ソルト・サイエンス・シンポジウム 2016
「塩類と生活」開催について

10 月 12 日（水）、品川区立総合区民会館「きゅりあん」1 階小ホール（東京都品川区）において、「ソルト・サイエンス・シンポジウム 2016」を開催しました。

当財団では、従来から研究助成事業の一環として、助成研究発表会を毎年開催するとともに、Web サイトでの研究助成の成果の公開も行っております。また、「月刊ソルト・サイエンス情報」を発行するなど、塩に関する科学的な情報の社会への提供に努めております。2003 年（平成 15 年）からは、助成研究の成果に加え時宜にかなった塩に関する科学的な情報を提供する本シンポジウムを開催してまいりました。

第 14 回目となる今回は、「塩類と生活」をテーマとして、「亜熱帯・熱帯沿岸生態系と地球環境」、「温度・痛みを感じる体のしくみ」、「リンゴの褐変を防ぐ食塩の効果とそのしくみ」の各演題により、3 名の先生方からそれぞれ最先端の研究成果をご講演いただきました。

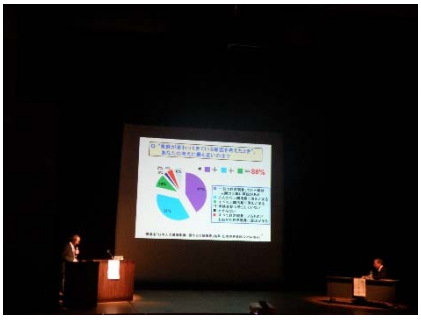
当日は、塩事業関係者、大学等研究機関関係者、企業・一般の方々など、約 100 名にご参加頂き、墳崎ソルト・サイエンス研究財団理事長、木村シンポジウム企画委員長の開会挨拶に続き、講演に移りました。
いずれのご講演も私たちが良く知っている或いは良く耳にしている現象の意義・メカニズム等について、科学的に解明された難しい内容を分かり易く解説頂きました。会場からは様々な質問があり、活発なシンポジウムとなりました。

本稿は当日の写真や質疑応答を盛り込んだシンポジウム 2016 の記事となっています。講演要旨は、開催時に発行しておりますので、それを抄録として掲載し、質疑応答とつながるように編集しました。なお、本シンポジウムの講演要旨については当 Web サイトのシンポジウムのページで公開しております。

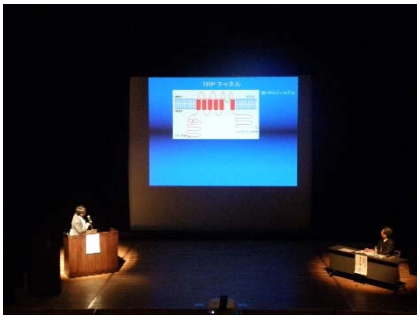
開会スライド

墳崎理事長による開会挨拶

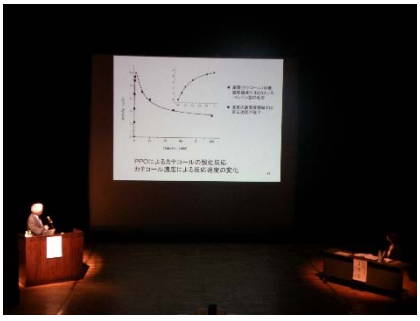
木村修一　シンポジウム企画委員長
（東北大学名誉教授）による開会挨拶



講演1：加藤先生ご講演



講演2：富永先生ご講演



講演3：吉村先生ご講演

講演－1

亜熱帯・熱帯沿岸生態系と地球環境
－塩の好きな植物マングローブが持つ力－

加藤　茂　成蹊大学　特別研究招聘教授

加藤　茂　成蹊大学理工学部　特別研究招聘教授

座長：上ノ山　周　横浜国立大学大学院　教授

1. はじめに

開発途上地域を中心に依然として続いている森林の減少・劣化は、森林が分布する国や地域での問題ばかりでなく、生物多様性の減少、世界的な気候変動（温暖化）、沙漠化の進行等の地球規模での問題を引き起こすことが想定され、世界の森林状況は国際的な問題として懸念が高まっている。

いま、地球の森林は全陸地面積の約 31%を占め、約 40.3 億 ha、人口 1 人当たりでは 0.6 ha となる。一方、世界の森林は減少をし続け、2000～2010 年期の森林面積の純変化（推計値）は年平均で 520 万 ha 減少、1990～2000 年期の年平均 830 万 ha 減少に比べると減少している。特に、南アメリカ、アフリカなどの熱帯の森林を中心に、減少面積が大きい。中国やインド、ベトナムでは活発な政府主導の植林活動により森林面積は増加しているが、森林面積の増加と減少には地域的な差異がある。人口増加、貧困、土地利用計画・制度の不備、不適切な商業伐採、過放牧、過度の薪炭材採取、山火事等の様々な要因が挙げられ、特定のものに限定することはできない。

世界の森林バイオマスが蓄えている炭素量は、289 Gt と推定されている。森林の持続可能な管理、適切な計画の立案および森林修復によって森林の炭素蓄積量を保全・増加させることができるが、森林の減少（農用地などへの転換）や劣化、不十分な管理は炭素蓄積量を減少させる。世界全体の森林の炭素蓄積量の 2005～2010 年の推移は年平均で 0.5 Gt 減少したとされ、減少の主因は過剰伐採と違法伐採などである。

森林は林産物の供給、水源の涵養、産地災害の防止等の多面的機能を通して、様々な恩恵をもたらす「緑の社会資本」である。日本学術会議は日本の森林の有する多面的機能を分類し、年間あたりの貨幣評価を次のように報告している。①生物多様性保全機能（遺伝子保全、生物種保全、生態系保全）、②地球環境保全機能（地球温暖化の緩和（二酸化炭素吸収：1 兆 2,391 億円、化石燃料代替：2,261 億円、地球気候システムの安定化））、③土砂防止機能・土壌保全機能（表面侵食防止：28 兆 2,565 億円、表面崩壊防止：8 兆 4,421 億円など）、④水源涵養機能（洪水緩和：6 兆 4,686 億円、水資源貯留：8 兆 7,407 億円、水質浄化：14 兆 6,361 億円、水量調節）、⑤快適環境形成機能（気候緩和、大気浄化など）、⑥保健・レクリエーション機能（療養、保養：2 兆 2,546 億円、行楽、スポーツ）、⑦文化機能（景観、風致、教育、伝統文化、地域の多様性など）、⑧物質生産機能（木材、食料、工業原料、工芸材料など）等で、総額 70 兆 2,638 億円になる。

近年、沿岸植物生態系は地球温暖化抑制に寄与する炭素蓄積能に対し、評価が高まっている。UNEP（国連環境計画）、FAO（国連食糧農業機構）および IUCN（国際自然保護連合）は沿岸植物生態系に蓄積された

炭素を検討し***"Blue carbon"***と命名、新たな視点から重要な生態系と位置づけている。沿岸植物生態系は、塩性湿地（**Tidal salt marshes**）、マングローブ（**Mangroves**）、藻場（**Seagrass beds**）で構成され、地球上に約 4,900 万 ha が分布し重要な炭素蓄積の場である。

本報告は、タイ南部のナコンシタマラ県で放廃棄されたエビ養殖池と沿岸部に新たに形成が続く新土壌堆積地への大規模マングローブ植林によるマングローブ生態系修復への取り組みの事例とマングローブの地球環境に果たす機能について紹介する。

2. 塩性湿地の蓄積炭素"ブルーカーボン Blue Carbon"

大気中の二酸化炭素の増加は、化石燃料等の燃焼によるところが大きい。また、土地の開発利用、中でも森林伐採は温室効果ガス発生量の 8～20%とされる。森林伐採による二酸化炭素増加を抑制する新たな施策として **REDD**（Reduction of Emission from Deforestation and Forest Degradation）+が設定された。**REDD+**は「途上国における森林減少と森林劣化からの温室効果ガス排出削減並びに森林保全、持続可能な森林管理、森林炭素蓄積の増強」の略称で、途上国に対し森林保全に経済的インセンティブを提供し、森林を伐採するよりも残す方を経済的価値の高いものにしようという施策である。

