

大豆たん白質を用いた高選択的レアメタルリサイクルシステムの開発

丸山達生*

神戸大学大学院工学研究科

Highly-Selective Recycling System for Rare Metals Using Soy Protein

Tatsuo MARUYAMA*

Department of Chemical Science and Engineering, Kobe University, Kobe 657-8501

ABSTRACT

Various proteins have specific interactions with metal ions, which play essential roles in a living cell. Here, we found that various proteins selectively adsorbed precious metal ions from a mixture of various base metal ions at a wide range of pH values. Studies on the effect of pH and of the Cl^- concentration on the adsorption indicated that forms of a metal-complex affected specific interactions of proteins with precious metal ions (Au^{3+} and Pd^{2+}). We then investigated soy protein and several types of protein-rich biomass as adsorbents for precious metal ions. In the presence of various base metal ions, Au^{3+} and Pd^{2+} were also selectively adsorbed onto soy protein and the biomass tested. In the study of individual adsorption experiments, remarkable amounts of Au^{3+} were adsorbed onto these protein-rich biomass. We propose an environmentally-friendly recycling system for precious metal ions using protein-rich biomass. *Soy Protein Research, Japan* **14**, 131-134, 2011.

Key words : precious metal ions, protein-rich biomass, selective adsorption, environmental-friendly recycling

レアメタルは、その特異的な物理的・化学的物性のため、先端科学技術に欠かせない基礎材料であるが、鉱山が地理的に非常に限られた地域に偏在しており、世界的にその安定供給が強く懸念されている。日本はこれら金属資源のほとんどを輸入に頼っており、世界的な金属資源確保競争の中で非常に苦しい立場にある。一方で、既に輸入したレアメタル量は相当な量であり、国内にある使用済みレアメタルを上手にリサイ

クルすれば極度の輸入依存から脱却可能かつ持続的な成長が期待できる。他方、生体分子であるたん白質は、アミノ酸残基に金属と結合する官能基を持ち、効果的な金属配位子となりうる^{1,2)}。このことは、たん白質を分離素子として利用することにより、金属イオンの分離回収の可能性を示唆している。そこで本研究では、大豆たん白に代表される安価なたん白質性素材を用いてパラジウム、白金および金イオンを選択的にリサイクルするシステムの開発を目的とした。

*〒657-8501 神戸市灘区六甲台町1-1

方 法

モデルたん白質を用いたレアメタルイオンの吸着実験

pHを調整した10 ppmの金属イオン水溶液5 mLにたん白質を所定量添加した後、1時間振とうした。この溶液を遠心式限外ろ過膜でろ過し、ろ液を原子吸光度計で測定した。今回モデルとして用いたたん白質は、卵白由来のLysozyme、ウシ血清由来アルブミン(BSA_u)、Ovalbuminの3種類である。

たん白質性バイオマスのレアメタルイオン吸着剤としての利用

用いたバイオマスは大豆たん白、卵殻膜、鶏挽肉、魚卵皮、羽毛粉末、牛皮、羊腸、ゼイン、鰹節、つみれである。実験は、モデルたん白質における検討と同様の操作をした。大豆たん白については、溶液のpHを4に調整し、沈殿させ、ろ液中の金属濃度を定量した。

結果と考察

モデルたん白質を用いたレアメタルイオンの吸着実験

①たん白質に対する各種金属イオンの競争吸着

モデルたん白質に対する各種金属イオンが共存した水溶液を用いた競争吸着について評価した (Fig. 1)。いずれのたん白質を用いても、Pd、Auイオンを吸着し、選択的吸着が可能であることが示唆された。共存する卑金属イオンはあまり吸着されなかった。Pd、Auイオンは水溶液中では塩化物錯体を形成し、負の電荷を帯びており、また多くのたん白質が等電点をpH 5前後に有するため、正に帯電しているたん白質表面と静電的な相互作用によって吸着されている可能性も考えられる。しかしながら、同じ白金金属イオンでありながら、Ptイオンはあまり吸着されなかった。

