

**DNA や白子を用いたレアアースの分離・回収：
EXAFS による吸着メカニズムの解明**
**Separation and Recovery of Rare Earth Elements (REE) by DNA and milt:
A Study on the Mechanism of Adsorption of REE by EXAFS**

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, 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 を固定したろ紙と白子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 固定ろ紙や白子に吸着された 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、これらの担体が 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。これらの結果を基に、REE の相互分離や Fe と REE の分離への本手法の応用を進めた。

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 (略称：レアアース、REE)は、化学的性質が相互に類似しているため、混合物の形で資源として回収される。しかし、REE はネオジウム(Nd)磁石、研磨剤、蛍光灯などの性能向上の目的で、各元素が個別に利用される。そのため、混合物から個々の元素に分離する必要がある。現在の主な REE の分離回収法であるリン酸エステル系抽出剤はコストや環境負荷が大きく、既製品から REE を再利用する上で難点がある。一方我々は、REE がバクテリア細胞表面のリン酸基と高い親和性を持つため[1,2]、バクテリアを用いた REE の分離・回収を検討してきたが、バクテリアは培養に時間やコストがかかるなどの問題がある。そこで、本研究ではリン酸含有量の多い白子、及び白子から抽出される DNA に着目し、これらを用いた REE の分離・回収を提案する。現在サケの白子は産業廃棄物であり、安価に入手できる点も利点である。これまで、REE が DNA のヌクレアーゼ分解を促進することは多々研究されてきたため[3]、DNA を用いた REE の回収は行われていない。また、DNA は固液両相に分配する可能性があるため、DNA を固相に固定し固液系に応用するために、ろ紙担持 DNA を作成した[4-6]。

実験：

<吸着材>

- ①ろ紙担持 DNA[7]：DNA 溶液(サケ精子由来 DNA、5 mg/mL、pH 8)にスベリン酸ジスクシンイミジル 1% DMSO 溶液(DNA 溶液の 1/10 量)を加え、ろ紙に添加した。この方法によるろ紙への DNA 結合効率は 80% である。このろ紙担持 DNA を細かく粉砕し、実験に用いた。
- ②粉末白子：サケの白子は凍結乾燥後、乳鉢ですり潰し粉末状にしたものを実験に用いた。

<実験方法>

Pm を除く REE 全元素(初期濃度: 1 mg/L)を吸着材(白子: 2 g/l ; ろ紙担持 DNA: 20 g/l)の懸濁液に添加し、吸着挙動を調べた。吸着材-水間の REE 分配パターンを ICP-MS による REE 測定から求め、分配係数 $\{K_d = (\text{吸着材中の REE の濃度}) / (\text{水相中の REE の濃度})\}$ で表した。また、EXAFS は同様の条件で Nd、Dy、Lu などと吸着させ、それぞれの LIII 吸収端を KEK-PF あるいは SPring-8

で測定した。比較としてリン酸セルロース(CP、単座リン酸基をもつ)、Ln resin(ジエチルヘキシルリン酸を含む疎水性支持体に覆われた樹脂、多座リン酸基をもつ)でも同様の実験を行った。次に、ろ紙担持 DNA カラムを用いて REE(初期濃度: 1 mg/L、pH 3.5)を 1.0 ml 添加し、0.0020、0.010、0.070、0.20 M の塩酸で REE の分離実験を行い、カラムの長さや溶離液の塩酸濃度の最適化を行った。またネオジム磁石からの回収を模擬した溶液(Fe:Nd =11:6)から、ろ紙担持 DNA ではカラム法、疎水性の粉末白子ではバッチ法を用いて、REE の回収実験を行った。

結果および考察：

1. 吸着形態

ろ紙担持 DNA 及び粉末白子に REE を吸着させて分配係数を調べたところ、両者とも中希土類元素(MREE)に極大を持ち、重希土類元素(HREE)を濃集する REE 分配パターンが得られ、特にろ紙担持 DNA はより傾きの大きなパターンを得た。分配係数はカラムの分離性能を評価する指標となり、目的元素の溶出位置や分離状態を推測することが可能である。一般的に分配係数の小さな元素から順番に分離されるので、REE 同士で分配係数に差があるほど、相互分離能をもつといえる。また、両吸着材に Nd のみを添加して同様に吸着実験を行い、Nd 飽和吸着量を求めた。粉末白子の飽和吸着量(1.04 meq/g)はろ紙担持 DNA の約 280 倍大きく、粉末白子は高い REE 吸着能をもつことが分かった。次に、EXAFS 法を用いて、REE の結合サイトを同定した。EXAFS 法は中心原子から近接原子への平均結合距離や配位数を決定でき、得られた動径構造関数(RSD)のピークの大きさは配位数に依存する。得られた Dy の動径構造関数から、両者とも酸素とリンのピークが認められたため、リン酸と結合していることがわかった(Fig. 1)。さらに REE-O、REE-P 間の平均結合距離を比較物質と比較すると、粉末白子とろ紙担持 DNA は両者とも CP と類似していた。しかし、REE-P の配位数で相違点がみられ、配位数 1 を持つ CP と白子は REE と単座結合し、配位数 3 をもつろ紙担持 DNA はいくつかのリン酸と結合している可能性が示された。一般的に多座リン酸基と結合する方が高い REE 相互分離能をもつことが知られているので、この配位数の違いが REE 分配パターンに寄与していると考えられる。

