

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 15 日現在

機関番号：24201

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26410196

研究課題名(和文) ペプチド修飾シリカ粒子充填カラムの開発とレアメタルイオン選択捕集システムへの応用

研究課題名(英文) Development of peptide-grafted silica-based column for selective recovery of rare metal ions

研究代表者

谷本 智史 (Tanimoto, Satoshi)

滋賀県立大学・工学部・准教授

研究者番号：50303350

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：ペプチドをカラム充填用シリカ粒子の表面に固定化し、金属イオン吸着材として用いた。用いたペプチドはカルボキシル基を側鎖に持つポリグルタミン酸とアミノ基を側鎖に持つポリリジンであった。それぞれのペプチド修飾シリカ粒子を用いて貴金属イオンの吸着実験を行なったところ、金イオンに対する高い吸着適性を持つことが明らかになった。したがって、ペプチド修飾シリカ粒子をカラムに充填して用いることで混合溶液からの選択吸着を行うことができると考えられる。また、金属イオン捕集後の粒子からの脱着実験も行い、簡便な操作で実用に値する脱着効率を得ることに成功した。

研究成果の概要(英文)：Peptides were immobilized on the surface of the silica particles for column packing material, and the peptide-modified particles were used as metal ions scavenger. The peptide used in this study were polylysine and polyglutamic acid, which have ionic side chain groups. Adsorption experiments of noble metal ions with the peptide-modified silica particles revealed that the particles showed high adsorption selectivity for gold ion. Therefore, the column filled with the peptide-modified silica particles may perform gold ion selectivity from a mixed ions solution. We also estimated desorption from the particles after the metal ion capturing, and the desorption efficiency was clarified to be practical enough.

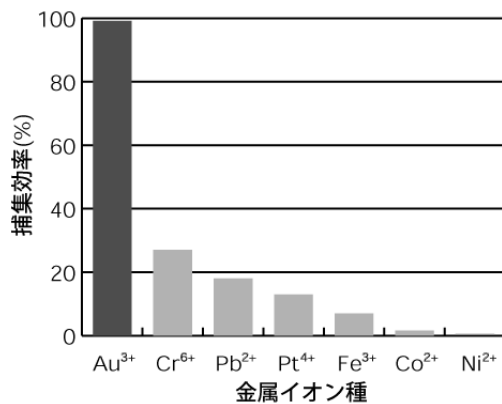
研究分野：高分子界面科学

キーワード：ペプチド 微粒子 貴金属 レアメタル イオン 選択吸着 カラム

1. 研究開始当初の背景

近年、水系からの金属イオンの回収に関する興味が高まってきている。特にヨーロッパや日本国内においては水質浄化の観点から研究が進められてきた。したがって、当初は有害物である重金属の除去を目的とした研究が中心であったが、最近ではレアメタルの枯渇問題が話題となり、循環型社会の概念の下に「金属イオンの回収 再利用」を目的とした研究が活発である。

申請者らは金属イオンの中でも平成 15 年頃から貴金属イオンに着目して、水中からの物質捕集材料に関する研究を行ってきた。その材料は機能成分としてアミノ酸を重合したペプチドを利用したもので、そのうちの 1 つ、我々がペプチドコポリマーゲルと名付け特許取得に至った物質および利用プロセスは、金イオンに特異的な捕集能を示し、且つ、低濃度側ではサブ ppm のオーダーまで、ほぼ 100% の捕集効率を有するものであった (下図)。

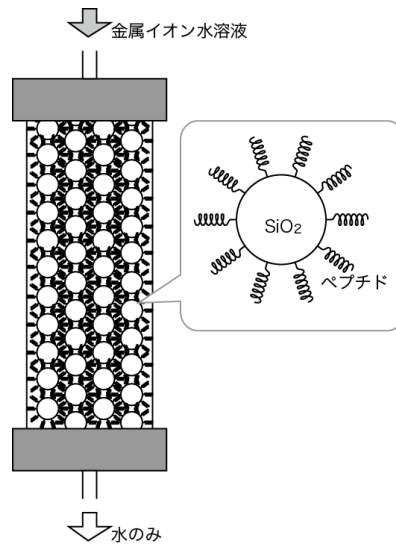


この物質はペプチドとポリエチレングリコールを組み合わせたブロック共重合体であり、周辺温度に反応してゾル状態とゲル状態を行き来するという特性を有している。この特性を利用し、攪拌と温度制御のみからなるシンプルなプロセスで金イオンを含有する水溶液中から金イオンのみを濃縮回収することに成功し、特許取得に至った。ただ、このプロセスはバッチ法であり、一度に大量の廃水に対して適用しにくいことが弱点であった。また、水溶液中に混合し、pH を制御することで金イオンとパラジウムイオンを取り分けるという第 2 のペプチド材料も開発したが、こちらもバッチ法での利用しかできなかった。そこで、この弱点を克服するために、貴金属イオンに特異性を示すペプチド材料をカラム内に固定化し、フロー法での貴金属イオン捕集を行うことを着想した。