②精製たん白質に対するPdイオンとAuイオンの飽和吸着量

PdイオンとAuイオンの精製たん白質に対する飽和吸着量を調べた。たん白質に対して金属イオンが過剰な条件下（吸着率が40%以下）で検討し、たん白質1分子あたりに吸着されたPdイオンとAuイオン数をTable 1に示す。この結果から、精製たん白質1分子あたりに多くのPdイオンとAuイオンが吸着され、たん白質1分子に多数の吸着サイトが存在することが示唆された。

③PdイオンおよびAuイオン吸着におけるpH依存性

PdイオンとAuイオン吸着におけるpHの影響について検討した。Fig. 2に示すように、吸着率はpH 6.0以

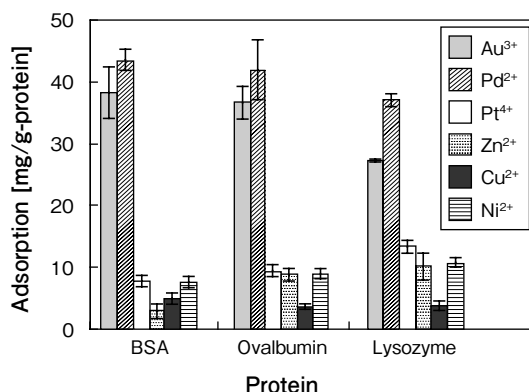


Fig. 1. Competitive adsorption of various metal ions onto pure proteins in an aqueous solution containing various metal ions. (pH 1, metal ions 10 ppm each, protein 0.2 g/L each)

Table 1. How many metal ions can single molecule of proteins adsorb?

Protein	Lysozyme	BSA	Ovalbumin
Pd ions	14 ± 2	65 ± 2	38 ± 3
Au ions	3	25 ± 1	15 ± 2

下で90 %以上の値が得られた。一方pH 6.0以上では吸着率は減少した。低pHでは、金イオンは $[\text{AuCl}_4]^-$ というアニオン状態で溶解している。等電点以下のpHではたん白質はカチオン状態にあるので、この静電相互作用によって吸着されている可能性が考えられる。しかしながら、pI 10.7のLysozymeとpI 4.6のBSA、Ovalbuminで吸着挙動に明確な違いが見られなかった。つまり、たん白質による金イオン吸着はたん白質の帯電状態に依存した単純な静電相互作用によるものだけではないことが示唆された。同様の実験をパラジウムイオンでも行ったところ、金イオンと同様に、pH 4.0 ~ 6.0で最も高い吸着率を示した。

たん白質性バイオマスのレアメタルイオン吸着剤としての利用

①たん白質バイオマスによる競争吸着

ここまでの検討から、たん白質がPdイオンとAuイオンを選択的に吸着可能であることが示されている。ここでは、前述のたん白質高含有バイオマスを用いて金属イオン混合溶液 (Fe, Ni, Cu, Pd, Pt, Au) からPd, Pt, Auイオンといった有価金属をどれほど選択的に吸着可能であるかを検討した (Fig. 3)。どのバイオマスも一定以上の金属イオン吸着能を示した。興味深いことにどのバイオマスもPdイオンを吸着する傾

向が強く、Auイオンも同様に吸着された。特に大豆たん白質においてはPdイオンの吸着が顕著であった。

②単独吸着におけるたん白質バイオマスの吸着能力の比較

前述の検討では比較的薄い金属イオン濃度かつ金属イオン混合溶液からの選択的吸着を検討したが、ここでは、Pd、Pt、Auイオンそれぞれに対する各種バイオマスの吸着能力を個別に調査した (Fig. 4)。Pd、Pt、Auイオンを比較した結果、単独吸着においてはどの

バイオマスもAuイオンに対して高い吸着能力を示すことがわかった。大豆たん白質は他の多くのバイオマスと同程度の吸着容量を示した。PdやPtイオンの吸着能力に関しては、Auイオンの吸着能力と若干違う順序になった。それぞれのバイオマスにおいて含まれるたん白質成分の違いやたん白質以外の微量成分の違いのために、金属イオン種間で吸着挙動に差が出たものと思われる。

