

**DNA 固定ろ紙へのレアアースの吸着メカニズムの解明：
レアアースの分離回収への応用に向けて**
**A Study on the Mechanism of Adsorption of Rare Earth Elements (REE) to
DNA Fixed to Filter paper to Establish Recovery and
Separation Method of REEs**

高橋 嘉夫^a, 宮地 亜沙美^a, 田中 万也^b, 横山 由佳^a
Yoshio Takahashi^a, Asami Miyaji^a, Kazuya Tanaka^b, and Yuka Yokoyama^a

^a 広島大学大学院理学研究科地球惑星システム学専攻,

^b 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

^aDepartment of Earth and Planetary Systems Science, Graduate School of Science, Hiroshima University,

^bSustainable 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 DNA を固定したろ紙を用いた手法を調べた。この手法のメカニズムを解明し、手法の最適化を行うために、DNA 固定ろ紙に吸着された 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。さらにひも状 DNA への REE の吸着についても調べた。

キーワード： レアアース、バクテリア、DNA、サケ白子、吸着、EXAFS

背景と研究目的：

希土類元素 (レアアース ; REE) は、ランタノイドとスカンジウム、イットリウムの総称であり、各 REE 元素は個々の特性に応じて、我々の身の回りの様々な製品に幅広く使われている。現在 REE 資源の供給は、偏在性が高く、鉱石採取・精鉱・製錬におけるコストの安さから、中国がほぼ独占している。こうした独占状態を克服する上で、安価で効率的な REE の回収・分離技術の開発は重要である。一方、REE は天然での挙動が相互によく似ており、鉱石からも混合物として得られるため、各元素がそれぞれの用途に応じて利用されるには、REE の相互分離が重要になる。これまで REE の相互分離は、リン酸エステル系の抽出剤を用いた溶媒抽出法に依存しているが、この方法は特別な処理を要する有機溶媒を多量に必要とするため、環境に負荷がかかる。

我々は既にバクテリアや白子による REE の分離濃縮が可能であることを見出し[1-4]、そのメカニズムを放射光を用いた広域 X 線吸収微細構造(EXAFS)法で調べ、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を明らかにした(課題：2011A1702)。しかし、バクテリアは使用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の繰返しの利用は困難である。

そこで我々は、安価で環境負荷が小さな REE の回収・分離法として、同じリン酸基を有する生体高分子である DNA を用いた手法の研究に着手した。DNA は安価かつ大量に供給できる資材であり、DNA による REE の分離回収が可能になれば、今後の REE の資源開発やリサイクルにおいて有用な技術になり得る。ところが、DNA を REE 分離用カラムに用いた場合、DNA の疎水性が強いために REE を含む溶液がカラムを定常的に流れないことが判明した。そこで我々は、DNA を架橋分子 (リンカー) でろ紙 (セルロース) に固定し、ろ紙の親水性を利用することで、水の定常的な流出を可能にした。そこで本研究では、DNA 固定ろ紙による REE の分離回収法の有用性を明らかにするために、DNA 固定ろ紙への REE の吸着機構を EXAFS 法で明らかにし、REE の吸着構造と吸着特性との関係を解明する。また比較として、ひも状の DNA やサケ白子に対する REE の吸着についても調べた。

実験：

DNA 固定ろ紙、ひも状 DNA およびサケ白子に対する 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し、重 REE を濃縮することが分かった[4]。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 DNA 固定ろ紙、ひも状 DNA、サケ白子に吸着された La、Dy、Lu について、BL14B2 で EXAFS の測定を行った。La については、L3 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、L3 吸収端で実験を行った。比較として、Ln resin (REE とは多座のリン酸基を介して錯体を生成)、cellulose phosphate (CP; REE とは少数のリン酸基を介して錯生成)、carboxymethyl cellulose (CMC; REE とはカルボキシル基を介して錯生成) に吸着された REE の EXAFS スペクトルも測定した。

結果および考察：

結果の例として図 1 に pH4 で DNA 結合ろ紙、CP、CMC、Ln resin に吸着された Lu の k 空間の EXAFS スペクトルおよび動径構造関数(RSF)を示した。その結果、DNA 結合ろ紙に吸着された Lu では、 $R+\Delta R=3.3 \text{ \AA}$ 付近にピークが見られた。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 2 近接原子としてリン原子を仮定することで説明できた。この時、得られた Lu-P の原子間距離は 3.86 \AA であった。同様に最近接の酸素との Lu-O の距離は 2.26 \AA であった。リンのピークが明確に見られたことは、バクテリアやサケ白子に吸着された Lu と同様であり、

DNA 結合ろ紙における重 REE の濃集に関連するとみられる。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、バクテリアや Ln resin の場合 (Lu-O: 約 2.20 \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や Ln resin の場合 (Lu-P: 約 3.80 \AA) よりも長くなった。これらは、Lu に対するリン酸以外の結合サイトがバクテリアや Ln resin の場合よりも多いことを示唆しており、バクテリアや Ln resin に比べて重 REE の濃集が十分でないことと整合的である。

