

総 説 1

カロテノイド - 天然色素とその役割

一般財団法人 生産開発科学研究所 食物機能研究室 室長 **まおか たかし**
眞岡 孝至



1. はじめに

鮮やかな赤色や黄色の食材は食欲をそそるとともに昔からお祝いごとに用いられてきた。日本ではマダイやイセエビをお祝いごとの食事に用いる。ベトナムではウリ科の植物であるガック(ナンバンカラスウリ)の仮種皮をもち米と炊き込んでできた赤橙色のおこわを慶事の料理とするという。これらの赤色色素はカロテノイド(Carotenoid)で前者はアスタキサンチン、後者はリコペンである。また花卉、果実、野菜の黄、橙、赤色、サケの切り身やイクラの赤色、ウニの橙色、貝類の橙色なども多くはカロテノイドによる。このようにカロテノイドは数ある天然色素のなかでも人々になじみの深いものである。自然界には多様な構造のバリエーションを持つカロテノイドが微生物、藻類、陸上植物、動物に分布している。本総説ではこれらのカロテノイドの構造の多様性とともなそれらの生物における役割、すなわちなぜその生物にその色がついているかについて概観してみたい。

2. カロテノイドの基本構造と命名法

カロテノイドは赤、橙、黄色を示すテトラテルペン色素で微生物、植物、動物に広く存在している。その構造は中央に9個の共役二重結合からなるポリエン鎖とその両端に付くエンドグループ(末端基)から構成されていて、ポリエン鎖とエンドグループの組合せにより数多くの構造が存在する(図1)。例えばβ-カロテンはポリエン鎖の両端にβ-エンドグループを持つ構造でIUPAC命名法ではβ-caroteneと表記される。同じくα-カロテンはβ-エンドグループとε-エンドグループを持ちβ,ε-caroteneと、リコペンは両端に非環式のψ-エンドグループを持ちψ,ψ-caroteneと表記される。多くのカロテノイドは40個の炭素原子からなる構造を持っているが炭素数が45や50の高級カロテノイド、炭素数が40以下のアポカロテノイドも天然に存在する。カロテノイドは炭素と水素原子からのみ構成されるカロテン(Carotene)と分子内に水酸基、ケトン、カルボン酸、アルデヒドなどの酸素原子を含むキサントフィル(Xanthophyll)に分類される。^{1), 2)} 図2に代表的なキサントフィル類の構造を示した。

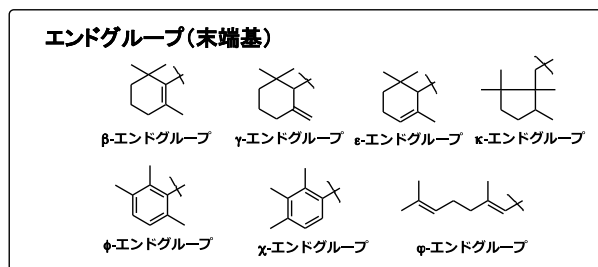
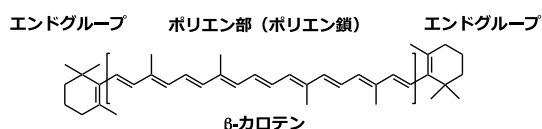


図1 カロテノイドの基本構造

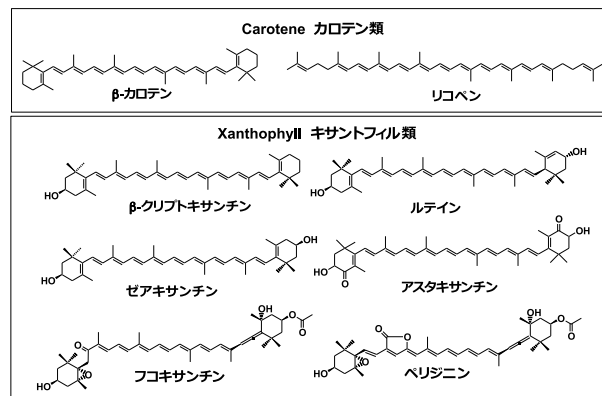


図2 代表的なカロテンとキサントフィルの構造

3. カロテノイドの構造研究史

カロテノイドの研究は古く、19世紀末にニンジンからカロテンが、紅葉した葉からキサントフィル(これはルテインに相当する)がそれぞれ単離されたことに始まる。20世紀初頭にロシアのZwetはカラムクロマトグラフィー法を開発し葉緑体からカロテン、キサントフィルとクロロフィルを分離した。1930年代にはスイスのKarrerとドイツのKhunらによってβ-カロテン、リコペンなどの構造が明らかにされた。さらにβ-カロテンはビタミンAの前駆体である事が明らかにされ、これらの業績によってKarrerと