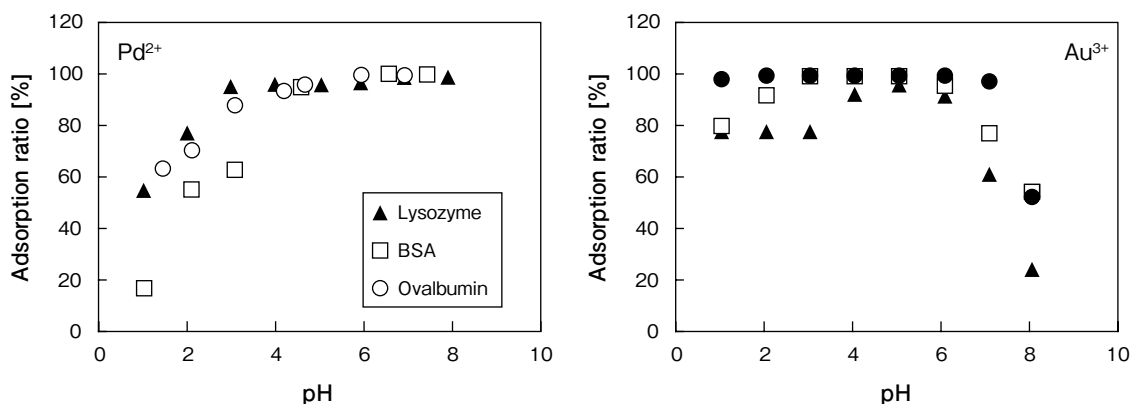


Fig. 2. Effect of pH to Pd- and Au-adsorption onto pure proteins.

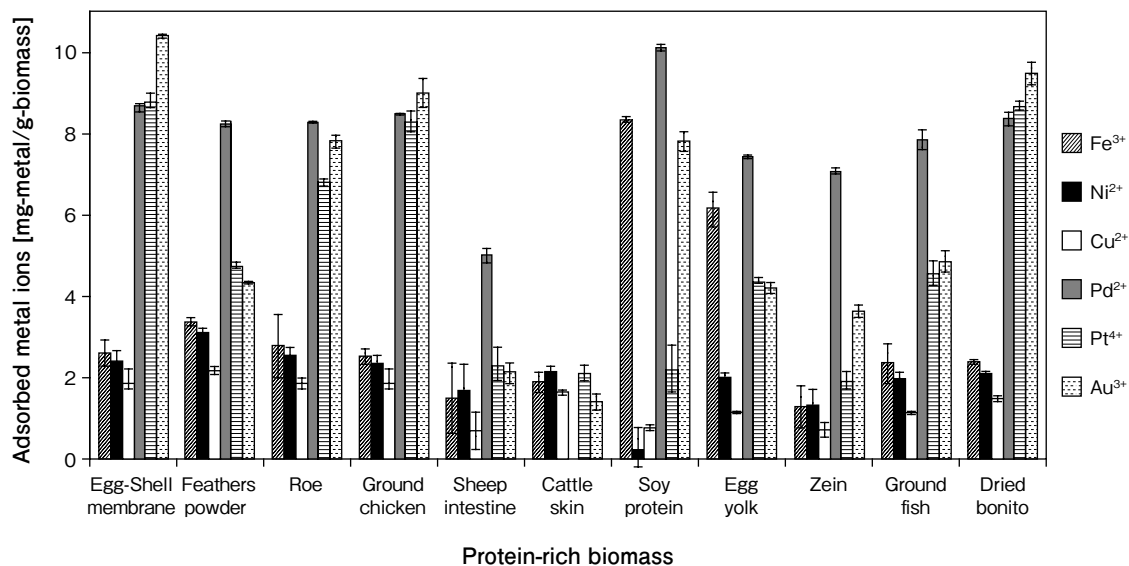


Fig. 3. Competitive adsorption of metal ions onto protein-rich biomass in an aqueous solution containing various metal ions. (pH 1, metal ions 10 ppm each, protein 0.2 g/L each)

