

平成 28 年 3 月 23 日

報道関係者各位

国立大学法人 筑波大学
国立研究開発法人 産業技術総合研究所
国立研究開発法人 科学技術振興機構(JST)

低濃度の金属廃液から金とパラジウムを効率的に回収 ～硫酸性温泉に生息する紅藻の優れた能力活用の可能性～

研究成果のポイント

1. 高温・酸性条件の硫酸性温泉に生息する紅藻は、強酸性条件下でも、濃度 0.5 ppm(0.00005%)の金とパラジウムを高い効率で回収することを見いだしました。これは、活性炭やイオン交換樹脂が吸着可能な濃度(5-30 ppm)の 1/10 以下の低濃度であっても回収が可能であることを示します。
2. 金やパラジウムの 10 倍近い濃度の銅を含む実際の金属廃液からでも、酸濃度を 0.6 M(モル濃度)程度にすることで、金とパラジウムを選択的に短時間で吸着回収、溶出できることも確認しました。
3. 環境に優しい効率的な回収方法の実用化に有望な研究成果です。

国立大学法人筑波大学(以下、筑波大学) 生命環境系の蓑田歩助教らは、硫酸性温泉に生息する紅藻 *Galdieria sulphuraria* の細胞表層が、強酸性条件下でも高い効率で、金とパラジウムを吸着することを見いだしました。

金やパラジウムなどの貴金属は、装飾品としてだけでなく、先端産業でも高い需要がある一方、地球上における存在量はとても少なく、そのリサイクルは重要な課題です。我が国を含む先進国には、都市鉱山と呼ばれるほど多くの産業廃棄物が存在し、例えば、金メッキ工場の廃液1トンには、優良金山の金鉱石1トン分に匹敵する量の金が含まれています。現在、金などの回収・リサイクルは一部行われていますが、低濃度の貴金属廃液からの効率の良い回収は難しく、高効率で低コストな環境に優しい回収方法が求められています。

今回、蓑田助教らは、高温・酸性条件に生息する硫酸性温泉紅藻 *Galdieria sulphuraria* に着目し、研究を進めた結果、この紅藻の細胞表層が、強酸性条件下においても高い効率で金とパラジウムを吸着することを見いだしました。さらに、王水^{※1)}ベースの実際の金属廃液の酸濃度を 0.6 M 程度にすることで、低濃度で含まれている金とパラジウムを 90%以上の効率で、*Galdieria sulphuraria*の細胞表層に短時間で選択的に吸着させた後、溶出できることを見いだしました。

本研究成果は、低濃度の金とパラジウムを低コストで回収・リサイクルする技術の開発につながることで期待されます。

本研究成果は、Bioresource Technology のオンライン速報版でも公開される予定です。

*本研究は、筑波大学 Ju Xiaohui(ジュ シャオフィ)博士、五十嵐健輔博士、桑原朋彦准教授、産業技術総合研究所物質計測標準研究部門の宮下振一主任研究員、藤井紳一郎主任研究員、稲垣和三研究グループ長との共同研究です。

*JST 戦略的創造研究推進事業個人型研究(さきがけ)の一環として行われ、他に、(公益財団法人)徳山科学技術振興財団などの支援、田中貴金属工業(株)からの実金属廃液の提供を受けました。

研究の背景

現在、貴金属を含む廃棄物や低品位鉱石からの貴金属の回収には、活性炭やイオン交換樹脂が利用され、貴金属を回収した活性炭やイオン交換樹脂からの貴金属の回収には、焼却処理、もしくは、低濃度のシアン溶液を利用した方法が用いられています。例えば、低品位の金鉱石からの金の回収では、大型プラントで数日間かけて、シアン溶液と活性炭を利用して、金鉱石からの金の溶出と、活性炭への吸着回収が行われます。その後、活性炭は金属選択性が低いため、活性炭を酸洗浄することで鉄や銅など他の金属を除いた後に、シアンを含む溶液で2、3日間かけて、活性炭からの金の溶出が行われています。各工程で生じる廃液に含まれる数 ppm 以下の金は回収されていません。

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おり、貴金属の回収においても、溶液中で負電荷を持つ貴金属イオン錯体と、正電荷を持つ細胞表層のアミノ基などの間で起こる静電作用により、微生物の細胞表層に貴金属を吸着回収する方法(バイオソープション^{注2})が、提案されています。