Khunはノーベル化学賞を授賞している。1930年代後半にはルテイン、ゼアキサントフィル、アスタキサンチンなどのキサントフィル類の構造が次々に明らかになった。当時これらの構造研究は元素分析と酸化的分解反応を駆使して行われた。このためカロテノイドの構造研究には何グラムもの結晶状のカロテノイドが必要であった。1960年後半にはイギリスのWeedonらによりアレン、ケトン、エポキシなどの官能基を持つフコキサントフィルの構造決定が、1971年にはノルウエーのLiaaen-Jensenらによりポリエン鎖にラクトン基がついた炭素数37の骨格を持つペリジニンの構造決定がそれぞれなされている。これらの構造決定は当時天然有機化合物の構造研究に導入されはじめたNMR (Nuclear Magnetic Resonance:核磁気共鳴), MS (Mass Spectrometry:質量分析)などの機器分析を駆使して行われた。日本では1957年に九州大学の山口勝が世界で初めて海綿から芳香族エンドグループを持つカロテノイドであるレニエラテン、イソレニエラテンの単離、構造決定を行った。続いて京都薬科大学の松野らのグループにより多くの水産動物のカロテノイドの構造が明らかにされた。1980年代以降NMR、MSなどの分析機器、HPLC (High Performance Liquid Chromatography:高速液体クロマトグラフィー)などの分離機器の発達に伴い天然カロテノイドの構造が次々に明らかになり2004年までに750種以上のカロテノイドが報告されている。³⁾⁴⁾ 現在では高磁場NMRや高感度のMSなどを用いる事で数十~数百マイクログラム程度の純粋なサンプルがあればカロテノイドの構造決定が可能になり次々と天然に存在する微量カロテノイドの構造が明らかにされている。著者もこれまでに100種あまりのカロテノイドの構造研究を手掛けてきた。このようにカロテノイドは数ある天然有機化合物のなかでも古くから研究されてきた化合物である。日本の研究グループはカロテノイドの構造研究、化学合成、機能解析、生合成などの分野で世界をリードしている。

4. 光合成微生物、植物におけるカロテノイドの分布とその役割

カロテノイドは光合成生物が生産する物質量の0.1%を占めるといわれ、その生産量は年間約1億トンと考えられている。二次代謝産物としては天然に最も広く分布する化合物の一つである。光合成細菌とある種の酵母、菌類などの微生物、藻類、陸上植物はその体内でカロテノイドを酢酸、メバロン酸から合成する事ができる。微生物、植物ではカロテノイドの生合成経路が遺伝子、酵素レベルで解明されているものもある。²⁾ これらの研究には石川県立大学の三沢ら日本のグループが大きく貢献している。光合成細菌の中で紅色細菌はリコペンを基本骨格にロドピン、スピロキサントフィルやその配糖体を産生している。パラコッカス属の海洋細菌にはアスタキサンチンを生産するものがあり養殖魚用の着色料として利用されている。シアノバクテリア(藍藻)のスピルリナはゼアキサントフィルの供給源であ

る。ファフィア酵母もアスタキサンチンを生産し、同じく養殖魚用の着色料として利用されている。

水圏ではカロテノイドは主に藻類により生産されている。藻類のカロテノイドの代表的なものは珪藻や褐藻のフコキサントフィルと渦鞭毛藻のペリジニンである。フコキサントフィルは海洋に最も広く分布するカロテノイドの一つで年間約1,000万トン生産されているという。フコキサントフィルとペリジニンはアレン結合、共役カルボニル基またはラクトン基、エポキシ基を持つなどの構造的特徴があり陸上生物の生産するカロテノイドとは構造が大きく異なる。さら珪藻類などはアセチレン結合を持つジアトキサントフィル、ジアジノキサントフィルやアロキサントフィルが存在する。アレン結合を持つカロテノイドは陸上植物ではネオキサントフィルとその数種の類縁体が存在するのみでありアセチレンカロテノイドは陸上生物には存在しない。緑藻類は陸上植物と同じ葉緑体を持っている。クロレラはルテインを生産している。ヘマトコッカスはアスタキサンチンの重要な供給源である。このように藻類はカロテノイド供給資源として重要である。陸上植物の代表的なカロテノイドは高等植物の葉緑体に存在する β -カロテン、 β -クリプトキサントフィル、ルテイン、ゼアキサントフィル、アンテラキサントフィル、ピオラキサントフィルなどである。²⁾⁵⁾

植物や光合成微生物においてカロテノイドは光エネルギーを吸収してクロロフィルに渡す役割をしている。また過剰な光エネルギーを逃がして細胞を光酸化から守る働きもしている。酸素は通常安定な三重項状態で存在するがクロロフィルの存在下で光により励起されるときわめて酸化反応性の高い一重項酸素になる。カロテノイドは一重項酸素のエネルギーを吸収して安定な三重項状態に戻すことができる。その消去機構はポリエン部の二重結合の伸縮振動によるエネルギー吸収と考えられる。カロテノイドは天然物のうちで最も強い一重項酸素消去活性を持つ物質である。カロテノイドは光合成の補助色素としてクロロフィルの吸収できない領域の光を吸収する役割も果たしている。陸上植物では β -カロテンなどがこの機能を担う。藻類ではそれより長波長の光を吸収できるフコキサントフィルやペリジニンが担っている。このようにカロテノイドは光合成器官にはなくてはならない存在である。現在では光合成反応の中心となるタンパク質の構造がX線結晶解析により明らかにされカロテノイドの役割は分子レベルで機構が解明されている。光合成におけるカロテノイドの物理的機能の研究においても大阪市大の橋本ら日本のグループが世界をリードしている。²⁾