地球の森林は温室効果ガスの重要な蓄積能を持っているが、発生源でもある。炭素は陸上の樹木バイオマスなどとして主に蓄積されているが、さらに沿岸低湿地、マングローブ、藻場などの植物生態系の土壌中へ***"Blue Carbon"***として蓄積され、急速に重要性の認識が高まっているが、温室効果ガスの新たな発生源としても懸念されている。

世界のマングローブの分布について、藻場は、冷涼な寒帯地域から熱帯沿岸まで広範に分布、マングローブは熱帯から亜熱帯地域の感潮河川域や沿岸に分布、塩性湿地は温帯地域を中心に全球的に分布している。藻場、マングローブ、塩性湿地を合わせた面積は地球上に約 4,900 万 ha 分布し、魚介類生産、沿岸の保護（国土保全・保護）、環境汚染に対する緩衝機能、高炭素隔離機能など多様な生態系サービスを提供している。

藻場、マングローブ、塩性湿地などの沿岸植物生態系は、総面積の 25～50%がこの 50～100 年間で消失した。現在も、沿岸植物生態系は年率 0.5～3%の範囲で減少が続いており、その面積は毎年約 8,000 km^2 にも及ぶ。現在の減少速度で推移すると、藻場及び塩性湿地の 30～40%、マングローブでは 100%近くが消失すると予測されている。

沿岸植物生態系の炭素隔離機能と放出機構について定量的な評価はまだ少なく、今後一層の研究と調査が必要とされている。

高濃度の有機物（炭素）が堆積した典型的な沿岸植物生態系では、深さ数メートルにも及ぶ堆積と貧酸素環境であることから堆積している有機物はほとんど分解を受けず、確実な炭素隔離となり、陸上森林の数倍以上の炭素蓄積能である。しかし、沿岸生態系が他の土地利用の目的で破壊または転換されると、蓄積・隔離されていた炭素層は構造的にも不安定になり、酸素と接触、微生物の活動を受け、その結果として膨大な地球温暖化効果ガスの放出が進むことになる。

3. マングローブとは

3. 1 マングローブの現状

現在、マングローブは約 1,500 万 ha 分布し、熱帯地域海岸線のおよそ 1/4 を覆っている。マングローブは少数の国に集中しており、インドネシアには世界の約 21%が広がる。近年、マングローブ減少に対し、世界的に保全・保護への機運が高まってきているが、地域のエネルギー源や建築資材としての利用、さらには人口増加、さらに都市化・工業化の進展でマングローブ林の転換・開発が多くの地域で進んでおり、マングローブの消滅が危惧されている。

マングローブ林や熱帯森林の伐採は二酸化炭素をめぐる地球温暖化問題の点でも見逃せない。放廃棄されたエビ養殖場では、マングローブ樹木による大気中からの二酸化炭素の固定・蓄積機能が消滅しているだけでなく、熱帯の高温環境下で土壌が硫酸酸性化、数千年にわたりマングローブが大気から湿地土壌中に蓄積した泥炭状の有機炭素が酸化・分解作用を受け、急速に大気中へ二酸化炭素やメタン（地球温暖化効果ガス）

として放出される。

マングローブは林産物、漁業生産物、魚類（生物）育成の涵養機能、自然環境保全・保護機能、多様な生物の生息環境の提供、遺伝資源の宝庫、観光・教育、沿岸の土壌浸食の防止、高波や強風から居住地域を保護、さらにマングローブ樹木の活発な光合成による炭素隔離機能等がある。特にマングローブ樹木の旺盛な光合成による二酸化炭素の吸収・蓄積とマングローブにつながる沿岸水域の藻場等を含めた生態系が***"Blue Carbon"***の場として注目されている。

マングローブは多様な生物の棲息している生態系で、沿岸を含めた海洋の一次生物生産能は極めて高く公海に比べ21倍と高く、貴重な生物資源を地域住民に持続的に提供する**「地域の台所」**である。

３．２ マングローブの特徴

マングローブ構成樹種は 70～120 種とされ、ヒルギ科、クマツヅラ科、マヤプシキ科の 3 科に属する樹木が主要な構成樹種である。東南アジア地域はマングローブの起源地であり、樹種数も他地域よりも多い。タイのマングローブを構成する樹種は極めて多く、80 種以上とされている。沖縄県南西諸島を中心に 7 種のマングローブ植物が約 500 ha 分布している。

マングローブ植物は耐塩生植物（**Halophytes**）として分類されているが、好塩生植物とも称される。

① 海水塩濃度から汽水塩濃度までマングローブ植物は分布し、生育することができ、その塩分濃度に適応した種類ごとに群落を形成し分布をする帯状分布（**Zonation**）が見られる。

② 次世代継承法として、成熟した果実が枝（親樹）についている状態で根（坦根体）が伸び始め、ある程度の大きさに達すると、その根の先端に新芽がついた状態で、果実から抜け落下する。親植物の樹上で子植物が育つことから胎生種子（**Viviparous seed**）と呼ぶ。落ちた場所が生育適地であれば、根を出し、育つ。落下時満潮等で水位が高い場合は、水流で運ばれ生育適地にたどり着くことができれば、そこに根付き発根する。

③ 淡水の吸収は根の先端にある根毛細胞の浸透圧により行われるが、浸透圧の違う海水中での生育を可能としているのは、ヤエヤマヒルギ属やマヤプシキ属の種類は根で塩分を濾過しながら吸水、過剰に取り込んだ塩分は液胞内に集積し、最終的には落葉することで過剰塩分を廃棄している。高塩分濃度環境で生育旺盛なヒルギダマシ属の種類は、吸収した塩分を葉表面に分布する塩類腺（**Salt gland**）葉から排出している。

④ ヤエヤマヒルギ属の根は、幹を支えるように支柱根（**Brace root**）は吸水機能とともに不安定な泥地で自分の体を支えるという役目（支持根）もある。更に、空気中に露出している根の表面では、葉と同じように**光合成**（**Photosynthesis**）の機能がある。支柱根はこの機能から、呼吸などの機能を持つ気根（**Pneumatophore**）とも称される。樹種により独特の形状である筍根、板根、膝根などがある。

⑤ 沿岸域保全からもマングローブは、風力・波力の軽減、潮流速の軽減、マングローブの根による土壌堆積の促進、沿岸線の浸食防止など国土保全機能がある。マングローブ地域の土壌固定は、河川水による土壌の海水への流入を減少させ水質改善にも貢献する。

⑥ マングローブ林は**"魚つき林"**とも称され、マングローブの破壊とその修復による沿岸域魚類資源の推移の報告がある。マングローブ樹木からの大量のリターは、沿岸域や海洋に生息している多様な生物の餌源として利用され、微生物群の増繁殖、特有の海生動物相の構成に寄与し、マングローブ生態系食物連鎖（**Food chain**）の中心（生産者）である。

３．３ タイのマングローブ林

タイのマングローブ森林は、この約 40 年間で半減し天然林はほとんど消失し二次林となっており、1990 年代中期には約 17 万 ha まで減少した。

タイのマングローブ林の 80%がインド洋側のアンダマン海側沿岸を中心に分布している。

1960 年初頭のマングローブ林は約 367,900 ha であったことから、35 年間で約 56%消失、消失したマングローブの約 33%がエビ養殖池に転換された。ナコンシタマラのマングローブ林は 1960 年代初頭に比べ、1996 年には約 14%まで減少した。

1997 年 11 月、タイ政府はタイ国内のマングローブ林の伐採・開発の全面禁止を決定、保全保護への取り組みが加速されてきた。さらに、2004 年 12 月 26 日のスマトラ沖地震による津波で、マングローブ林が残されていた村落の多くが津波被害を受けなかったことから、マングローブの保全・保護に対するタイ政府および国民の意識は急速に高まり、マングローブ植林への取り組みは全国的に加速され、その活動は増幅され現在に至っている。

マングローブ植物からの新規医薬品の基礎化学物質探索が進められ、15 種類のマングローブ植物が利活用されている。

３．４ マングローブ林の再創生は地域と地球環境に貢献

荒廃したマングローブ林の再生による森林資源の育成を始めとする持続的な生物資源生産基盤の創生は、地域の安定と発展の基盤構築の上からも重要である。

多くの沿岸漁民はマングローブ林の過剰伐採、スズ採掘（マレー半島部）によるマングローブ林破壊による劇的な水環境の変化による漁獲量減少など深刻な打撃を受けてきた。破壊されたマングローブ林再創生は、①漁業資源の回復による漁獲量増加と地域経済への貢献（持続的施物資源生産）、②沿岸環境の改善効果、③マングローブ林産物の増加による炭素蓄積（地球温暖化抑制）、④海水の農耕地への流入防止、⑤沿岸域の人々の資産や生活の台風や浸水からの防護や津波、高潮を緩衝し集落を保護（国土保全機能）、⑥マングローブ林を中心としたツーリズムの創設、など地域への貢献は大きい。

