

博士論文内容の要旨

申請者氏名 本田 真己

1. 論文題目

Characterization and Isomerization of (all-*E*)-Lycopene

Derived from Natural Origin

(天然由来オールトランスリコピンのキャラクター
ゼーションおよび異性化に関する研究)

2. 論文要旨

リコピン (Lycopene) は、トマトやスイカ、ピンクグレープフルーツなどに含まれている赤い色素であり、天然に存在するカロテノイド化合物の一種である。リコピンは、 β -カロテン等の他のカロテノイド化合物と比較し、抗酸化作用が大きいことが報告されており、動脈硬化や癌予防に効果があるとして注目されている。リコピンは自然界ではほとんどがオールトランス体として存在しているが、ヒトの体内では一部シス化したシス体リコピンが豊富に存在している。シス体リコピンはオールトランス体リコピンと比較して、抗酸化能や体内吸収性が優れていることが報告されていることから、シス体リコピンを積極的に摂取することが好ましいと考えられている。よって、オールトランス体リコピンを効率的にシス化する手法の開発が求められる。

カロテノイドの異性化方法については、これまで熱、光、触媒を用いた方法が報告されているが、そのほとんどが β -カロテンやアスタキサンチンに関する報告であり、リコピンに関する知見はほとんどない。そこで本研究では、上述の方法を用いて、食品加工に利用可能かつ効率的にシス化できる条件の探索と最適化を行うことを目的とした。また、リコピンの異性化に関する議論をより深化するために、異性化方法の開発に先んじて、オールトランス体リコピンの物理および化学的な基本特性の調査および天然由来ではこれまで同定されたことのない15シス-リコピンの構造解析を行った。本論文は次の8章より構成されている。

第1章は緒論で、リコピンの機能性や物理および化学的基本特性、異性化方法に関するこれまでの研究発達過程と問題点について概説し、本研究の必要性について述べた。

第2章では、トマトペーストからオールトランス体リコピンを高純度に単離・精製する手法を開発し、DSCや、UV-visおよびNMRを用いて、その物理および化学的特性を調査した。

第3章では、トマト由来オールトランス体リコピンを熱異性化して得られたシス体リコピン混合物より、天然由来ではこれまで同定されたことのない15シスーリコピンを高純度に単離・精製し、UV-visおよびNMRを用いてキャラクターゼーションした。上述に加えて、計算化学によりモノシス体リコピンのギブスエネルギーおよび活性化エネルギーを算出し、15シスーリコピンの異性化反応の解析を行った。

第4章では、溶媒種および加熱が、トマト由来オールトランス体リコピンの異性化に及ぼす影響を調査した。より正確に異性化特性を議論するために、生成する主要な異性体である9シスーおよび13シスーリコピンを単離・精製し、UV-visおよびNMRを用いてキャラクターゼーションを行った。オールトランス体リコピンは、クロロホルム、ジクロロメタン、ジブロモメタン中で異性化が促進されることが明らかとなった。また、加熱により13シスーリコピンが顕著に増加することを見出した。

第5章では、光増感剤の存在下で、トマト由来オールトランス体リコピンの光異性化特性および最適異性化条件を調査した。光増感剤としてメチレンブルー、クロロフィル *a*、エリトロシン、ローズベンガルを用いると、オールトランス体リコピンを効率的にシス化できることが明らかとなった。加えて、抗酸化作用および体内吸収性の高い5シスーリコピンが顕著に増加することを見出した。エリトロシンを用いてヘキサン中でリコピンを光異性化した場合に、最もリコピンの分解を抑制しつつ、効率的にリコピンを異性化することができた。

第6章では、塩化鉄Ⅲを触媒として、トマト由来オールトランス体リコピンの異性化特性および最適異性化条件を調査した。塩化鉄Ⅲによるオールトランス体リコピンの異性化反応は、反応溶媒、リコピンと塩化鉄Ⅲのモル比、温度に大きく影響することが明らかとなった。溶媒にアセトンを用い、リコピンと塩化鉄Ⅲのモル比を1:0.06にし、60℃で反応を行う条件が最もリコピ

ンの分解を抑制しつつ、効率的に異性化することができた。

第4章から第6章までは、有機溶媒もしくは食品添加物を用いたオールトランス体リコピンの異性化方法について議論をしてきた。しかしながら、近年、それらを使用しないナチュラルな食品加工技術が求められる傾向にある。よって第7章では、有機溶媒や食品添加物フリーのオールトランス体リコピンの異性化技術の開発について検討した。すなわち、様々な食用油中でオールトランス体リコピンを熱異性化し、最も異性化効率の良い油種の調査を行った。その結果、ゴマ油中でリコピンを熱異性化した場合にもコピンの分解を抑制しつつ、効率的にリコピンを異性化することができ、かつ機能性に優れる5シスーリコピンが顕著に増加することを見出した。

第8章は総括であり、本論文の研究成果を要約するとともに、今後のリコピン異性化研究の展望について述べた。