

Evaluation of Woody Materials by ToF-SIMS

Kazuhiko FUKUSHIMA, Kaori SAITO, Yasuyuki MATSUSHITA and Takanori IMAI

1 結 言

木材は死んだ細胞の集まり、すなわち木化した細胞壁の集合体である。木材を構成する細胞は、すべて形成層より派生したものであるが、機能発現のために、幾多の種類の細胞に分化する。たとえば、道管は水分通導を担い、木繊維は樹体を支持する役割を担うというように、木を構成する細胞のそれぞれは、樹木が生きていくために必要な機能を備えている。また、その細胞壁はそれぞれの機能に適した化学構造を有していることは容易に想像できる。

樹木木部細胞の最大の特徴は、リグニンを多く含むことにある。したがって、細胞の種類や壁層部位により、どのようにその化学構造が異なるのかに焦点が当てられてきた。このためには、組織構造レベルの情報と分子レベルの情報を一時的に入手できる方法が欠かせない。これまでに、臭素化した木部の SEM (走査型電子顕微鏡) および TEM (透過型電子顕微鏡) -EDXA (エネルギー分散 X線解析) 法¹⁾、特定のリグニン構造単位を放射性同位元素で標識しマイクロオートラジオグラフィにより可視化する方法²⁻⁵⁾、可視・紫外線顕微分光法^{6,7)}など多くの研究がなされてきた。これらの方法は、顕微分析であるため場所の特定(解像度)には問題ないものの、入手できる化学構造に関する情報には限界があった。一方、細胞壁を複合中間層(細胞間層+1次壁)と2次壁に富む画分、あるいは道管と木繊維に富む画分などに分け、ウェットな方法で化学分析⁸⁻¹⁰⁾する試みもなされてきたが、試料の出所に曖昧さを含んでいた。近年、各種 DHP (人工リグニン) を抗原とする免疫電顕法により特定の結合単位構造まで可視化できるとする報告^{11,12)}もなされているが、不定形であるとされるリグニンのどの構造が認識されているのか、十分に説明されていない。このように、組織構造と分子(化学)レベルの情報は、木材研究において、未だ完全には補完されてはならず、上述の「容易に想像できる」ことですら、科学的に証明されてはいないのである。

筆者は、組織構造レベルと分子(化学)レベルの情報をつなぐことこそが「木材学」と位置づけ、植物の進化と形態形成、そして機能分化した細胞壁成分の不均一な形成と構造・分布について研究を展開してきた。ここでは、筆者らが最近取り組んでいる飛行時間型二次イオン質量分析(ToF-SIMS)について紹介し、木質材料にどのように応用できるのかを解説する。

2 ToF-SIMS とは

ToF-SIMS 法(飛行時間型二次イオン質量分析法)は、一次イオン(ガリウムや金イオン)の照射によって、試料表面から放出されたイオンを測定することにより、表面の化学構造を調べる方法である(Fig. 1)。この方法は、 $\sim 10^{-9}$ sec にパルス化された一次イオンの照射により固体表面から放出された二次イオンを TOF 型質量分析計で計測するもので、半導体をはじめとする先端材料の解析評価に広く用いられてきている。未処理のまま、試料表面に由来する二次イオンを得ることができると同時に、そのイメージ像を短時間に得ることができる。つまり、ToF-SIMS 法においては、分子レベルと組織レベルの情報を同時に入手することが可能である。また、高分子化合物から派生する二次イオンは、モノマー単位まで効率よく低分子化される場合もあり、高分子内部の分子情報を触媒による分解反応をもちいることなく解析できることも特徴のひとつである。

3 リグニン分析

マツの MWL、LCC、DHP、重水素ラベルした DHP の正イオン ToF-SIMS スペクトルから、グアイアシル(G)リグニンに特徴的な正の二次イオンは、 $m/z137$ と $m/z151$ であることがわかった。 $m/z137$ では C_6-C_1 の構造が、 $m/z151$ の場合は C_6-C_1 と C_6-C_2 の 2 通りの構造が推定された¹³⁾。ブナ MWL も ToF-SIMS 分析において、4 つの主要なピーク(G 環由来のピークに加え、メトキシ分の質量数 30 がそれぞれ増加したシリングル(S)環由来イオンピーク $m/z 167, 181$) を与えた(Fig. 2)。これらの結果は、電子銃より照射された一次イオン (Ga^+) がリグニンをランダムに切断するのではなく、特定の切れやすい場所(単位間結合)を選択的に切断することを示唆した。

ToF-SIMS における二次イオンの発生機構を明らかにするために、グアイアシル型 2 量体モデル化合物を用いて詳細な検討をおこなった。8-0-4'、8-1'、8-5'、8-8' 型ダイマーから $m/z137$ と 151 のイオンが検出されたが、5-5' 型では分子イオンのみが得られた¹⁴⁾。このことから、リグニンより派生する 4 つの特徴的なイオン(G+S)は、細胞壁中のリグニン構造をある程度反映しているものと考えられる。

4 二次イオンのマッピング

ToF-SIMS は全イオンに対し計測可能であるため、標的分子二次イオンを選択的に抽出・マッピングして分布を捉えることができる。スライディングマイクロトーム仕上げのコブシ木口表面に対し、 $m/z137$ 、 $m/z167$ をそれぞれ G リグニン、S リグニン由来の二次イオンとして選択的

にマッピングしたところ、道管と道管に挟まれた細胞間層ではGリグニンに富むことが示された。しかしながら、オートラジオグラフ法やUV顕微鏡法で報告されているようなG,Sリグニンの顕著な不均一な分布は確認することはできなかった。