2. 研究の目的

アミノ酸を重合して得られるペプチドをシリカ粒子の表面に固定化する。ペプチドの種類によって特定の金属イオンに対して選択的捕集能を示すことを、近年の我々の研究によって明らかにしてきた。このペプチド/シリカ複合粒子をカラム充填剤として用い、

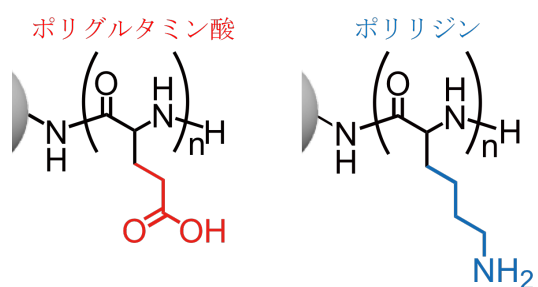
金属イオン選択捕集ろ過ユニットとすることで希薄工場排水の連続処理が期待できる (下図)。本申請では、この複合粒子の作製と貴金属イオンの選択捕集プロセスへの適用を検討する。



3. 研究の方法

(1) ペプチド修飾シリカの調製と充填モデルカラムの作製

ペプチドとしては塩基性ペプチドであるポリリジン、酸性ペプチドであるポリグルタミン酸を選択した。原材料となるアミノ酸を市販のシリカ粒子の表面からグラフト重合することでペプチド修飾シリカ粒子を得た。細径ガラスフィルターを簡易カラムとしてペプチド修飾シリカ粒子を充填し、各種金属イオン水溶液を通過させた。金属イオンの捕集効率は UV 分光計による濃度評価から検討した。



(2) 混合溶液に対する捕集実験

これまでに金、クロムなどの系に関しては捕集実験を実施済みである。金イオンに関してはポリグルタミン酸で修飾したシリカ、ポリリジンで修飾したシリカで捕集されることがわかっている。また、クロムに関してはポリグルタミン酸の系でのみ捕集され、ポリリジンの系では捕集されなかった。このようにペプチド修飾シリカには金属イオン種選択性が観察できている。したがって本計画では、複数の金属イオンの混合溶液をペプチド修飾シリカ粒子充填カラムに通過させ、選択

的イオン捕集を評価し、単独イオン種の水溶液を通過させる場合と捕集効率を比較した。

(3) 脱着実験

実用化を意識して、脱着実験を検討した。脱着実験により得られる脱着効率はカラムの繰り返し利用に関する極めて重要な情報であるため、ベストパフォーマンスを得られる条件確立が必須である。ペプチド修飾シリカ充填カラムに金属イオン水溶液を通過させてあらかじめ吸着捕集させた。その後、カラムに塩酸などの酸性水溶液を通過させ、脱着量を評価した。単独イオン水溶液と同様の評価を混合溶液の系についても実施する。混合溶液の場合は単独溶液とは異なる捕集構造をとっている可能性もあり、慎重な評価が要求される。また、金属イオンの回収プロセスにおける最終的なイオン種選択性は「捕集時の選択性」と「脱着時の選択性」との掛け算で評価するべきであるため、後者の選択効率を正確に評価する必要がある。

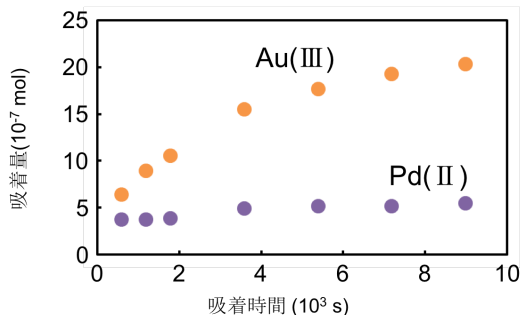
4. 研究成果

(1) ペプチド修飾シリカの調製と充填モデルカラムの作製

ペプチドとしては塩基性ペプチドであるポリリジンと酸性ペプチドであるポリグルタミン酸とを選択した。原材料となるアミノ酸は、あらかじめイオン性側鎖官能基（ポリリジンの系：アミノ基、ポリグルタミン酸の系：カルボキシル基）を保護基により保護したものを購入して用いた。アミノ酸はNCA開環重合によって、カラム充填用のシリカ粒子の表面からグラフトさせ、ペプチド修飾シリカ粒子を得た。保護基は吸着実験の前に常法により脱保護した。得られた粒子は細径ガラスフィルターを簡易カラムとして充填し、吸着実験に用いた。

