慶應義塾大学学術情報リポジトリ
Keio Associated Repository of Academic resouces

Title	各種プルシアンブルーの放射性セシウム吸着特性および品質
Sub Title	Radioactive cesium binding propaties and qualities of various Prussium Blue products.
Author	畠山, 拓人(Hatakeyama, Takuto) 母里, 彩子(Mori, Ayako) 井上, 浩義(Inoue, Hiroyoshi)
Publisher	慶應義塾大学日吉紀要刊行委員会
Publication year	2014
Jtitle	慶應義塾大学日吉紀要. 自然科学 (The Hiyoshi review of natural science). No.56 (2014. 9) ,p.81- 87
JaLC DOI	
Abstract	Prussiun Blue has been used to inhibit the migration of the radioactive cesium from the soil to the crops in the area contaminated by the Fukushima Dai-ichi nuclear power plant accident, because it can bind the cesium ion selectively. In the present study, various Prussiun Blue products that were imported to Japan were used to investigate the radioactive cesium binding ability, water solubility, and contaminated heavy metals. All Prussium Blue products could bind the radioactive cesium, but some Prussium Blue could not be soluble homogenously in water and contained the toxic heavy metals that can not spread on the farmland. As a result, when the imported Prussium Blue products were used, the quality management was required.
Notes	資料
Genre	Departmental Bulletin Paper
URL	https://koara.lib.keio.ac.jp/xoonips/modules/xoonips/detail.php?koara_id=AN10079809-20140930-0081

慶應義塾大学学術情報リポジトリ(KOARA)に掲載されているコンテンツの著作権は、それぞれの著作者、学会または出版社/発行者に帰属し、その権利は著作権法によって保護されています。引用にあたっては、著作権法を遵守してご利用ください。

The copyrights of content available on the KeiO Associated Repository of Academic resources (KOARA) belong to the respective authors, academic societies, or publishers/issuers, and these rights are protected by the Japanese Copyright Act. When quoting the content, please follow the Japanese copyright act.

Hiyoshi Review of Natural Science
Keio University No. 56, 81–87（2014）

各種プルシアンブルーの放射性セシウム吸着特性および品質

畠山拓人*・母里彩子**・井上浩義*,#

Radioactive Cesium Binding Propaties and Qualities of Various Prussium Blue Products.

Takuto Hatakeyama, Ayako Mori and Hiroyoshi Inoue

Summary——Prussiun Blue has been used to inhibit the migration of the radioactive cesium from the soil to the crops in the area contaminated by the Fukushima Dai-ichi nuclear power plant accident, because it can bind the cesium ion selectively. In the present study, various Prussiun Blue products that were imported to Japan were used to investigate the radioactive cesium binding ability, water solubility, and contaminated heavy metals. All Prussium Blue products could bind the radioactive cesium, but some Prussium Blue could not be soluble homogenously in water and contained the toxic heavy metals that can not spread on the farmland. As a result, when the imported Prussium Blue products were used, the quality management was required.

Key Words: prussium blue, Fukushima dai-ichi nuclear power plant accident, radioactive cesium

1. 諸言

2011 年 3 月に発生した福島第一原発事故では，多くの放射性同位元素が大気中あるいは水中に放出され，その影響はわが国にとどまらず，世界中に及んでいる。当該事故より 1200 日余経過した今日では，除染活動の中心はセシウム 137（^{137}Cs），およびセシウム 134（^{134}Cs）である[1)]。放射性セシウムの吸着剤としてはゼオライトがアルカリ金属元素への吸着能が高く，

* 慶應義塾大学医学部化学教室（〒 223–8521 神奈川県横浜市港北区日吉 4–1–1）：Department of Chemistry, Keio University School of Medicine, 4–1–1, Hiyoshi, Kohoku, Yokohama, Kanagawa 223–8521, Japan. E-mail: hiroin@z5.keio.jp
** 慶應義塾大学医学部薬理学教室（〒 160–8582 東京都新宿区信濃町 35 番地）：Department of Pharmacology, Keio University School of Medicine, 35, Shinanomachi, Shijuku, Tokyo 160–8582, Japan. E-mail: ayamori@a5.keio.jp [Received March 26, 2014]
# 慶應義塾大学医学部（信濃町キャンパス）放射線取扱主任者