しかし、ほとんどの微生物の細胞表層では、強酸性条件下では吸着効率が大幅に低下すること、また、細胞に吸着した貴金属を回収するために細胞を焼却すると、細胞内のリンなどが焼却後に残るせいで純度が低下すること、鉱石からの溶出にもよく使われるチオウレアによる溶出では、細胞から溶出してきた貴金属がチオウレアと錯体をつくるため、下流の工業プロセスに使いにくいことなどの問題がありました。

本研究では、上記の微生物を利用した貴金属回収における問題を踏まえて、*Galdieria sulphuraria* を利用して、実際の金属廃液中に含まれる貴金属を回収することを目的としました。

研究内容と成果

Galdieria sulphuraria は、日本の草津や登別などの硫酸性温泉にも生息する、イデユコゴメという和名を持つ単細胞性藻類の仲間です。*Galdieria sulphuraria* は、温泉の岩盤の表面などに見られ、強固な細胞壁を持ち、乾燥などの環境ストレスに強いことが知られています。

最初に、*Galdieria sulphuraria* の細胞表層への金とパラジウムの吸着による回収率について検討したところ、多くの微生物の細胞表層において、金イオンの吸着効率の低下が起こる 0.4 M 塩酸溶液(pH0.5)でも、金とパラジウムが高い効率で細胞に回収されました(図 1)。また、その細胞表層は、活性炭やイオン交換樹脂が吸着可能な濃度(5-30 ppm)の 1/10 以下の濃度である 0.5 ppm の金とパラジウムを、90%以上の効率で回収することができました。これら細胞表層への金とパラジウムの回収は、筑波大学による細胞群の元素分析と、産業技術総合研究所による1細胞ごとの元素分析によって確認しました。

次に、実際の王水ベースの金属廃液の酸濃度を 0.6 M に調整し、*Galdieria sulphuraria* を加えたところ、30 分以内に、金とパラジウムを 90%以上の効率で回収することができました。この溶液は、金とパラジウムの 10 倍近い濃度の銅を含んでいましたが、金とパラジウムが選択的に回収されました(図 2)。死細胞でも、同様の効率で金とパラジウムを選択的に回収できました。さらに、金属廃液から 90%以上の金とパラジウムを 15 分間で回収した *Galdieria sulphuraria* に、0.2 M NH_4Cl 、2.8% NH_3 溶液を加えて混合すると、30 分後に、細胞に回収された金とパラジウムのうち、48%の金と 77%のパラジウムが溶液中に溶出され、溶出液には、銅など他の金属は検出されませんでした。また、溶出された金とパラジウムは、金メッキ加工のような工業プロセスで利用される塩化物錯体であり、その後の精製や利用が容易であると考えられます。

今回の成果をまとめると、

- (1) 強酸性条件下における、*Galdieria sulphuraria* の細胞表層の金とパラジウムの回収効率は、これまでに報告されている微生物の細胞表層に比べて高く、現在利用されている、イオン交換樹脂や活性炭が回収可能な濃度(5-30 ppm)の 1/10 以下の低濃度(0.5 ppm)でも、90%以上であることを見いだしました。また、回収は、

30分で完了しました。

- (2) 酸濃度を 0.6 M に調整した王水ベースの実際の金属廃液からも、*Galdieria sulphuraria* を利用することで、金とパラジウムを 90% 以上の効率で 30 分以内に、選択的に回収することができました。
- (3) 細胞から溶出された金とパラジウムは、工業プロセスで利用される塩化物錯体であり、その精製や利用が容易であると考えられました。
- (4) 実験室レベルでは、金属廃液から *Galdieria sulphuraria* の細胞表層への金とパラジウムの吸着と溶出は、1 時間以内に完了しました。

今後の展開

本研究成果は、王水などの酸溶液中に含まれる金とパラジウムを短時間で、選択的に回収・リサイクルする、低コストで環境に優しい方法の実現につながる知見です。

Galdieria sulphuraria の金とパラジウムの回収は主に細胞表層でのバイオソープションに基づきますが、これまでに報告されている微生物のバイオソープションよりも、強酸性条件下でも、高い効率で金とパラジウムを吸着回収することが可能です。また、現行の活性炭やイオン交換樹脂よりも、低濃度、高効率で回収できることから、*Galdieria sulphuraria* は、低濃度の貴金属回収プロセスにおいて、低コストで、環境に優しい吸着剤として利用できると考えられます。