現在、タイ全域に広がる放置・放棄エビ養殖池面積は、約 24,000～32,000 ha である。また、河川上流から運搬される土壌及び沿岸域の浸食で運搬される土壌の堆積で新たな干潟が数万 ha 以上と増え続けており、この地域へのマングローブ植林は新たな***“Blue carbon”***蓄積場としてタイ政府も重要視している。

タイ政府は 2015 年 12 月、国土に関する法律の一部を改正し、政府からの借地権で借り受けていた土地で未使用の土地に関して国への借地権返還の義務化が決定した。特に沿岸部における放棄されていた土地の収用が進み、この地域へのマングローブ植林が期待されている。

３．５ 放棄されたエビ養殖池へのマングローブ植林「緑の絨毯作戦」

マングローブ林を伐採し建設したエビ養殖場では高密度養殖等が原因で、数年程度でエビ養殖を停止、放廃棄されてきた。廃放棄されたエビ養殖池の再生は極めて困難とされ、新たなマングローブ林伐採でエビ養殖池が新設されて来た。また、高密度・集約的養殖では大量の飼料と抗生物質等の薬品が使用され、エビ養殖池からの排水が沿岸域の水系への環境劣化の原因とされている。

放廃棄されたエビ養殖池へのマングローブ植林は、地主と地域関係者の最大限の理解と同意の下に実施する事を基本とし、本プロジェクト説明会を公開で数度にわたり実施し協力を要請した。

本プロジェクトの目標として、①マングローブ森林による活発な炭酸ガスの吸収と固定能を活用し天然資源の増産と蓄積（炭素蓄積）、②沿岸生態環境の改善・保全を促進（国土保全・保護・土壌浸食防止）、③魚介類を始めとする食料資源の供給とマングローブ森林の生産能の増幅（持続的生物資源生産システムの確立）、④沿岸地域共同体の社会・経済的状況の改善（地域経済基盤の確立）、⑤マングローブ植林を通して、地域住民の補足的収入増加を支援、⑥マングローブ植林とその保全・保護へ地域共同体参加の促進（環境修復活動の啓蒙）、⑦マングローブおよび生物資源管理を基に沿岸環境問題の教育・啓蒙の促進と地域社会の改善（環境教育）、⑧1,000 ha マングローブ植林を放棄エビ養殖池と新土壌堆積地へ実施し、マングローブ林の増拡大、⑨マングローブを中心とした地域交流センターの建設、⑩マングローブ植林と管理に関する国際会議、トレーニング、ワークショップを隣国、地域からの参加者と共同開催、などである。⑨と⑩を除いて、ほぼ目標を達成することができた。地域住民からは、さらにマングローブ植林を継続して欲しいとの強い要請がある。

４．マングローブ植林の効果

４．１ マングローブ植林後の炭素固定量の推定

"Blue carbon"としてのマングローブ樹木による炭素蓄積量を推定するため、植林したマングローブ樹木の各部位(葉, 幹, 枝, 根)を採取し乾燥後、粉砕、炭素と窒素の分析を行った。

NC(窒素および炭素)分析の結果、乾燥マングローブ試料中(幹, 枝, 根, 葉)には炭素として 45%～50%の濃度で含まれていた。この分析結果をもとに 4,000 本／ha の植林と植林総面積 1,000 ha の場合の炭素蓄積量を求めた。ただし、落葉や落枝などの炭素量は、含まれていない。植林後年数の経過とともに単位面積あたりの樹木数の減少(自然淘汰)や植林後数十年経過すると植物自体の光合成能の低下が見られ、右上がりの成長を続けるのではなく、徐々に成長が鈍化し森林全体の光合成能も徐々に低下するが、マングローブ森林全体の成長がいつの時点で鈍化し、一定になるかの科学的な研究はまだなされていない、陸上の樹木と同等の成長リズムと考え、植林後 50 年間はほぼ連続して成長を続けることと仮定すると、500 万本のマングローブ植林で約 100 万トンの炭素がバイオマス中に蓄積する可能性が推定された。

4．2 土壌への炭素蓄積

地球の陸域における土壌中蓄積炭素量は2,200 Gtとされ、地球温暖化抑制にも寄与している。植物により大気より固定された炭素は最終的に枯死植物体として地表、そして地中に有機物や炭素として堆積・保存される。

森林土壌中に蓄積された炭素分は、森林伐採や広域開墾等の人為的活動により大気中への放出が続いている。熱帯森林の破壊は、人為的地球温暖化効果ガス排出量の約 25%にも達するとされている。これらの影響を抑制する上で **REDD+**の施策が国連主導で地球レベルの取り組みが開始されてきている。

放廃棄されたエビ養殖池および新土壌堆積地のマングローブ植林地の 8 地区から、土壌試料を採取した。土壌試料は、表面土壌と土壌表面から 10 cm 区分で地下 1 m まで土壌採土器を用いて深度別に採取し乾燥後、炭素と窒素の分析を行った。

放廃棄されたエビ養殖池調査地の地表(0 cm)から土壌深度 20 cm では炭素及び窒素濃度は高く、より深度が増した土壌中の炭素及び窒素共に徐々に濃度が低下することが明らかになった。表面土壌の炭素濃度は 1.1～1.2%、窒素濃度は 0．1%以下の低濃度であるが、土壌深度 0～10 cm では炭素で約 2.1%と高い濃度を示し、次いで、11～20 cm の土壌では炭素濃度は約 2.2%であった。土壌深度毎の窒素濃度は炭素濃度と連動していた。土壌深度 0～20 cm で土壌中窒素濃度は 0.1～0.2%の範囲で認められた。土壌表層近傍の高い窒素濃度は、マングローブ植物由来の窒素含有植物成分(アミノ酸やアルカロイドなど)が微生物による分解を受け、まず地表部に蓄積され、徐々に地中へ浸透移行していると考えられる。

植林年度別の土壌深度と炭素蓄積について調査すると、2000 年植林地の炭素濃度は地表から 70 cm 深度まで約 2%で推移し、炭素蓄積が進んでいることが確認できた。植林年と部位別(地表・地下)炭素蓄積について調査すると、樹齢 25 年生のマングローブ林の総炭素蓄積量は約 980 t/ha であった。Alongiらの報告値と総炭素蓄積量はほぼ同じであるが、本調査では地上部バイオマス炭素量が多く、地下部へ蓄積が少ないことが確認された。

5．マングローブ林の復活と食物連鎖について

$\delta^{15}N$ 値と $\delta^{13}C$ 値は食物連鎖が進むとともに一定の比率でその値は上昇し、栄養段階と密接に関係している。一般的に、試料の $\delta^{13}C$ 値が約 0.8‰上昇すると食物連鎖の段階が 1 段階上昇、同様に $\delta^{15}N$ 値が約 3.3‰上昇すると食物連鎖の段階が 1 段階上昇することが明らかにされている。

一次生産者から最終消費者までの食物網を推定することは、破壊された生態系の修復段階を推定することができる。

5．1 魚類試料中の窒素同位体比

生態系を構成する全ての生物の全窒素同位体比は、その生態系の生産者の同位体比に支配される。動物プランクトンや魚介類の全窒素同位体比は、この生態系の生産者(本研究ではマングローブ樹木)に比べ高い値になる。動物は捕食によって餌から窒素を得る一方、体内で種々の生化学的反応により不要となった窒素は尿

やアンモニアとして体外に排出するが、その際に体組織に残る窒素は^{15}Nに富み、排出される窒素は^{14}Nに富むという同位体分別がおこる。この動物による同位体分別は、①餌に対して捕食者の全窒素同位体比は約3.3‰/TL（Trophic level）高くなる、②この^{15}N濃縮は、植食動物（一次消費者）から高次消費者までのほとんどの生物に共通する。

放廃棄されたエビ養殖池へのマングローブ植林を実施した地区の水路から採集した底生生物 31 種（貝, カニ, エビ）とマングローブ 2 種のδ^{15}N 値を調査したところ、*Rhizophora apiculata* のδ^{15}N は 3.00‰、*Rhizophora mucronatam* のδ^{15}N は 5.12‰であった。

