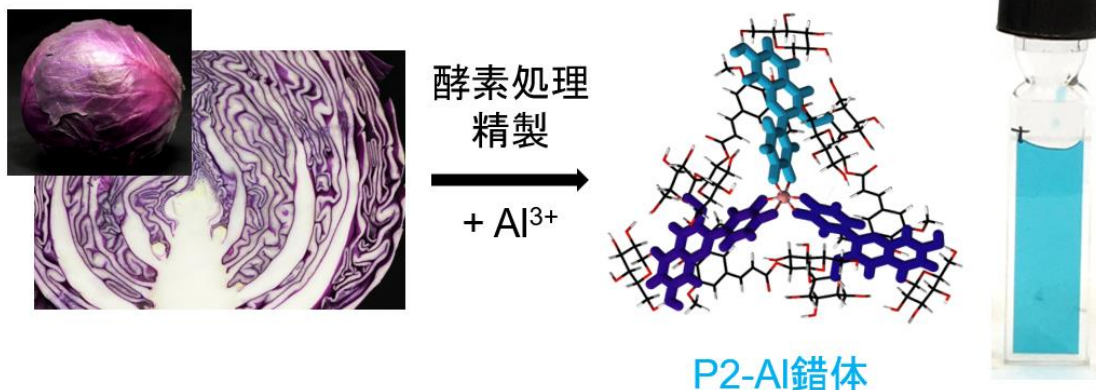


## 赤キャベツのアントシアニン色素から安定な天然青色着色料を発見



## 赤キャベツから新しい青色天然着色料を発見 —青色1号に代わる美しく安定なアントシアニン色素—

国立大学法人東海国立大学機構 名古屋大学大学院情報学研究科の吉田 久美 教授らは、マースリグレー社、カリフォルニア大学デイビス校及びオハイオ州立大学（アメリカ）、アヴィニヨン大学（フランス）、国際大学院大学研究所（イタリア）との10年に渡る学際的な国際共同研究の結果、赤キャベツのアントシアニンから青色天然着色料を発見しました。この色素は、合成タール系色素の青色1号に代わるものと期待できます。

食品着色料は、料理に彩りを与え、食欲を増進させる効果などから飲料、菓子類を含め多く使用されています。昨今は合成着色料から天然の安全な着色料への転換が進んでいますが、その中で青色だけは天然色素による安定な発色が困難で、合成色素の青色1号が使われ続けてきました。また、青色着色料は黄色と混ぜることで緑色となることから、天然由来の安全な青色着色料の開発は切望されてきました。

赤キャベツのアントシアニンは、これまでも赤～紫色の食品着色料として使われてきました。しかし、成分は10種以上の色素混合物であり、透き通った青色を発色させることはできませんでした。個々の成分の発色と安定性を調べた結果、P2と番号をつけたアントシアニンのアルミニウム錯体だけが、青色1号とほぼ一致する色を示し、安定であることがわかりました。そこで次に、赤キャベツからこの色素だけを純粋に大量に調製する方法を開発しました。同時に、青色色素の化学構造と発色機構を機器分析と計算化学で解明しました。この色素をチョコレートのコーティングやアイスクリームの色付けに使ったところ、青色1号と遜色のない色が得られ、保存安定性も非常に優れていました。産業利用可能な、極めて有望な青色天然着色料であることがわかりました。