また、重水素で標識したリグニン前駆物質を樹木新生木部に投与し、リグニンが標識された部位をToF-SIMSで測定したところ、2次イオンとして $m/z=2$ の重水素アトミックイオンを抽出、マッピングすることに成功した。

さらに、スギ心材成分形成過程において、フェルギノールの2次分子イオン($m/z=285, 301$)のマッピングにも成功しており、心材成分の生合成をダイナミックかつ細胞レベルで追跡することにも道を拓いた¹⁵⁾。

最近では、抄紙科学において、ロジングリセリンエステルを含む中性ロジンサイズ剤の挙動を重水素ラベル化合物をもちいて可視化することにも成功している¹⁶⁾。また、紙の強度を向上させることから、ウエットエンド工程などで多く用いられているカチオン化デンプンの分布状態も、ToF-SIMSにより可視化できるようになった¹⁷⁾。

5 最後に

リグニン、抽出成分、紙添加剤にToF-SIMS分析が適用できることが示された。このことは、迅速かつ簡便な木材、パルプ等の生物材料の材質評価、あるいは劣化評価に本分析法が十分に役立つことを示唆している。また、マッピングにより、特定化学構造の分布を可視化することも示され、生体成分の生合成研究等に十分に活用できることを示した。ToF-SIMS分析は、あらゆる木材成分の分子情報を何の処理を施すことなく顕微レベルで動的に解析することを可能にするものと期待される。

参考文献

- 1) Saka, S. and Goring D.A.I. Biosynthesis and biodegradation of wood components (Higuchi T. ed.) pp51-62, 1985 Academic Press.
- 2) Terashima N. et al., *Holzforschung*, **42**, 347-350 (1988)
- 3) Fukushima, K. and Terashima, N. *Holzforschung*, **45**, 87-94 (1991)
- 4) Fukushima, K. and Terashima, N., *J. Wood Chem. Technol.*, **10**, 413-433. (1990)
- 5) Fukushima, K. and Terashima, N., *Wood Sci. Technol.*, **25**, 371-381 (1991)
- 6) Fergus B. J. and Goring D. A. I., *Holzforschung*, **24**, 118-124 (1970)
- 7) Wu, J. et al., *Holzforschung*, **46**, 181-185 (1992)
- 8) Eom, T.J. et al., *Cell. Chem. Technol.*, **22**, 211-219 (1988)
- 9) Westermarck, U., *Wood Sci. Technol.* **19**, 223-232 (1985)
- 10) Westermarck, U., et al., *Holzforschung*, **40**, 65-68 (1986)
- 11) Joseleau, J-P. and Ruel, K., *Plant Physiol.* **114**, 1123-1133 (1997)
- 12) Burlat, V. et al., *Plant Physiol. Biochem.*, **35**, 645-654

- (1997)
- 13) Saito, K., et al., *Biomacromolecules*, **6**, 678-683 (2005)
- 14) Saito, K., et al., *Biomacromolecules*, **6**, 2688-2696 (2005).
- 15) Imai, T., et al., *Planta*, **221**, 549-556 (2005)
- 16) Matsushita, Y., et al., *Japan Tappi Journal*, **59**, 79-87 (2005)
- 17) Matsushita, Y., et al., *Surface and Interface Analysis*, in press

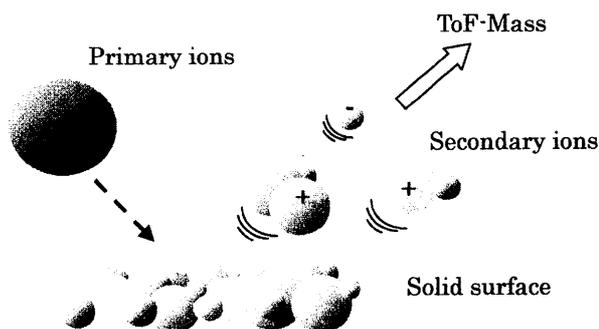


Fig. 1. Schematic diagram of the ToF-SIMS process

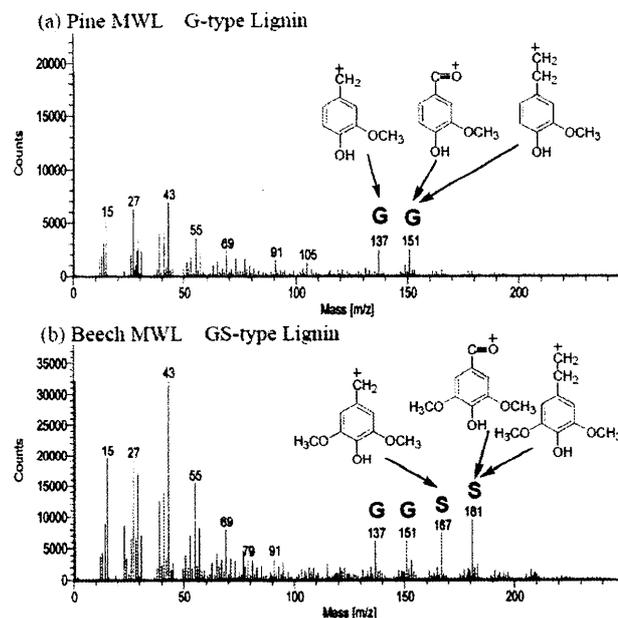


Fig.2. Positive ToF-SIMS spectra of (a) pine and (b) beech milled wood lignin (MWL). The figure shows the structures of the main secondary ions, each of which has a guaiacyl (G) or syringyl (S) ring. Pine (softwood) and beech (hardwood) MWLs are composed of G and GS lignin, respectively.