葉緑体に存在するゼアキサントフィルとそのエポキシ体であるアンテラキサントフィル、ピオラキサントフィルはエポキシシダーゼ、デエポキシシダーゼによりサイクルを形成しており(キサントフィルサイクル)葉緑体チラコイド膜内外の酸素の授受に関与している。キサントフィルサイクルは余剰の光エネルギーを熱に変えて散逸させることにより、光化学系へ渡すエネルギーを減らし、光阻害からの防御に役立っていると考えられている。

果実、果皮、種子などの非光合成器官には様々な構造のカロテノイドが存在する。代表的なものはミカンのβ-クリプトキサンチン、トウガラシ(パプリカ)のカプサンチンやカプソルピン、トマトのリコペンなどである。果実は種子の成熟にともないカロテノイドやアントシアンなどの色素によって色づく。これらの色素は種子を光酸化から保護していると考えられる。例えばトマトやトウガラシは果実に種子ができると共役系のより長い赤色のリコペンやカプサンチン、カプソルピンを前駆体の黄色カロテノイドから代謝変換して蓄積している。図3に植物におけるカロテノイドの役割を示した。植物の実が赤くなるメカニズムとその意義についての著者の研究を紹介しよう。トベラは常緑性の低木で海岸に自生し、生け垣や街路樹などとして用いられる。秋に鮮やかな赤色の種子をつけるので目につけた人も多いと思う。図4に示したようにトベラの種子は若い時は蒴果(種皮)におおわれ黄色カロテノイドのビオラキサンチンが主成分として含まれている。成熟すると蒴果が三つに裂けて赤色の種子が露出する。この種子の赤色色素は著者がトベラキサンチンと命名したカロテノイドでビオラキサンチンの5,6位が酸化開裂して生成したカロテノイドである。⁶⁾ 前駆体のビオラキサンチンが9個の共役二重結合を持つのに対してこの赤色カロテノイドは2個多い11個の共役二重結合を持つのでより強力な一重項酸素の消去効果を示す。すなわちトベラは黄色のビオラキサンチンを赤色のトベラキサンチンに変換する事によって光酸化から種子を保護し、さらに赤色のカラーアトラクタントとしてヒヨドリなどの動物の目を引きやすくしていると考えられる。ユリの花粉

は赤色色素に覆われているが、この色素はアンテラキサンチンとこれから代謝変換される赤色カロテノイドのカプサンチンである。カプサンチンはトウガラシやパプリカに含まれているカロテノイドで最も強力な抗酸化活性を示すカロテノイドの一つである。カプサンチンがユリの花粉を光酸化作用から保護していると考えられる。詳細なカロテノイドの分析を行うとカプサンチンから生成した一連のアポカロテノイドがユリの花粉から見つかった(図5)。これらのアポカロテノイドはカプサンチンがポリエン部で酸素を吸収して生成したものでカプサンチンが抗酸化活性発揮し酸素を取り込んだ結果生成したものと考えられる。^{7),8)}

このように植物はカロテノイドを種子や花粉の光酸化からの保護やカラーアトラクタントとして種の繁栄に役立っている。またカロテノイドの酸化分解物であるテルペンやセスキテルペン類は香気成分や様々な生理活性物質となる。例えば9'-シスネオキサンチンは植物休眠ホルモンであるアブシジン酸の前駆体である。

