

令和 3 年 6 月 18 日現在

機関番号：12102

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18K05922

研究課題名(和文)耐酸性紅藻Galdieriaの細胞壁に学ぶ貴金属回収のための基盤研究

研究課題名(英文) Study on precious metal recovery inspired by the surface of a sulfo-thermophilic red alga Galdieria sulphuraria

研究代表者

蓑田 歩 (MINODA, Ayumi)

筑波大学・生命環境系・助教

研究者番号：10597280

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円

研究成果の概要(和文)：金属廃液中に含まれる低濃度の貴金属の回収を安価で選択的に高効率で低濃度の貴金属を回収可能な方法が望まれている。そこで、私達は、これまでに金属廃液から貴金属の選択的かつ高効率な回収を報告している、単細胞性紅藻Galdieria sulphurariaの貴金属回収メカニズムについて研究を行った。

XAFS分析により、内圏錯体の形成がその選択的かつ高効率の回収に重要であること、形成された内圏錯体の安定性により吸着や溶解が決まることを明らかにした。さらに、scICP-MS分析により、金属錯体が相互作用する細胞残基が変化することにより、貴金属を吸着する細胞集団の挙動に変化が生じることをみだした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究成果は、現在、経済的、環境保全の観点からリサイクルが必要とされる低濃度の貴金属の回収に貢献する。

さらに、バイオソープションの研究分野において従来の研究とは異なる新しい局面を切り開いた。バイオソープションは、生物学、環境科学などの基礎研究において古くから研究が行われ、実社会でも広く利用されている現象である一方で、これまでの研究はバルクデータの分析に留まっていた。本研究は、シングルセルICP-MSを利用して、バイオソープションにおける化学反応の変化が細胞集団の挙動の変化を引き起こすことを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：In the recycling of low-concentration precious metals contained in metal wastewater, inexpensive and selective method to recover precious metals with high efficiency is required. In this study, we investigated the mechanism of precious metal recovery from the unicellular red alga Galdieria sulphuraria, which has been reported to selectively and efficiently recover precious metals from metal wastewater.

XAFS analysis revealed that the formation of inner-sphere complexes is important for their selective and efficient recovery, and that the stability of the formed inner-sphere complexes determined their adsorption and dissolution. Furthermore, scICP-MS analysis revealed that changes in chemical interaction between the cellular residues and precious metal species altered the behavior of the cell population adsorbing the precious metals.

研究分野：植物生理学、微生物学

キーワード：バイオソープション 藻類 貴金属 シングルセル分析 ICP-MS XAFS 微生物

1. 研究開始当初の背景

金属廃液中に含まれる低濃度の貴金属のリサイクルでは、安価で選択的に高効率で貴金属を回収できる方法が望まれている。微生物を利用した貴金属回収は安価であるが、微生物は一般に中性域に生息するため、強酸性の金属廃液では機能しないことが実用化の障壁となっていた。そこで、私達は、強酸性・高温環境に生息する単細胞性紅藻のシアニディウム類 *Galdieria sulphuraria* に着目し、*G. sulphuraria* が、これまでに報告されている他の微生物に比べて強酸性条件下で貴金属[金(Au)とPd]の回収が可能であることをみいだした(Ju et al. 2016)。

2. 研究の目的

そこで、私達は、*G. sulphuraria* の貴金属吸着メカニズムの解明を目的として研究を行った。

3. 研究の方法

(1) 一細胞の元素分析が可能なシングルセル ICP-MS (ScICP-MS) 分析

これまでの研究で、貴金属は全ての細胞に均一に吸着されていないという予備データを得ていた。そこで、詳細にシングルセル ICP-MS 分析を行うことにより、貴金属を吸着した細胞集団の挙動がわかる。

(2) 金属元素の化学形態を明らかにする放射光 (XAFS) 分析

細胞に吸着した貴金属の化学形態を放射光分析 (XAFS, X-ray absorption fine structure) により明らかにした。XAFS 分析では、金属の価数を知ること、その酸化還元状態を知ることができるだけでなく、近隣元素の情報を得ることができ、貴金属錯体と相互作用する細胞残基を知ることができる。

