

藤森科学技術振興財団
研究実施概要報告書

(西暦) 2023 年 6月 30日

公益財団法人藤森科学技術振興財団
理事長 藤森 明彦 殿


藤森科学技術振興財団の助成金による研究が終了しましたので、下記のとおり報告をいたします。

所属機関 明星大学(現 東京農工大学)

准教授) _____

職 名 特任准教授 (寄付講座教員)

印

氏 名 吾郷万里子 

【提出書類】

(1)研究実施概要報告書(本紙)

添付書類(A4 版 3 枚以内):研究状況を示す写真等の資料

(2)収支報告書

添付書類:助成金を充当した経費の領収書

領収書を添付しない場合:支払一覧表と支払部門担当者確認署名

(1)テーマ

※スペースが足りない場合は、枠を追加いただいて構いません。

脱炭素社会に向けた木質バイオマスを活用した新規機能性材料の創製
～リグニン微粒子で安定化した機能性ピッカリングエマルジョン（カプセル）の UV 遮断性と抗酸化性～

(2)本研究の期間

(西暦) 2022年4月～2023年3月

(3)本研究の目的

本提案では、開発中の真球状リグニン微粒子の表面の化学的特性が均質であり、かつ両親媒性である特徴を利用して、水中油滴型 (o/w 型) ピッカリングエマルジョンを安定化の効果を明らかにするとともに、ピッカリングエマルジョンの UV 遮断性ならびに抗酸化性を評価し、様々な pH 条件下で物質保護機能を有するマイクロカプセルを調製する。より具体的には以下の通りである。

リグニンは分子構造に由来して元来 UV 吸収特性、抗酸化性を有する。ここでは、リグニン分子から平均粒径 1 μm の真球状リグニン微粒子を合成し、o/w ピッカリングエマルジョンの油滴表面に高密度に吸着・組織化した超分子構造により発現する UV 吸収と反射との相乗的な効果によって、広範囲の紫外領域を効果的に遮断する UV 特性と抗酸化性を評価するとともに、生理活性物質（クルクミン）の保持、水溶化を実験的に検証することで、機能性マイクロカプセルの開発につなげる。

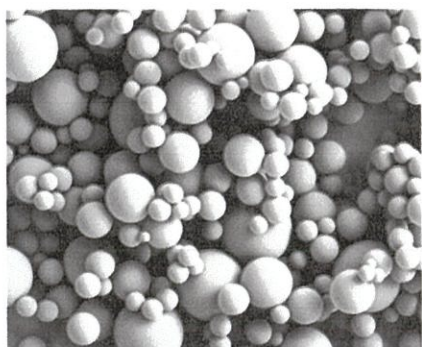
(4)本研究の概要

再生可能資源であるバイオマス成分を用いて、自然環境にも、生物学的にも負荷にならない、かつ特徴的な表面活性を有する新しい機能性微粒子を創出するため、本提案では、地球上でもっとも多量に存在する芳香族性高分子であるバイオマス成分、リグニンを用いる。リグニンは、製紙過程での副産物として大量に安価に入手可能である有用なバイオマス資源であるにもかかわらず、利活用が進んでいない。本提案のエアロゾルフロー法による真球状リグニン微粒子は、これまでにない化学的、形態的特徴を有することから、化石由来ポリマー微粒子の代替材料に止まらず、新しい機能性微粒子として、ヘルスケア、食品関連、塗料材料など様々な分野で応用されることが期待される。同時に、リグニンの利活用の促進にもつながることから、製紙業界、森林産業等の経済的な波及効果に繋がり、さらにバイオリファイナリーの構築、CO₂削減、循環型社会の構築技術の基盤となるものと予想される。一方で、クルクミンは生理活性物質として期待されているが、水溶化や、pHによる化学的安定性が課題であり、本提案はこれを克服する機能性カプセルの開発に資する。

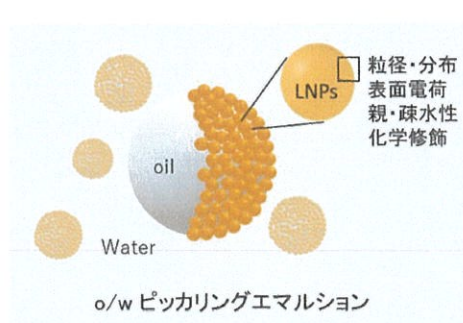
申請者は、再生可能資源であるリグニンを用いて、高生産的合成法による真球状リグニン微粒子（平均粒径 1 μm）の合成を開発し、その機能化に関する研究を進めている。本提案の微粒子合成法であるエアロゾルフロー法は、リグニン分子の自己集合組織化現象を利用した低エネルギー型の微粒子合成プロセスであり、ナノ～マイクロサイズの真球状粒子が高生産的に得られるのみならず、粒子化による新たな活性表面を創成する新たな機能化の手法ともいえる。これまで真球状リグニン微粒子の粒径、粒径分画、表面構造の制御できることや、粒子の表面エネルギーが均質であることを明らかにした。本提案はリグニン微粒子のアプリケーションの開発として、エマルション形態（油滴との複合体）をカプセルに見立てた新しい材料設計法の提案であり、食品、ヘルスケア、コーティング材料等への広範囲への応用が期待できる。