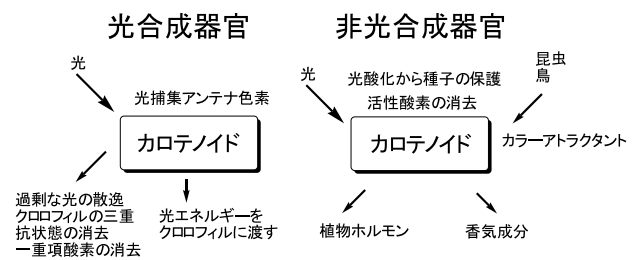


図3 植物におけるカロテノイドの役割

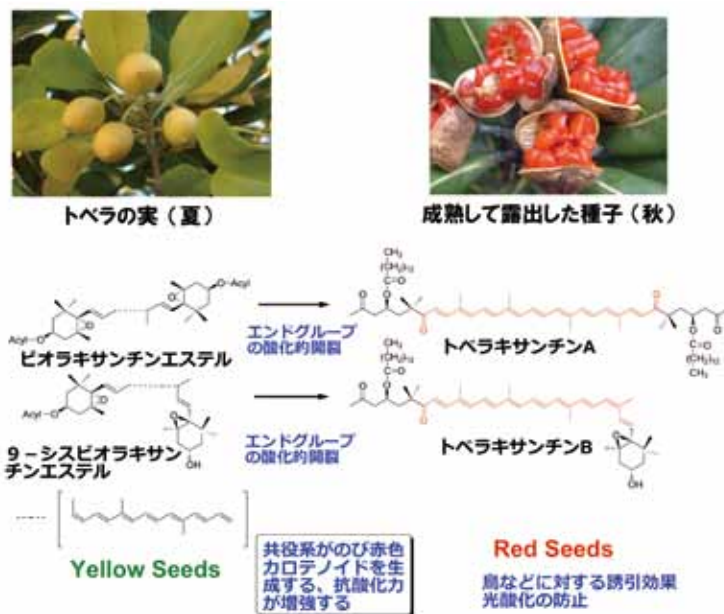


図4 トベラ種子の色の变化とカロテノイドの役割

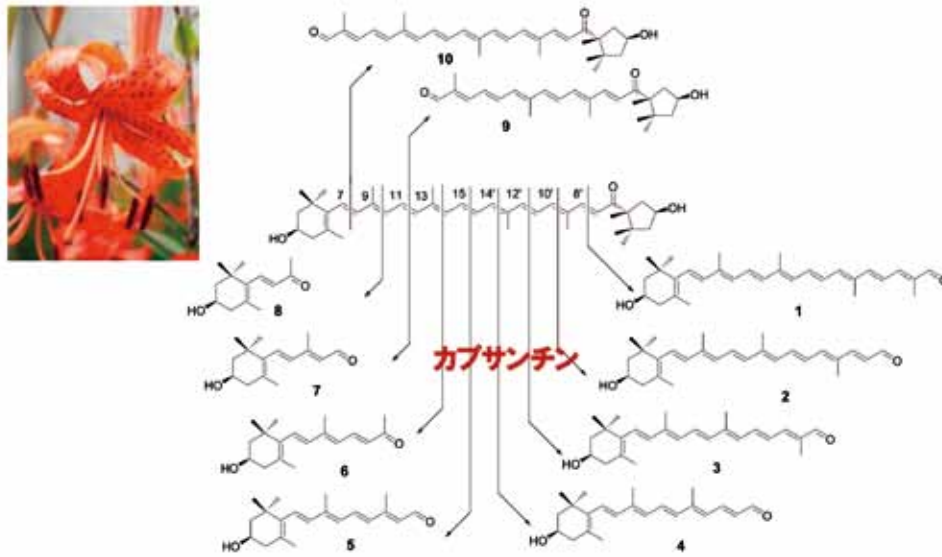


図5 ユリの花粉のカロテノイド(カプサンチン)とその酸化開裂体

5. 動物におけるカロテノイドの分布、代謝とその役割

微生物や植物と異なり動物は体内でカロテノイドを生合成することはできない。このため動物の体内に存在するカロテノイドはすべて食物から摂取されたものに由来している。動物は食物から吸収したカロテノイドを体内で酸化や還元、二重結合の転位など部分的に化学変換をすることができる。このように動物のカロテノイドは食物連鎖を経て蓄積され、さらに体内で代謝変換されるのでさまざまな構造の化合物が存在する。

海産動物の食物連鎖とカロテノイドの関係を見てみよう。藻類などにより生産されたカロテノイドは一次捕食者である藻食性動物(甲殻類プランクトン、二枚貝類、ホヤ類など)に吸収、代謝変換され蓄積される。さらにこれらが二次

捕食者である肉食性動物(肉食性魚類、大型の甲殻類、棘皮動物)に吸収、蓄積、代謝変換される。二枚貝やホヤなどフィルターフィーダーである海産無脊椎動物は鮮やかな赤やオレンジ色を呈している。これらの動物は藻類から取り込んだフコキサンチンやペリジニンを代謝変換して蓄積している。図6に二枚貝やホヤ類にみられるフコキサンチンの代謝産物を示した。フコキサンチンはエポキシ基、ケトン基、アレン結合などの官能基を持つが、それぞれの動物で特異的な代謝をしているので海産無脊椎動物のカロテノイドは様々な構造のバリエーションが存在する。ペリジニンもこれらの動物体内で同様に代謝変換される。このように二枚貝やホヤなどのカロテノイドは主に珪藻由来のフコキサンチン、ジアトキサンチンと渦鞭毛藻由来のペリジニンとそれらの代謝産物で占められる。⁸⁾

