

研究成果報告書

(国立情報学研究所の民間助成研究成果概要データベース・登録原稿)

研究テーマ (和文) AB		超高分子量硫酸化糖鎖を用いたレアアースメタルの環境適応型選択回収技術の開発			
研究テーマ (欧文) AZ		Development of environmentally-adaptive technique for rare earth metal specific recovery using sulfated sugar chains with ultra-high molecular weight			
研究氏 代 表 名 者	カナ CC	姓)カネコ	名)タツオ	研究期間 B	2007 ~ 2009 年
	漢字 CB	金子	達雄	報告年度 YR	2009年
	ローマ字 CZ	Kaneko	Tatsuo	研究機関名	北陸先端科学技術大学院大学
研究代表者 CD 所属機関・職名		北陸先端科学技術大学院大学マテリアルサイエンス研究科・准教授			
概要 EA (600字~800字程度にまとめてください。)					
<p>多糖類の抽出効率を上げるために、オートクレーブを用いて 136°Cで 2 時間熱処理を行うことで、2kg の <i>Aphanotheca sacrum</i> 原種を溶解させることが可能となった。得られた溶出液は細胞体が含まれた粘濁な溶液であった。これは濾過の困難な溶液であったので、超遠心分離法により 30 万 g の強い遠心力で 30 分処理を行うことで、透明度の高い上澄み液を得ることができた。これを排除限界分子量 20000 の半透膜で透析処理することで脱塩した。得られた粘性の高い水溶液をアセトンに注ぐことで、繊維状の目的の多糖類を得ることが出来た。乾燥重量は 14 g であり 1 バッチで 10 g 以上の規模の抽出を行えた。次に、多糖類の硫酸化度を求めた結果、11 mol%の置換度であることが分かった、同時にカルボン酸は 22mol%存在することも判明した。この多糖類 0.5%水溶液を濃度 10<sup>-3</sup> M の塩化ネオジム水溶液に注いだところ、混合した瞬間にゲル状に固まった。そこで、吸着量を測定したところサクランの硫酸基とカルボン酸を合わせた負電荷の数に対し 3 分の 1 のモル量の Nd<sup>3+</sup> が吸着していることが判明した。この時の吸着定数は 6.5x10<sup>4</sup> M<sup>-1</sup> であった。同様の試験を二価イオンである Ca<sup>2+</sup> を用いて行ったところ、スライム状の物質が出来ただけで、吸着も 0.1M まで飽和に達しなかった。従って、多糖類は三価金属を効率よく吸着すると考えられる。また、Nd<sup>3+</sup> を吸着した状態の多糖類を電子顕微鏡で観察した結果、針状物質が放射状に集まっていることが判明した。次に、多糖類水溶液の誘電緩和測定を行ったところ、相関係数が 0.998 以上で 2 つのデバイ緩和から成ることがわかった。低周波側の緩和時間は 1 ms オーダー、高周波側の緩和時間は 1 μs オーダーであった。これらは多糖類の周囲に 2 種類の金属イオンの状態が存在することを示している。このことは、金属吸着しながらも水を多く含むゲル状態を保つことと相関があると考察できる。また、ゲルに直接電場を与えることで Nd<sup>3+</sup> を電析させることも可能であった。</p>					
キーワード FA	ラン藻	多糖類	希土類	超高分子量	

(以下は記入しないでください。)

助成財団コード TA					研究課題番号 AA								
研究機関番号 AC					シート番号								

発表文献（この研究を発表した雑誌・図書について記入してください。）									
雑誌	論文標題 <sup>GB</sup>	Cyanobacterial Megamolecule Sacran Efficiently Forms LC Gels with Very Heavy Metal Ions							
	著者名 <sup>GA</sup>	M. Okajima, S. Miyazato, T. Kaneko	雑誌名 <sup>GC</sup>	Langmuir					
	ページ <sup>GF</sup>	8526~8531	発行年 <sup>GE</sup>	2	0	0	9	巻号 <sup>GD</sup>	25巻15号
雑誌	論文標題 <sup>GB</sup>	Chemically Cross-linking Effects on the Sorption of heavy Metal Ions to Hydrogels of Cyanobacterial Megamoleculaes, Sacran							
	著者名 <sup>GA</sup>	M. Okajima, S. Miyazato, T. Kaneko	雑誌名 <sup>GC</sup>	Transaction of the Materials Research Society of Japan					
	ページ <sup>GF</sup>	359~362	発行年 <sup>GE</sup>	2	0	0	9	巻号 <sup>GD</sup>	34巻2号
雑誌	論文標題 <sup>GB</sup>								
	著者名 <sup>GA</sup>		雑誌名 <sup>GC</sup>						
	ページ <sup>GF</sup>	~	発行年 <sup>GE</sup>					巻号 <sup>GD</sup>	
図書	著者名 <sup>HA</sup>								
	書名 <sup>HC</sup>								
	出版者 <sup>HB</sup>		発行年 <sup>HD</sup>					総ページ <sup>HE</sup>	
図書	著者名 <sup>HA</sup>								
	書名 <sup>HC</sup>								
	出版者 <sup>HB</sup>		発行年 <sup>HD</sup>					総ページ <sup>HE</sup>	

欧文概要 EZ

We successfully extracted the megamolecular polysaccharide (molecular weight:  $1.6 \times 10^7$  g/mol), which contains carboxylate and sulfate groups at 33 mo% in total under the solution condition of 136 °C and 2 hrs by an autoclave system, from the jelly-like extracellular matrix (ECM) of the cyanobacterium *Aphanothece sacrum*, which has mineral absorption bioactivity. The purification of elution was made by the following steps; elution was ultra-centrifuged under a strong condition of 300000 g for 30 min, and then deionized in the membrane with an MWCO of 20000. The yield of the dried fiber was 14 g and attained to the aimed value. We investigated the gelation properties of polysaccharides binding with rare earth metal ions such as  $\text{Nd}^{3+}$ . The polysaccharide chain adsorbed rare earth metals, and lead to form gel beads. The  $\text{Nd}^{3+}$  binding ratio was one third to negative charges of sulfates and carboxylates of polysaccharides and binding constant was  $6.5 \times 10^4 \text{ M}^{-1}$ . On the other hand, the polysaccharides did not form gel beads in the presence of  $\text{Ca}^{2+}$  and the binding did not saturate below 0.1 M of metal ion concentration. Then, trivalent metal ions adsorbed to the polysaccharide chains more efficiently than divalent ions. Next the dielectric constant of the polysaccharide aqueous solution has been investigated. The equivalent conductivity at infinite dilution was in good agreement with that of  $\text{Na}^+$  ion in an aqueous solution. This revealed the counterion of the sacran is  $\text{Na}^+$  ion. The dielectric spectrum suggested that the lower frequency relaxation and higher frequency one appeared at 100 Hz and 100 kHz, respectively. Both relaxations could be fitted by Debye type relaxation. The lower and higher frequency relaxation time was determined to be around  $10^{-3}$  s and  $10^{-6}$  s. The results indicate that two types of condition of metal ions around sugar chains, which may be related with the fact that the polysaccharides contain water under the condition of multiple cross-linking by  $\text{Nd}^{3+}$  binding. Moreover electric deposition of Nd was successfully made from the gels of polysaccharides with  $\text{Nd}^{3+}$ .