代表的なバイオマス資源であるセルロースに比較して、リグニンの利活用が進まない原因の一つに、分子構造や分子量の不均一性が挙げられる。このような不均一性はポリマー材料としては通常、特性低下を招くからである。しかし、本提案のリグニン微粒子は、ナノ～マイクロスケールの表面エネルギーの均質な分子集合体であり、微粒子の大きな比表面積、吸着、界面電気など、コロイド粒子表面の二次元的特性を際立たせることによって分子レベルの不均一性を克服するという新しいコンセプトに基づく革新的な材料設計法であり、リグニンの長年の課題を克服しうる。

リグニン微粒子の吸着によって安定化された o/w ピッカリングエマルションを用いた材料設計の実証実験として、あらかじめ生理活性物質（例、クルクミン）を一定量、食用油に溶かしておき、その後乳化処理によるリグニン微粒子によるカプセル型油滴（o/w エマルション）を作製する。エマルションに UV 光を照射したときのクルクミンの濃度変化を、UV 可視吸光光度計や蛍光分析を用いて経時的に測定し、安定性の定量的評価を行う。



エアロゾルフロー法で合成された球状リグニン微粒子



リグニン球状微粒子を安定化剤としたピッカリングエマルションの模式図

(5)本研究の内容及び成果

1. 両親媒性リグニン微粒子の o/w ピッカリングエマルジョン油滴分散安定性評価

エアロゾルフロー法で合成された両親媒性真球状リグニン微粒子を用いて、ピッカリングエマルジョンを調製し、エマルジョンの安定性を、乳化体積を指標に評価した。リグニン微粒子は、エアロゾルフロー法による合成を研究室内で別途テーマにより進めており、その合成条件を適用し、合成した。

リグニン原料として、クラフトリグニン（以下、KL）を使用し、前駆体となるリグニン溶液の濃度1～10%を変え、リグニン微粒子を合成し、粒度分布と形態を示した（図1）。どの濃度条件からも真球状のリグニン微粒子が得られたが、最も狭い粒度分布を有するリグニン濃度7.5%の溶液から得られたリグニン微粒子を用いることとした。

リグニン微粒子表面が両親媒性示し、炭化水素系オイル/水界面に吸着し、o/wピッカリングエマルジョンを安定化することを既往研究より明らかにしている。ここでは、クルクミン分解の実証試験のため、サラダオイル/水系（1/1, v/v）系に対して、リグニン微粒子を1%まで添加し、超音波プローブで間欠運転で合計3分間処理し、o/wピッカリングエマルジョンを調製し、その安定性を評価した。図2には、上記の操作によって形成された下層（水層）と上層（オイル層）、中間層（乳化層）のうち、乳化部分の体積の変化を示す。リグニン微粒子を1%添加したとき、乳化体積が最も大きく、また10日間以上体積を維持したため、この条件を用いて、クルクミンのUV分解に対する疎外効果を調査した。

はじめに、蛍光検出器を付属した高速液体クロマトグラフィーを用いて、クルクミン/オイル溶液の検量線を描き、信号強度とクルクミン濃度には線形な良好な相関関係を確認した。次に、クルクミン濃度0.378g/Lのオイル4 ml に対して、1%リグニン微粒子を含む水懸濁液をオイルと同体積加え、上記と同様に超音波プローブで処理し、o/wピッカリングエマルジョンを調製した。クルクミンを含有しても、乳化体積にはほぼ影響しなかった。この系に対して、100 WのUV光を照射し、クルクミンの分解速度を調査した。対象として、リグニン微粒子を含まない系でも同様に調査した（図3）。その結果、エマルジョン中のクルクミンは、対照サンプルに比較し、分解が抑制されることが明らかとなった。