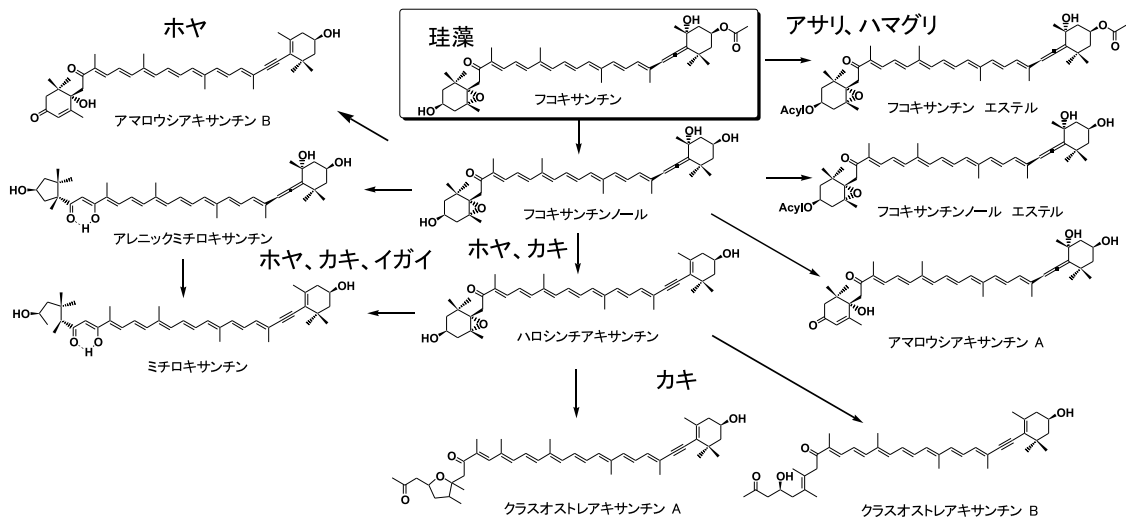


図6 海産無脊椎動物(二枚貝、ホヤ)におけるフコキサンチンの代謝産物

微細甲殻類などの動物プランクトンは藻類から取り込んだβ-カロテンを酸化的に代謝変換してアスタキサンチンを作っている。甲殻類ではβ-エンドグループの3位の水酸基を導入する際に立体選択制がないのでアスタキサンチンは立体異性体の混合物で存在する(図7)。従って甲殻類を捕食しているマダイやサケ、マスなどの魚類のアスタキサンチンも立体異性体の混合物である。一方コイ科のキンギョやニシキゴイはゼアキサンチンから酸化的に代謝変換してアスタキサンチンを作るので3S, 3'S体のみが存在する。さらにタイ、ブリ、マグロなどのスズキ目魚類ではアスタキサンチンは黄色のツナキサンチンに、サケ、マスではゼアキサンチンに還元的に代謝されそれぞれの体色を発現している(図7)。棘皮動物のヒトデも肉食性であり二枚貝などから取り込んだカロテノイドを酸化的に代謝変換して蓄積している。また海綿やサンゴなどでは共生する微生物や藻類のカロテノイドを蓄積しているものもある。⁸⁾

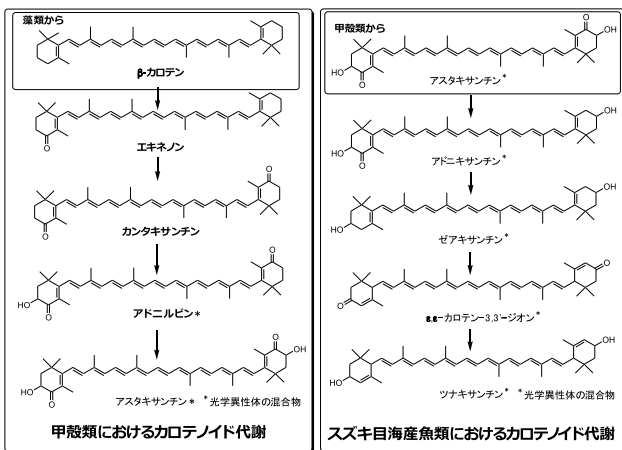


図7 甲殻類と魚類(スズキ目海産魚)におけるカロテノイドの代謝

動物のカロテノイドの役割として最も重要なものはプロビタミンA作用である。β-カロテン、α-カロテン、β-クリプトキサンチンなどβ-エンドグループを持つカロテノイドはポリエン鎖の15, 15'位が酸化開裂してレチナールになりさらにアルデヒド基が還元されてレチノール(ビタミンA)となる。レチナールは視物質の発色団として視覚の重要な働きをする。さらに淡水魚ではカンタキサンチンなどβ-エンドグループの4位に酸素置換基を持つカロテノイドも還元的に代謝されレチナールになることが知られている。また淡水魚ではルテインやゼアキサンチンは3,4-ジデヒドロレチノール(ビタミンA2)になる。海産動物の多くは表皮にカロテノイドを蓄積している。表皮のカロテノイドは光酸化防止、保護色、婚姻色としての役割を果たしている。海洋生物の多くは、例えばタイや甲殻類の体表はアスタキサンチンにより赤色を呈している。赤色であるということは、波長の長い赤色光を吸収せずに反射するということであるが、一方、海水は赤色光を吸収しやすい。海水で吸収されなかった赤色光より短波長の光はカロテノイドによって

効果的に吸収される。このため一定以上の深度ではカロテノイドが保護色となっている。さらにサケ、マス、アユ、ウグイなどはカロテノイドを婚姻色として利用している。サケ、マスはアスタキサンチンとそれから代謝されるカロテノイドを婚姻色としているがアユでは珪藻由来のゼアキサンチンをウグイは緑藻由来のルテインの酸化代謝産物を婚姻色としている。⁸⁾