参考図

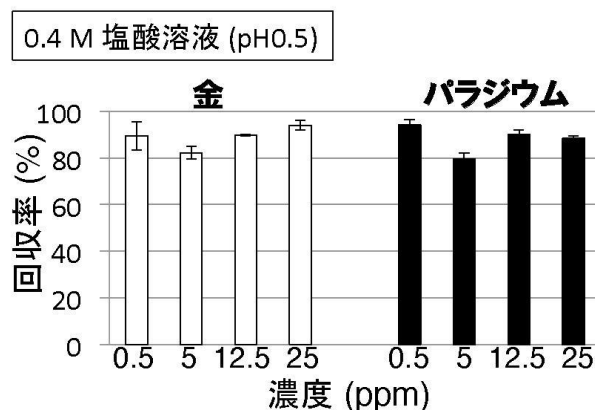


図1 強酸性条件 (pH0.5、0.4 M 塩酸溶液)下での、金とパラジウムの効率的な回収

強酸性条件(0.4 M 塩酸溶液、pH0.5)下でも、低濃度範囲(0.5-25 ppm)において、*Galdieria sulphuraria* に 80% 以上の金とパラジウムが 30 分以内に吸着回収された。

溶液組成

68 ppm Fe ^{2+/3+}	7 ppm Sn ²⁺
380 ppm Cu ²⁺	18 ppm Pd ²⁺
6 ppm Pt ⁴⁺	12 ppm Zn ²⁺
61 ppm Au ³⁺	
59 ppm Ni ²⁺	酸濃度(王水): 0.6 M

- ※ 死細胞でも同様の効率で回収可能。
- ※ 回収と溶出は、1時間以内に完了。

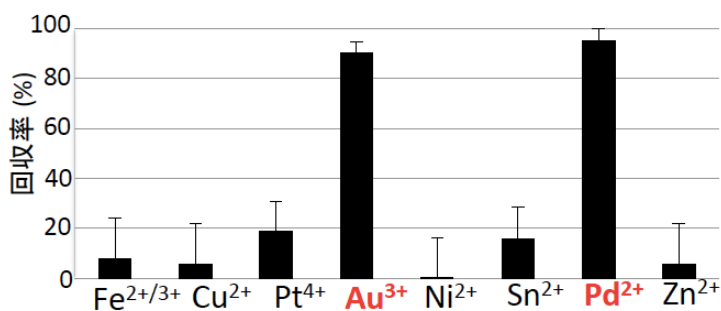


図2 *Galdieria sulphuraria* を利用した王水ベースの金属廃液からの金(Au³⁺)とパラジウム(Pd²⁺)の回収

Galdieria sulphuraria を、金とパラジウムの他、鉄(Fe^{2+/3+})、銅(Cu²⁺)、プラチナ(Pt⁴⁺)、ニッケル(Ni²⁺)、スズ(Sn²⁺)、亜鉛(Zn²⁺)を含む酸濃度を 0.6 M に調整した金属廃液に加えて 30 分間恒温状態を保つと、Au³⁺と Pd²⁺が選択的に *Galdieria sulphuraria* に回収された。

用語解説

注 1) 王水： 塩酸と硝酸を比率 3:1 で混合した溶液。酸化力が非常に強く、溶けにくい貴金属でも溶かせる。

注 2) バイオソープション： 生物吸着。微生物が金属イオンなどを吸着・保持する現象。活性汚泥などに応用されている。吸着・保持能力に、細胞の生死は関係しない。

掲載論文

【題 名】 Effective and selective recovery of gold and palladium ions from metal wastewater using a sulfothermophilic red alga, *Galdieria sulphuraria*

(硫酸性温泉紅藻 *Galdieria sulphuraria* を利用した、金属廃液からの金とパラジウムの効率的かつ選択的な回収)

【著者名】 Xiaohui Ju, Kensuke Igarashi, Shin-ichi Miyashita, Hiroaki Mitsuhashi, Kazumi Inagaki, Shin-ichiro Fujii, Hitomi Sawada, Tomohiko Kuwabara and Ayumi Minoda

【掲載誌】 Bioresource Technology

DOI: 10.1016/j.biortech.2016.01.061

問合わせ先

< 研究に関すること >

蓑田 歩(みのだ あゆみ)

筑波大学 生命環境系 助教

< JST事業に関すること >

川口 哲(かわぐち てつ)

科学技術振興機構 戦略研究推進部 ライフイノベーション・グループ