カニのδ^{15}N値は相対的に高く、貝類はδ^{15}N値の低い結果であった。全窒素同位体比のδ^{15}N 値は、魚種により生体内でのアミノ酸代謝と密接に関係している。低いδ^{15}N 値を示したこれら貝類の主構成アミノ酸として、L-alanine, L-valine, L-leucine, L-glutamic acid などで、魚体内に存在するトランスアミラーゼによりアミノ基の脱離反応が優先的に進み、試料体内のδ^{15}N 値は低い値を示したことが推察できる。一方、高いδ^{15}N 値を示したカニやエビ類の構成アミノ酸は Methionine, Phenylalanine などが考えられ、これらのアミノ酸は代謝反応の初期過程においてはアミノ基が関わらないため、δ^{15}Nの高い値を示したことが考えられる。

5．2 魚類試料中の炭素同位体

Rhizophora apiculata および *R. mucronata* のδ^{13}C 値は、－26.80‰で、陸上植物（樹木）の値とほぼ同じ値を示した。水圏生態系では、水中へ溶解拡散したこれら水溶性有機物等はまず植物プランクトンの成長の餌として吸収利用され、更に動物プランクトンが植物プランクトンを捕食する食物連鎖が始まる。更にこれに続く、底生動物、草食性魚類、雑食性魚類、肉食性魚類と捕食の連鎖が進み、生物多様な生態系が構築される。

放廃棄されたエビ養殖池へのマングローブ植林を実施した地区の水路で採集したカニ試料では、*Uca* sp. の^{13}C 値は－11.90‰、*Grapsidao sesarmit* crab の^{13}C 値は－14.30‰、*Leucosiidae* sp. の^{13}C 値は－16.10‰、またエビ試料では、*Odontodactylus scyllarus* の^{13}C 値は－16.40～7.90‰を示した。カニの *Uca* sp.の濃縮度について、マングローブ試料との差は 14.90‰であったことから、1TL の 0.80‰で計算するとTL の値は 18.6 となる。次いで、*Grapsidao sesarmit* crab の TL は、15.6 となり、これらのカニは肉食であることが推察でき、この調査域では食物連鎖の高位にあることが考えられる。以上の結果から、マングローブ植林を実施した地域では、緩やかにマングローブ生態系が回復していることが、推察される。

5．3 廃棄されたエビ養殖池マングローブ植林地区の食物連鎖について

試料中の安定同位体窒素（^{15}N）及び炭素（^{13}C）の濃縮係数から捕食者の栄養段階（TOL）について推察すると、^{15}N の魚中への濃縮については、既報にある 1TOL で 3‰の濃縮が進むとされているが、本実験に用いた採集魚類試料では明確に栄養段階を明らかにすることはできなかった。

この原因は、各試料魚のたんぱく質を構成する構成アミノ酸の違いにより、魚体内に存在するアミノ酸代謝分解酵素による脱アミノ基反応を受けやすいアミノ酸とそうでないアミノ酸に富む魚種で ^{15}N 濃縮が一定ではなく、δ^{15}N 値からは栄養段階の推定は困難であった。

一方、炭素（^{13}C）の濃縮係数からは、マングローブ植林後既に十数段階の食物連鎖がこの河川域には構築されていることがカニ試料の分析結果から推察でき、エビ類と貝類はカニに捕食されていることも推察できる。

ナコンシタマラのパクプーン地区でのマングローブ植林効果として、多様な生物の回帰が確実に進んでいることは明らかであるが、本結果からは詳細な生産者から始まる最終消費者までの食物連鎖網の推定は不可能であり、さらに精細な調査と分析・検討が必要である。

6．まとめ

マングローブ生態系は、生物多様性に富み第一次生物生産能力は極めて高く、藻場、珊瑚礁域とともに重要で、特に炭素隔離と蓄積の機能が***“Blue carbon”***として注目されている。マングローブ樹木は、高塩分環境下（3%～4%の塩濃度）でも大気中二酸化炭素を吸収し光合成を行いバイオマスとして炭素を蓄積する。破壊・放棄されたマングローブ地域や農耕地の開発と競合しな

い干潟（新土壌堆積地）への大規模マングローブ植林は、***"Blue carbon"***としてバイオマス、土壌中への炭素蓄積を進めるとともに生物多様な生態系構築に貢献できる。

タイのマングローブに対する注目は 1992 年の"地球サミット"以後で、森林破壊、沿岸侵食、化学物質汚染などタイの環境問題等と、2004 年 12 月 26 日のスマトラ沖地震による津波襲来で急速に高まり、地域住民のマングローブ植林への取組が盛んになっている。

1997 年、タイ南部ナコンシタマラ地区の放棄されたエビ養殖池へのマングローブ植林「緑の絨緞作戦」プロジェクト可能性調査を日本ータイの連携で実施し、1998 年 4 月から本格的なマングローブ植林***"Green Carpet project"***を開始、2008 年 3 月までの 10 年間で、1,000 ha の放棄されたエビ養殖池に約 500 万本の植林を終了した。さらに、2012 年まで***"Green and Blue Earth project"***を行い、200 万本の追加植林を行った。

現在、マングローブ植林***"Blue Carbon for Green and Blue Earth Project"***を実施しており、総植林本数は約 800 万本に迫っている。植林地の炭素固定量は着実に増加、また魚類をはじめとする多様な生物が回帰、食物連鎖を通した持続的な生物資源生産の基盤構築が進んできている。これらのマングローブ植林はタイ・マングローブ林の復活だけではなく、東南アジアさらに地球レベルのマングローブ林修復のモデルとしても評価されている。

質疑応答

上ノ山　周　横浜国立大学大学院　教授

【上ノ山】加藤先生、非常に分かり易く面白いお話をいただき、どうもありがとうございました。マングローブはこれからの環境改善の切り札だと思います。せっかくの機会ですので、会場からご質問がございましたらお願いいたします。

それでは私の方から質問させてください。マングローブが素晴らしいことはよく分かりましたが、マングローブが生育するところは熱帯とか亜熱帯に限られるのでしょうか？日本で言えば、沖縄、鹿児島および人工的に植林した下田など以外の地域では生育できないのでしょうか？

【加藤】基本的には熱帯、亜熱帯圏でしか生育できません。ずいぶん前ですが、杉二郎先生がご存命の時に岡山県の牛窓に大きな製塩工場があり、その排水が出るところが、若干水温が高いということで、そこに植林を試みたことがありましたが、うまくいきませんでした。もう一つは、広島大学の先生と共同研究したときに、太田川の一部に植林しました。最初は根付くのですが、冬場は寒くて無理でした。また、静岡県の関係者がメヒルギの種子を種子島から入手し、伊豆の青野川に植林しました。伊豆半島は温泉地で、上流からの水温も比較的高く、また地温の高いことから極端に寒くならないため、現在も残っています。実は、青野川の護岸整備工事で建設省がマングローブを全部取ってしまおうとしたときに、私たちのグループが「それは止めてください」といった要望書を出して一部残していただきました。現在も、しっかりと生育しています。建設省が人為的な配慮をして生態系を残したということで、その地域を建設省の広報誌（英字紙）に掲載し海外への広報に使用された経緯があります。このような伊豆の例はありますが、熱帯、亜熱帯でないとマングローブは生育しません。しかも、砂地では難しく、粒子の小さな粘土質土壌地域でよく生育するという性質があります。

【上ノ山】ありがとうございました。他には如何でしょうか？質問がないようですので、これで終了させていただきます。加藤先生にもう一度感謝の拍手をお願いいたします。どうもありがとうございました。