海産動物の生殖巣にはカロテノイドが多く蓄積している。カロテノイドは動物の発生過程で重要な役割を果たしている。マダイやサケにアスタキサンチンを与える事により孵化、発生、稚魚の生存率が向上した事が明らかにされている。またウニにβ-カロテンを投与する事により同様の効果が認められている。これらはカロテノイドの抗酸化作用、特に一重項酸素消去活性と脂質過酸化抑制作用が寄与するものと考えられる。さらにカロテノイド投与により養殖魚の酸化ストレスの軽減、免疫効果の増強などの知見が得られている。なお、これらの研究は1990年代に日本の水産学会を中心に活発に行われ、今日のカロテノイド生理活性研究の礎となっている。⁹⁾

カロテノイドの海産動物における動態とその役割をサケでのアスタキサンチンで見てみよう(図8)。サケは大洋を回遊しているときは甲殻類を摂取してアスタキサンチンを筋肉に蓄積している。繁殖期になるとオスは筋肉のアスタキサンチンを表皮に移行させて赤くなる。これは性的成熟度をメスにアピールする婚姻色である。一方メスは卵にアスタキサンチンを移行させ卵を成熟させる。サケは繁殖、産卵のため河川を遡上するがこの時には海洋を遊泳する時とは異なり大気に接し、多くのエネルギーを費やすので海洋を遊泳している時に比べ多くの酸化ストレスに曝される。この酸化ストレスの防御にアスタキサンチンは役立っている。オスもメスも遡上、繁殖のためにアスタキサンチンを使い果たし、産卵をすませたサケは白い身をしている。一方、河床に産み落とされた受精卵は太陽光などに曝されるのでアスタキサンチンは一重項酸素や紫外線の障害から胚を守っている。また、発生の過程で起る様々な酸化ストレスから胚や仔魚を守っている。

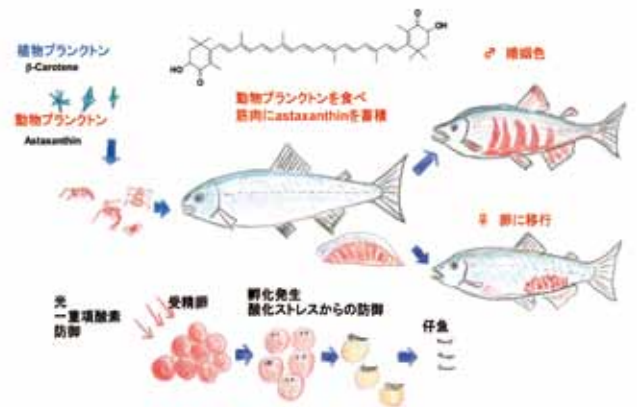


図8 サケのアスタキサンチンの起源とその役割

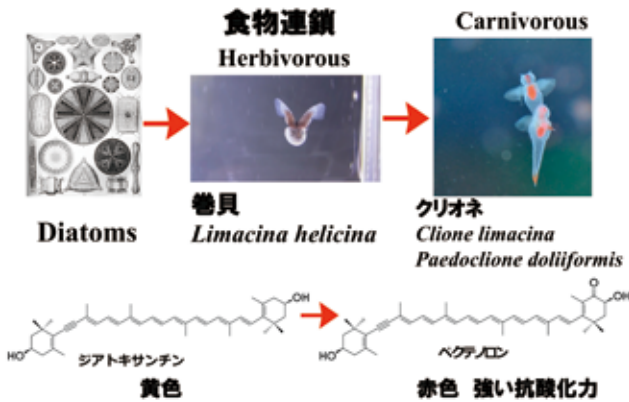


図9 クリオネのカロテノイド

最近著者はクリオネの赤色色素について検討した。¹⁰⁾ この赤色色素はジアトキササンチンの4位にカルボニル基が付いたペクテノロンであることがわかった(図9)。クリオネはリマキネという小型巻貝を捕食する。この巻貝は藻類からジアトキササンチンを摂取している。クリオネはこの巻貝から摂取したジアトキササンチンをペクテノロンに酸化代謝して卵巣に蓄積する。ペクテノロンはジアトキササンチンに比べより強い一重項酸素消去効果を示す。このようにクリオネは食物由来のカロテノイドをより抗酸化活性の高い形に代謝変換して生殖巣を光酸化から保護している。またウニは褐藻類から吸収した β -カロテンをエキネノンに酸化的に代謝して生殖巣に蓄積している。このように水産動物はその環境の中で利用できるカロテノイドをたとえば β -エンドグループの4位にカルボニル基を導入するなどしてより抗酸化力の強いかたちに変換して蓄積していることがわかる。

陸上動物への主なカロテノイド供給源は高等植物である。従って昆虫、鳥類、両生類、爬虫類には β -カロテンやルテインとその代謝産物が主に蓄積している。また昆虫では共生する細菌や菌類のカロテノイドを利用しているものもある。これらのカロテノイドは婚姻色、保護色になるとともに生殖巣に蓄積してリプロダクションに役立っている。昆虫のナナフシは夏には β -カロテンとクロロフィルにより黄緑の体色をしているが秋になると β -カロテンから3,4,3',4'-テトラデヒドロ- β , β -カロテン-2, 2'-ジオンという赤色のカロテノイドを産生する。秋の紅葉した環境ではこのカロテノイドが保護色となる。¹¹⁾ またこのカロテノイドは β -カロテンより4個も長い共役二重結合を持つので抗酸化活性も強くなる。一方哺乳類のカロテノイド組成はシンプルであり主に β -カロテンやルテインを蓄積している。