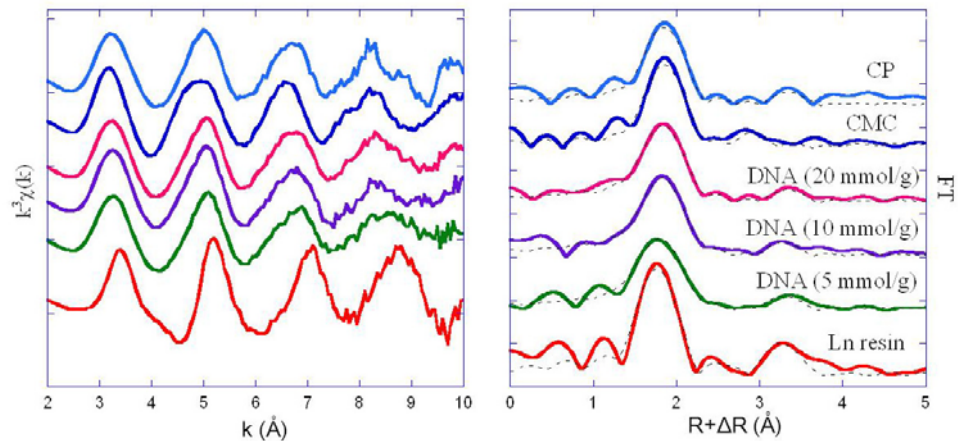


図 1. ろ紙固定 DNA に吸着された Lu の L_{III} 端 EXAFS スペクトル (pH 4; 25°C ; 平衡時間 1hr). 比較として Ln resin (結合サイト: 多座のリン酸基との錯生成)、cellulose phosphate (CP; 少数のリン酸基との錯生成)、carboxymethyl cellulose (CMC; カルボキシル基との錯生成) に吸着された Lu のスペクトルも示した。

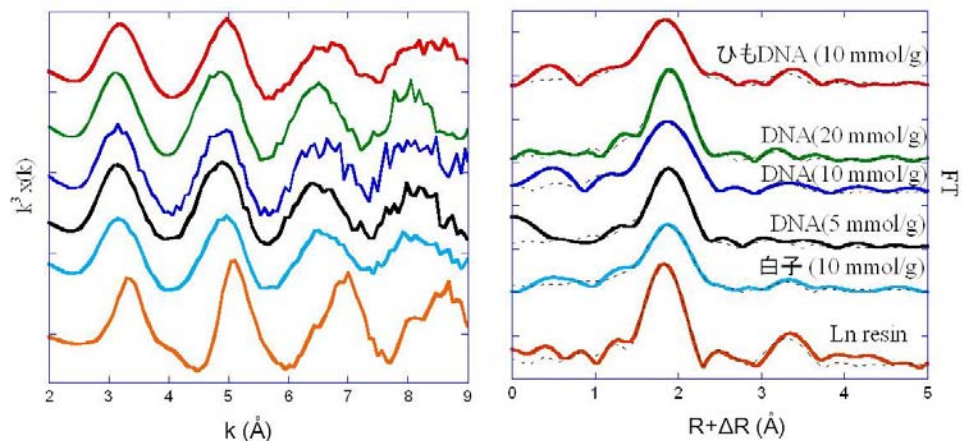


図 2. ろ紙固定 DNA、ひも状 DNA および白子に吸着された Dy の L_{III} 端 EXAFS スペクトル (pH 4; 25°C ; 平衡時間 1hr).

図2には、pH4でDNA結合ろ紙、サケ白子、ひも状DNA、Ln resinに吸着されたDyのEXAFSスペクトルとRSFを示した。DNA結合ろ紙およびサケ白子に吸着されたDyでは、Luと同様に $R+\Delta R=3.3\text{ \AA}$ 付近にピークが見られたが、Luの場合ほど強い散乱ではなかった。これもDyに比べてLuがこれらの物質により濃縮することと関連があるとみられる。ただし、ひも状DNAに吸着されたDyでは、リンによる散乱がDNA結合ろ紙およびサケ白子に吸着されたDyよりは強かった。これは、ひも状DNAでREEの親和性が全体的に大きいことと整合的である。

今後の課題：

本研究で用いたカラム法に担持したDNA固定ろ紙は、REEの吸着容量が1 meq/g程度であった。この容量では、実用に用いる場合には吸着容量が十分でない可能性がある。ひも状DNAは、REEの吸着容量がより大きい可能性がある（未測定）。これを活かすために、ひも状DNAにREEを吸着させゲル化させた後で、このゲルをカラムに充填し、その後でREEに酸を添加して分離する方法を今後検討したい。

参考文献：

- [1] Y. Takahashi, T. Hirata, T. Ozaki, H. Shimizu, and D. Fortin, *Chem. Geol.* **244**, 569 (2007).
- [2] Y. Takahashi, M. Yamamoto, Y. Yamamoto, and K. Tanaka, *Geochim. Cosmochim. Acta* **74**, 5443 (2010).
- [3] 高橋嘉夫、浅岡聡、近藤和博、*未来材料* **9**, 65 (2011).
- [4] 高橋嘉夫、近藤和博、*Bio Industry* **14**, 42 (2011).