

機関番号：24201
 研究種目：若手研究（B）
 研究期間：2009 年～2010 年
 課題番号：21760685
 研究課題名（和文） ペプチド修飾シリカ微粒子を充填したカラムによる貴金属イオンの
 選択的超高効率回収
 研究課題名（英文） Selective recovery of noble metal ions by using columns
 packed with peptide-grafted silica beads
 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

研究成果の概要（和文）：カラム充填用シリカ微粒子の表面にペプチドを固定化し、水系から貴金属イオンを捕集するカラム充填剤を開発した。得られたペプチド修飾シリカ微粒子をカラムに充填し、金イオンの捕集実験を行ったところ、この微粒子が金イオン捕集剤として利用出来ることが分かった。またペプチドの表面密度を変化させることで、金イオンの総吸着量や脱着効率が制御できることが分かった。これはペプチド側鎖官能基間の立体障害が重要なパラメータであることを示している。

研究成果の概要（英文）：We prepared peptide-grafted silica particles as a new column packing material in order to collect noble metal ions from their dilute aqueous solution. We have carried out Au ion recovery experiments by using columns packed with peptide-grafted silica particles, which have various graft density of the peptide chains. It was revealed that the surface density of the peptide chains was an important parameter to decide the adsorption amount and the desorption amount of Au ions.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009 年度	1,000,000	300,000	1,300,000
2010 年度	800,000	240,000	1,040,000
年度			
年度			
年度			
総計	1,800,000	540,000	2,340,000

研究分野：高分子界面科学

科研費の分科・細目：総合工学・リサイクル工学

キーワード：ペプチド、貴金属イオン、レアメタル回収、イオン吸着、カラム充填剤

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。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。ただし米国においては我が国に比し

て、まだ関心が低く、米国化学会年次大会などではようやく平成 17 年あたりから関連する研究発表が出始めた段階であった。

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、水中からの捕集材料に関する研究を行ってきた。その材料は機能性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。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たのである。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。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

本申請ではカラム充填用シリカビーズ表面にアミノ酸の重合体であるペプチドを生やし、電気電子産業から排出される廃水中の微量貴金属イオンをターゲットとした高選択性貴金属イオン回収カラムを開発することを最終目的とする。工場廃水中の貴金属イオンやレアメタルイオンは濃度・純度の高いものだけが回収業者の手で市場へと再循環されており、低濃度であったり混合物であったりする場合は商業的に成立することが困難であった。本申請で提案する貴金属イオン選択回収カラムはサブ ppm オーダーという低濃度への適用が予想され、また貴金属イオン種選択性が期待できるため、貴金属イオンを含む混合水溶液系に対して極めて有効である。これまでの研究成果より、シリカ表面にペプチドを生やす手法については習熟している。したがって、研究期間内には捕集を行う際のパラメータを決定する。具体的には、金イオンを選択捕集する際に最適なアミノ酸の組合せとペプチド鎖長、ペプチド表面密度を明らかにすることと、白金、パラジウムなど他の貴金属イオンにマッチしたアミノ酸を選ぶための指針を明らかにすることを目指す。

3. 研究の方法

シリカ微粒子表面をアミノ基修飾し、そのアミノ基を開始点としてペプチドの重合を行う。ペプチドは貴金属イオンに対して選択捕集特性を有しているため、この微粒子材料を基体に固定化した貴金属イオン捕集材料とする。このペプチド修飾微粒子材料はカラムに充填されることで、フロー法による高効率貴金属イオン捕集プロセスへと応用できる。まずは金イオンを捕集対象とし、その後、他の貴金属イオンやレアメタルイオンに適用範囲を広げる。

(1) シリカ微粒子から生やすペプチドはポリリジンを選択する。ポリリジンは側鎖にアミノ基を有するペプチドで、これまでの結果から金イオン捕集に有効であることがわかっている。合成手順は確立されており、以下の二段階で行う。①シランカップリング剤によりシリカ微粒子表面にアミノ基を導入する。この際の条件によって表面修飾密度をコントロールする。②反応性を高めるために環状構造に変換したアミノ酸を、シリカ表面のアミノ基を開始剤として重合する。

(2) 得られたペプチド修飾シリカ微粒子をガラス製のカラムに充填し、フロー法による金イオン捕集実験を行う。試料としては金イオン水溶液を選び、紫外可視分光光度計によって濃度変化を追跡する。

(3) 捕集した金イオンは酸によって脱着できることがわかっているため、この系での酸による脱着性能を評価する。

(4) 表面修飾密度を変えながら捕集実験を行い、捕集能への影響を評価する。

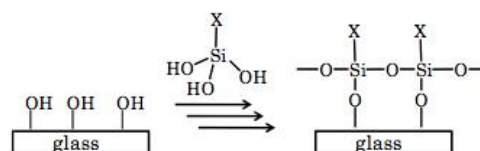
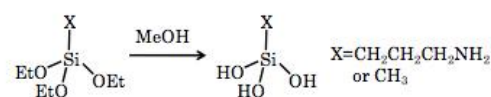
4. 研究成果