6. カロテノイドの抗酸化活性と構造特性

カロテノイドの一重項酸素消去は一重項酸素からカロテノイドへのエネルギー移動による物理的機構である。すなわち、一重項状態の酸素からカロテノイドが励起エネルギーを受け取り酸素を安定な基底状態の三重項状態へ戻

すと共に、カロテノイドが受け取ったエネルギーはポリエン(共役二重結合)の振動により熱として放出し消去している。カロテノイドの脂質過酸化抑制効果も一重項酸素の消去活性と同様に共役系の長いカロテノイドほど強い。共役カルボニル基を持つアスタキササンチンやカンタキササンチンが β -カロテンより強い消去効果を持つ事が知られている。著者らはトウガラシ(パプリカ)やユリの花粉に含まれるカプキササンチンやカプソルピンがカロテノイドの中で最も強い一重項酸素の消去活性を示すことを見出した。これはポリエン部に共役するカルボニル基とエンドグループの水酸基の存在が寄与しているものと考えられる。また著者らはアスタキササンチンの自動酸化物を検討した結果、ポリエン部で酸素を吸収したアポアスタキササンチンナールやアポアスタキササンチンノンが生成する事を見出した。¹²⁾ さらにカロテノイドをペルオキシナイトライトと反応させるとカロテノイドのポリエン部にニトロ基が付加した化合物が生成する事を認めた。^{13), 14)} カロテノイドはポリエン部で活性酸素や活性窒素種、ラジカルを吸収できると考えられる。またアミノ酸であるチロシンとカロテノイドが共存する場合、ペルオキシナイトライトと反応させるとカロテノイドが先にニトロ化される事によりチロシンのニトロ化が抑制されることがわかった。これらのメカニズムを図10に示した。

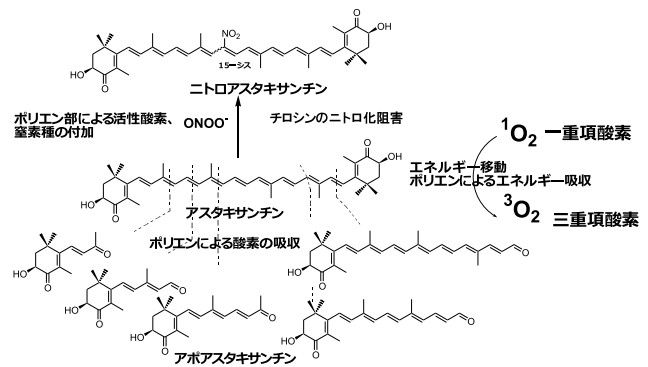


図10 アスタキササンチンの抗酸化作用のメカニズム

7. カロテノイドの生理活性とその利用

カロテノイドの人に対する生理活性、サプリメントや化粧品への開発と利用についてはすでに多くの総説が書かれているので、ここでは日本で行われたカロテノイドの生理活性研究とその利用の歴史について振り返って見たい。^{15), 16)}

7.1 アスタキササンチン

現在最も注目されているマリンカロテノイドはアスタキササンチンである。アスタキササンチンの生理活性の研究は1980年代後半から水産養殖の研究を通じて明らかになった事が大きい。マダイやブリをカロテノイドを含まない配合飼料で養殖すると体色が落ちるのみならず産卵、孵化率の低下が見られた。そこで飼料にアスタキササンチンを添加

することで体色改善と共に産卵、孵化率が向上した。このように幹(当時東大農、現三重大)らのグループによりカロテノイドは単なる色素でなく水産動物のリプロダクションに重要な役割を果たしている事、そのメカニズムとして抗酸化活性が寄与している事が明らかにされた。その後、これらの研究が基礎になりアスタキサンチンが糖尿病の予防、眼疾患の予防と改善、持久力の向上と抗疲労作用、抗肥満作用、美肌、美容効果、抗炎症作用などの様々な活性を持つ事が明らかにされた。

7.2 フコキサンチン

日本人は海藻とその加工品を良く食べる民族である。褐藻類の主カロテノイドはフコキサンチンである。1990年代に西野(京都府医大兼立命館大)らによりフコキサンチンとその代謝産物のハロシンチアキサンチンの抗腫瘍活性が報告された。その後、フコキサンチンの生理活性作用として抗酸化作用、抗肥満作用、抗糖尿病作用、抗ガン作用、血管新生抑制作用、抗炎症作用が報告されている。フコキサンチンの代謝産物であるハロシンチアキサンチンにも強い抗腫瘍活性が報告されている。

