



Press Release

令和4年1月25日

報道機関 各位

国立大学法人東北大学多元物質科学研究所
国立大学法人奈良先端科学技術大学院大学
国立研究開発法人海洋研究開発機構（JAMSTEC）

完熟トマトは何故あんなに赤い？ ～カロテノイド微粒子の歪んだ現実～

【発表のポイント】

- 成熟した野菜や果実の鮮やかな色調を生み出す色素カロテノイドの色調には、分子の「歪み」が強く影響していることを明らかにしました。
- 天然素材が持つ本来の色調を引き出した着色技術や柔らかい分子を基盤とする新規ナノ材料の開発などへの応用が期待されます。

【概要】

野菜や果物が赤やオレンジなどに色付くのは、熟成過程でクロロフィルから生産されるカロテノイドと呼ばれる有機色素が形成する微粒子が原因です。鮮やかな色あいは種子運搬者の目に留まりやすくして生息範囲を広げる生存戦略の一環です。一般的な有機色素が芳香族を基本骨格とする剛直な分子構造を有するのに対して、カロテノイドはポリエン^{注1)}骨格に由来する柔軟性に富む分子構造が大きな特徴です。これはカロテノイド分子が応力に応答して歪みやすく、その歪んだ形や動きに応じて分子が持つ特性も変化しやすいことを意味しています。

東北大学多元物質科学研究所の鈴木龍樹助教、奈良先端科学技術大学院大学物質創成科学領域の安原主馬准教授、海洋研究開発機構の出口茂生命理工学センター長は、カロテノイドの柔らかな分子構造に由来する「歪みやすさ」がその独特の色調を生み出していること、カロテノイドの分子歪みが微粒子の光学物性（色調）に影響していることを初めて明らかにしました。天然素材が持つ本来の色調を引き出した鮮やかな着色技術や分子の歪みによって物性を制御可能な新規ナノ材料の開発などへの応用が期待されます。

本成果はアメリカ化学会が発行する *The Journal of Physical Chemistry C* 誌に2022年1月21日付（米国時間）でオンライン掲載されました。

【背景】

トマトやニンジンなどに含まれるカロテノイドは黄色・橙色・赤色を呈する色素で、食品産業では天然由来の着色料として広く用いられています。水に溶けにくいカロテノイドを使って飲料などの水系の食品を着色する場合には、微粒子化して水に分散した状態で使用されます。面白いことに、微粒子化したカロテノイド（以下、カロテノイド微粒子）の色調は、粒子のサイズが大きいバルク結晶（粒径：数十マイクロメートル）に比べて淡い色を示します。例えばニンジンなどに含まれる β -カロテンのバルク結晶は赤色なのに対し、微粒子は黄色です。カロテノイドを用いた食品用色素の開発では微粒子の色調を精密に制御する必要がありますが、色調変化の分子メカニズムが未だよくわかっていないことが大きな問題でした。

鈴木助教らの研究チームは微粒子化に伴う色調変化の要因として、カロテノイドのポリエンを基本骨格とした分子構造が持つ柔軟性に着目しました（図 1(a)）。固体の色調は分子構造と分子配列の2つの構造因子で決まりますが、一般的な有機色素は芳香族を基本骨格とする剛直な分子構造を持っているため（図 1(b)）、分子配列が色調を支配します。一方、柔らかい分子骨格を持ち分子自体が歪みやすいカロテノイドでは、歪みによる分子構造の変化も固体の色調に大きな影響を与えると考えられます。しかしながらカロテノイドの微粒子に伴う色調変化は分子配列の観点からの説明しかされておらず、分子構造の影響は考慮されていませんでした。今回の研究では作製したカロテノイド微粒子について電子顕微鏡観察およびラマン分光を用いた詳細な解析を行い、分子の歪みによる分子構造の変化と色調との関係を考察しました。

【成果】

4種のカロテノイド「リコペン：完熟トマトの赤色の元、 β -カロテン：ニンジンのオレンジ色の元、ルテイン：ほうれん草に多く含まれる黄色色素、アスタキサンチン：鮭やエビ、カニなどに多く含まれる赤色色素（全て三栄源エフ・エフ・アイ株式会社より提供）」について再沈澱を原理とした手法によって、ナノサイズ（粒径 50 nm 程度）の微粒子を作製しました（図 2(a)）。得られたカロテノイド微粒子の微細構造についてクライオ透過型電子顕微鏡を用いて詳細に解析したところ、結晶性とアモルファス性の2つのドメインから構成されていることがわかりました（図 2(b)）。