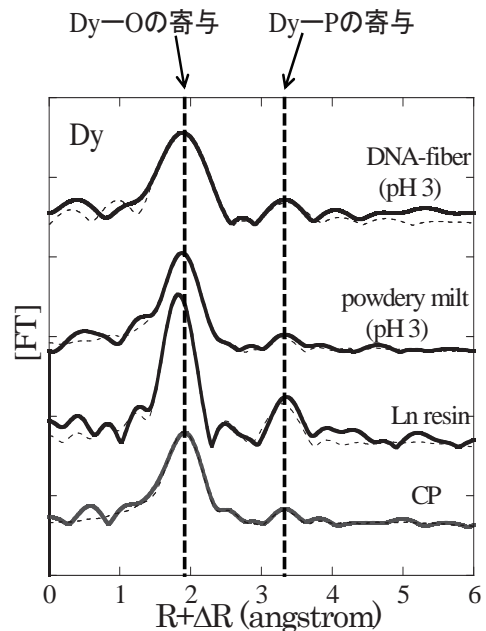


Fig.1. The radial structural function (RSF) at the Dy L_{III} -edge for Dy sorbed on the reference materials, powdery milt and DNA-filter.

2. 分離実験

ろ紙担持 DNA をカラムに充填させ REE 相互分離実験を行った。どの条件でも LREE と HREE がある程度分離された [5]。また分離が難しいとされる LREE と MREE の分離及び LREE、MREE 同士の分離についても、(1)カラムを長くする、(2)塩酸の強さを変化させる、などで分解能を上げることで相互分離の可能性が示唆された。最適化した結果を Fig. 2 に示す。次に REE リサイクルの応用例として、ネオジム磁石からの回収を模擬した溶液を作成し、 Fe^{3+} と Nd^{3+} の分離実験を行ったところ、 Fe^{3+} と Nd^{3+} は容易に分離された。

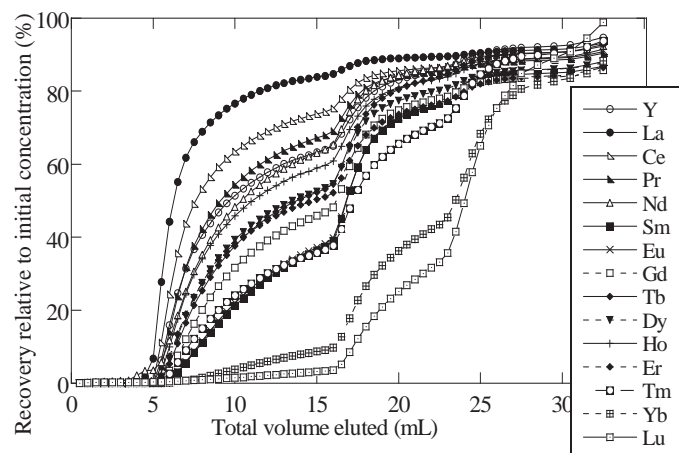


Fig.2. Recovery relative to initial concentration by the column method loaded with DNA-filter

結論：

産業廃棄物である白子や、白子から抽出される DNA は安価に入手でき、REE を吸着し少量の酸で回収できる特性を持つ。またこの白子やろ紙担持 DNA による吸着は、両者のリン酸が REE と結合することによることが確認された。実際、多量の REE を処理するときは粉末白子を用いたバッチ法を、少量の REE の相互分離を行う際はろ紙担持 DNA を用いたカラム法を用途に応じて使い分けることで、利用の可能性が広がる。また、両者を用いた Fe^{3+} と Nd^{3+} の分離は容易に可能であった。この分離は陽イオン交換樹脂法でも可能だが、粉末白子やろ紙担持 DNA は十分な REE 保持能力や REE 相互分離能をもつ上に、安価で環境に優しいという点で有用であると言える。

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] S. Franklin, *Current Opinion Chem. Biol.*, **5**, 201 (2001).
- [4] 高橋嘉夫、浅岡聡、近藤和博、*未来材料* **9**, 65 (2011).
- [5] 高橋嘉夫、近藤和博、*Bio Industry* **14**, 42 (2011).
- [6] Y. Takahashi, K. Kondo, A. Miyaji, M. Umeo, T. Honma, S. Asaoka, Recovery and separation of rare earth elements using columns loaded with DNA-filter hybrid. *Anal. Sci.*, in press.
- [7] 近藤和博、高橋嘉夫、浅岡聡(2011)希土類金属回収材および希土類金属回収方法、出願番号：2011-037488：特許出願中。