トコロテン/寒天　が固まる力とは　？

ところてん/寒天のゲルの「しっかりさ」（ΔH°）と斬新・簡易な評価法

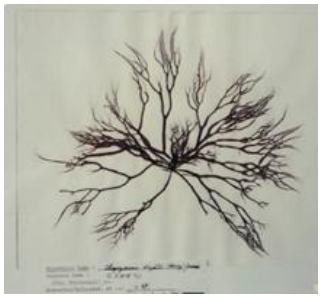
技術士・農学博士　松橋 鐵治郎

まえがき

著者　1995年撮影

寒天の品質を表すのに従来「ゼリー強度」という数値が多用されてきました。これは寒天の特性を表す判りやすい品質指標ではあります。外国でも日本に倣って同様の「ゲル強度」が第一の品質指標として用いられています。

しかし、これが固体状寒天ゲルの特質全てを代弁するものでないと、そのことにも関係者は気づいていました。製造業者も府県試験研究機関の技師も輸出品検査所（農水省）の検査官も、ゼリー強度偏重には何とも不十分な矛盾を感じていました。そんなことも一つの切っ掛けになり、副題のような研究結果に辿り着きました。お遍路さんが旅の先々でいろいろな人との出会いに意気を感じ、最期の札所に着いた時には、当初は思っても見なかった青空に明るい娑婆を見出した喜びを語り合う姿をご想像下さい。



【図１】タオヤギソウ　*Chrymenia wrigjii*　(Harvey)Yamanada ,
紅藻ダルス科

タオヤギソウは、新潟県直江市から糸魚川に向かう途中の能生海岸で偶々見つけた美しい紅藻です。草丈30ｃｍほど、トコロテンと“そうめん”とを混ぜ合わせたような半透明感があり、一種のピンク色でした。寒天を研究する者には、竜宮の乙姫様に会えたように感激した海藻です。この種の由来を知りたいと思っています。

青年期（1954-62）、私は千葉県庁で海の業務に励んでおりました。寒天とは無関係だった私が、妙な縁で海から山に方向転換し、新設の長野県寒天検査研究所という県庁の最末梢組織（茅野）に着任して間もない頃、東京月島からインドとブラジルからの留学生を伴って来訪された初対面の先生。古参検査員の推薦により、「一番しっかりした角寒天の製造業者」浜藤サン(写真左から2人目、黄色い帽子)の製造現場を案内した時の写真です。遠景は八ヶ岳連峰です。手前はナマテン(未凍結ゲル)、左後方は、傾斜された状態で凍乾工程中の白い角天(半製品)。＜後段の図8，9ご参照＞。その温顔な理学博士が『寒天では飯が食えないよ。でも寒天の研究をするなら、ｐＨ（ピーエッチ）と「ゲル融点」だけを測定すればいいよ』と仏様の謎々声をかけて下さったのです。私は研究者を目指して茅野に赴任したわけではありませんでした。

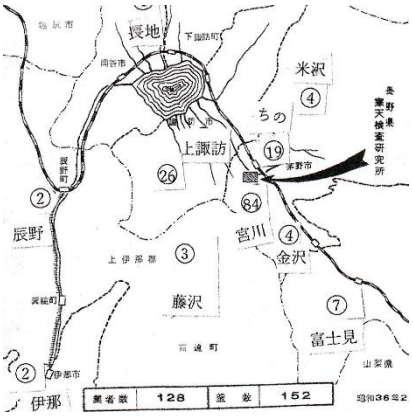
【図２】．角寒天製造場の谷井潔先生

長野県の事情が180度変わり、自己流で寒天と取り組んでいた時も、寒天と離れていた時も、そのお声が50年後の本題目に繋がっています。最終章で再度「ところてん」を取り上げます。幼少の頃、善行寺の茶店で「大人たちは変なモノを食べているナア」と思った記憶が蘇えります。その「変なモノ」を私が勇んで拵え食べるようになったのです。