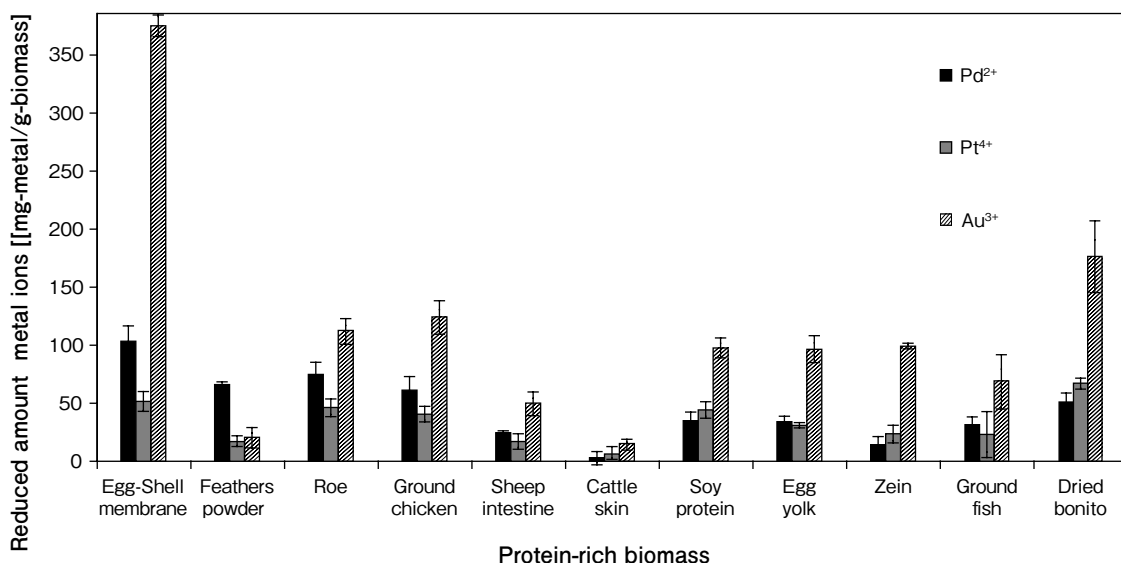


Fig. 4. Metal ion-adsorption capacity of protein-rich biomass. (protein-rich biomass 0.4 g/L, metal ions 200 ppm, pH~0.6, at room temp. for 24 h)

要 約

本研究では、大豆たん白質等のたん白質性バイオマスのレアメタルイオン分離素子としての可能性を検討した。その結果、大豆たん白に代表される多くのたん白質性バイオマスはパラジウムイオンや金イオンに対して高い吸着能を有し、しかも銅や鉄イオン等の遷移卑金属イオンが共存する中でも、パラジウムイオン・金イオンで選択的に高い吸着特性を示すことが明らかになった。今後、本研究をさらに展開し、このような未有効利用たん白質性バイオマスを用いて、石油化学非依存的な貴金属イオン分離回収プロセスを提案していきたい。

文 献

- 1) Best SL, Chattopadhyay TK, Djuran MI, Palmer RA, Sadler PJ, Sóvágó I and Varnagy K (1997): Gold (III) and palladium (II) complexes of glycylglycyl-L-histidine: crystal structures of [Au^{III}(Gly-Gly-L-His-H₂)Cl]·H₂O and [Pd^{II}(Gly-Gly-L-His-H₂)]·1.5H₂O and HisεNH deprotonation. *J Chem Soc, Dalton Trans*, **15**, 2587-2596.
- 2) Isab AA and Sadler PJ (1977): Reactions of gold (III) ions with ribonuclease A and methionine derivatives in aqueous solution. *Biochim Biophys Acta*, **492**, 322-330.