度調升 10 倍並不影響細菌生長，而僅有氧化鈣溶液具有抑菌效果。因此結合上述的研究，更進一步證明活性氧的生成是氧化鈣的首要抑菌機制 (圖 2)。

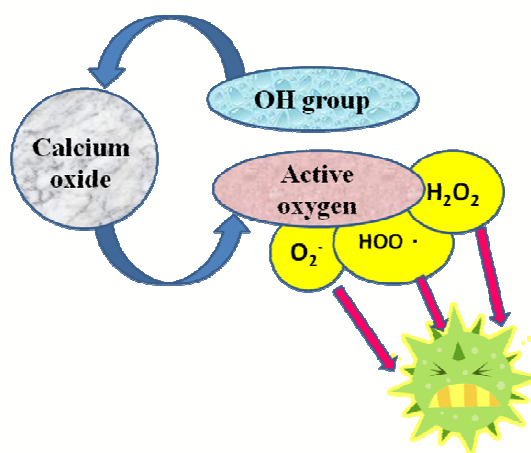


圖 2 氧化鈣的抑菌機制

金屬氧化物的粒徑與混合比例會影響抗菌性

除了我們所熟知的：煨燒溫度與時間會影響煨燒牡蠣殼粉的抑菌能力外，Yamamoto 等學者 (1998) 發現，粒徑的大小也會影響抑菌能力，當粒徑愈小抗菌能力愈強，此外不同類型的金屬氧化物對不同細菌的抑制能力也有所不同，因此煨燒牡蠣殼常混合不同比例的金屬氧化物，作為複合性的抗菌劑。Yamamoto 等學者 (2002) 將氧化鈣與氧化鎂混合後進行抑菌實驗結果發現，隨著氧化鈣的比例愈高，其抑菌能力愈強；當氧化鈣

與氧化鎂以 4 : 1 莫耳比混合、平均粒徑磨成 0.2 μm 時，在 10 mg/mL 濃度下即可使金黃色葡萄球菌下降 4 個 log 值。

在古代人們就有把牡蠣、扇貝等貝殼敲碎磨粉後，混入陶土中燒結製成器皿的記載，就現今科學觀點來看，其目的就是要利用貝殼燒結後產生金屬氧化物的抑菌能力。山本元治等人 (1994) 即運用混合比例的概念，在陶土中添加氧化鈣、氧化銅、氧化鋅等金屬氧化物製成具有抗菌特性的陶瓷釉，這樣的釉面可以應用在抗菌磁磚、抗菌廚房及衛浴設備上。此外，在金屬氧化物抗菌陶瓷的製成過程中發現：在高溫加熱後，金屬氧化物不會影響陶瓷結構，而且在各種光照條件下，不會讓陶瓷變色，能長時間保證抗菌陶瓷的抗菌特性與品質。除此之外，由於煅燒牡蠣殼等金屬氧化物具有耐高溫、不易水溶、不會與含硫化合物發生化學反應等特性，因此也常添加在橡膠或塑膠產品中，製成抗菌塑膠器皿、聚乙烯薄膜、尼龍纖維等 (Oshima, 1998)。

氧化鈣作為抗菌生醫材料的應用

前述提到：氧化鈣具有相當好的抑菌能力，可廣泛應用於日常生活中，近年來有關氧化鈣的研究有重大突破，目前研究發現，氧化鈣可作為生醫材料--生物活性玻璃 (Bioactive glass) 的素材之一 (US Patent: 6756060 B1)。所謂的生物活性玻璃是一種具有生物相容性的人工合成移植骨，廣泛應用於骨科及牙科手術過程中，這種特殊的生物活性玻璃能夠被生物體分解並將鈣釋放到體

內，這將使病患能夠重新長出骨骼，而其成分主要是由二氧化矽 (SiO_2)、氧化鈉 (Na_2O) 及氧化鈣構成。專利實施例以 45% 二氧化矽、24.5% 氧化鈉、24.5% 氧化鈣及 6% 磷氧化物混合製成生物活性玻璃，進而與一般生物玻璃進行抗菌性比較，結果顯示，生物活性玻璃能有效減少 97% 的總菌量，而一般生物玻璃僅能降低 13% 的總菌量，由此可知，生物活性玻璃與一般生物玻璃相比具有較佳的抗菌性。一般來說在手術過程使用生物玻璃時都會伴隨著發炎現象 (如細胞激素分泌量上升) 的產生，因此該專利即將生物活性玻璃進行抗發炎動物實驗：將生物活性玻璃注入小鼠體內，而後觀察小鼠體內的發炎激素表現量。實驗結果發現，有注射生物活性玻璃的小鼠，其體內的細胞激素含量與正常小鼠相比並無顯著差異，顯示該生物活性玻璃並不會造成發炎反應，亦兼具著抗發炎的作用。

結語

由上述文獻可以得知，煅燒牡蠣殼粉中的氧化鈣是重要的抑菌成分，而在應用研究中也發現，煅燒牡蠣殼粉在正確的使用下具有良好的安全性，在日本及美國均已成功的將煅燒牡蠣殼粉商品化，其商品所涵蓋的範圍包括環境抑菌劑、生活用品、食品清潔，甚至延伸至生醫素材。因此，善加利用煅燒牡蠣殼粉這樣的天然物，逐步取代化學合成抑菌劑，讓我們共同為地球的永續健康盡一份力。