

(様式第 5 号)

実施課題名 ※ XANES 分析による土壌中のイノシトールリンの同定
English Inositol phosphates in soils determined by P L-edge XANES

著者・共著者 氏名 橋本洋平
English Yohey Hashimoto

著者・共著者 所属 東京農工大学
English Tokyo University of Agriculture and Technology

- ※ 1 先端創生利用（長期タイプ、長期トライアルユース、長期産学連携ユース）課題は、実施課題名の末尾に期を表す（Ⅰ）、（Ⅱ）、（Ⅲ）を追記してください。
- ※ 2 利用情報の開示が必要な課題は、本利用報告書とは別に利用年度終了後二年以内に研究成果公開（論文（査読付）の発表又は研究センターの研究成果公報で公表）が必要です。（トライアルユース、及び産学連携ユースを除く）

1. 概要（注：結論を含めて下さい）

土壌から植物へのリンの供給を理解するためには、土壌中のリンの化学状態を把握することが必須となる。土壌中のリンは、無機および有機態で存在しているが、それらの具体的な化学形態の同定に関する研究例は少ない。本研究では、土壌中に存在するリンを P-L 端 XANES で測定し、併せて化合物形態が既知の標準試料とそのスペクトルを比較することによって、化学形態を同定することを目的とした。特に K 端 XANES では同定が難しいとされる有機態のイノシトールリンを、電子収量法で同定することを主眼とした。実験の結果、フィチン酸ナトリウムの標準試料は、特徴的なスペクトルが得られたが、他の化合物や土壌中のリンはノイズが多く、解析できるスペクトルが得られなかった。試料表面の酸化が原因である可能性があるが、詳細は分からない。

(English)

Chemical speciation of P is chiefly important to understand phosphorus (P) supply from soil to plant. Little is known about chemical speciation of P in soils. The objectives of this study were to determine P species in soils by using P K-edge XANES spectroscopy, with a particular interest in the identification of organic P such as myo-inositol hexakisphosphate (IHP). Among the reference standard analyzed, the XANES spectra of sodium IHP exhibited several characteristic peaks that can be used for differentiating it from other P compounds. However, the XANES spectra for the rest of P reference compounds and P in soils were noisy and difficult to find characteristic peaks.

2. 背景と目的

リンは植物の三大必須栄養元素であり、土壌中の化学状態によって植物への供給が著しく変化する。土壌中のリンは、無機態ならびに有機態に大別される。多くが有機態で存在していることが推測されているが、関連研究は少ない。研究がイノシトールリンは酵素で分解可能であるため、L 端 XANES と他の方法を援用してその存在量が定性・定量できれば、土壌中のリンの潜在的な利用源として新たな土壌管理につながる。本研究では、イノシトールリンの同定を L 端 XANES によって行い、K 端 XANES や抽出法など他の分析法と併せて、土壌中に存在するリンの化学状態を明らかにすることである。

3. 実験内容（試料、実験方法、解析方法の説明）

土壌は風乾燥し、0.1mm のふるいを通した微粉末を分析に供した。標準試料として各種リン化合物を供した。粉末試料をカーボンテープに塗布し、試料台に添付した。分析は BL12 の P-L 端全電子収量法、step size 0.1 eV, dwell time 1-2 秒で実施した。準備した標準試料は、フィチン酸 Na, フィチン酸 Ca, 水酸アパタイト、リン酸鉄などの有機無機化合物と、土壌試料である。実験データの解析は、Athena ソフトウェアを用いた。

4. 実験結果と考察

図1にフィチン酸NaのPL端XANESスペクトルを示す。エネルギー値137, 139, 147eV付近に特徴的なピーク, 138eV付近には小さなエッジが観察された。これらの特徴が, 他のリン化合物との区別, ならびに土壌試料中のリン化合物の同定に適用できる可能性がある。