講演－２

温度・痛みを感じる体のしくみ －カルシウム・ナトリウム透過性チャネルの多彩な働き－

富永　真琴　自然科学研究機構　教授

富永　真琴　自然科学研究機構　教授

座長：菱田　明　浜松医科大学名誉教授

細胞は、それを取り巻く環境の変化の中で、その環境情報を他のシグナルに変換し、細胞質・核や周囲の細胞に伝達することによって環境変化にダイナミックに対応している。さらに、細胞で得られた感覚情報は生物個体の生存適応に必要不可欠な個体の感覚情報へと統合される。特に、視覚、聴覚、味覚、嗅覚等では細胞で得られる感覚情報はそのまま個体の感覚情報となる。細胞外環境情報は大きく化学物質情報と物理情報に分けられており、化学物質にはイオン、アミノ酸、蛋白質、脂質等に加えて、匂い、フェロモン、味物質などの低分子有機化合物からガス（一酸化窒素や二酸化炭素）にいたるまで多岐にわたる物質が含まれ、物理情報には電位変化、容積変化、光、浸透圧、機械刺激、温度刺激等が含まれる。細胞外環境に直接接する膜蛋白質は細胞膜センサーとして細胞感覚に重要な役割を果たしているが、特に TRP チャネルは化学物質刺激・物理刺激のセンサーとして注目を浴びている。

trp 遺伝子は 1989 年にショウジョウバエの光受容応答変異株の原因遺伝子として発見され、*trp* 変異株において光刺激に対する受容器電位（receptor potential）変化が一過性（transient）であることから命名された。*trp* がコードする蛋白質（TRP）の多くはカルシウム透過性の高い非選択性陽イオンチャネルを形成している。遺伝子解析の結果、多くの TRP ホモログが同定され、TRP イオンチャネルスーパーファミリーは7つのサブファミリー：TRPC (canonical), TRPM (melastatin), TRPV (vanilloid), TRPML (mucolipin), TRPP (polycystin), TRPA (ankyrin), TRPN (nompC) に分けられるが、哺乳類には TRPN サブファミリーはなく 28 のチャネルが、そしてヒトでは TRPC2 が偽遺伝子となっており 27 のチャネルが 6 つのサブファミリーを構成している。

それまで「カルシウム・ナトリウム透過性チャネル」と電気生理学的に括られていた一群のチャネルの分子実体が明らかになったことで、その生理的意義が細胞、種を越えて議論できるようになってきた。カルシウム透過性が高いためにチャネル開口によるカルシウム流入が細胞内の様々なカルシウム依存性経路を活性化し、神経細胞においては脱分極から細胞興奮をもたらす。特に、感覚神経では侵害刺激を受容する（侵害刺激を電気信号に変換する）最も簡単で有効的なメカニズムは陽イオンの流入がもたらす脱分極によって電位作動性ナトリウムチャネルを活性化させて活動電位を発生させることであり、その陽イオンの流入を司る陽イオン透過性のイオンチャネルの中心的分子群の1つが TRP イオンチャネルである。そして、10 の TRP チャネル（TRPV1, TRPV2, TRPV3, TRPV4, TRPM2, TRPM3, TRPM4, TRPM5, TRPM8, TRPA1）に温度感受性があることが報告されている。

TRPV1

1997 年に遺伝子クローニングされたトウガラシの主成分であるカプサイシンの受容体 TRPV1 は、主に無髄の C 線維に発現しており、カプサイシンと同様に痛みを惹起する熱や酸（プロトン）によっても活性化する。この TRPV1 の性質はカプサイシン感受性の侵害受容神経が複数の刺激に応答する（polymodal nociceptors）ことと合致する。TRPV1 の熱による活性化の温度閾値は約 43 度で生体に痛みを引き起こす温度閾値とほぼ一致している。カプサイシン、プロトン、熱という3つの TRPV1 の有効刺激に加えて、複数の TRPV1 の内在性リガンドの候補が報告されている。TRPV1 を発現した細胞を用いた電気生理学的解析に加え、TRPV1 欠損マウスの行動解析によって個体レベルでも TRPV1 が複数の侵害刺激の受容体として機能していることが確認されているが、TRPV1 欠損マウスの最も顕著な表現型は熱性痛覚過敏の減弱であり、TRPV1 が炎症性疼痛の発生に強く関わっていることと合致する。2013 年に低温電子顕微鏡を用いた単粒子解析から TRPV1 のほぼ全体の構造が 3.4 Å の解像度で明らかにされた。さらに、2016 年には脂質 nanodisc 内での構造が明らかにされ、温度によるチャネル開口に膜脂質が関与するモデルが提唱されている。

TRPV4

TRPV4 は、2000 年に低浸透圧（機械伸展刺激）を感知して活性化するイオンチャネルとして報告され、その後に約 30 度以上の温かい温度で活性化することが明らかにされた。TRPV4 の大きな特徴として、感覚神経よりも上皮細胞に発現が多く見られる。表皮ケラチノサイトが TRPV3（同じく温かい温度で活性化する TRP チャネル），TRPV4 によって温度を感知して ATP を介して温度情報を感覚神経に伝えていることを示す実験結果が報告された。感覚神経と皮膚、2つの組織で環境温を感知しているようである。細胞内でエネルギー源として使われる ATP が神経伝達物質として働くことは広く知られており、グリア細胞から神経細胞、味細胞から味神経など、ひろく情報伝達に関わっていることが明らかになっている。TRPV4 欠損マウスは野生型マウスより高い温度帯に滞在し、また、45～46 度の侵害熱刺激への応答がそれぞれ減弱していた。これらの結果は、TRPV4 が適切な環境温の選別や侵害熱の感知に関わる可能性を示している。TRPV4 はまた、皮膚ケラチノサイトで活性化して皮膚のバリア機能に関わることが明らかになっている。TRPV3 や TRPV4 が表皮ケラチノサイトで環境温の受容に関わっていることから、「感覚組織としての上皮」という概念が提唱されている。事実、尿がたまって尿意を感じさせる最初の細胞は膀胱の上皮ではないかという報告がされて注目を集めた。尿がたまって膀胱壁が伸展された機械刺激を膀胱上皮細胞に発現する TRPV4 が体温下で感知して Ca^{2+}を流入させ ATP を放出して感覚神経にその情報を伝達している、というのである。事実、情報を受け取る側の感覚神経の ATP 受容体欠損マウスでは膀胱機能異常が起こるという。

TRPV1/TRPV4 と anoctamin 1

私たちは、体温下においてマウス脳脈絡叢上皮細胞のアピカル膜で恐らく機械刺激を感知して活性化した TRPV4 を介して流入したカルシウムが TRPV4 に結合したカルシウム活性化クロライドチャネルの anoctamin1（ANO1）を活性化させることを報告した。脳脈絡叢上皮細胞は細胞内クロライド濃度が高いので、ANO1 の活性化はクロライドを流出させ、それが駆動力となって水が流出すると考えられる。これは、脳脊髄液産生の分子メカニズムの一つと推定される。同様のカルシウム透過性の高い TRP チャネルと ANO1 の機能連関は多くの細胞で起こっていると推定され、クロライドの移動方向は純粋にクロライドイオンの平衡電位で決定されると考えられる。

そこで、同じような TRP チャネルと ANO1 の機能連関をマウス感覚神経で検討した。中枢神経細胞では細胞内クロライドイオン濃度が低いのでクロライドチャネルの開口はクロライドイオンの流入（過分極）をもたらすが、感覚神経では細胞内クロライドイオン濃度が高いのでクロライドチャネルの開口はクロライドの流出（脱分極）をもたらす。これは、侵害刺激による神経応答の増強を意味する。特異的抗体を用いた免疫染色法による解析で、80-90%の TRPV1 発現細胞に ANO1 が発現していることが確認された。また、TRPV1 と ANO1 を共発現させた HEK293T 細胞でカプサイシンによる細胞外カルシウム

依存性のクロライド電流の活性化が観察された。マウス感覚神経においてもカプサイシンによる内向き電流がANO1 阻害剤 T16Ainh-A01 (A01)で有意に抑制され、A01 はカプサイシンによる活動電位発生も抑制した。さらに、イオンチャネル型 ATP 受容体を活性化するαβmethyleneATP による疼痛関連行動は A01 によって抑制されなかったが、カプサイシンによる疼痛関連行動は A01 で有意に抑制された。私たちは、カプサイシンによる痛みは TRPV1 活性化による陽イオン流入が脱分極から活動電位が発生して起こるものと理解しているが、TRPV1 を介して流入したカルシウムイオンによって活性化した ANO1 によるクロライド流出が実は脱分極のかなりの部分を担っていることが明らかになった。

TRPM2

TRPM2 は種々の温度依存的な生理応答に重要であり、さらに、最近、感覚神経や視床下部神経に発現する TRPM2 が温かい温度感知やそれに基づく生理機能に関わることが報告されて注目を浴びている。TRPM2 はカルボキシル末端に刺激物質β-NAD や ADP リボースの結合部位があり、温度とリガンドの同時刺激で活性が増強する。膵臓のβ細胞では深部体温下で常に活性化し、インスリン分泌に寄与することが示されており、TRPM2 欠損マウスは耐糖能異常を示す。TRPM2 欠損マウスでは、小腸から分泌されるインスリン放出を促すインクレチンホルモンによる膵臓からのインスリン分泌が阻害されており、膵臓の機能に大きく関わることが明らかになっている。