本研究成果は、2021年4月7日付（日本時間4月8日午前3時）Science Advances オンライン版に掲載されました。

## 【ポイント】

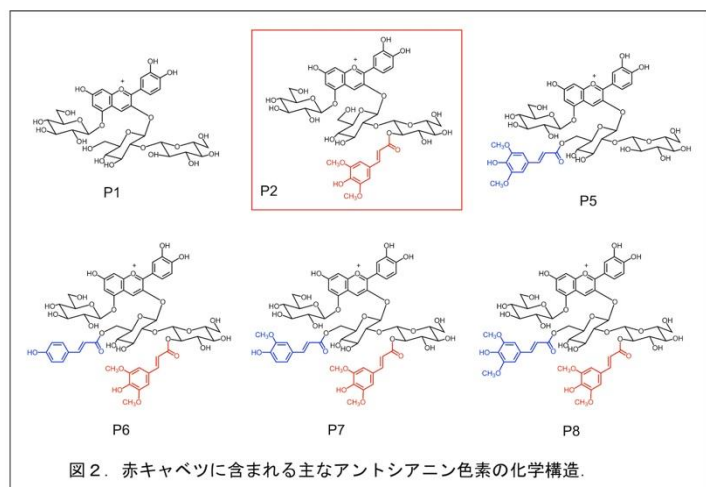
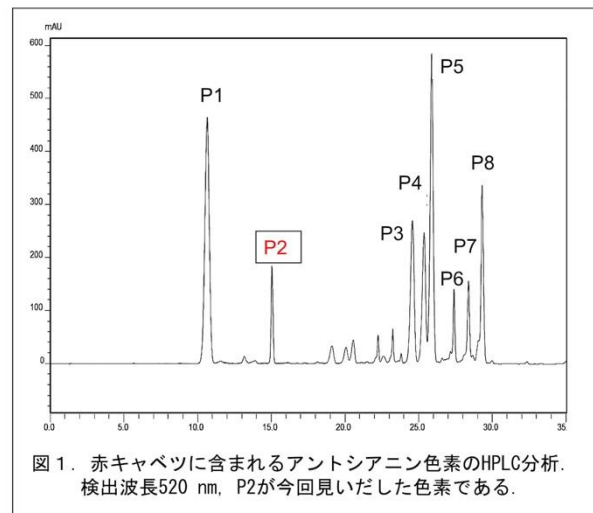
- ✓ 合成タール系色素である青色1号<sup>1)</sup>に代わる天然着色料が切望されていた。
- ✓ 安全な赤キャベツのアントシアニン(P2)を用いて、青色1号に匹敵する青色発色と安定性を併せ持つ着色料を見出した。
- ✓ アントシアニン3分子がアルミニウムイオンと錯体形成した構造であることがわかった。
- ✓ チョコレートのコーティング、アイスクリームの着色などでその発色と安定性が確かめられた。

## 【研究背景と内容】

食品着色料は、料理に彩りを与え、食欲を増進させる効果などから飲料、菓子類を含め、様々な食品に用いられ、食品・飲料の安全性、鮮度、栄養価、味、食感および外観を維持および改善するために使用されています。食品着色料における天然色素への転換需要は急成長しており、2028年までに49億ドルに達すると予想されています。しかしその中で、青色だけは天然色素による安定な発色が困難で、合成タール系色素である青色1号が使われ続けてきました。また、青色着色料は黄色と混ぜることで緑色となることから、天然由来の安全な青色着色料の開発は切望されています。

現在日本で認可されている天然の青色色素には、クチナシの実の成分を化学反応させて得られるクチナシ青<sup>2)</sup>と藍藻のスピルリナから抽出したスピルリナ青<sup>3)</sup>があります。しかし、いずれも青色1号とは性質や発色が異なり、その完全な代替品にはなっていません。

赤キャベツの色素はアントシアニンで<sup>4)</sup>、赤から赤紫色を付ける食品着色料として長年使われてきました。図1、2に示すように、10種類以上のアントシアニンが含まれ、その主成分は、比較的安定なジアシル化アントシアニンです。アントシアニンは、リトマスのように溶液の酸性、アルカリ性の違いによって赤から紫、青色まで色が変化します。しかし、青色は不安定で、加熱によっても分解するため、アントシアニンを青色着色料として使うことは、ほとんど不可能でした。



