

論文審査の結果の要旨

申請者氏名 Chung, Byung-Yeoup

本論文の骨子は、次のとおりである。

近年チョコレート等カカオを原料とする製品の消費が拡大し、それとともに種子殻等廃棄物の量も増加している。これら廃棄物のうち、種子殻は家畜飼料としてだけでなく、先進国において食品工業の原料として注目を集めてきている。しかしながら、これまで種子殻の成分、とりわけ主成分の一つである PPh の化学構造に関する知見はほとんどなく、これを明らかにすることは、種子殻のさらなる有効利用開発にとって、重要である。本研究は、種々の分析手法を用いてカカオ種子殻ポリフェノール (PPh) の化学構造に関する知見を得ることを目的として進められた。加えてカカオ種子殻の維管束と維管束以外の組織の化学構造について検討した。

まず、食品工場から廃棄物として出てくる種子殻 (以下、廃棄種子殻という) の化学組成を分析した。種子殻の全アミノ酸量は 96 g kg^{-1} であり必須アミノ酸を含み、カリウムに富んでいることから家畜の飼料として有効であることを示した。リグニン定量法である Klason 法残さが 320 g kg^{-1} であったが、Klason 残さはリグニンだけでなく、タンニンおよび未知の PPh で構成されていると考えられた。

そこで Klason 残さ中の PPh の構造について検討した。種子殻を 70% アセトン抽出 (抽出分を E1、残さを R1) した後、R1 を微粉碎し再度 70% アセトン抽出 (抽出分を E2、残さを R2) して、各区分の化学組成および化学構造の分析を行った。E2 は E1 に比べてラムノース、ガラクトースおよびウロン酸が多く、E2 はペクチンに富んでいた。E1 および E2 の Klason 残さと酸可溶性 PPh 量から E1 の PPh は E2 に比べて低分子であり、カルボキシル基に富んでいることが判明した。熱分解ガスクロマトにより E2 からは高い収量でカテコール類が、E1 からはカフェインのようなアルカロイドとともにフェノールおよび *p*-クレゾールが得られた。E2 中にカテコール構造が存在することは $^{13}\text{C-NMR}$ でも確認された。これらの結果から、カカオ種子殻の PPh の主成分はリグニンでもタンニンでもなく、これまで知られていない PPh であることを見出した。

それでは種子殻 PPh のうちどの程度がリグニンであろうか? Klason 残さ、メトキシル基量、ニトロベンゼン酸化生成物およびオゾン酸化分解生成物量から廃棄種子殻、インドネシアのプランテーションから採取した新鮮な果実の種子殻および種子ポッドのリグニン量を推定することを試みた。メトキシル基量もとに推定されたそれらのリグニン量は 17-30, 67-115 および $73-126 \text{ g kg}^{-1}$ であり、リグニンは Klason 残さ量の 1/10 から 1/3 に過ぎないことが明らかになった。なお、ニトロベンゼン酸化生成物およびオゾン酸化分解生成物量から求めた値はさらに低かった。構造未知の PPh 中のリグニン量を推定する新たな方法として、今後の応用が可能であろう。

ついで、種子殻組織中での PPh の分布を検討することを目的として、種子殻繊維束の光

学および走査電子顕微鏡観察により、維管束は極めて特徴的な微細な螺旋組織で満たされていることが判明し、二次壁分化・肥厚の初期段階である tracheary element (TE) であると同定された。この TE には右および左螺旋の両方があり、螺旋の口径は $5-10\mu\text{m}$ であり、一般の植物で認められている TE のそれ ($12-20\mu\text{m}$) に比べて小さかった。カカオ種子殻の TE 螺旋組織はその構成糖分析等の結果から一次壁と同定された伸縮性に富む薄膜で覆われており、種子の成長に対応できるようになっていることが判明した。種子殻繊維束が二次壁肥厚を完結しないで留まっているのは種子への水供給の圧力が極めて低いためであろう。螺旋組織を構成している繊維束の直径は $1.3-2.7\mu\text{m}$ 程度であるが、X線回折等からセルロース繊維は螺旋繊維束方向に配列しており、その結晶化度は木材細胞壁中のセルロース繊維のそれに比べ高い値を与えた。

顕微鏡下で種子殻を TE で構成される維管束 (VB) および非維管束組織 (NVB) に分画し、その化学成分について分析した。多糖を構成する中性糖の組成から、VB は成熟した二次壁であり、NVB は一次壁を含む極めて未成熟な二次壁によって構成されていることを明らかにした。NVB には大量のウロン酸を含んでいた。Klason 残さ量は VB および NVB ともに $36-39\%$ で、大きな差は認められなかったが、熱分解ガスクロ分析、ニトロベンゼン酸化およびオゾン酸化などにより、PPh の組成は大きく異なっていること、VB ではリグニンに富むが NVB の PPh はタンニンおよび構造未知の PPh によって構成されていることを明らかにした。

以上のように、食品工業から大量に廃棄されているカカオ種子殻のポリフェノールについての知見が得られたことは、種子殻のポリフェノール原料とした接着剤等有効利用開発への道を開くとともに、種子殻の成長プロセスを解明するなど数多くの新知見を与えており、応用上、学術上貢献することが少なくない。よって、審査委員一同は、本論文が博士（農学）の学位論文として価値のあるものと認めた。