

研 究 報 告 書

「循環型エネルギーを利用した硫酸性温泉紅藻によるレアメタル回収システムの開発」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成 23 年 10 月～平成 27 年 3 月

研 究 者: 蓑 田 歩

1. 研究のねらい

レアアースや金といったレアメタルは、資源リスクや環境負荷低減の観点から、そのリサイクルが重要な課題となっています。しかしながら、一般に、金属廃液は多種の金属を含む酸性溶液であり、その中に、ごく低濃度で含まれるレアメタルの選択的回収は、難しい問題です。

レアメタルのリサイクルを行おうとする場合、通常、ベースメタルと呼ばれる鉄や銅などの金属が大量に存在する酸性廃液中から、ごく少量しか含まれていないレアメタルを回収することになります。

一般に、微生物による金属回収は、化学薬品やイオン交換樹脂を利用する方法に比べて、コストが安く、環境に優しい技術として知られています。微生物による金属回収は、細胞表層の電荷の静電作用による、細胞表層への金属の吸着（バイオソープション）が主要な現象として知られています。しかし、これらの方法では、(1) 複数の金属が存在すると、細胞表層の電荷の取り合いになってしまい、回収効率が低下する、(2) 酸性条件では、細胞表層の負電荷が、正電荷を持つ水素イオンによってブロックされてしまい、正電荷をもつ金属の低濃度での回収効率が大きく低下してしまうため、微生物による実際の金属廃液からのレアメタルの回収が難しいという問題が存在しました。

草津などの硫酸酸性温泉に生息する *Galdieria sulphuraria* はイデユコゴメ類に属し、他の生物が増殖できない高温・酸性環境で効率よく増殖すること、高いストレス耐性をもちます。これらの特徴のため、大量培養が容易で、実用化に非常に有利です。また、彼らの生息する高温酸性条件は、非常に金属の溶けやすい環境であり、高い金属耐性を持つこと[Yoshimura E et al. (1999) Soil. Sci. Plant Nutr 45, 721-724]、非常に薄い濃度(6 ppm)の銅を高い効率で回収するということが報告されていました[Alhf W(1988) Appl. Microbiol. Biotechnol. 28, 512-513]。

そこで、本研究では、*G. sulphuraria* を利用して、金属廃液中のレアメタルを選択的に回収することを最終目標として研究を進めました。

2. 研究成果

(1) 概要

レアアースと金の酸性条件での回収に取り組みました。

レアアースの回収について、*G. sulphuraria* は、有機物を利用して増殖することができるため、5つの異なる培養条件に適応する性質を利用して、培養条件を変えることで、レアアースの選択的回収を試みました。

10 種類の金属を低濃度(各 5 ppm)で含む酸性溶液中から、ハイブリッド自動車のモーターなどに使われるレアアースである、ネオジム(Nd^{3+})、ディスプロシウム(Dy^{3+})を効率良く回収でき

る培養条件を探したところ、100%窒素通気で、暗所では有機物のみを代謝する準嫌気従属栄養条件では、複数の金属が存在するにもかかわらず、銅とともに、レアアース(Nd^{3+} 、 Dy^{3+})が高い効率で細胞に回収されることがわかりました。さらに、pH を 1.0 に下げることにより、銅は細胞に回収されないのに対して、レアアースが高い効率で細胞に回収されることが分かりました。一般に、微生物のレアアースの回収は、細胞表層のカルボキシル基などの負電荷に正電荷をもつレアアースが結合するため、生物活性に依存しないことが知られています。*G. sulphuraria* の準嫌気従属栄養条件でのレアアースの回収は、生物活性が低下する低温条件や死細胞では起こらないことから、微生物で広く知られる細胞表層での金属の結合とは異なるメカニズムで生じており、それには、生物活性が必要であることが明らかになりました。

金イオンの回収について、*G. sulphuraria* が、非常に低い濃度(0.5 ppm)の金イオンを 10 分以内に、90%以上の効率で細胞に回収することを明らかにしました。さらに、25 ppm 以上の濃度では、金イオンが細胞に回収されるだけでなく、金イオンの還元による金ナノ粒子の形成が起きることがわかりました。また、金イオンの回収は、レアアースと異なり、生物活性が必要なく、短時間で起こることから、バイオソープションによるものであることが分かりました。

