

# 超臨界水酸化反応によるふぐ含毒部位のオンサイト処理に関する研究

2017年3月修了 環境システム学専 47-156686 松本栄祐

指導教員：大島義人 教授

キーワード：超臨界水、有毒廃棄物、オンサイト処理

## 1. 緒言

難分解性かつ毒性の高い化学物質であるテトロドトキシン (Tetrodotoxin: TTX 図1) を体内に有するふぐは、その取り扱いについて地方自治体ごとに条例等で取り決めがなされている。例えば、含毒部位の廃棄に関して、東京都では非浸透性の容器で厳重に管理をした後、専門の業者に委託して焼却処理を行い、その後、苛性ソーダで中和をして、埋め立て処理を行うことが義務付けられている<sup>[1]</sup>。しかし、この処理方法では、その管理の手間が煩わしいだけでなく、盗難や焼却処理場までの輸送に伴う毒物の流出のリスクがあるという問題が挙げられる。そのため、ふぐ含毒部位のオンサイト（発生源での）処理が望まれる。

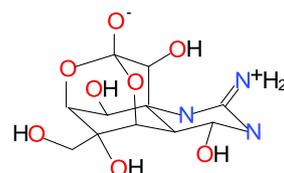


図1 テトロドトキシンの構造式

一方、超臨界水とは温度 374 °C、圧力 22.1 MPa 以上の水を指し、その中での酸化反応は超臨界水酸化反応と呼ばれる<sup>[2]</sup>。その反応の特徴としては、熱運動が激しいだけでなく、反応場が均一相となるため反応物の相間移動が律速とならず、反応が高速かつ高効率に進む<sup>[3]</sup>ことや、SO<sub>x</sub> や NO<sub>x</sub> 等の有害なガスを排出しないため大型の排ガス処理施設を必要とせず<sup>[4]</sup>、オンサイト型の処理に適用できること等が挙げられる。

以上を踏まえ、本研究では超臨界水酸化反応によるふぐ含毒部位のオンサイト処理システムの提案を目指した。既往の研究で超臨界水中でのふぐ含毒部位の挙動について報告された例は無く、まずはラボスケールでの基礎的な知見の取得が重要であると考えられる。

### 研究目的

本研究では、超臨界水中でのふぐ含毒部位の分解挙動を解明することを目的とした。廃棄物の無害化と減容化の観点から、ふぐ含毒部位中の TTX と固形分の完全消失を目標とし、それらの分解挙動の条件依存性について検討を行った。

## 2. 実験方法

### 2-1. トラフグ内臓の超臨界水処理実験

トラフグの卵巣および肝臓の超臨界水処理実験には回分式の反応器とサンドバスを用いた。反応器の中にサンプルと水、必要に応じ酸化剤として 30 % 過酸化水素水を封入し、それを高温状態のサンドバスに投入することによって反応器内を所定の時間、高温高压状態とした。なお、圧力に関しては充填する水の量で調節を行った。実験条件を表 1 に示す。

表 1 超臨界水処理の実験条件

反応器	SUS316製 回分式反応器 (容積: 10.0 mL)	
温度	400 or 500 °C	
圧力	25 MPa	
サンプル	天然トラフグ卵巣 100 mg	
	天然トラフグ肝臓 100 or 50 mg	
酸化剤	30% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> aq <sup>※1</sup>	2.6 or 0.9 or 0 倍 (卵巣)
	完全酸化量論の	3.5 or 1.2 or 0 倍 (肝臓)
反応時間	1, 5, 10 min <sup>※2</sup>	

※1 トラフグ内臓中の C, N, S をそれぞれ全て CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> まで反応させるのに必要な供給酸素量を完全酸化量論の等倍と定義した。

※2 400 °C の場合、サンドバス投入後約 1 分で、500 °C の場合、サンドバス投入後約 2 分で反応器内が各温度に達することを実験的に確認し、それぞれその時間が経過した時点を実験時間の 0 分と定義した。

## 2-2. 分析方法

実験で使用したトラフグの内臓および超臨界水酸化処理後の排出液（以下、処理液）中の TTX の定量は、公定法<sup>15)</sup>の簡易法により TTX 抽出を行った後、既往の文献<sup>16,7)</sup>を参考に、高速液体クロマトグラフ - 蛍光検出器 (HPLC-FD) を用い、TTX を強塩基で分解し蛍光物質に変換して検出する方法で行った。その際、本研究では検出器保護のため、最後に酸での中和操作を加えた。なお、本手法による TTX の定量下限は 0.1 mg/L であり、本研究で使用したトラフグ内臓サンプルに換算すると、0.4 μg-TTX/100mg-トラフグ内臓（卵巣の場合 98.9 %、肝臓の場合 97.4 %の TTX 分解量）までの TTX を確認することができる。