次にそれぞれのドメインを構成する分子は歪み方が異なると仮説を立て、ラマン分光測定を行いました。カロテノイドのラマンスペクトルでは、カロテノイドを構成するポリエンの炭素-炭素二重結合の対称伸縮振動に対するピークの波数と有効 π 共役長に相関が現れることが知られています。つまりラマンスペクトルのピーク位置から得られる有効 π 共役長を元にして、分子の歪みの度合いを見積もることが可能です。まずバルク結晶では、カロテノイド分子のポリ

エンが持つ理想的な共役二重結合の数（リコペン、 β -カロテン、アスタキサンチンは10、ルテインは9）に対応したスペクトルが得られ、微粒子中のカロテノイド分子が歪んでいないことがわかりました。一方、カロテノイド微粒子のスペクトル解析では（図3(a)）、バルク結晶中と同じ有効 π 共役長を持つ歪んでいない分子と、バルク結晶中よりも有効 π 共役長が短い歪んだ分子が含まれていることがわかりました（図3(b)）。さらに微粒子化に伴って短縮した有効 π 共役長と吸収ピークの短波長シフトとの間に良い相関関係が成立することを見出されたことから（図4）、有効 π 共役長の短縮に伴い微粒子の色調がバルク結晶に比べて淡色化する主因が分子歪みであると結論づけました。

【今後の展望】

柔らかい分子の動きや形を制御する試みは、形の変わりにくい剛直な分子系では考えられてこなかった制御因子であり、「柔らかさ」に特有な新たな物性を生む可能性がある概念です。しかし、分子の細かい動きである「柔らかさ」を精緻に制御することはまだまだチャレンジングな課題です。今後は分子の柔らかさを制御するプロセスの開発や理論・計算に基づく「柔らかさ」の評価方法の確立など、柔らかい分子の科学に挑戦していきます。

また、野菜や果物など果実中ではカロテノイドが微粒子の状態では細胞に蓄積されていることが知られています。つまり、トマトなどが成熟する過程で色づくメカニズムの一端にはカロテノイド微粒子の成長が関与していることが考えられます。生体内の微粒子についても分子歪みの観点から解析を行うことで、植物が進化の過程でカロテノイドを色素として選択した理由に迫ると共に、分子の柔らかさによって光学特性を制御可能な有機色素の分子設計等バイオミメティクス^{注2)}にもとづく工学応用に繋がることも期待して材料開発を進めて行く予定です。

本研究は、科学技術振興機構研究成果最適展開プログラム A-STEP シーズ育成タイプ JPMJTR164B 「深海極限環境に発想を得た高温・高圧技術による天然食品素材の高付加価値化」、および物質・デバイス領域共同研究拠点の助成を受けて実施されたものです。本研究で使用したカロテノイドは三栄源エフ・エフ・アイ株式会社から提供を受けたものです。また、本研究の一部は文部科学省ナノテクノロジープラットフォーム事業（分子・物質合成）の支援により奈良先端科学技術大学院大学で実施されました。

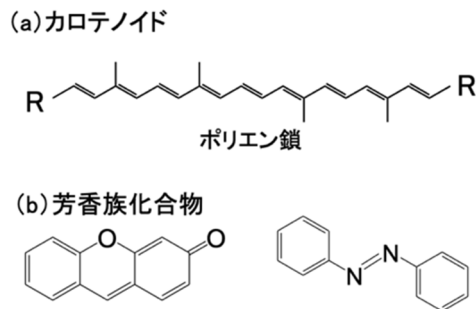


図1. 有機色素の化学構造 (a) カロテノイド (b) 芳香族化合物

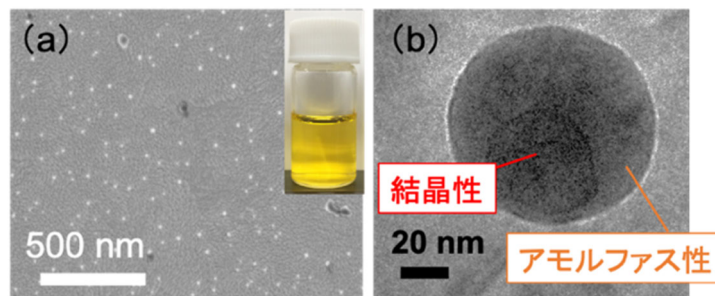


図2 β -カロテン微粒子の電子顕微鏡像 (a) 走査型電子顕微鏡 (SEM) 像; 挿入写真は微粒子の分散液、(b) 透過型電子顕微鏡像 (高コントラスト部分は結晶性、低コントラスト部分はアモルファス性)