【富士山のように聳え立った日本海藻工業株式会社寒天工場、その余波】

実は長野県庁から内々の話を伺った際、激動期の寒天産業の中にあって日本一、そして世界一の地歩を占めていた**茅野周辺の寒天産業**を、**諏訪・岡谷精密工業地域**に遅れまいとする目論見がありました。「信州みそ」の中堅企業数社が共同して千葉～船橋埋め立て地の一角に新工場建設計画という記事が千葉新聞に出ていた時期です。

寒天製造業者が大同団結して近代的工業に転換するためのパイロットプラント建設、それが私に課せられた内実の職務であろうと、一人合点していました。



その二、三年前に**八王子**に建設されていた**日本海藻工業**株式会社の新工場は、主力の「テングサ原料・冷凍法の粉末寒天（グラニュール・タイプ）」と「オゴノリ原料・圧搾脱水法の粉末寒天（別称、化学寒天）」の**2ラインを備え**、生産能力は丁度、長野県の天然寒天生産高：年約700トンに匹敵していました。

【図３　当時の長野県の寒天工場分布図（1961年、矢印：長野県寒天検査研究所）、

当時長野県内の寒天工場（釜数）は152個、業者数は128社

上伊那郡：藤沢、伊那、辰野、岡谷市:長地、諏訪市：上諏訪茅野市：米沢、ちの、宮川、金沢、富士見にありました。

【クタビレ儲けの近代化】

長野県庁を訪れた後、初めての国鉄中央線回りで千葉への帰路、八王子に途中下車して同工場を訪れました。実は社長**津田正衛**氏とは清水にあった大洋冷蔵(株)工場長時代に別用で面識があり、私のぶらり訪問を承知されており、新工場長は東京水産大悪（一製会）同級の**守分英治**君でしたから，社長不在ながらも快く案内してくれた経緯がありました。

【図４】　守分英治氏(1995/一製会・北海道)

いっぽう、茅野の新設研究所に入れ代わり立ち代わり参集する寒天業者間では「日本海藻（㈱）サンがテレビ宣伝してくれるから、我々一般寒天屋は大助かりよ」と個人業を楽しんでいる風景でした。世界一の寒天工場が経営上の破綻で10

年ほどで姿を消したのは、国家的な損失でした。後に知ったことですが、長野県内では県庁であれ、寒天業者であれ、日本海藻工業株株式会社の新工場の運営の実態を知る人は遂に一人もいませんでした。

その年（1962）の秋、県庁の特産課長と一緒に当時の寒天組合*長宅を訪れた際の事。炬燵に当たりながら布袋さん顔の組合長は「課長さん。てんやわんやのテンヤは寒天屋のこと、ワンヤは輪島の椀屋のことなんです。話はまとまらないんです。天屋というのは相対の話が信用できないんです」。このお説に従うと、「今、目の前に居る人物、組合長の話も当てにならない」。この人は、製造業より寒天・海藻問屋の商業で凄腕を発揮し、地域のボスに飛躍していたのでした。*(正式名称：長野県水産加工業協同組合)

１．ところてん（水和ゲル）と寒天の関係

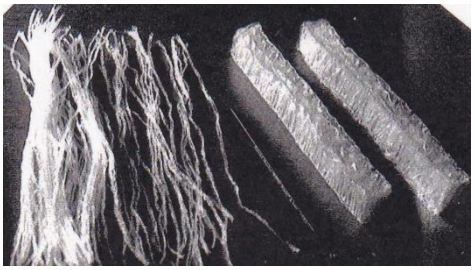
寒天と心太(トコロテン)。鶏（にわとり）と卵。どちらにも**似た親子関係**があります。
“鶏（ニワトリ）が先か、卵が先か” と言うナゾナゾ問答と似ています。**が、違います。**
寒天を多量の水(例えば100倍量の水)と共に加熱し、沸騰点(100℃)近くまで温度を上げ充分に煮溶かすと透明な液体になります。その熱水溶液を放冷すると、普通の室温（20℃くらい）に下がらぬうちに固体化して半透明な**心太**(トコロテン)の塊りになります。このトコロテンの塊りを加熱して100℃近い温度にしてやると再び透明な熱溶液となり、自然冷却により――夏でも冷蔵庫なしの自然放置でーー再び半透明な心太(トコロテン)の塊り(固体)に戻ります。このような **＜熱い液体（ゾル）⇔ 常温下の固体(ゲル)＞** の「**状態変化**」を何辺でも繰り返すことができるモノの性質を**熱可逆性**と言い、その物質は「熱可逆性のコロイド物質」とも言われます。先ず、紅藻テングサやオゴノリ等が寒天の原料海藻です。そこから取り出された熱ゾル、つまりトコロテンの素を、2千年前か何万年前かの海岸住民が、ニョロニョロの不定形な塊りが食物になる、手掴みしようとすると手の平から転び落ちてしまう、でも口に入ると神妙で美味な食品、と気付いたのでしょう。という訳で、**「心太」が先で、「寒天」はその後に誕生したモノです。**