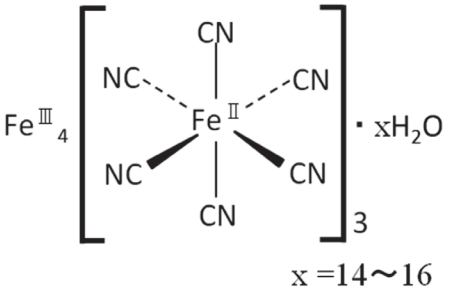

図 1．プルシアンブルーの化学構造

安価なために汎用されているが，セシウム特異性は高いものの[2]，環境中では大量に存在するカリウム（K）により置換されうる[3]。このため，土壌への利用では必須栄養素であるカリウム欠乏のために農作物の生育抑制が問題となっている。それに対して，セシウムの特異的吸着剤として知られるプルシアンブルーはカリウムに対する結合性が小さく，セシウムを選択的に吸着するため，農作物への影響がなく，また使用量もゼオライトに比較すると少量で済むという特性を有する[4]。また，その利用を広範なものとするためにさまざまな製品形態も研究されている[5,6]。本研究では，放射性セシウムを土壌に固定化し，農作物への放射性セシウムの移行を減らすことを最終目標とし，今後利用しうるプルシアンブルーの特性を調べるために，輸入品 6 品目を比較して実験を行った。

プルシアンブルー（Prussian Blue；PB）は，図 1 の構造を有するヘキサシアノ鉄（II）酸化カリウム鉄（II）である。化学式は $KFe[Fe(CN)_6]_3$ であり，分子量は 306.9 である。

プルシアンブルーはフェロシアン化第 2 鉄に属し，一般的には青色顔料としてペンキ，インク，クレヨンなど身近なところで使用されている。消化管に吸収されないコロイド状物質で，毒性が低く，経口的に使用でき，セシウム，タリウムなどの一価陽イオンに対し結合する。しかし，かなり特殊な条件下では分解してシアン化合物の放出可能性があることも示唆されている[7]。医薬品としては，タリウムやセシウムが腸肝サイクルにより腸管内に分泌されたとき，これを捕捉して再吸収を阻害し，便中への排泄を促進することをその作用機序とする。

現在，わが国では国産のプルシアンブルーは存在せず，多種の輸入品が流通している。本研究では，これら輸入品に関してその性能・特徴を明確にすることを目的とした。特に，実用の際に重要となる水溶解性[8] についても検討した。

2. 実験方法

本研究で使用したプルシアンブルーはすべて輸入品で，生産国および生産会社は秘匿とする。ここではすべてのプルシアンブルーを A，B，C，D，E の記号にて表す。土壌は，平成 23 年 5 月に福島県南相馬市内の農業地で採取したものを使用した。

2-1. 汚染土壌溶出放射性セシウム吸着実験

(1) 福島県南相馬市の土壌 1 kg を十分に乾燥させた。
(2) その後，5 mesh の篩に掛けたのち，十分に混和し，20 g を量り取った。
(3) 2 の土壌に 80 g の脱イオン水を入れて，振盪によって十分に混和した。
(4) その後，被験物質であるプルシアンブルー A ～ E の 1 g を量り取り，3 の容器に入れた。
(5) 転倒混和装置（30 回／分）にて 12 時間転倒混和した。その後，30 分間放置した。
(6) 5 の水の部分を取り出し，3000 rpm で 20 分間遠心分離した。
(7) 上清だけを取り出し，そのうち 50 mL を測り取りサンプルとした。本サンプルをゲルマニウム半導体検出器（MCA-7700；SEIKO EG&G）で 12 時間の累積放射カウントを測定した。測定は 2 つのサンプルについてそれぞれ 2 回測定を行い，その平均を測定値とした。なお，すべての測定値は，サンプル測定初日（2012 年 4 月 14 日）に減衰補正して比較検討した。

2-2. 各種プルシアンブルーの水溶解性実験

(1) 25℃の湯浴を作成した。
(2) 100 mL のビーカーに 50 mL の純水を量り取った。このときに，pH メータ（PH 8153-J；横河電機）で pH を測定した。
(3) 各種プルシアンブルー A ～ E を 0.02 g ずつ加えた。ガラス棒で掻き混ぜて，目視で完全に溶解していることを確認してから継ぎ足すようにして全体的な溶解性を確認した。
(4) 3 とは別に，プルシアンブルーの 10 mg/mL 溶液を作成し，2 mL の純水に添加することによって，0.31 % 水溶液を作成し，その吸光度を 700 nm で測定した（濁度測定）。
(5) 0.125%水溶液を作成し，その pH を測定した。
(6) 超音波の効果を見るために，0.2 % 水溶液を作成し，24 時間超音波処理した。
(7) 6 の溶液を 1 時間静置し，上清を 10 倍希釈して吸光度（700 nm）を測定した。