現在、金属廃液に含まれる数 ppm のレアメタルは、廃棄されているのが現状です。本研究では、金属廃液と同じ酸性溶液中で、*G. sulphuraria* が低濃度のレアメタルを効率的に回収することを示しました。今後、そのメカニズムの解明や実用化に向けた取り組みを行うことで、将来的に、現在、廃棄されているレアメタルのリサイクルに貢献する環境にやさしい技術に繋がることが期待されます。

(2) 詳細

研究テーマ A「酸性条件下での低濃度のレアアースの効率的な回収」

我が国のレアアースの埋蔵量は、30 万トンと言われており、その 10 パーセント相当のリサイクルができれば、年間輸入量を賄うことができます(米国鉱山局データ 2008 年、2010 年年間輸入量データ)。レアアースの中でも、ネオジウム(Nd^{3+})、ディスプロシウム(Dy^{3+})は、ハイブリッド自動車のモーターなどに使われる超強力磁石としての需要が高い金属です。

G. sulphuraria は、イデユコゴメの中で、唯一、有機物を食べて増殖することから、複数の培養条件に適応することができます(図 1)。最初に、ネオジウム(Nd^{3+})、ディスプロシウム(Dy^{3+})、銅(Cu^{2+})、鉄($\text{Fe}^{2+/3+}$)、アルミニウム(Al^{3+})、コバルト(Co^{2+})、マンガン(Mn^{2+})、亜鉛(Zn^{2+})、クロム(Cr^{3+})、ニッケル(Ni^{2+})の 10 種類の金属を低濃度(各 5 ppm)で含む酸性溶液中から、ハ



図1 *Galdieria sulphuraria*は、有機物を利用して増殖することができ、光独立栄養条件①、光混合栄養条件②、従属栄養条件③、100%CO₂通気による準嫌気条件での光独立栄養条件④、100%N₂通気による準嫌気従属栄養条件⑤の5つの培養条件に適応することが可能である。

イブリッド自動車のモーターなどに使われるレアアースである、 Nd^{3+} 、 Dy^{3+} を効率良く回収できる培養条件を探しました。その結果、検討した 5 つの培養条件①光合成のみで増殖する光独立栄養条件、②光合成と有機物の代謝の両方を行う光混合条件、③暗所では有機物のみを

代謝する従属栄養条件、④100%二酸化炭素通気条件で、光のみを利用して増殖する準嫌気独立栄養条件、⑤100%窒素通気で、暗所では有機物のみを代謝する準嫌気従属栄養条件)のうち、⑤の条件において、 Cu^{2+} 、 Nd^{3+} 、 Dy^{3+} が、約 70%の高い効率で回収されることがわかりました(図 2)。⑤の嫌気条件で、 Cu^{2+} が高い効率で細胞に回収されることは、30 年前の研究結果(Alhf 1983)と一致しました。それに加えて、⑤の条件では、複数の金属が存在するにもかかわらず、酸性条件で、低濃度(5 ppm)の Nd^{3+} と Dy^{3+} が高い効率で細胞に回収されることがわかりました。

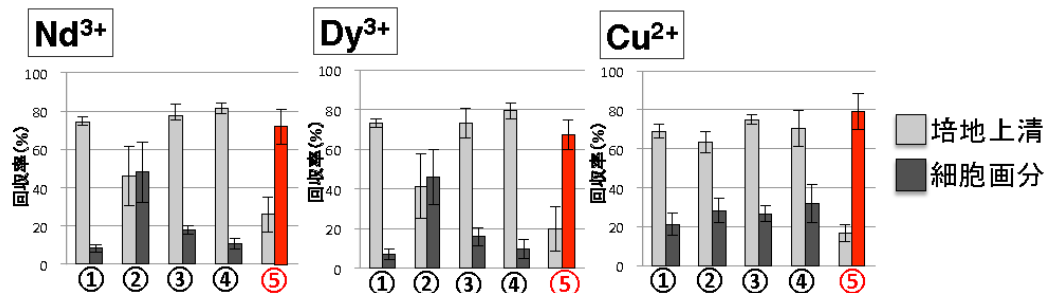


図2 10種類の金属(Nd^{3+} 、 Dy^{3+} 、 La^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Al^{3+} 、 Co^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Ni^{2+})を各5 ppmの濃度で含む40mM H_2SO_4 (pH2.5)中から、⑤の準嫌気条件では、細胞画分にレアアース(Nd^{3+} 、 Dy^{3+})と銅(Cu^{2+})が高い効率で分布した。