4. 研究成果

(1) 貴金属錯体を吸着した細胞集団の挙動

は、酸濃度と貴金属種により異なる。

貴金属種 (Au, Pt, Pd) を吸着した細胞の挙動について、異なる酸濃度の塩酸溶液で scICP-MS 分析を行ったところ、全ての細胞に均一金属が回収されていないことがわかった (図1)。さらに、酸濃度を上げることで、金属を吸着する細胞の数と細胞あたりに吸着されている金属の量に変化が起きることがわかった (図1)。

(2) Au のバイオソープションメカニズム

5 mM 塩酸溶液では、Au (III) は Au (I) に還元され、S と主に内圏錯体を形成していた。500 mM 塩酸溶液では、主に Au₂S として存在していた。このことから、塩酸濃度があ

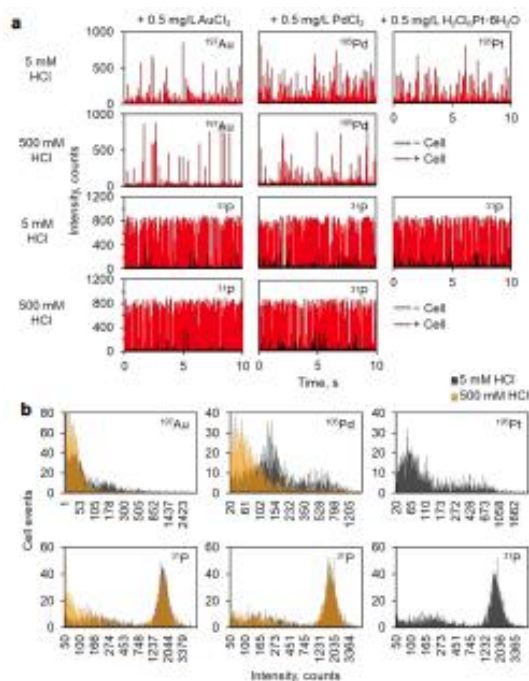


図 1 金属種と酸濃度による細胞集団の挙動の変化 a) scICP-MS データ b) ヒストグラム P は一定であるのに対して、Au, Pd, Pt の挙動は異なる。

がることにより、内圏錯体が解消され、Au₂Sポリマーとして、細胞表層に物理吸着をしている可能性が高いと考えられた。

(3) Pdのバイオソープションメカニズム

5 mM塩酸溶液では、Sと主に内圏錯体を形成し、一部、Nとも内圏錯体を形成していることがわかった。500 mM塩酸溶液では、主に、PdCl錯体として存在していた。このことから、塩酸濃度があがることにより、内圏錯体が解消され、PdCl錯体として、細胞表層に物理吸着をしている可能性が高いと考えられた。

(4) Ptのバイオソープションメカニズム

5 mM塩酸溶液では、Pt(IV)はPt(II)に還元されてNと内圏錯体を形成していることがわかった。Ptは、500 mM塩酸溶液では細胞に吸着することはできなかったことから、内圏錯体を形成できず、塩酸溶液に溶解していると考えられた。

(5) 溶液酸濃度による化学相互作用の変化が引き起こす細胞集団の挙動の変化

内圏錯体の形成がその回収に重要であり、形成された内圏錯体の安定性が、強酸条件でも貴金属錯体が吸着されるか、溶液に溶解するかを決めるのに重要であることがわかった(図2)。さらに、酸濃度の変化により、金属錯体が相互作用する細 残基が変化することにより、貴金属を吸着する細胞集団の挙動に変化が生じることをみいだした(図2)。

(6) まとめ

本研究では、XAFS分析による詳細な化学形態の分析により、貴金属が選択的に効率的に回収されるメカニズムを明らかにした。このことは、将来的に、現在、経済的、環境保全の 点からリサイクルが必要とされる低濃度の貴金属の回収に貢献するものである。また、バイオソープションについての新たな知見も得た。バイオソープションは、生物学、環境科学、その応用研究分野において古くから研究が行われ、実社会でも広く利用されている現象である一方で、これまでの研究はバルクデータの分析に留まっていた。本研究は、シングルセルICP-MSを利用して、バイオソープションにおける化学反応の変化が細胞団の挙動の変化を引き起こすことを明らかにし、バイオソープションの研究において従来の研究とは異なる新しい局面を切り開いた。