2-3. 各種プルシアンブルー含有重金属測定実験

(1) 各種プルシアンブルー A ～ E を 0.1 M 塩酸に溶解して，被験溶液とした。
(2) 前処理はマイクロウェーブ分解し，以下の方法で測定を行った。

分析項目	定量下限（ppm）	測定方法
カドミウム	10	原子吸光法 [a)]
鉛	20	原子吸光法 [a)]
水銀	10	還元気化原子吸光法 [b)]
全クロム	20	原子吸光法 [a)]
ヒ素	10	水素化物発生原子吸光法 [c)]

a）Z-8200 偏光ゼーマン原子吸光光度計（日立ハイテクノロジーズ）。
b）RA-3420 水銀分析装置（日本インスツルメント）。
c）SOLLAR S4 原子吸光分析装置（サーモフィッシャーサイエンティフィック）。

すべての実験は，25℃の恒温還流装置内で実施した。純水は 18 MΩ以上の抵抗値のものを使用した。

3. 実験結果・考察

3-1．汚染土壌溶出放射性セシウム吸着実験

表 1 に，上清中の放射能を記載する。ただし，数値が小さくなりすぎるために，水 1 L あたりの 10 時間の累積カウント（Bq）で示す。

この結果より，プルシアンブルー A，C，D，E には放射性セシウム 96％以上吸着する作用があることが判明した。ただし，プルシアンブルー B に関しては，30％程度とかなり小さかった。多くのプルシアンブルーは本実験条件では放射性セシウムに対する吸着効果が大きいが，その効果を十分に発揮していないものも存在した。

3-2. 各種プルシアンブルーの水溶解性実験

水中の放射性セシウムを捕捉するにあたって，プルシアンブルーの水との混和性（水溶解性）を調べた（表 2）。この結果，0.31％のプルシアンブルー水溶液の濁度（700 nm の吸光度）は

表 1. プルシアンブルー適用後の土壌溶出水の放射性セシウム放射能

被験物質	対照	プルシアンブルー				
		A	B	C	D	E
セシウム 137	1788	23.3	1223	27.3	52.9	69.7
セシウム 134	1183	−41.2	984	17.1	39.6	58.8

通常，ニュースなどで示される値の 36000 倍の数値である。

表 2. 各条件における各種プルシアンブルーの水溶解性と pH

被験物質	A	B	C	D	E
所感	混ざりやすい	不純物が多い	混ざりやすい	混ざりにくい	混ざりにくい
0.31 % 水溶液の吸光度 (700 nm)	3.35	1.05	2.50	1.34	1.76
0.125 % 水溶液の pH	5.55	5.06	5.74	3.91	3.76
0.2 % 水溶液を超音波 (24 h) 後, 上清を 10 倍希釈し吸光度 (700 nm) を測定	3.18	1.99	3.13	0.02	0.01

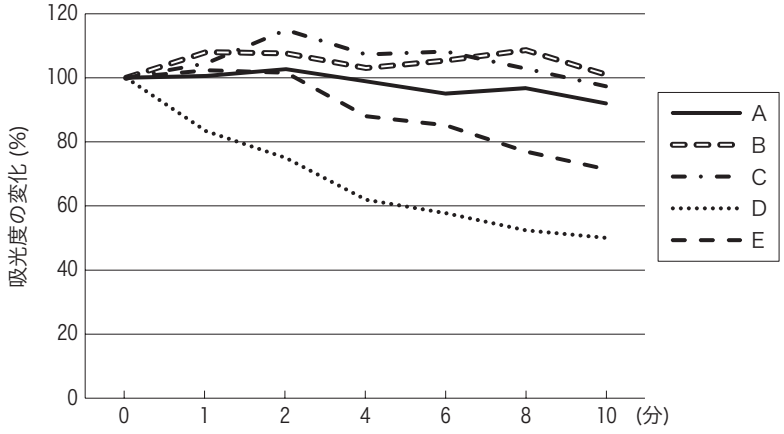

図 2. プルシアンブルー A ～ E（0.1%溶液）の超音波処理後の濁度変化

A ＞ C ＞ E ＞ D ＞ B の順に高く，プルシアンブルーをより混濁させていることが明らかとなった。なお，プルシアンブルー B は，目視による観察でも何らかの不純物が含まれている可能性が示唆されるほど異物が存在した。

なお，0.125%のプルシアンブルー水溶液の pH は，プルシアンブルー A が 5.55，C が 5.74 と，空気と平衡になった通常の水と同程度の pH であり，プルシアンブルー C は 5.06 とわずかに酸性，プルシアンブルー D は 3.91，E は 3.76 と明らかな酸性を示した。