次に、⑤の条件で、酸性の培養液に、ランタン(La^{3+})を含むレアアース(Nd^{3+} 、 Dy^{3+} 、 La^{3+})と Cu^{2+} の4種を加えると、0.5 ~5 ppm という非常に低い濃度では、80-100%の効率で細胞にレアアースと Cu^{2+} が回収されました。さらに、pH を 1.0 に下げることにより、レアアースが選択的に細胞に回収されることが分かりました(図 3)。

このようなレアアース回収のメカニズムを知るためのステップとして、⑤の培養条件で上記4元素を回収した *G. sulphuraria* の元素の蓄積状態を位相差顕微鏡を用いて検討したところ、レアアースと Cu^{2+} の蓄積は細胞内部で生じていることが確認できました。

さらに、*G. sulphuraria* の細胞の活性

が高い 40℃と、活性が低くなる 4℃の条件、および、活性を持たない死んだ細胞で、レアアースと銅の回収効率を検討したところ、4℃と死んだ細胞では、回収効率が大きく低下しました(図 4)。

バイオソープションは生物活性を必要としない細胞表層での反応であり、温度の影響を受けないことが知られていることから、*G. sulphuraria* による、⑤の培養条件でのレアアースと銅の回収は、バイオソープションとは異なるメカニズムで生じており、それには、生物活性が必要であることが明らかになりました(論文 1)。

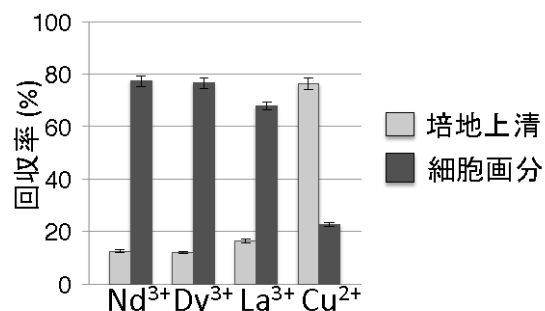


図3 準嫌気条件下、pH1の条件で、レアアース(Nd^{3+} 、 Dy^{3+} 、 La^{3+})と銅(Cu^{2+})を添加したところ、銅の細胞への回収率が低下するのに対して、レアアースの回収率は低下しなかった。

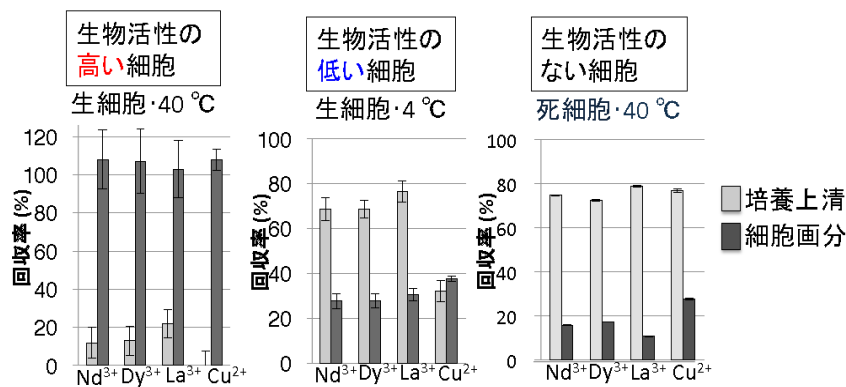


図4 培養条件5において、レアアース(Nd³⁺, Dy³⁺, La³⁺)と銅(Cu²⁺)を各5 ppmの濃度で含む40mM H₂SO₄ (pH2.5)からの金属回収を、生細胞もしくは死細胞を利用して、40℃と4℃で実験を行ったところ、生細胞を利用して、40℃で実験行ったときのみ、高い効率で金属が回収された。