7.3 β -クリプトキサンチン

温州ミカンに含まれる β -クリプトキサンチンも注目されているカロテノイドである。昔は冬の果物といえばミカンで、子供はこたつにあたりながら手足が黄色くなるまでミカンを食べたものである。我々と西野らのグループはエプシュタインバールウイルスのゲノム活性化を指標に多くの食品に含まれる40種あまりのカロテノイドの抗発癌プロモーター作用について検討した。その結果 β -クリプトキサンチンが最も強力な作用を示した。その後西野らによって肝臓癌の予防などの効果が実証されている。現在生活習慣病の予防や美白効果で注目されている。

7.4 カプサンチン、カプソルビン

トウガラシは東洋人が好んで用いるスパイスの一つである。トウガラシやパプリカに含まれるカロテノイドはポリエン部に共役するカルボニル基や5員環エンドグループを持つなどの構造的特徴を持つカプサンチン、カプソルビンである。我々はカプサンチン、カプソルビンがカロテノイドの中でも最も強力な抗酸化作用、特に一重項酸素消去効果を持つ事を見出した。また腫瘍細胞増殖抑制効果も見られる。トウガラシは世界的に流通しているスパイスであり今後トウガラシカロテノイドの更なる利用が期待される。

8. まとめ

本総説では生物におけるカロテノイドの分布とその役割について述べた。カロテノイドの研究は19世紀の「なぜこの生物は赤いのか」から始まり、化学、生化学、物理化学、医学などの分野に広く発展した。本総説ではそ

れらを概観したがさらに詳しく知りたい方は引用文献の2)、3)、9)、15)、16)などを参照されたい。また日本カロテノイド研究会(www.carotenoid.jp)では毎年カロテノイドについて活発な発表、討論が行われているので興味のある方は是非参加されたい。

－ 引用文献 －

- 1) G. Britton, S. Liaaen-Jensen, H. Pfander, Eds; Carotenoids Handbook, Birkhäuser, Basel, Switzerland, 2004.
- 2) 高市真一編;カロテノイド - その多様性と生理活性 - 裳華房、2006.
- 3) 宮下和夫編;カロテノイドの科学と最新応用技術、シーエムシー、2009;第2章(眞岡孝至)カロテノイドの分析と構造研究 p15-26
- 4) 眞岡孝至、天然カロテノイドの分析と構造研究、オレオサイエンス、12, 485-494 (2012)
- 5) 宮下和夫編、カロテノイドの科学と最新応用技術、シーエムシー、2009;第1章(眞岡孝至)カロテノイドの構造と生物界における分布、p3-14
- 6) Takashi Maoka; Recent progress in structural studies of carotenoids in animals and plants, Archiv. Biochem. Biophys., 483, 191-195 (2009)
- 7) 眞岡孝至、圓城文雄、徳田春邦、西野輔翼;パプリカ(Capsicum annuum L.)カロテノイドの発がん予防効果を中心とした生理作用、FFI JOURNAL, 209, 203-210 (2004)
- 8) Takashi Maoka; Carotenoids in marine animals, Mar. Drugs 9, 278-293 (2011)
- 9) 幹渉編;海洋生物のカロテノイド—代謝と生物活性、恒星社厚生閣、1993
- 10) Takashi Maoka, Takashi Kuwahara, and Masanao Narita; Carotenoids of sea angels Clione limacina and Paedoclione doliiformis, from the perspective of food chain, Marine Drugs, 12, 1460-1470 (2014).
- 11) Takao Matsuno, Takashi Maoka and Yutaka Toriiminami; Carotenoids in the Japanese stick insect Neophirosea japonica, Comp. Biochem. Physiol., 95B, 583-587 (1990)
- 12) Hideo Etoh, Mika Suhara, Sinji Tokuyama, Hideaki Kato, Rie, Nakahigashi, Yasunori Maejima, Masaharu Ishikura, Yukimasa Terada, and Takashi Maoka; Auto-Oxidation Products of Astaxanthin, J. Oleo Sci. 61, 17-21 (2012)
- 13) Makoto Tsuboi, Hideo Etoh, Kyuki Kato, Hiroki Nakatugawa, Hideki Kato, Yasunori Maejima, Gaku Matumoto, Hironobu Mori, Masashi Hosokawa, Kazuo Miyashita, Harukuni Tokuda, Nobukuni Suzuki, Takashi Maoka, Nitrocapsanthin and

- Nitrofucoxanthin, Respective Products of Capsanthin and Fucoxanthin Reaction with Peroxynitrite, *J. Agric. Food. Chem.*, 59, 10872-10578 (2011)
- 14) Takashi Maoka, Harukuni Tokuda, Nobutaka Suzuki, Hideaki Kato, and Hideo Etoh; Anti-oxidative, Anti-tumor-promoting, and Anti-carcinogenesis Activities of Nitroastaxanthin and Nitrolutein, the Reaction Products of Astaxanthin and Lutein with Peroxynitrite, *Marine Drugs*, 10, 1391-1399 (2012)
- 15) 平田孝、菅原達也編；アンチエイジングをめざした水産物の利用、水産学シリーズ 171、恒星社厚生閣、2011
- 16) 吉川敏一、内藤祐二監修、アスタキサンチンの機能と応用、シーエムシー、2012