

バクテリア関連物質および DNA 関連物質によるレアアースの  
分離回収法の構築に向けたレアアースの吸着メカニズムの解明  
**A Study on the Mechanism of Adsorption of Rare Earth Elements (REE) to  
Establish Recovery Method of REE by Bacteria-related and DNA-related  
Materials**

高橋 嘉夫<sup>a</sup>, 宮地 亜沙美<sup>a</sup>, 田中 万也<sup>b</sup>, 横山 由佳<sup>a</sup>  
Yoshio Takahashi<sup>a</sup>, Asami Miyaji<sup>a</sup>, Kazuya Tanaka<sup>b</sup>, Yuka Yokoyama<sup>a</sup>

<sup>a</sup>広島大学大学院理学研究科地球惑星システム学専攻,

<sup>b</sup>広島大学サステナブルディベロップメント研究センター

<sup>a</sup>Department of Earth and Planetary Systems Science, Graduate School of Science, Hiroshima University,

<sup>b</sup>Sustainable Development Research Center, Hiroshima University

レアアース (REE) を分離・回収するための方法として、担体としてバクテリアやバクテリア関連物質 (白子など) を用いた手法を開発し、その方法のメカニズムを解明し、手法の最適化を行うために、これら担体に吸着された REE を X 線吸収微細構造法 (EXAFS 法) により明らかにした。REE パターンから、これら担体が REE の分離回収に有効であり、REE の結合サイトとしてリン酸基が重要であることが EXAFS 法から明らかになった。

キーワード： レアアース、バクテリア、吸着、EXAFS

#### 背景と研究目的：

レアアース (希土類元素; REE) は、ランタノイド 15 元素と Sc・Y を含む元素群の総称である。REE を構成する各元素は、ハイテク産業において様々に利用され現代社会を支えているが、世界の REE 資源は殆どが中国からの供給に依存しているため、新たな REE 資源の開発とリサイクル技術の確立が望まれている。特に REE の相互分離技術は、互いに極めて類似の挙動を示す REE を個別に分離し、用途に応じてそれぞれの元素を利用するために必須なプロセスである。我々は、バクテリア細胞表面が REE を高濃度に吸着する特性を持つと共に、特に重 REE (Tm, Yb, Lu) を選択的に濃縮することを見出し、そのメカニズムを EXAFS 法により明らかにしてきた[1]。これまでの研究で、バクテリアへの REE の濃縮は、細胞壁に含まれるリン酸との結合によることが分かっている。一方で、バクテリアは使用する前に培養が必要であり、また比較的分解しやすく、培養した同じバクテリアを繰り返し利用することは困難である。そのため、関連物質を利用したよりよい方法の開発が望まれている。我々はリン酸エステル基が REE の濃縮に関与することから、やはりリン酸エステル基を持つ DNA やその関連物質、またバクテリア細胞壁の模擬物質などに着目し、よりよい REE の分離回収技術を探索している。その中で、DNA、DNA を豊富に含む白子 (サケの白子)、バクテリア細胞壁と類似の構造を持つリン酸セルロース (合成品) に着目し、これらの物質の REE の分離濃縮機構の解明のために、EXAFS 法を利用した実験を行った。

### 実験：

これらの物質に対する REE の吸着は、これまで報告したバクテリアに類似の吸着挙動を示すことが分かった(図 1)[2]。その中でも、リン酸セルロースはより REE を濃縮する一方、REE の相互分離では白子が最も有効であることが示唆された。こうした濃縮・相互分離のメカニズムを解明するために、EXAFS 法で得られた REE の結合サイトを推定した。今回は主にリン酸セルロースと白子に吸着された La、Dy、Lu について、BL14B2 で EXAFS の測定を行った。La については、 $L_{III}$  吸収端では多電子励起の影響が大きいため、K 吸収端での測定を行った。Dy と Lu については、 $L_{III}$  吸収端で実験を行った。