アントシアニンは、金属イオンと錯体を形成すると青色になることが知られています<sup>5)</sup>。そこで当初、混合物の赤キャベツ色素に金属イオンを加えて青色着色料とすることを考え、研究を進めておりましたが、色が濁り、青紫色になることが課題でした。そこで、個々の色素を単離して、個別に金属イオンを加えて発色を調べたところ、P2と番号をつけたアントシアニンだけが、アルミニウムイオンを加えると極めて美しい青色を示すことがわかりました(図3)。pH 7の中性水溶液中で、青色1号よりもさらに長波長に吸収極大を示した上、薄い溶液でも極めて安定であることがわかりました。

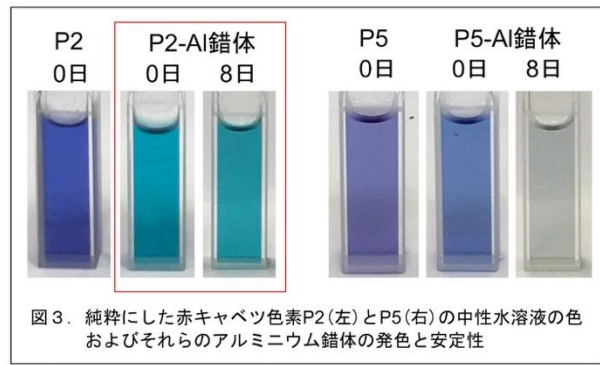


図3. 純粋にした赤キャベツ色素P2(左)とP5(右)の中性水溶液の色およびそれらのアルミニウム錯体の発色と安定性

P2は赤キャベツの中には少量しか含まれない色素です。そこで、酵素による選択的加水分解反応を行って<sup>6)</sup>、P2を多量に得る方法を検討しました。分子生物学的手法を用いて酵素タンパク質のアミノ酸の改変を行うことにより、P6-8をP2へ、P3-5をP1へ効率的に加水分解する酵素を見出しました。これを用いて、赤キャベツアントシアニン色素をP1とP2のほぼ1対1混合物へと変換してから分けることで純粋なP2を大量に得られる方法を確立しました。

P2のアルミニウム錯体の化学構造となぜこれほど青い色が発色するかについて、機器分析と計算科学によって研究しました。その結果、図4に示したように、P2とアルミニウムイオンが3:1で含まれる構造であることがわかりました。赤キャベツに含まれる構造類似の他の色素では全くこのような青色色素は得られず、P2の構造に由来する極めて特別な錯体であることがわかりました。

この色素を用いて、チョコレートのコーティングを行いました(図5)。青色1号、スピルリナ青、赤キャベツアントシアニン、P2-Al錯体を比較したところ、今回得たP2-Al錯体が最も青色1号に近い発色であることがわかりました。サフロール黄と混合して緑色にコーティングした場合も同様にP2-Al錯体が最も青色1号に近い発色でした。

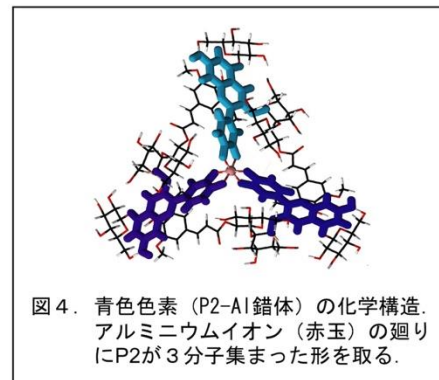


図4. 青色色素 (P2-Al錯体) の化学構造. アルミニウムイオン (赤玉) の週りにP2が3分子集まった形を取る.