研究テーマ B「酸性条件下での低濃度の金イオンの回収とナノ粒子形成」

最初に、*G. sulphuraria* の金属回収の効率について調べたところ、0.5 ppm という非常に低濃度の金イオンも 10 分以内に、90%以上の効率で回収することがわかりました。また、25 ppm 以上では、金イオンを回収するだけでなく、赤紫色の金ナノ粒子を形成しました。さらに、金イオンと細胞の濃度を最適化することで、0.5 μm 以上の金色の粒子を形成しました。このことは、金イオンが細胞に回収されただけでなく、還元が起こり、ナノ粒子が形成されたことを示します。

現在、金属廃液中には 30 ppm 程度ですが、工学的な方法では、回収が難しいという問題が存在します。*G. sulphuraria* による金イオンの回収がこのような問題に有効であることを示します。

3. 今後の展開

G. sulphuraria が、金属回収が通常難しい強酸性条件で、レアアースと金を高い効率で回収することを示しました。今後は、これらのメカニズムを明らかにしていきたいと思ひます。

レアアースの回収は、主に、バイオソープションとは異なるメカニズムで起こっており、今後は、他の生物が生育できない強酸性環境で生物活性を維持できる、*G. sulphuraria* のもつユニークなレアアース回収のメカニズムを明らかにしていきたいと思ひます。その一方で、金イオンの還元回収は、生物活性が必要なく、レアアースの回収とは異なるメカニズムでした。生物活性を伴わない金イオンの回収や還元は、自然環境中や、他の微生物や植物を用いた研究でも報告されており、*G. sulphuraria* における金イオンの回収や還元のメカニズムを明らかにすることで、他の生物とも共通する新しいメカニズムが知ることができればと思ひます。

4. 評価

(1) 自己評価

(研究者)

本研究以前も、微生物において、バイオソープションによる高効率でのレアアースの回収は報告されていましたが、その回収は、アルミニウムなどの他の金属の存在と、pHの低下

によって、回収効率が大きく下がることが報告されていました。研究報告会で頂いたアドバイスにより、低濃度での回収に的を絞ることで、本研究で、*G. sulphuraria* が、アルミニウムを含む複数の金属が存在する酸性条件で、ごく低濃度のレアアースの回収できること、また、その回収メカニズムがバイオソープションとは異なる生物作用であることがわかったことは、有意義でした。実際に、プレスリリースにより、新聞等への掲載や、企業からの問い合わせ、国際会議の招待講演依頼があったことから、社会的に高い関心を集める情報を発信することができました。その一方で、研究を進める中で、ナノ粒子化した金属の評価や、回収メカニズムの解明について、当初、予定していた生化学的な実験ではなく、化学分析や専門的な機器分析が必要になりました。このさきがけ期間中に、新たに、各専門的な機器分析を助けてくれる共同研究者をみつけることができたので、現在、報告できていないメカニズムの解明についても早急にまとめて報告したいと思います。

(2) 研究総括評価(本研究課題について、研究期間中に実施された、年2回の領域会議での評価フィードバックを踏まえつつ、以下の通り、事後評価を行った)

(研究総括)

硫酸性温泉紅藻の *Galdieria sulphuraria* が、強酸性条件で、レアアースを高い効率で回収すること、そのメカニズムが従来、微生物のレアアースの回収の主要なメカニズムであったバイオソープションとは異なること、低濃度の金イオンを、高い効率で、細胞に回収することを示した。現在、レアメタルの社会的需要は高いのに対して、低濃度のレアメタルをリサイクルする方法は実現されておらず、社会的に関心の高い問題に取り組み、新しい知見を示したことは評価できる。今後、レアアースと金イオンの回収メカニズムを明らかにすることが期待される。

5. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

1. Minoda A, Sawada H, Suzuki S, Miyashita S, Inagaki K, Yamamoto T and Tsuzuki M, "Recovery of rare earth elements from the sulfo-thermophilic red alga *Galdieria sulphuraria* using aqueous acid." Appl. Microbiol. Biotechnol. (2014) 99 (3) 1513-1519
2. Miyashita Si, Groombridge AS, Fujii S, Minoda A, Takatsu A, Hioki A, Chiba K and Inagaki K Highly efficient single-cell analysis of microbial cells by time-resolved inductively coupled plasma mass spectrometry. J. Anal. At. Spectrom. (2014) 29. 1598-1606
3. Shiratake T, Sato A, Minoda A, Tsuzuki M, Sato N, Air-Drying of Cells, the Novel Conditions for Stimulated Synthesis of Triacylglycerol in a Green Alga, *Chlorella kessleri*. PLoS One (2013) 8(11): e79630

(2) 特許出願

研究期間累積件数: 3 件

1.