(1) 一連の合成手順を次のようにまとめた。表面へのアミノ基の導入と、そのアミノ基からのアミノ酸の重合という二段階になっている。

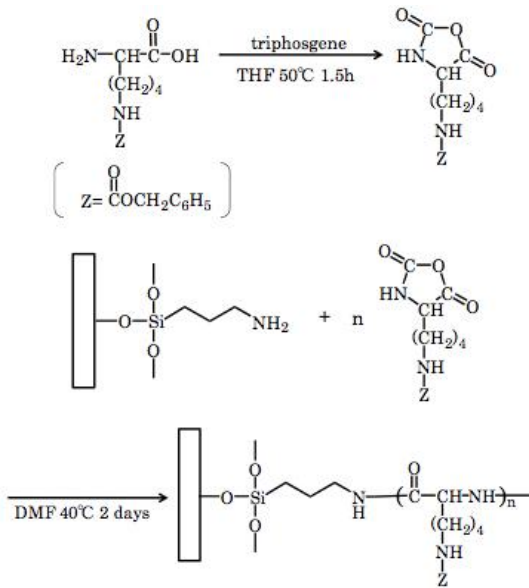


シリカ微粒子表面へのアミノ基の固定化はアミノプロピルトリエトキシシランというシランカップリング剤を用いて行なった。

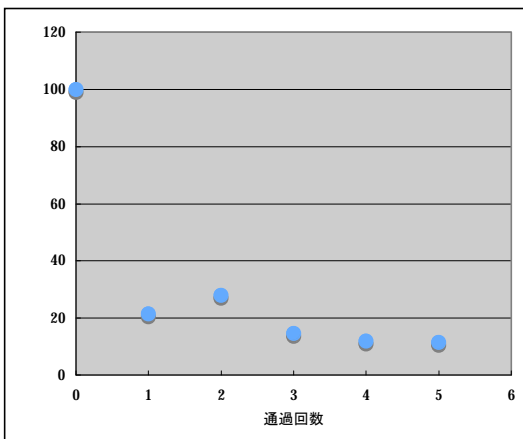
(下図参照) アミノ基の量はニンヒドリン法で定量し、シリカ表面が密に修飾されていることを確認した。



シリカ表面のアミノ基を開始点としてアミノ酸 (L-リジン) の重合を行った。アミノ酸は酸無水物の形に変換して用いた。(次頁図参照) 重合は定量的に進行したため、重合が制御できていると判断した。



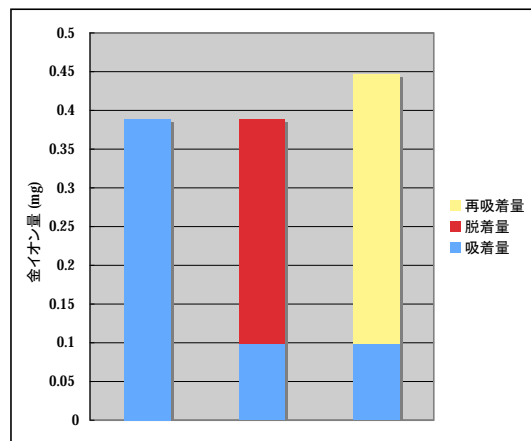
(2) 次にフロー法による吸着実験の結果を示す。内径 5mm のガラスフィルターにペプチド修飾シリカ微粒子を 100mg 充填し、そこに 100ppm 金イオン水溶液 5.00mL を流した。その後、濾液の濃度測定を行った。濾液は再度、ガラスフィルターに通過させ、通過回数を濾液の濃度をプロットしたものが次の図である。



金イオンは一度の通過で速やかに捕集され、水溶液中の濃度が減少した。

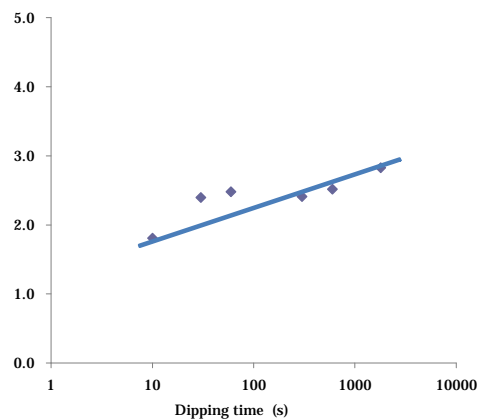
(3) 次に塩酸による脱着実験を行った。前項と同様にペプチド修飾シリカ微粒子をガラスフィルターに 100mg 充填したものに、100ppm 金イオン水溶液 5.00mL を流し、最大量吸着させた後、1mol/L 塩酸 5.00mL を 2 回流し、脱着作業を行った。その後、再び金イオン水溶液を 5.00mL 流し、再吸着を評価した。その結果が次のグラフである。左が最初の吸着量、中が脱着をさせた時の脱着量と脱着できずに残った吸着量である。右は脱着処