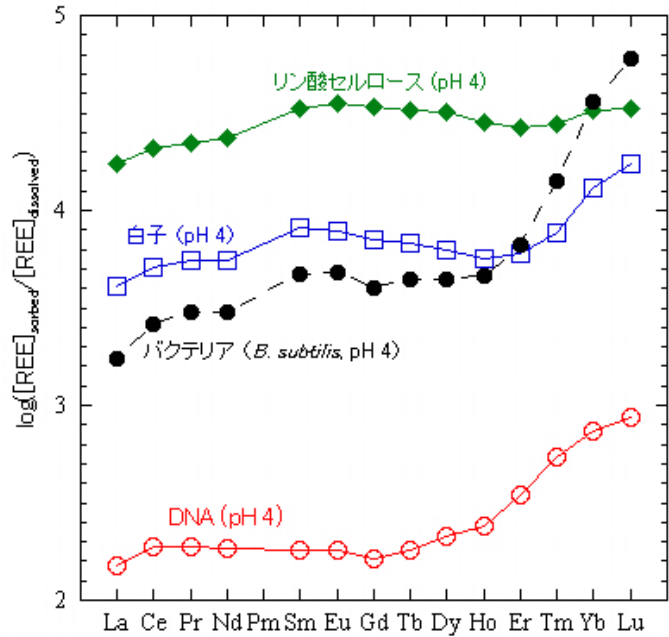


図 1. 様々な担体に対するレアアースの分配パターン。

### 結果および考察：

結果の例として図 2 に pH3 で白子に吸着された Lu の EXAFS の動径構造関数 (RSF)を示した。その結果、 $R+\Delta R=3.4 \text{ \AA}$  付近に大きなピークが見られた。FEFF で得たパラメータを用いたフィッティングにより、この散乱は第二近接原子としてリンを仮定することで説明できることが分かった。得られた Lu-P の原子間距離は  $3.862 \text{ \AA}$  であった。同様に最近接の酸素との Lu-O の距離は  $2.261 \text{ \AA}$  であった。リンのピークが明確に見られたことは、バクテリアに吸着された Lu の場合と同様であり、白子における重 REE の濃集と関連しているとみられる。ただし、リン酸も含めた配位子との平均的な結合距離を反映するとみられる Lu-O は、バクテリアの場合(Lu-O: 約  $2.20 \text{ \AA}$ )に比べてやや長くなった。またリンとの距離もバクテリアの場合(Lu-P: 約  $3.80 \text{ \AA}$ )よりも長くなった。これらは、リン酸以外に結合サイトがバクテリアの場合よりも多いことを示唆しており、バクテリアに比べて重 REE の濃集が十分でないこと(図 1)と整合的である。

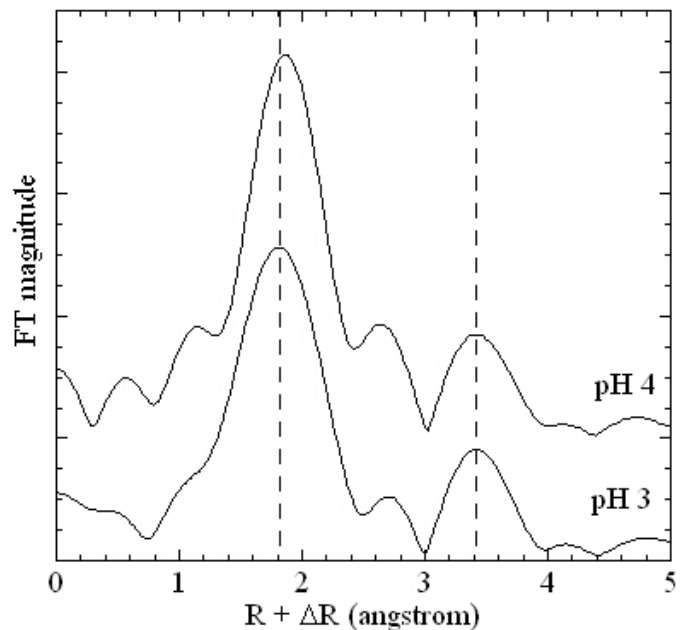


図 2. 白子に吸着された Lu の  $L_{III}$  吸収端 XAFS の動径構造関数 (RSF) .

pH 4 で白子に吸着された Lu については、リンのピークは同様に確認された(Lu-P:  $3.899 \text{ \AA}$ )が、酸素との距離はやや長くなり  $2.300 \text{ \AA}$  となった。また  $R+\Delta R=2.7 \text{ \AA}$  に Lu-C に由来するピークがみられた。バクテリアでは pH の増加と共にカルボキシル基との結合が増加することが示唆されており、同様の傾向が見られた。この傾向は、pH の増加と共に重 REE の濃集の程度が低くなることと整合的である。

同様にリン酸セルロースでも、pH 3.5 において、Lu-O の距離が 2.281 Å で、Lu-P の距離が 3.806 Å となった。リン酸セルロースでもバクテリアと同様に重 REE の濃集が見られており、これはリン酸基との結合の寄与によるとみられる。

また、REE の回収率や分離効率などの実験においては、特に DNA や白子をカラム法で利用する場合、水 100%を溶離液とすると、担体の疎水性が強く溶媒がうまく流れないことが分かっている。そのため、エタノールを数 10%程度混合した溶媒を用いており、そのような場合に、REE の結合サイトがどのように変化するかも EXAFS から調べた。その結果、エタノールの有無によって白子やリン酸セルロースへの局所構造に大きな変化が見られないことも分かった。

#### 今後の課題：

本研究で調べた担体をカラム法に用いるためには、これら担体を充填したカラムで水がつまることなく流れることが必要であるが、白子を用いた場合、エタノールを添加しても流出速度がやや遅くなることが分かった。そのため、REE の速やかな流出を助けるため、より親水性の物質に DNAなどを結合させた物質の開発が今後望まれる[3]。

#### 参考文献：

- [1] Y. Takahashi, M. Yamamoto, Y. Yamamoto, and K. Tanaka, *Geochim. Cosmochim. Acta* **74**, 5443 (2010).
- [2] Y. Takahashi, T. Hirata, T. Ozaki, H. Shimizu, and D. Fortin, *Chem. Geol.* **244**, 569 (2007).
- [3] 高橋嘉夫、近藤和博、*Bio Industry* **14**, 42 (2011).