また、トラフグ内臓サンプルおよび処理液中の残存固形分は常圧加熱乾燥法<sup>18)</sup>により求めた。なお、本研究ではディスポーザブルのアルミ容器を用い、サンプル 100 mg に対して 2 時間の加熱乾燥時間を行った。乾燥後の質量は 30 分の追加加熱乾燥により恒量となっていることを実験的に確認している。

加えて、トラフグ内臓サンプルの元素分析には CHNS 分析計を、処理液中の全有機炭素量と全窒素量の測定には TOC/TN 計を、定性分析にはガスクロマトグラフ質量分析計 (GC/MS) を、酢酸量の定量分析には高速液体クロマトグラフ紫外可視分光光度計 (HPLC-UV) を、アンモニアの定量にはインドフェノール青吸光光度法を原理とするポータブル簡易全窒素全りん計アンモニア測定キットを用いた。

## 3. 結果と考察

### 3-1. トラフグ内臓サンプルの分析

本研究で使用したトラフグ内臓中の TTX 量と固形分量の測定結果を表 2 に示す。この値は文献で報告されている値<sup>19-12)</sup>と比較しても標準的な値であり、本分析方法の定量性が確認された。

表 2 トラフグ内臓サンプル中の TTX 量と固形分量

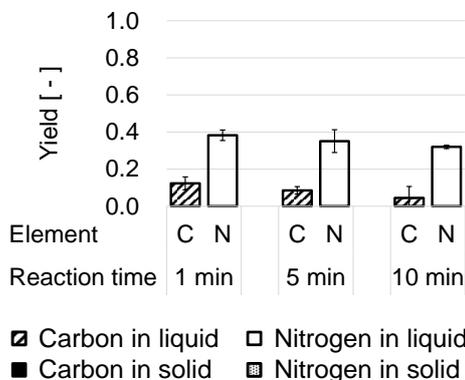
	ovary 100 mg (卵巣)	liver 100 mg (肝臓)
Amount of TTX	32.6 ± 2.1 μg	15.4 ± 0.5 μg
Amount of solid content	22.7 ± 0.1 mg	74.0 ± 0.2 mg

### 3-2. 卵巣中の TTX と固形分の分解挙動

温度 400 °C、圧力 25 MPa、酸化剤を完全酸化量論の 2.6 倍量添加した場合のトラフグ卵巣の超臨界水酸化処理の結果について述べる。まず、TTX と卵巣組成固形分の分解挙動に関して、HPLC-FD 分析と固形分量測定の結果より、共に 1 分間以上の反応によって完全に消失し、他の物質へ転化することを確認した。また、固形分量測定と TOC/TN 測定の結果をまとめた反応生成物の炭素収率と窒素収率を図 2 に示す。TTX の分解物と卵巣組成の分解物の一部は処理液中に残存しており、物質収支の取れていない部分が二酸化炭素や窒素等の無機ガスになったと仮定すると、分解反応は経時的に進行し、10 分間の反応で炭素原子は 95.6 %、窒素原子は 68.0 % が無機化された計算となる。

また、処理液の組成に関して、超臨界水酸化反応において難分解物質と報告がなされている酢酸やアンモニアの残存が疑われた<sup>13,14)</sup>。

また、処理液の組成に関して、超臨界水酸化反応において難分解物質と報告がなされている酢酸やアンモニアの残存が疑われた<sup>13,14)</sup>。



※ エラーバーは標準誤差を示す。  
図 2 卵巣の超臨界水酸化処理サンプルの炭素収率と窒素収率

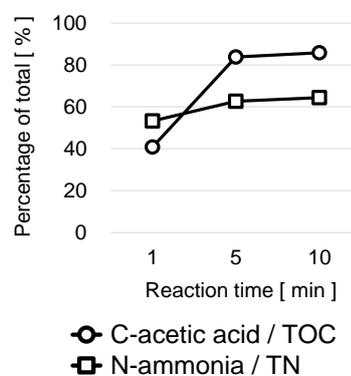


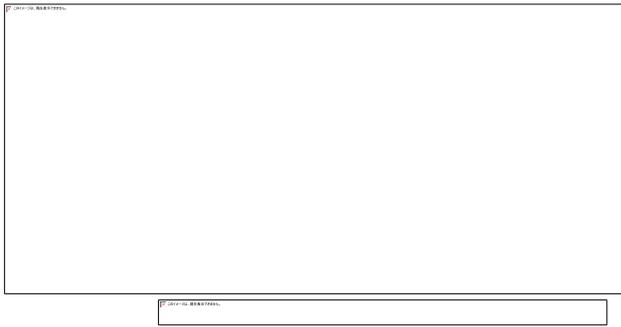
図 3 TOC に占める酢酸中の C の割合と TN に占めるアンモニア中の N の割合