TRPM2 は、レドックス感受性を持つ TRP チャネルのひとつであるが、リンパ球からミクログリアまで免疫細胞に広く発現することから、炎症との関連が数多く報告されている。私たちはこれまでに、過酸化水素がアミノ末端のメチオニン残基(Met214)を酸化して TRPM2 の活性化温度閾値を低下させて熱刺激に対する応答性を増強させることを明らかにした。つまり、活性酸素が産生される炎症環境においては、TRPM2 チャネルが体温レベルの温度で活性化するようになることで細胞内のカルシウム濃度を上昇させて免疫応答を増強すると考えられる。実際に、TLR2 リガンドであるザイモサン刺激で惹起されるサイトカイン遊離は TRPM2 欠損マクロファージで減弱しており、ザイモサン貪食能も TRPM2 の発現と温度に依存して増強した。炎症は血管拡張による局所温度の上昇を伴うが、炎症部位の冷却が症状の軽減に有効であることはこの現象からも理解しやすい。また、マクロファージに発現する TRPM2 は、ケモカイン遊離およびそれに伴う炎症部位への好中球の遊走を亢進すること、脊髄ミクログリアに発現する TRPM2 の活性が炎症性疼痛モデルおよび神経障害性疼痛モデルにおいて機械刺激痛覚過敏を増悪させることが示されている。一方で、TRPM2 は活性酸素の産生を抑制するネガティブフィードバック機構にも関わることが報告されていることから、レドックスシグナルと TRPM2 機能が協調的に免疫機能を調節しており、そのバランスの破綻が炎症の慢性化に関わると考えられる。この TRPM2 のレドックスセンサーとしての機能は、膵臓でのグルコース依存性のインスリン放出にも関わっている。

質疑応答

菱田　明　浜松医科大学名誉教授

【菱田】富永先生、どうもありがとうございました。先ほどの加藤先生のマングローブに関するご講演は地球規模の大きなお話でしたが、富永先生はミクロ、ナノの世界のお話で、温度と痛みを感じることは密接な関係にあるということをチャネルのお話を通して聴かせて頂きました。会場からご質問がございましたら、お願いいたします。

それでは最初に私から質問させていただきます。食塩摂取量を調節するスパイスとして、みょうが、オニオン、にんにく、などがご講演の中で出てきました。たとえば、唐辛子の場合は、我々に痛みを感じさせることによって、人に食べられないという意味があるのかとも思いますが、非常に多くの植物が温度感受性TRPチャネルを刺激する、我々に痛みを感じさせる様々な物質を持っていることの植物側にとっての意味はどのように考えられるのでしょうか？

【富永】とても難しいご質問であると思います。多くの社会学者の方々は、「人に食べられないためである」というように説明をしています。それが正しいのかも知れません。実は、鳥の餌にはカプサイシンが入っています。というのは、鳥はカプサイシン感受性が非常に低いので、餌に混ぜておくとリスなどの他の動物に食べられず、また、唐辛子の種を鳥が食べて、より広い場所に種を蒔くことができるといった説明を社会学者の方はされています。そうかも知れません。

【菱田】ありがとうございました。他のご質問はございませんでしょうか？

【会場】非常に面白いお話をありがとうございました。一つ教えて頂きたいことがございます。たとえば、熱いお風呂に入っていてもそのうちに慣れてきます。いわゆる脱感作のようなものが、先生がお話しされたチャネルの働きにも関係するのかと思いますが、TRP チャネルの場合、脱感作が解除されて次に反応できるまでの時間はどの位なのでしょうか？

【富永】脱感作という現象は、同じ刺激がありながら電流が小さくなる現象、とイオンチャネルの領域では捉えられています。我々がやっている実験は小さい細胞に針のようなものを付けるので、5～6 時間までの観察はできません。我々が 1 時間くらい観察した間では、脱感作はあっという間に起こりますが、それが戻るということはあまりクリアに観察できていません。

脱感作という言葉が出ましたので、この現象を含めてカプサイシンの働きについて補足させていただきます。皆さんはカプサイシンというのは、痛みを感じる物質とお考えと思います。鎮痛薬としてのカプサイシンの拮抗薬は未だに出てきておりませんが、実は、病院では非常に高濃度のカプサイシンを鎮痛に使用しています。これが脱感作によるものなのか、あるいは高濃度のカプサイシンにより細胞内にカルシウムがたくさん入ることで神経がなくなることによるのかは良く分かっておりません。なお、感覚神経は中枢神経と異なり、ある程度回復する性質を持っています。

カプサイシンの働きについてもう 1 つ付け加えさせていただきます。私たちは何のためにカプサイシンを摂るのでしょうか。決して体温を高くするために摂る訳ではないと一般的には言われています。カプサイシンを食べると交感神経が活性化して、首から上の発汗が顕著に起こるとともに、末梢血管が開きます。末梢血管が開いて手足がぽかぽかして、女性の冷え性にも効果がありますが、結果的には体温は下がります。先ほどカプサイシン拮抗薬がなかなか出てこないという話をしましたが、カプサイシン拮抗薬の副作用として熱が出ます。カプサイシンは体温を下げることが本来の体の中のメカニズムだと今は信じられつつあります。

【菱田】先生のご研究ように、体の中の機構が分子レベルで分かってきますと、創薬にダイレクトに結びついてく

ると思います。カプサイシンについては副作用に問題があって、そこまでは至っていないとのお話ですが、ご講演にありました脳脊髄液分泌調節の詳細な機序が分かってきますと、脳脊髄液の過不足を調節する薬の開発なども可能ではないかと期待されます。現在、TRP チャネルの研究によって何か開発が進んでいる薬はあるのでしょうか？

【富永】小さいものはたくさんございます。以前、内科医をやっておりましたので、できれば研究成果が創薬に繋ったら良いと思っております。私たちは、過去にある化粧品会社の方とお仕事をしたことがございます。従来は、化粧品にはパラベンという防腐剤が入っておりましたが、私たちの研究によって、パラベンはわさびの受容体であるチャネルも活性化させるので、ちくちく感じるということが明らかとなり、その後化粧品にパラベンは全く使用されなくなりました。また、メントールは TRPM8 チャネルを活性化すると同時に、わさびの受容体も同時に活性化することから、メントールがお嫌いな方もいるようでございます。私たちは、わさびの受容体に作用しないで、メントールの受容体だけに作用する化合物をスクリーニングによりいくつか見出しました。ある会社の製品には私たちが見出したメントール受容体のみに作用する化合物が使用されており、消費者からのクレームが減ったと聞いております。

【菱田】先生のご研究の益々のご発展により、QOL 向上に繋がる新しい薬ができることを期待しております。改めて拍手をもって富永先生のご講演に感謝したいと思います。どうもありがとうございました。

講演－３

りんごの褐変を防ぐ食塩の効果とそのしくみ
－ハロゲン化物イオンによる
ポリフェノールオキシダーゼの活性阻害－

吉村　悦郎　放送大学教養学部　教授
東京大学名誉教授

座長：阿部　啓子　東京大学大学院　特任教授

吉村　悦郎　放送大学　教授

1. はじめに

果物の皮をむく、あるいは野菜を切ってから時間がたつと、変色することはよく知られている。この現象は褐変といわれ、果物や野菜の内部が空気にさらされることで生じる。そこに含まれるポリフェノールが酸化されるからである。ポリフェノールとは、芳香族炭化水素、つまり不飽和有機化合物の複数の水素が水酸基に置換された化合物をいう。植物界に広く分布し、フラボノイド、タンニンなどその数は 5,000 種以上にも及ぶ。代表的なポリフェノールでリンゴ果実などに含まれるクロロゲン酸の構造は芳香族炭化水素に多くの修飾が施されていて、ポリフェノールが多彩な化合物を含むことが理解できるであろう。

食品工業において、褐変はコーヒーや紅茶の着色で有益な役割を演じている。一方、野菜や果物類では、出荷、貯蔵ならびに処理工程における損傷で変色の原因ともなっている。したがって、食品工業では褐変の制御は重要な因子である。