一方, フィチン酸CaのXANESスペクトルは, 約138と147eVを頂点とする2つの広いピークが観察された。複数回同じ試料をビームの照射位置を変えながら分析したが, 結果はほとんど変わらなかった。他の標準試料(フィチン酸Ca, 水酸アパタイト, リン酸アルミニウム, リン酸鉄)ならびに土壌も測定したが, 図1のような特徴的なスペクトルは得られず, 平坦な形状が検出された。

先行実験(071276N)では, 水酸アパタイトの分析を本研究と同様の全電子収量法で実施し, メインピークなどを含む特徴的なスペクトルが得られているが, 次亜リン酸カルシウムなどいくつかの化合物のXANESスペクトルは, 明瞭なピークが見られないことが報告されている。

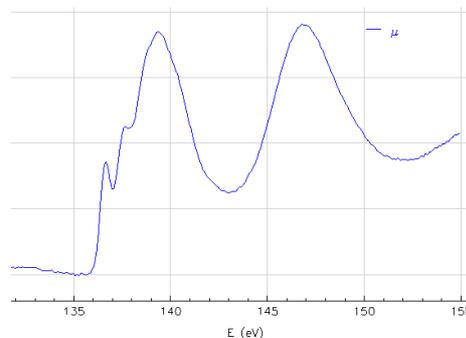


図1 フィチン酸NaのPL-edge XANES

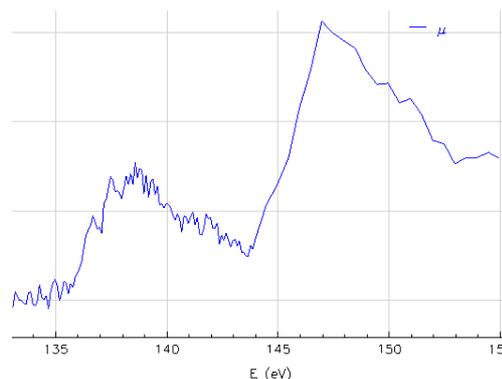


図2 フィチン酸CaのPL-edge XANES

5. 今後の課題

フィチン酸Na以外の試料のSN比が低く, 特徴的なスペクトルが得られていない原因は, よく分からない(ビームライン担当者と検討済み)。Kruseら(2009)の報告では, 本実験で分析した標準試料の測定には成功しており, 化合物種によってピーク位置に違いが見られている。Kruseらの分析は蛍光法で実施されている。今後蛍光法でも同様の測定を実施し, 違いを検討する。

6. 参考文献

Kruse, J., Leinweber, P., Eckhardt, K.-U., Godlinski, F., Hu, Y., Zuin, L., 2009. Phosphorus L2,3-edge XANES: overview of reference compounds. *Journal of Synchrotron Radiation* 16, 247-259.

7. 論文発表・特許 (注: 本課題に関連するこれまでの代表的な成果)

(環境試料のP K-edge XANESに関する論文)

Hashimoto, Y., Takamoto, A., Kikkawa, R., Murakami, K., and Yamaguchi, N. 2014. Decrease of phosphorus solubility in poultry litter during the composting process evidenced by chemical fractionation, P K-edge XANES and solution ^{31}P -NMR. *Environmental Science and Technology* (in press).

Hashimoto, Y., and Watanabe, Y. 2014. Combined applications of chemical fractionation, solution ^{31}P -NMR and P K-edge XANES to determine phosphorus speciation in soils formed on serpentine landscapes. *Geoderma* (in press).

8. キーワード (注: 試料及び実験方法を特定する用語を2~3)

リン, XANES, 環境試料

9. 研究成果公開について (注: ※2に記載した研究成果の公開について①と②のうち該当しない方を消してください。また, 論文(査読付)発表と研究センターへの報告, または研究成果公報への原稿提出時期を記入してください。(2013年度実施課題は2015年度末が期限となります。))

長期タイプ課題は, ご利用の最終期の利用報告書にご記入ください。