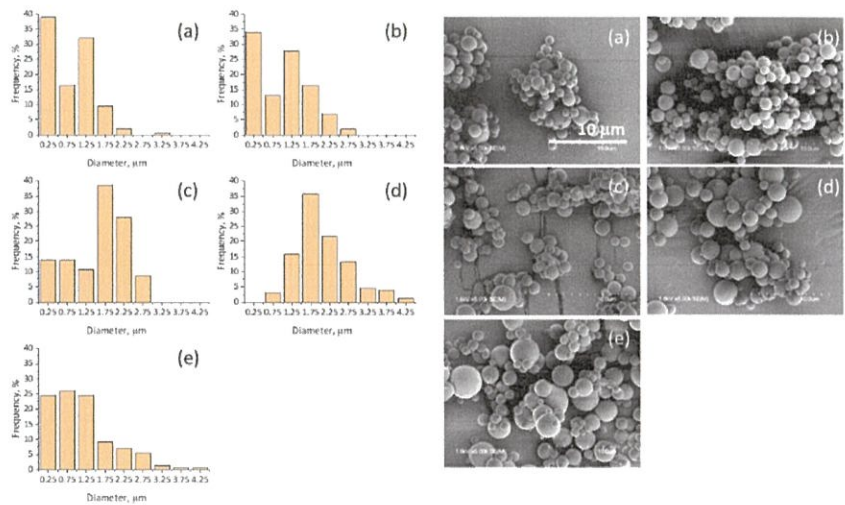


Figure 1. Particle size distribution and SEM micrographs for KLNPs obtained from the precursor solutions with the concentration, (a) 1, (b) 3, (c) 5, (d) 7.5, and (e) 10 %, respectively. Scale bar in SEM images, 10 μ m.

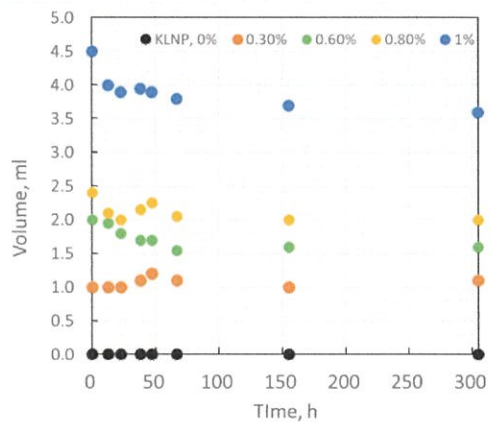


Figure 2. Emulsion volume of Pickering emulsions containing different Lignin particle concentrations, from 0 to 1 %.

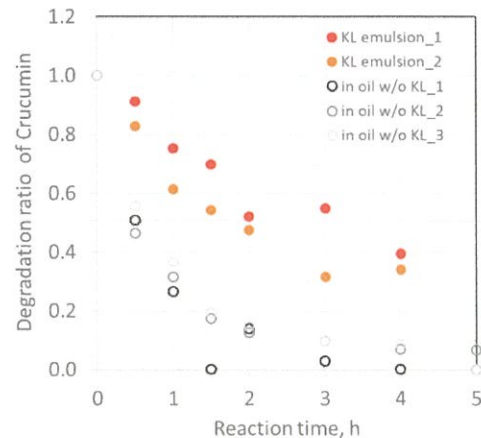
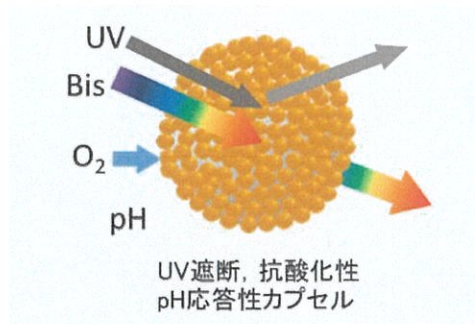


Figure 3. Curcumin degradation under UV irradiation, in o/w Pickering emulsions stabilized with lignin particles or in oil.

(6)本研究の考察

クルクミンは、抗炎症作用、消化器系の機能向上作用、ガン抑制作用など、様々な生理機能を有することが知られている。しかし、クルクミンは水への溶解度が $1 \mu\text{g/mL}$ 未満と極めて低く、経口摂取による体内への吸収は非常に限られている。また中性以上の pH 領域において速やかに加水分解を受けること、空気酸化を受けやすいなど不安定な物質でもある。したがって、クルクミンの化学的安定性と難水溶性の改善を図るため、エマルジョンによるカプセル化を試みた。

本提案の実験結果より、リグニン微粒子のオイル/水界面への吸着によって安定化された o/w ピッカリングエマルジョンはクルクミンは、UV 照射の分解に対して、明らかに分解を抑制された。リグニンはその化学構造に起因して、UV 吸収するため、ピッカリングエマルジョンを安定化する微粒子によって、UV 光を効果的に遮蔽したと考えられる。また、本系のエマルジョンは o/w 型であるため、連続相が水であり、難水溶性であったクルクミンをカプセル化することにより、水溶液中に分散することが可能であることを実証した。リグニン微粒子を用いたピッカリングエマルジョンは、難水溶性物質の水可溶（分散）化や、食品や医薬品の耐候性コーティング剤などへの応用が期待される。本実験では、溶存酸素の影響や pH、塩の影響については、調べられておらず、より実効性のある機能性材料の開発に向けた今後の課題である。



(7)共同研究者(所属機関名、役職、氏名)

なし

(8)本研究の成果の公表先

本結果の一部を，第14回大学コンソーシアム八王子（2022年12月3，4日）にて，口頭発表を行った。現在，誌上発表に向け，準備中。

[注]この報告書を当財団のホームページ等に掲載します。予めご了承ください。