そこで、HPLC-UV と測定キットによる酢酸とアンモニアの定量分析を行った。それらの結果と TOC/TN 測定の結果のまとめを図 3 に示す。処理液中の溶存有機炭素の主成分は概ね酢酸、全窒素の主成分は概ねアンモニアであり、それらの割合が経時的に増加することを確認した。一方、処理液の GC/MS 分析から、アセトアミドが検出された。TOC や TN の物質収支が取れていない部分に関しては、その他の微量物質の存在が考えられた。

### 3-3. 反応温度の影響

反応温度の上昇に伴う反応の促進効果について検討した。3-2 の実験条件から温度を 500 °C に変更した場合の TTX と卵巣組成固形分の分解挙動に関しては、400 °C の場合同様に、共に 1 分間以上の超臨界水酸化処理によって完全に消失し、他の物質へ転化することを確認した。反応生成物の炭素収率を図 4 に示す。物質収支の取れていない部分が二酸化炭素等の無機ガスになったと仮定すると、1 分間の超臨界水酸化処理で卵巣組成を

99.6 %、10 分間で 99.8 % 無機化することに成功した。続いて、反応生成物の窒素収率と TN に占めるアンモニア中の窒素原子量をそれぞれに図 5,6 に示す。処理液中の全窒素の挙動に関しては、400 °C の場合と比較して、顕著な差は見られなかったが、500 °C の方が TN に占めるアンモニアの割合が高くなっていることから、反応温度の上昇に伴い反応中間体であるの含窒素有機化合物の酸化反応が促進されたことが示唆された。



※ エラーバーは標準誤差を示す。

図 4 卵巣の超臨界水酸化処理サンプルの炭素収率 (500 °C と 400 °C の比較)



※ エラーバーは標準誤差を示す。

図 5 卵巣の超臨界水酸化処理サンプルの窒素収率 (500 °C と 400 °C の比較)

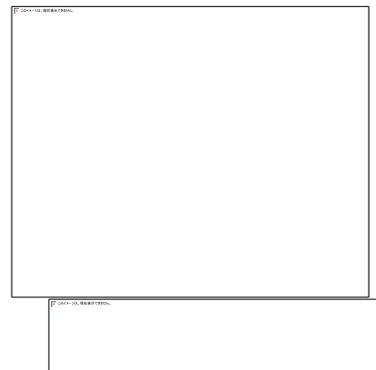
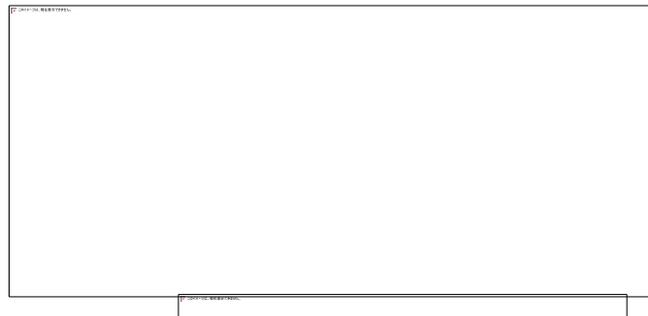


図 6 TN に占めるアンモニア中の N の割合 (500 °C と 400 °C 比較)

### 3-3. 酸化剤量の影響

酸化剤添加量の低減が酸化反応における分解挙動に及ぼす影響を検討するため、3-2 の実験条件において、酸化剤添加量を完全酸化量論の約等倍および無添加の条件で検討を行った。まず、酸化剤を添加しなかった場合には、TTX の分解挙動に関して、10 分間の超臨界水処理において、複数の夾雑なピークと共に TTX 残存



※ エラーバーは標準誤差を示す。

図 7 卵巣の超臨界水酸化処理サンプルの炭素収率 (酸化剤量比較)

の可能性を示唆するピークが確認された。また、卵巢組成固形分の分解挙動に関して、10分間の反応において固形分が残存し、処理液中には複数の有機酸の存在することが分かった。続いて、酸化剤添加量を2.6倍、0.9倍、0倍と変化させた場合の炭素収率を図7に示す。酸化剤添加量の減少と共に卵巢組成固形分の分解速度が減少することを確認した。