褐変はさまざまな物質によって阻害を受ける。アスコルビン酸やシステインは反応溶液中の溶存酸素濃度を減少させるため阻害剤として機能する。切断したゴボウを水にさらして変色を防ぐのは、同様の理由によると考えられる。

一方、リンゴの果肉は空気にさらすと、褐色を呈するようになるが、一旦食塩水（NaCl）に浸漬すると空気にさらしても褐変が生じない。塩化ナトリウムは、溶存酸素濃度を減少させる効果はないため、別の機構が働いていることになる。本講演では、褐変が生じる機構ならびに NaCl による褐変の阻害機構を分子論に基づいて解説する。

2. 酸素分子

酸素分子（O_2）は不思議な分子である。その性質を一言でいうと、『酸化力は強いが、反応性が低い』、ということになる。有機化合物、ここではブドウ糖（$C_6H_{12}O_6$）とするが、これが酸素と反応すると、

$$C_6H_{12}O_6 + 6O_2 \rightarrow 6CO_2 + 6H_2O$$

の反応で二酸化炭素と水を生じる。反応では、エネルギーが減少していて、実際に燃焼させるとこのエネルギーは熱として放出される。また、我々が行っている呼吸の概略もこの反応式で表されるが、この場合は放出されるエネルギーは生命活動に用いられている。

さて、それではブドウ糖を空気にさらすと二酸化炭素と水を生じるかというと、そうはならない。ブドウ糖と酸素からなる系から二酸化炭素と水からなる系に至る過程には高いエネルギー障壁が存在するからである。我々の体の中でこの反応が進行するのは、酵素といわれる物質（タンパク質）が存在していて、これが触媒として働くからである。酵素は、エネルギー障壁を回避して、反応を円滑に進行させている。

このエネルギー障壁が存在するのは酸素分子の構造に関係している。大気中に存在する酸素分子は、三重項状態といわれる状態をとっている。一方、通常の有機化合物は一重項状態といわれる状態にある。この状態の違いがエネルギー障壁を形成し、反応を抑制していることになる。

3. 酸化還元反応

水素の燃焼は、

$$2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$$

で示されるように水素の酸素による酸化であり、酸素が酸化剤、水素が還元剤となっている。一方、別の見方をすると、この反応は

$$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$$

$$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$$

の2つの反応式に分けることができる（前の式を 2 倍して後の式と足すと前述の燃焼の式になる）。つまり、酸化剤は電子を受容し、還元剤は電子を供与するといえる。

4. ポリフェノールオキシダーゼ

ポリフェノールも一重項の有機化合物であり、そのままでは酸素による酸化は、進行が遅い。一方、果物や野菜で褐変が生じるのは、反応を触媒する酵素が含まれているからである。この酵素は、ポリフェノールオキシダーゼ（PPO）といわれているもので、生物界に広く分布している。

ポリフェノールの酸化を、カテコールを例にとると、カテコールがキノンに変換される際に電子を2個放出し、その電子を酸素が受け取る反応となる。生成したキノンは反応性に富んでいて、非酵素的に重合する。その結果、最終的には着色した色素を形成する。

PPO は、カテコールから生じた電子を酸素分子に渡すことで、触媒としての機能を果たしている。なお、本講演で紹介するデーターはすべてマッシュルームが産生する PPO から得られたものである。

5. PPO による触媒反応

5．1 PPO 活性に対するカテコール濃度の影響

化学反応、

$$A \rightarrow B$$

において、単位時間における物質 A の濃度減少、あるいは物質 B の濃度増加を反応速度として定義することができる。酵素が触媒する反応でも同様に反応速度を定義することが可能である。酵素反応では、反応の原料である基質 S の濃度[S]を用いると反応速度 v は、

$$v = \frac{V_{\max}[S]}{[S]+K_M}$$

のミカエリス・メンテンの式で示される。ここで、$V_{\max}$ は反応速度の最大値、K_M はミカエリス定数といわれるものである。この式から分かるように、基質濃度の上昇とともに反応速度は上昇し、最後には最大値 $V_{\max}$ に達する。

PPO にその基質であるカテコールを加えるとカテコール濃度が減少しキノン濃度が上昇する。この濃度の単位時間当たりの変化をカテコール濃度に対してプロットすると、カテコール濃度の低い領域（1 mM 以下）ではカテコール濃度とともに酵素活性は上昇し、ミカエリス－メンテン型の反応形式を示した。一方、基質濃度が高くなると活性は徐々に小さくなり、100 mM カテコールでは最大活性の 40%程度の値を示した。このことから、PPO には活性部位（site A）とは別の基質結合部位（site B）が存在し、site B へのカテコールの結合は酵素活性を阻害する働きがあることが示された。

5．2 PPO 活性に対するハロゲン化物イオンの影響

ハロゲン化物イオン（Cl^-, Br^-, I^-）が存在するときの PPO 活性をカテコール濃度に対してプロットし、塩化物イオンを例にとると、NaCl の濃度とともに PPO 活性が減少している。とくに、高濃度の NaCl では、活性は低下するものの、全体的にミカエリス・メンテン型の速度式に近づいていることがわかる。つまり、Cl^-イオンは、siteB、あるいはその近傍に結合して PPO 活性を低下させること、ならびに、カテコールの siteB への結合を阻害していることが理解できる。

他のハロゲン化物イオン（Br^-, I^-）でも同様に PPO と相互作用していることが示された。

5．3 ハロゲン化物イオンによる PPO 活性阻害の pH 依存性

ハロゲン化物（F^-, Cl^-, Br^-, I^-）10 mM が存在するときの PPO 活性の pH 依存性を調べると、すべてのハロゲン

化物イオンにおいて、活性阻害は低い pH の領域で生じていた。また、阻害は F^-、I^-で強く、Cl^-、Br^-は低い傾向にあった。

6. 核磁気共鳴（NMR）によるハロゲン化物イオンとPPOとの結合の解析

6. 1 NMR 法の原理

原子核は、陽子に起因する正の電荷をもっている。また、多くの原子核は自転をしているので、磁石としての性質がある。しかし、我々が通常目にする磁石とは性格が多少異なるため、それとの区別から原子核による磁石はミクロ磁石とよばれる。

方位磁石は、地球の磁場に沿って一定方向に整列する。ミクロ磁石でも同様の現象が生じる。つまり、分子やイオンを磁場の中に入れると、その中に存在するミクロ磁石は、磁場の方向に整列する。また、方位磁石を揺らすと、磁石は単振動を行う。ミクロ磁石の場合は、ラジオ波を照射することで同様の単振動を生じさせることができる。この過程ではラジオ波のエネルギーをミクロ磁石が吸収するが、その周波数を観測するのがNMR法である。なお、この周波数を共鳴周波数といい、吸収の強さを周波数に対してプロットしたものをスペクトルという。

本研究では、^{19}F NMR と ^{127}I NMR を用いている。両者に共通した性質として、イオンの状態（F^-と I^-）では共鳴周波数の分布が小さいシャープな信号を与えるが、PPO に結合した場合は、共鳴周波数の分布が広い、つまり、幅広のスペクトルとなる。

さらに、化学的な交換速度もスペクトルの形状に影響を及ぼす。PPO とハロゲン化物イオン X が

$$PPO + X^- \leftrightarrow PPO\text{-}X^-$$

の平衡にある場合、

① 早い交換を行っていると、スペクトルはフリーの X^-とPPO に結合している X^-の重み付き平均となる。

② 交換が遅いと、PPOと結合したX^-は線幅が広がりすぎて観測できず、フリーの X^-だけが観測される。この場合、フリーの X^-としての寿命が短くなると、線幅が広がることになる。

6. 2 ^{19}F NMR による PPO と F^-イオンとの結合の解析

PPO は、休止状態では酸化型となっている。これにアスコルビン酸を加えることで還元型に変換することができる。

0.1 mM PPO（酸化型および還元型）と 0.114 mM NaF を含む溶液の ^{19}F NMR スペクトルの線幅の温度依存性を調査した。還元型、酸化型とも温度を上げるとNMRスペクトルの線幅が上昇したことから、F^-は PPO と遅い交換をしていると判断された。

また、還元型の方が、線幅が広いことから、還元型はF^-との結合が弱く、交換速度が速いこと、すなわち、寿命が短いことを示していた。なお、NaF 添加とともに線幅が減少するのはフリーの F^-が増えて寿命が増加したためと解釈される。

