

## イオンクロマトグラフ法による飲料水中のアジ化物イオンの定量

Determination of Azide Ion in Drinks by Ion Chromatography

伊藤八十男 小川 廣

Yasoo ITOH and Hiroshi OGAWA

アジ化物イオンはシアンと同様にチトクロームオキシダーゼの $\text{Fe}^{3+}$ と結合して呼吸鎖を阻害することが知られているが、その中毒発現機構には不明な点が多い<sup>1)</sup>。アジ化物イオンは、多くの金属とアジ化物を生成するが、わが国では主としてアジ化ナトリウムとして製造、販売されており、自動車用エアバッグの起爆剤、医薬品の製造原料、防腐剤、水質試験用試薬等に用いられている。

従来、アジ化ナトリウムの毒性はもとより、その名称も一般に広く知られているとはいい難く、過去に誤飲や事故による中毒事例はあるものの、その取扱いについて特に規制はなかった。しかし、1998年新潟市でアジ化ナトリウムによる傷害事件が発生し、続いて多発した毒物混入事件や自殺等にも使用されたことから、アジ化ナトリウムは1999年1月に「毒物劇物取締法」の毒物に指定された。過去の中毒事例等(25例)によるヒト(成人, 18~63歳)の最小中毒量は5~10 mg, 最小致死量は700 mg程度と報告されている<sup>1,2)</sup>。

当所では北海道における危機管理の一環として、「有毒物混入の恐れがある飲食物等」に関する対応方針を定めている。今回、これに関連して、日常業務の中における、各種飲料水中のアジ化物イオン定量の可能性について検討した。

アジ化物イオンの定量法としては、酸化還元滴定法、誘導体化ガスクロマトグラフ-質量分析法、高速液体クロマトグラフ法、イオンクロマトグラフ(IC)法等が報告されている<sup>1,3)</sup>。当所では、日常の水質試験として飲料水中の陰イオン類の定量をIC法により行っているため、この方法によるアジ化物イオンの分離・定量の可否を調べた。

### 方 法

アジ化物イオン標準溶液は、アジ化ナトリウム(和光純薬工業製, JIS特級試薬)を逆浸透法による精製水に溶解し、アジ化物イオンとして1000 mg/L溶液を調製した。

アジ化物の混入を想定した飲料水試料として、水道水(当所給水栓水)、市販の缶入り緑茶、紅茶、コーヒー(無糖、ブラック)及びスポーツドリンクを用いた。これらの試料に一定量のアジ化物イオンを添加して混和した後、孔径

0.2  $\mu\text{m}$ のメンブランフィルターを通過させ、得られたろ液をIC装置に注入した。

IC測定条件は、次のとおりである。

使用機器：DIONEX社製DX-320型。

分離カラム：DIONEX社製IonPac AS12A(内径4 mm, 長さ200 mm)。

ガードカラム：DIONEX社製IonPac AG12A(内径4 mm, 長さ50 mm)。

検出器：電気伝導度検出器。

カラム槽温度：35°C。

溶離液：2.7 mmol/L  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -0.3 mmol/L  $\text{NaHCO}_3$ 。

流量：1.3 mL/min。

サプレッサ：DIONEX社製ASRS-ULTRA 4 mm, リサイクルモード(印加電流50 mA)。

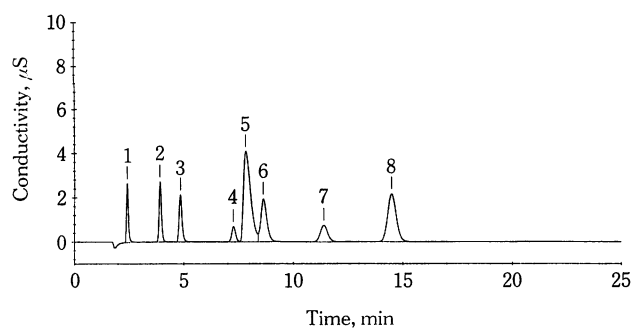
試料注入量：25  $\mu\text{L}$ (サンプルループ使用)。

### 結果及び考察

日常の水質試験では、一般の水試料中に高頻度で検出される7種の無機陰イオン(フッ化物、塩化物、亜硝酸、臭化物、硝酸、リン酸及び硫酸イオン)をIC法で分離・定量する。まず、通常測定条件でアジ化物イオンがこれら7種の陰イオンから効率よく分離されるかを調べた。Fig. 1に示すように、アジ化物イオンのピークは臭化物及び硝酸イオンの間に出現し、ピークの後端が硝酸イオンのピークとやや重なるものの、ほぼ良好に分離された。今回使用したIC装置はサプレッサを装備したものであり、この方式では強酸の陰イオンほど高感度となる。アジ化水素酸は弱酸( $\text{p}K_{\text{a}}=4.6$ )であるため、アジ化物イオンの検出感度は他の陰イオンと比べやや劣った。アジ化物イオン標準溶液を用い、濃度とピーク面積の関係から検量線を作成したところ、1~100 mg/Lの範囲で原点を通る良好な直線が得られた。