### 3-4. 部位の違いによる分解挙動の違い

組成の違いによる分解挙動の違いを検討するため、トラフグ肝臓を用いて卵巢と同様の実験を行った。その結果、TTXの分解挙動や酸化剤添加時の内臓組成固形分の分解挙動に顕著な差は見られなかったが、3-2の実験条件において酸化剤を添加しなかった場合には、卵巢に比べ肝臓の方が分解され易いことが分かった。図8に肝臓の超臨界水処理サンプルの炭素収率

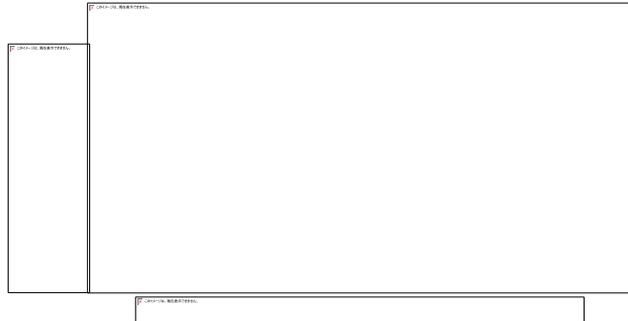


図8 卵巢の超臨界水酸化処理サンプルの炭素収率  
(肝臓と卵巢の比較)

を示す。これはタンパク質を多く含む卵巢に比べ、脂質を主成分とする肝臓の方が融点が低く溶解易いため、反応が速く進行したと考えられた。一方で、酸化剤を添加した場合には卵巢、肝臓共に反応開始1分間以内に難分解性物質である酢酸やアンモニアまで反応が進行したために、その後の反応速度に大きな差が見られなかったと推測される。

## 4. 結言と今後の展望

本研究では、超臨界水中でのふぐ含毒部位の分解挙動の解明を目的として、ふぐ含毒部位中のTTXと固形分の分解挙動についての実験的な検討と、それに伴う分析方法の検討を行った。

その成果として、超臨界水酸化処理におけるふぐ含毒部位の分解挙動の条件依存性を初めて報告した。そして、1分間以上の超臨界水酸化処理によってふぐ含毒部位固形分とそこに含有されるTTXの完全消失、および有機炭素の99.6%の無機化が技術的に可能であることをラボスケールの検討で示した。魚介類を中心として有毒部位を有する食品はふぐ以外にも多数存在することから、本研究で得られた知見はふぐのみに留まらず、他の有毒食品廃棄物に対しても基礎的知見として重要と考えられる。

今後の展望としては、マウス試験等の生物試験による反応生成物の一般毒性の評価、規制等の法的な課題についての検討、本処理システムの実スケール・実条件での諸検討といった技術的な課題や実現可能性についての検討等が挙げられる。

### 〈謝辞〉

トラフグサンプルを提供して頂いた田中光義副理事（神奈川県ふぐ協会）、ふぐの取り扱いをご教示頂いた菊池潔准教授（東京大学大学院農学生命科学研究科附属水産実験所）、TTXの抽出方法等をご教示頂いた長島裕二教授（東京海洋大学）、分析装置を使わせて頂いた布浦鉄兵准教授、澤井理助教（環境安全研究センター）に感謝の意を示します。

### 〈参考文献〉

- [1]東京都ふぐの取扱い規制条例 昭和61年03月31日条例第51号 [2]V. Bambang and K. Jae-Duck, *J. Env. Sci.*, **19** 513-522 **2007**
- [3]H. Schmieder and J. Abeln, *Chem. Eng. Tech.*, **22** (11) **1999** [4]S. Yesodharan, *CURRENT SCIENCE*, **82** (9) **2002** [5]厚生労働省監修『食品衛生検査指針理化学編』日本食品衛生協会 661-666 **2005** [6]T. Yasumoto *et al.*, *Agric. Biol. Chem.*, **49**(10),3077-3080 **1985** [7]淵 祐一ほか『食衛誌』 **29**(5) 306-312 **1988** [8]消費者庁 食品表示一元化情報 食品表示基準 別添栄養表示関係 [9] 松浦啓一・長島裕二『毒魚の自然史』北海道大学出版会 34-50 **2015** [10]T. Noguchi and J. S. M. Ebesu, *J. Tox: Toxin Reviews*, **20**(1)1-10 **2001** [11]峯木真知子ほか『日本官能評価学会誌』 **13**(1)23-30 **2009** [12]M. Uddin *et al.*, *J. bio-sci.*, **20** 109-114 **2012** [13] Phillip E. Savage and Michael A. Smith, *Environ. Sci. Techno.*, **29** 216-221 **1995** [14]Paul A. Webley *et al.*, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **30** 1745-1754 **1991**