発 明 者: 都筑幹夫、佐藤典裕、養田 歩、今泉 厚

発明の名称: トリアシルグリセロールの製造方法

出願人: (株)セラバリュース 出願日: 2013/02/25

出願番号: PCT/JP2013/054701,2013

2.

発明者: 蓑田 歩、山本 高郁

発明の名称: 金属の回収または除去方法、および脂質または色素の生産方法

出願人: 山本 高郁

出願日: 2012/2/01

出願番号: PCT/JP2012/005866,2012

3.

発明者: 都筑幹夫、佐藤典裕、蓑田 歩、今泉 厚

発明の名称: トリアシルグリセロールの製造方法

出願人: (株)セラバリュース

出願日: 2012/02/09

出願番号: 特願 2012-042604

(3)その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

学会発表

1. 蓑田 歩・澤田仁美・鈴木園枝・五十嵐健輔・桑原朋彦・都筑幹夫

硫酸性温泉紅藻 *Galdieria sulphuraria* における金イオンのミネラルイゼーション、

2014/9/12-14 第 78 回植物学会(東京)

2. 附 星宇・伊藤恵美・蓑田 歩 硫酸性温泉紅藻 *Galdieria sulphuraria* の高 CO₂ 条

件への適応についての生理学的解析、2014/9/12-14 第 78 回植物学会(東京)

3. 鈴木園枝・伊藤恵美・米田広平・吉田昌樹・Randeep Rakuwal・蓑田 歩

硫酸性温泉紅藻 *Galdieria sulphuraria* の鉄欠乏応答の生理・生化学的解析、2014/9/12-14

第 78 回植物学会(東京)

4. 伊藤恵美・蓑田 歩

硫酸性温泉紅藻 *Galdieria sulphuraria* の硫酸耐性機構についての生理学的解析、

2014/9/12-14 第 78 回植物学会(東京)

5. 蓑田 歩、山本高郁、都筑幹夫 「循環型エネルギーを利用した硫酸性温泉紅藻 *Galdieria*

sulphuraria によるレアメタル回収システム」日本鉄鋼協会 環境・エネルギー・社会工学部会シンポジウム「パイロリサイクル2」 2012 (松山)

6. 蓑田 歩、山本高郁、都筑幹夫

硫酸性温泉紅藻 *Galdieria sulphuraria* によるランタノイドの回収、2012/10/24、生物工学会(神戸)

7. 蓑田 歩

バイオテクノロジーによるレアメタル回収、日本鉄鋼協会 環境・エネルギー・社会工学部会シンポジウム「パイロリサイクル2」 2012/3/29、(横浜)

8. MINODA, Ayumi; ITAYAMA, Sho; YAMAMOTO, Takaiku; TSUZUKI, Mikio

Characterization of a metal metabolism in a thermophilic red alga, *Galdieria sulphuraria* 日本化学会第 92 春季年会 JST さきがけ四領域国際シンポジウム、2012/3/26-28、(東京)

プレスリリース

2014 年 10 月 1 日 筑波大・JST・産総研・大阪大 共同プレスリリース「硫酸性温泉紅藻が強酸性条件下でレアアースを効率的に吸収する」

2014 年 10 月 2 日 財経新聞に掲載

2014 年 10 月 2 日 日本産業新聞に掲載

2014 年 10 月 3 日 マイナビニュース、Yahoo ニュースに掲載

2014 年 10 月 4 日 日本経済新聞（北関東版）に掲載

2014 年 10 月 22 日 官庁通信に掲載

2014 年 10 月 24 日 科学新聞に掲載