6. 3 ^{127}I NMR による PPO と I^-イオンとの結合の解析

0.1 mM PPO に KI を加えた時の ^{127}I NMR スペクトルの線幅を調査した。添加する KI とともに還元型 PPO が存在する場合は線幅の減少が見られたが、酸化型 PPO が存在する場合には線幅はほぼ一定の値を示していた。また、^{127}I NMR スペクトルの線幅は、還元型 PPO が存在するときには温度とともに減少することから、フリーの I^-イオンと還元型 PPO に結合した I^-イオンとは早い交換をしていることが示された。以上から、I^-イオンは還元型 PPO に結合するが、酸化型 PPO には結合しないことが示された。

7. 総合考察

カテコールを基質とした酵素反応速度論の解析から、PPO には二つのカテコール結合サイトが存在することが判明した。ひとつは活性部位（site A）であり、もう一方は阻害部位（site B）である。このため、PPO はカテコール濃度が高い場合は酵素活性に対して阻害的に働き、基質阻害を引き起こす。また、この基質阻害はハロゲン化物イオンによる阻害と競合していることから、ハロゲン化物イオンによる阻害は、site B あるいはその近傍へのハロゲン化物イオンの結合で生じると結論付けられる。

PPO は銅（Cu）を含む金属酵素である。Cu は酵素分子中に 2 個存在している。それぞれの Cu は互いに近接しており、それぞれの Cu には 3 個の His 残基が結合している。この複核銅構造が酵素の活性部位を形成して

いる。

ハロゲン化物イオンによる PPO 活性の阻害は、低 pH 側で顕著に現れていた。アミノ酸残基の中で低 pH 側に pKa を持つものとして His があげられる。His のイミダゾール基に結合した H^+の pKa は 6.04 であり、この値より低い pH ではイミダゾール基は H^+化し、His と Cu イオンとの結合は切断されるのであろう。

PPO の詳細な反応機構は、活性部位の構造を[Cu^{II} Cu^{II}]で、基質と生成物をそれぞれ Cat と Qui で示すと以下のように示される。

[Cu^{II} Cu^{II}] + Cat

→ [Cu^{I} Cu^{I}] + Qui・・・・・・・(A)

[Cu^{I} Cu^{I}] + O_2

→ [Cu^{II}-O-O-Cu^{II}]・・・・・・・(B)

[Cu^{II}-O-O-Cu^{II}] + Cat + $4H^+$

→ [Cu^{II} Cu^{II}] + Qui + $2H_2O$・・・(C)

つまり、Cu は Cu(II)イオンが基質から電子を受容（基質を酸化）し、酸素に電子を供与（酸素を還元）することで酵素反応が進行する。このとき、酸性領域では His との結合が切断された Cu にハロゲン化物イオンが結合すると考えられる。

NMR による解析から、F^-イオンは酸化型 PPO により強く結合し、I^-イオンは還元型 PPO にだけ結合することが示された。すなわち、F^-イオンは[Cu^{II} Cu^{II}] に結合することで(A)の電子の受容反応を、I^-イオンは[Cu^{I} Cu^{I}] に結合することで(B)の電子の放出反応を阻害していると推察される。Cl^-と Br^-イオンは Cu(I)と Cu(II)の両者に結合できると考えられるが、その結合力は F^-や I^-と比べると小さいものと思われる。このことは、ハロゲン化物による PPO 活性の阻害が、F^-と I^-で顕著であることを説明しているものと考えられる。

まとめると、ハロゲン化物イオンは活性部位の Cu イオンと結合するだけであり、基質の結合そのものには影響を与えるものではないが、電子の移動を制御することで PPO 活性を阻害していると結論づけられる。

質疑応答

阿部　啓子　東京大学大学院　特任教授

【阿部】吉村先生、りんごの褐変を防ぐ食塩の効果について、非常に難しいサイエンスの内容を分かり易くご講演いただき、誠にありがとうございました。本日のシンポジウムのテーマは「塩類と生活」でございまして、まさに先生のご講演は、身近な現象を、サイエンスで裏付けし、検証された内容で、非常に興味深く拝聴いたしました。フロアからのご質問は如何でしょうか？

【会場】大変面白いお話をありがとうございました。りんごの褐変を抑えるのに食塩あるいはアスコルビン酸が有効であるというお話がありました。酸化還元という観点では似たようなメカニズムかとも思われますが、なぜこれらが同じような効果を示すのかについて、その共通点と異なる点を教えてください。

【吉村】食塩はポリフェノールオキシダーゼの銅のところに塩化物イオンが結合し、酸化還元電位を変化させることによって阻害しています。アスコルビン酸は、いろいろな効果があり、一つは銅を一価のままに保っているので反応がしにくいのだと思います。二つ目は脱酸素で、もう一つの基質である酸素も減らしています。アスコルビン酸のメカニズムにはこの2つがあると思います。そういった意味では、食塩とアスコルビン酸ではメカニズムが若干違うと考えています。

【阿部】他には如何でしょうか？

【会場】私は料理が好きで、家でいろいろやっておりますが、褐変反応を止めるのには食酢を使っております。経験的には食酢を使って食塩を入れると効果が上がります。今日の先生のお話ですと pH 依存性がかなりあるようなので、食酢を入れることで少し酸性側にすることで効果が上がっているとの理解でよろしいでしょうか？

【吉村】褐変反応はアルカリ性で速く進みます。pH が高いと酵素の活性が高くなり、pH が 7 より高いと酵素反応を抑えることができません。塩の効果は、どちらかというと酸性側でないと効いてこないということです。

【会場】そうすると、まず酸性側の状態にして、更に塩が共存すれば効果が持続すると理解してよろしいでしょうか。

【吉村】そういうことになります。

【会場】ご講演では、りんごの皮を剥いた場合褐変しなかったので、すり潰したものを使用されていましたが、皮を剥くのとジャムのようにすり潰した場合は条件が違うと思います。一般にはりんごの皮を剥いた直後からみるみる褐変すると思いますが如何でしょうか？

【吉村】今、りんごが旬ですが、採れたばかりだとなかなか褐変しません。ずっと保存しておくと、剥いた瞬間に褐変します。それは、ポリフェノール自身が膜構造の中に閉じ込められていて、新しいリンゴでは膜構造がしっかりしていることから皮を剥くぐらいでは酵素が働きにくく色が変わらないのだと思います。

【阿部】他にご質問は如何でしょうか？

【会場】ご講演にありました酵素活性を制御するサイト B の存在はポリフェノールオキシダーゼ以外の酸化酵素にも、しばしば存在するものなのでしょうか？

【吉村】酵素の活性中心とは異なるサイトに基質が結合して酵素活性を阻害する現象は基質阻害というもので、ポリフェノールオキシダーゼ以外にもいくつかあるようです。私の研究では経験したことはありませんが、酵素が専門の先生のお話では、基質阻害を示す酵素はいくつか存在するが、基質濃度がかなり高いところで起こる現象であるのでその生理的意義はよく分からないとのことでした。ポリフェノールオキシダーゼに特異的にあるものではないということです。

【阿部】今、食品中のポリフェノールが注目されています。食品分野では、このポリフェノールにいろいろな機能があるということで論文も多く出されています。ポリフェノールオキシダーゼには 2 箇所のサイトがありうまく酸化還元をコントロールしていますが、一方ポリフェノール側から

見るとキノンの形になることによって自らが酸化されて、りんごの場合はそれが重合して色が付きます。ポリフェノールは体の中の活性酸素を除去するなどの様々な生理作用があると考えられていますが、生体におけるポリフェノールの酸化に関する知見については如何でしょうか？

【吉村】体の中のポリフェノールは、O_2 に対しては反応しませんが、スーパーオキサイド O_2^-に対しては化学的に反応します。体の中でポリフェノールは抗酸化剤として、酵素的ではないケミカルな反応を通して、活性酸素の除去に機能しているのだと思います。

【阿部】ありがとうございました。本日は「塩類と生活」というテーマのもと、1 題目の加藤先生にはマングローブ植物と環境について、2 題目の富永先生には、温度や痛みに関わる TRP チャネルの生理作用、3 題目の吉村先生には身近なりんごの褐変を食塩がどのようにレギュレーションするのか、その詳細なメカニズムについてお話頂きました。最後に 3 人の先生方の益々のご活躍を祈念して、拍手をお願いいたします。どうもありがとうございました。