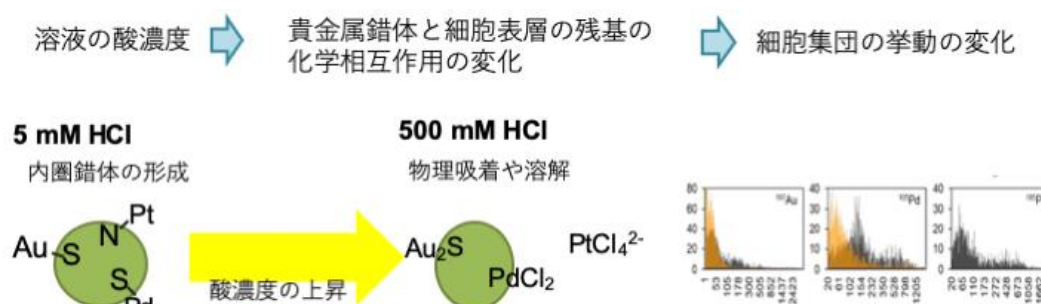


図2 化学相互作用が引き起こす細胞集団の挙動の変化

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 4件／うち国際共著 2件／うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 養田 歩	4. 巻 -
2. 論文標題 強酸性条件に適応した単細胞性紅藻イデユコゴメの選択的金属回収	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 生命金属ダイナミクス ~ 生体内における金属の挙動と制御 ~	6. 最初と最後の頁 4-50
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Yukihiko Fukuta, Yuu Hirose and Ayumi Minoda	4. 巻 -
2. 論文標題 Physiological Response to the Extraordinary Iron Stress in the Unicellular Red Alga Galdieria sulphuraria	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Japan Geoscience Union Meeting	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Yuki Oka Masaki Yoshida Ayumi Minoda Philippe Leproux Makoto M. Watanabe Hideaki Kano	4. 巻 -
2. 論文標題 Label free detection of polysulfides and glycogen of Cyanidium caldarium using ultra multiplex coherent anti Stokes Raman scattering microspectroscopy	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of RAMAN SPECTROSCOPY	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/jrs.6142	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Fukuda S, Yamamoto R, Iwamoto K and Minoda A	4. 巻 30
2. 論文標題 Cellular accumulation of cesium in a unicellular red alga Galdieria sulphuraria under mixotrophic condtion.	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 J Appl Phycol.	6. 最初と最後の頁 3057-3061
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s10811-018-1525-z	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 該当する

1. 著者名 袁田 歩	4. 巻 3
2. 論文標題 金属を集める藻類の産業利用ポテンシャル	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 アグリバイオ誌	6. 最初と最後の頁 28-31
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Iwamoto S and Minoda A	4. 巻 1
2. 論文標題 Bioremediation of Biophilic Radionuclides by Algae	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Algae	6. 最初と最後の頁 1-18
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.5772/intechopen.81492	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 該当する

[学会発表] 計4件(うち招待講演 0件/うち国際学会 0件)

1. 発表者名 若島朋幸, 尾関大徳, Chung You Yeon, 伊藤恵美, 袁田歩
2. 発表標題 強酸・高温条件に生息する単細胞性紅藻CyanidiophyceaeにおけるCO ₂ の利用
3. 学会等名 日本光合成学会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 尾関大徳、三角将洋、園池公毅、伊藤恵美、袁田歩
2. 発表標題 単細胞性紅藻Galdieira sulphurariaにおける高濃度CO ₂ が増殖及び光合成に与える影響
3. 学会等名 日本光合成学会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Chung You Yeon、伊藤恵美、蓑田歩
2. 発表標題 Expression analysis of Coenzyme A disulfide reductase in a thermo-acidophilic red alga, Galdieria sulphuraria
3. 学会等名 日本植物学会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 蓑田 歩
2. 発表標題 Study on the effective and selective recovery of precious metal ions using a sulfo-thermophilic red alga Galdieria sulphuraria.
3. 学会等名 生物物理学会 シンポジウム
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計0件

〔取得〕 計1件

産業財産権の名称 金属回収剤、金属化合物回収剤、及び、金属又は金属化合物の回収方法	発明者 蓑田 歩・王 暁 瞬・佐藤 真由美・ 山本 里恵	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、登録6688432	取得年 2020年	国内・外国の別 国内

〔その他〕

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------