(2) 貴金属イオン混合溶液中での吸着実験

上記カラムに金とパラジウム、白金の混合水溶液を通過させ、吸着実験を行った。そして通過後の混合水溶液中の金属イオン濃度を評価することで吸着効率を求めた。その結果、ポリリジンの系（下グラフ参照）、ポリグルタミン酸の系ともに金イオンに対する選択性が示唆された。これは単独イオン種の水溶液に対する吸着実験の結果から予想されたものと近い結果であった。



しかし、混合水溶液の系では単独イオン種の系の場合とは異なり、異種イオンによる阻害効果の存在が明らかになった。

(3) 吸着金属イオンの脱着実験

吸着実験を行った後のカラムに対して吸着金属イオンの脱着実験を行った。金属イオンの脱着は、吸着後のカラムに塩酸を通過させることで行った。その結果、一旦カラムに吸着された金属イオンが塩酸によって、脱着され、塩酸溶液として回収できることがわかった。脱着の効率は粒子に固定化したペプチドの種類によって異なった（下表参照）。ポリグルタミン酸の系では、金に対して約5割、パラジウムに関して約6割の脱着効率であった。ポリリジンの系では、それぞれ、金で約3割、パラジウムで約6割であった。効率には大小があるが、どちらのペプチド修飾シリカ粒子も金イオン、パラジウムイオンに対して吸脱着が可能な捕集材料として利用できることが明らかとなった。また、白金イオンに関しては、ポリグルタミン酸の系において、9割という高効率で脱着が可能であることが明らかとなった。このことはポリグルタミン酸修飾シリカ粒子が白金イオンの分離回収材料として適していることを示唆している。

	ポリリジンの系での脱着効率	ポリグルタミン酸の系での脱着効率
金	33%	52%
パラジウム	60%	61%
白金	7.2%	90%

(4) ポリリジン修飾シリカとポリグルタミン酸修飾シリカの混合充填カラムの検討

二種の粒子の等量混合充填カラムをこれまでと同様の手順で用意し、金とパラジウムの単独溶液からの吸着実験を行った。混合充填カラムの両方の金属イオンに対する吸着量は、ポリリジン修飾シリカ粒子のみで行った系での吸着量の半分以下であり、ポリグルタミン酸修飾シリカ粒子のみで行った系での吸着量とほぼ同じであった。これは各粒子の吸着速度が異なることに由来するとわかった。

次に両方のイオンの混合溶液からの吸着実験を行ったところ、パラジウムイオンの吸着は溶液中に共存する金イオンの影響を受けず、パラジウムの単独溶液での吸着と同じ量を捕集できた。一方、金イオンの捕集は優先して吸着したパラジウムによって阻害されるということがわかった。

また、混合充填カラムからの両金属イオンの脱着実験を行ったところ、どちらの金属イオンにおいても、脱着が阻害されることはなかった。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[学会発表](計 5件)

山田 航平・伊田 翔平・金岡 鐘局・廣川 能嗣・谷本 智史、PGluとPLysを含むペプチド固定化シリカ粒子を用いた貴金属イオン選択捕集、第66回高分子学会年次大会、2017年05月29日、幕張メッセ(千葉県千葉市)

山田 航平・伊田 翔平・金岡 鐘局・廣川 能嗣・谷本 智史、PGlu-b-PLys固定化シリカ粒子を用いたpH応答型選択的貴金属イオン捕集、第65回高分子討論会、2016年9月15日、神奈川大学(神奈川県横浜市)

山田 航平・伊田 翔平・廣川 能嗣・谷本 智史、PGlu-b-PLys固定化シリカ粒子を用いた貴金属イオン選択捕集、第65回高分子学会年次大会、2016年5月27日、神戸国際会議場(兵庫県神戸市)

谷本 智史・伊田 翔平・廣川 能嗣、ペプチド材料を用いた貴金属イオンの選択的回収、第26回プラスチック成型加工学会年次大会、2015年6月3日、タワーホール船堀(東京都江戸川区)

中村 律之・伊田 翔平・廣川 能嗣・谷本 智史、ペプチド修飾シリカ粒子充填カラムを用いた混合溶液からの貴金属イオンの選択的捕集-速度論的解析-、第63回高分子学会年次大会、2014年5月29日、名古屋国際会議場(愛知県名古屋市)

[その他]

ホームページ等

<http://www.mat.usp.ac.jp/polymer-chemistry/index.html>

http://db.spins.usp.ac.jp/html/166_ja.html

6. 研究組織

(1)研究代表者

谷本 智史(TANIMOTO, Satoshi)

滋賀県立大学・工学部・准教授

研究者番号：50303350

(2)研究分担者

該当なし