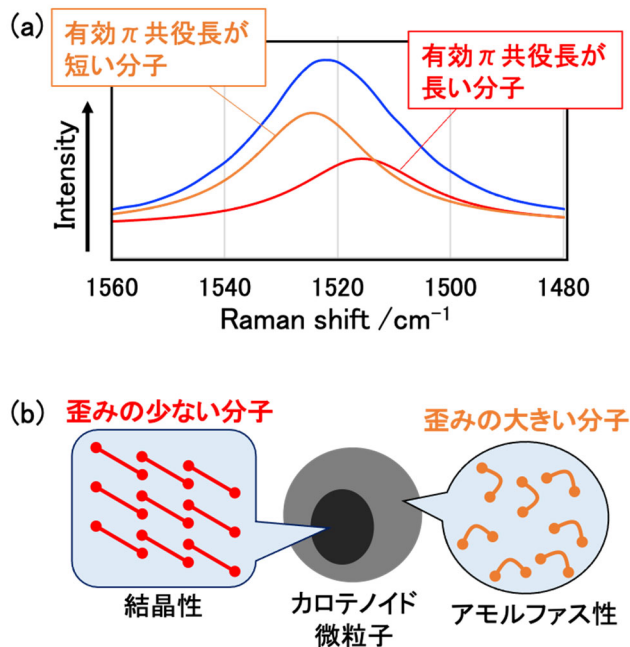


図3 (a) β -カロテン微粒子のラマンスペクトルのピークフィッティング; (青) のスペクトルは有効 π 共役長が異なる分子に由来した2つの成分 (赤、橙) で構成されている (b) カロテノイド微粒子の構造

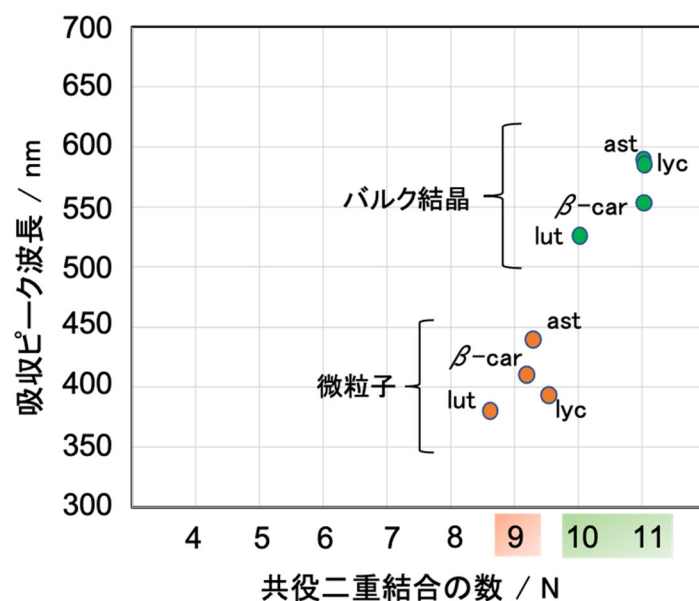


図4 検討したカロテノイドに関する吸収ピーク波長と共役二重結合の数の関係; (緑) バルク結晶および (橙) 微粒子 (ast: アスタキサンチン、lyc: リコペン、 β -car: β -カロテン、lut: ルテイン)

【論文情報】

タイトル: Effect of Molecular Distortion on the Optical Properties of Carotenoid-Based Nanoparticles

著者: 鈴木 龍樹^{1,2}、安原 主馬³、出口 茂¹

所属:

1. 国立研究開発法人海洋研究開発機構
2. 東北大学 多元物質科学研究所
3. 奈良先端科学技術大学院大学 先端科学技術研究科 物質創成科学領域

掲載誌: The Journal of Physical Chemistry C

DOI: 10.1021/acs.jpcc.1c08572

【用語説明】

注1. ポリエン

多数のエチレン結合—CH=CH—を分子内に持つ炭化水素群の総称

注2. バイオミメティクス

生物の構造や機能から着想を得て、材料開発へと応用する技術

【問い合わせ先】

(研究に関すること)

東北大学多元物質科学研究所

助教 鈴木 龍樹 (すずき りゅうじゅ)

電話：022-217-5587

E-mail： ryuju.suzuki.e6@tohoku.ac.jp

(報道に関すること)

東北大学多元物質科学研究所 広報情報室

電話：022-217-5198

E-mail： press.tagen@grp.tohoku.ac.jp

奈良先端科学技術大学院大学 渉外企画係

E-mail： s-kikaku@ad.naist.jp

海洋研究開発機構 報道室

E-mail： press@jamstec.go.jp