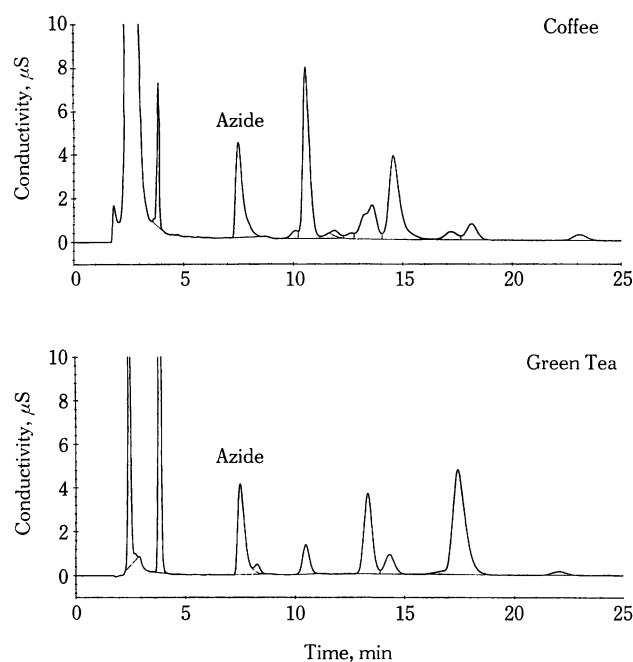
今回用いた飲料水試料のうち、緑茶、紅茶及びコーヒーは茶葉等の抽出液であり、スポーツドリンクは各種の塩類や有機酸等の水溶液である。従って、それらの試料中には通常無機陰イオン以外の夾雑イオンが含まれることが考えられた。各試料にアジ化物イオンを50 mg/Lとなるよ

う添加し、IC装置に注入して得られたクロマトグラムの例をFig. 2に示す。コーヒー、緑茶等で数個の夾雑ピークが認められたが、アジ化物イオンのピークに相当する保持時間付近には大きな夾雑ピークは認められなかった。しかし、いずれの試料も低濃度の硝酸イオンを含んでおり、アジ化物イオンとのピークの分離は完全ではなかった。



**Fig. 1 Ion Chromatogram of Standard Solution Containing Eight Components**

1; Fluoride 1.5 mg/L, 2; Chloride 3.0 mg/L, 3; Nitrite 4.5 mg/L, 4; Bromide 3.0 mg/L, 5; Azide 50 mg/L, 6; Nitrate 9.0 mg/L, 7; Phosphate 9.0 mg/L, 8; Sulfate 12 mg/L



**Fig. 2 Ion Chromatograms of Drink Samples Spiked with Azide Added to Final 50 mg/L**

**Table 1 Recovery and Coefficient of Variation of Azide on Three Replicating Measurements**

Sample	Azide found mg/L	Recovery %	C.V. %
Tap Water	50.8	101.6	0.3
Green Tea	51.0	102.0	0.3
Black Tea	50.3	100.6	0.2
Coffee	47.9	95.8	0.2
Sport Drink	50.6	101.2	0.1

Each sample was spiked with azide added to final 50 mg/L.

各飲料水試料に一定量のアジ化物イオンを添加し、3回繰り返し測定・定量を行った場合の平均値、回収率及び変動係数をTable 1に示す。コーヒーについての回収率がやや低いものの、他の試料についての回収率はほぼ100%であり、変動係数も1%以内の良好な値であった。

以上の結果から、IC法により特に分離カラムの交換等を要することなく、日常の水質試験と同様の測定条件でアジ化物イオンの定量が可能であることがわかった。本法によるアジ化物イオンの検出感度はそれほど高くはなく、共存する硝酸イオンとの分離が完全ではない。しかし、アジ化ナトリウムの最小中毒量を5 mgとし、これを含む飲料水100 mLを飲用したと考えた場合、そのアジ化物イオン濃度は32.3 mg/Lとなり、本法により十分に定量可能である。犯罪目的でアジ化物を飲料水中に混入させた場合には、その濃度は相当高いものと考えられ、測定に先立ち高倍率の希釈が必要になると予想される。従って、少なくとも今回試した飲料水試料については、比較的精度よくアジ化物イオンを定量できると思われる。

なお、水道水以外の飲料水試料についての測定を多数回行うことにより、各陰イオンの保持時間が徐々に短くなる現象が認められた。緑茶等の試料中に含まれる夾雑成分が分離カラムに吸着し、その分離能を低下させたためと考えられた。カラム汚染成分を除去するため、分離カラムを0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液で洗浄したところ、保持時間は復元した。

## 文 献

- 1) 菊池道大, 佐藤 満, 伊藤達朗, 本多正夫: 法中毒, 18(1), 1 (2000)
- 2) 辻川明子, 石沢淳子, 大橋教良: 月刊薬事, 40(6), 1407 (1998)
- 3) 日本薬学会衛生薬学委員会: 日本薬学会第120年会公衆衛生協議会資料, 14 (2000)