### 【成果の意義】

- ・今回我々が見出した、赤キャベツ由来の青色着色料であるP2-Al錯体は、アントシアニン系色素としては初めての、食品産業で利用可能な天然着色料と言えます、天然着色料への切り替えがさらに促進される。

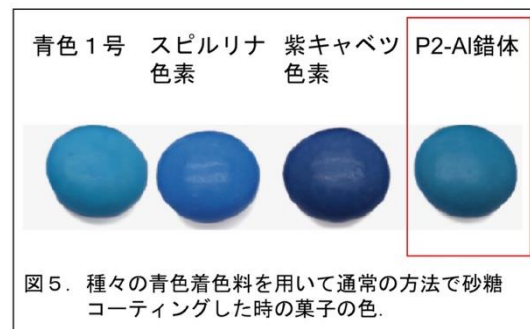


図5. 種々の青色着色料を用いて通常の方法で砂糖コーティングした時の菓子の色.

- ・ 現在許可されている天然着色料の中には、食経験の無いものも含まれるが、本色素は赤キャベツに含まれるアントシアニンであり、安全性の点からも何ら問題がない。
- ・ アントシアニンは、抗酸化性を持ち、多様な生活習慣病予防効果なども持つことから、機能性着色料としても期待できる。

#### 【用語説明】

- 1) 一般名ブリリアントブルーFCF 表される、食用タール色素に分類される合成着色料である。多くの飲料、菓子類などに使用されている。
- 2) 果実に含まれるイリドイド配糖体を加水分解後、タンパク質加水分解物と反応させて得られる。構造は不明。欧米では許可されていない。
- 3) 光合成色素のクロロフィルと似た構造を持つフィコシアノビリリンが植物タンパク質とが共有結合した色素。熱安定性に劣ることから冷菓などに使われている。
- 4) アントシアニン：植物色素で主に花、葉、果実などの赤から紫、青色を示す色素の総称です。酸性で赤、中性で紫、アルカリ性で青色を示しますが、中性、アルカリ性では不安定、加熱によっても分解することから、酸性の冷たい食品用の着色料に限られていました。
- 5) アントシアニンのB環部分に金属イオンが結合すると、青色を示す化学種に変わるため、中性でも青色を示す。例えばアジサイの青色花色はアルミニウム錯体による。その際の細胞は中性から弱酸性である。
- 6) 赤キャベツ色素は、糖の2箇所にも構造の異なるアシル基がエステル結合することで構造が多様になっている。酵素タンパク質の遺伝子を改変することで、アミノ酸を変えたタンパク質を大腸菌で合成してスクリーニングした。

#### 【論文情報】

雑誌名：Science Advances

論文タイトル：Discovery of a natural cyan blue: A unique food-sourced anthocyanin could replace synthetic brilliant blue

(天然のシアンブルーの発見、食品由来のアントシアニンが青色1号に代わる着色料となり得る)

著者：Pamela R. Denish (カリフォルニア大学デイビス校), Julie-Anne Fenger (アヴィニオン大学), Randall Powers (マースリグレー社), Gregory T. Sigurdson (オハイオ州立大学), Luca Grisanti (シカゴ大学、ルーダーボシュコビッチ研究所), Kathryn G. Guggenheim (カリフォルニア大学デイビス校), Sara Laporte (シカゴ大学、国際大学院大学研究所 (イタリア、トリエステ)), Julia Li (マースリグレー), **Tadao Kondo (名古屋大学客員教員)**, Alessandra Magistrato (国際大学院大学研究所 (イタリア、トリエステ)), Mícheál P. Moloney (アヴィニオン大学), Mary Riley (カリフォルニア大学デイビス校), Mariami Rusishvili (シカゴ大学), Neda Ahmadiani (オハイオ州立大学), Stefano Baroni (国際大学院大学研究所 (イタリア、トリエステ)), ルーダーボシュコビッチ研究所), Olivier Dangles (アヴィニオン)

ン大学), Monica Giusti (オハイオ州立大学), Thomas M. Collins (マースリグレー社), John Didzbalis (マース研究所), **Kumi Yoshida (名古屋大学教授)**, Justin B. Siegel (カリフォルニア大学デイビス校), Rebecca J. Robbins (マースリグレー グローバルイノベーションセンター)

DOI: 10.1126/sciadv.abe7871