次に，水溶解性を上げるために，超音波処理を行った。0.2%プルシアンブルー水溶液を 24 時間超音波処理後，上清を 10 倍希釈して 700 nm で吸光度を測定したところ，表 2 のように，プルシアンブルー A および C は高い濁度を示し，溶解が進んでいることがわかった。一方で，プルシアンブルー D および E は濁度が小さく，水溶解性が乏しいことが判明した。この理由を探るために，0.1%プルシアンブルー水溶液を超音波処理したのち，濁度を時間経過で追ったところ，図 2 のように，プルシアンブルー D および E は，他のプルシアンブルーに比して，いったん懸濁したあとの沈降が早いことが明らかになった。

3-3. 各種プルシアンブルー含有重金属測定実験

本研究における目的はプルシアンブルーによる農作地の放射性セシウム固定化である。農作地に適用可能なものであるか否かを調べるために，重金属含有量を測定した。項目は，農薬で適用されるカドミウム，鉛，水銀，全クロム，およびヒ素とした。各種プルシアンブルーに含まれる重金属測定の結果を表 3 に示す。

これらの結果から，全クロムが検出されたプルシアンブルー B，C，および E は不適合であることが明らかとなった。

表 3. プルシアンブルー A ～ E に含有される重金属（数値の単位は ppm）

被験物質				A	B	C	D	E
分析項目	元素	記号	検出限界					
	カドミウム	Cd	10	不検出	不検出	不検出	不検出	不検出
	鉛	Pb	20	不検出	不検出	不検出	不検出	不検出
	水銀	Hg	10	不検出	不検出	不検出	不検出	不検出
	全クロム	T-Cr	20	不検出	400	26	不検出	64
	ニッケル	Ni	10	34	23	25	不検出	19
	ヒ素	As	10	不検出	不検出	不検出	不検出	不検出
	チタン	Ti	20	72	不検出	1100	60	51

4. 結論・展望

本研究では，放射性セシウムの吸着剤として注目を集めているプルシアンブルーを農作地に適用することによって，放射性セシウムを土壌に固定化し，農作物への放射性セシウムの移行を減らすことを最終目標にした。そのために，輸入されているプルシアンブルーの放射性セシウム吸着性能，水溶解性，および農作地散布の基盤となる重金属含有量について測定を行った。その結果，すべてのプルシアンブルーが同等の性能および品質を持つのではなく，製品によって大きく異なることが明らかとなった。今後，プルシアンブルーを使った製品なども開発する予定であるが，それらに使用されるプルシアンブルーの性能・品質は厳しく評価・検討される必要があることがわかった。

5. 謝辞

本研究の一部は，平成 25～26 年度とうきゅう環境財団助成金（No. 2013-07 号）および平成 25～27 年度 JSPS 科研費基礎研究（C）（No. 25350264）の助成を受けました。また，本研究を遂行するにあたって，慶應義塾大学医学部放射線安全管理室の皆様にたいへんお世話になりました。ここに深謝申し上げます。

6. 参考文献

1) 井上浩義：放射線障害の機構．日本抗加齢医学会雑誌，**7**(5)，671-675，2011.
2) Sawhney BL: Selective sorption and fization of cations by clay minerals: A review. Clays and Clay Minerals. 1972; 20: 93-100.

3) Delvaux B, Kruyts N, Maes E, Swolders E: Fate of radiocesium in soil and rhizosphere. In Trace Elements in the Rhizosphere. Eds. Gobran, G.R., Wenzel, W.W., and Lombi, E., 2000, 61–91. CRC Press, London.

4) Parab H, Sudersanan M.: Engineering a lignocellulosic biosorbent—coir pith for removal of cesium from aqueous solutions: equilibrium and kinetic studies. *Water Res*., 2010 Feb;**44**(3):854–60.

5) Matsuda T, Kim J, Moritomo Y.: Control of the alkali cation alignment in Prussian blue framework. *Dalton Trans*., 2012 Jul 7;**41**(25):7620–3.

6) Hu B, Fugetsu B, Yu H, Abe Y.: Prussian blue caged in spongiform adsorbents using diatomite and carbon nanotubes for elimination of cesium. *J Hazard Mater*., 2012 May 30;**217–218**:85–91.

7) Yang Y, Brownell CR, Sadrieh N, May JC, Del Grosso AV, Lyon RC, Faustino PJ.: Validation of an in vitro method for the determination of cyanide release from ferric-hexacyanoferrate: Prussian blue. *J Pharm Biomed Anal*., 2007 Mar 12;**43**(4):1358–63.

8) Thompson DF, Callen ED.: Soluble or insoluble prussian blue for radiocesium and thallium poisoning? *Ann Pharmacother*., 2004 Sep;**38**(9):1509–14.