理の後に、再吸着をさせた場合の吸着量を示したものである。



はじめに吸着させた量の四分之三を脱着することができ、脱着量に相当する分の金イオンを再吸着することができた。このことから、このペプチド修飾シリカ微粒子が繰り返し利用に耐えうることが明らかとなった。

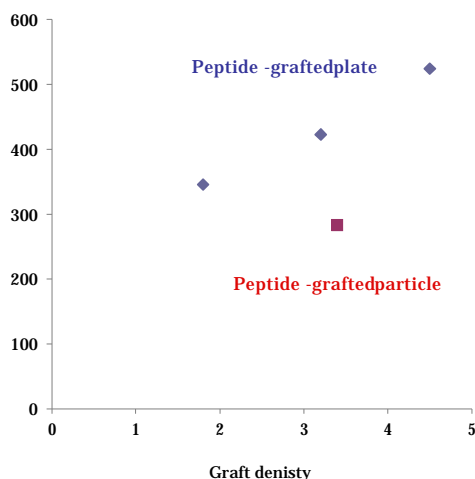
(4) 担体としてシリカ微粒子の代わりにカバーガラスを用い表面密度の制御を行った。シランカップリング剤での処理時間を変えることで表面アミノ基密度を制御することに成功した。(下図参照)



カラム充填剤を設計する際に、充填剤の表面構造は非常に大きな役割をはたす。カラムに液を通じるときに圧損などはプロセスの設計へとスケールアップを図る際にも制御が必要となってくる点であるため、今回の研究期間に、その制御方法が確立されたことは大きな意味を持つ。

得られた試料の中で表面アミノ基密度が 4.5、3.2、1.8 本/nm² のものにペプチドのグラフトを行い、グラフト密度の異なる 3 種の表面を作成した。それらペプチド修飾ガラスを用いて、金イオンの捕集実験を行った結果が

次の図の青色プロットである。縦軸は捕集金イオンの数で総アミノ基数を割ったものである。したがって、その値が小さい場合にペプチド側鎖のアミノ基が金イオン捕集により有効に働いているということを示している。また、赤色のプロットはシリカ微粒子を担体として同様の実験を行った結果である。近いグラフト密度の平板の系に比べて、ペプチド側鎖アミノ基が有効に使われていることが分かった。これらのことより、ペプチド側鎖の周辺の混み具合が金イオンの接近しやすさに影響し、結果として、捕集効率を変化させるというメカニズムが明らかとなった。



以上より、本補助金によって得られた成果は、今回の研究目的として掲げた金属イオン捕集カラム充填剤に関する成果というだけにとどまらず、「高分子修飾微粒子材料を流体中で用いる系」という大きな枠組での材料設計をする際に極めて有効な知見を得たということであると言えよう。

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)

[雑誌論文] (計2件)

- ①. Satoshi Tanimoto, Tohru Okunishi, Hitoshi Yamaoka, Yoshitsugu Hirokawa, Specific gold ion scavenger by means of sol-gel transition of peptide copolymer, *Polymer Journal*, Vol. 43, 313-316, 2011
- ②. Satoshi Tanimoto, Yasushi Nakamura, Hitoshi Yamaoka, Yoshitsugu Hirokawa, Diblock /triblock structural transition and sol-gel transition of peptide/PEG diblock copolymer having a terminal terpyridine Group Induced by Complexation with Metal Ion, *International Journal of Polymer Science*, Vol. 2010, 6 pages, 2010.

[学会発表] (計3件)

- ①. ペプチド修飾シリカを用いた貴金属イオン捕集カラム充填剤の開発, 川村 英俊, 足立 達也, 大倉 清幸, 佐藤 彰洋, 廣川 能嗣, 谷本 智史, 第60回高分子学会年次大会, 大阪国際会議場
- ②. 貴金属イオン捕集材としてのペプチド修飾シリカ表面の研究, 川村 英俊, 足立 達也, 廣川 能嗣, 谷本 智史, 第59回高分子学会年次大会, パシフィコ横浜
- ③. Selective gold ion scavenger composed of peptide copolymer gel, Satoshi Tanimoto, Yoshitsugu Hirokawa, GelSympo2009, 関西大学

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

なし

(3)連携研究者

なし