[ゾル、ゲルはコロイド科学用語]ゾル（Sol），**ゲル**(Gel) はドイツ語読み。英語では**ソル**＜溶液solutionソリュウションのソル＞、**ジェル**＜凝固gelationジェレーションのジェル＞。明治の文明開化の際、日本の先達科学者がドイツの科学(化学)を学んできた流れにそった訳語です。

【図５　心太と寒天の関係】

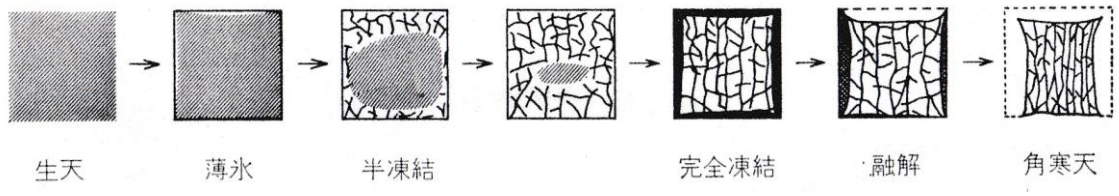
【世界に冠たる日本の発明品、寒天】

寒天は17世紀中頃、詳しくは寛永年間（1624-1644）末期、**京都伏見の地で発見.発されたモノ**で、**発明者の名**は**美濃屋太郎左衛門**です。割烹（かっぽう）旅館を営んでいた人かと推測されます。しかし、その人の個人像なり後継者・子孫の消息は、近傍の**萬福寺**（開祖**隠元**禅師：その頃日本に渡来した）
にも記録が残されていません。



【図６】角寒天と細寒天

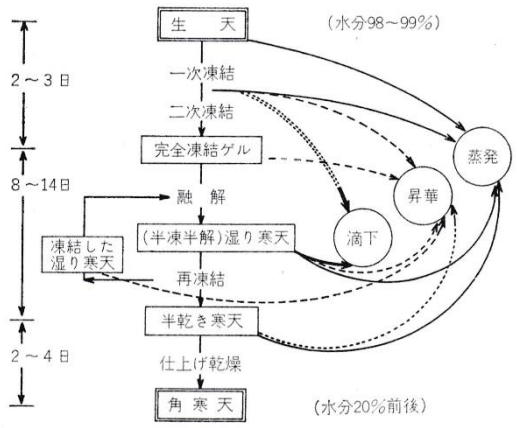
現代特許法なら、**物と製法の二つの発明を成し遂げた人**です。さらに江戸時代に長崎を介した**輸出貿易で世界にも貢献**しました。もしも現代なら、その偉業を併せて、特許庁長官賞と言うより内閣総理大臣特別賞（？）で内外に向けて最大の賛辞が表明されたことでしょう。誠に残念です。新規な物（モノ）とは今日の「角(カク)寒天」がその原型に近かったと伝えられえています。つまり、寒天と言う物質は、それまで世に存在しなかった（乾物形態）物質ですから、ここに初めて**“ところてん（水和ゲル）が先”で、“寒天（風乾物）は後のモノ“だ**と確定できるわけです。



【図７】(角)寒天の凍結・乾燥の原理模式図　〔松橋,1970〕

【寒天と心太の可逆性を会得した江戸時代の先人】

重複しますが、美濃屋太郎左衛門の偉かったことは、厳寒期にトコロテンを屋外で自然凍結・乾燥を繰り返すと水気のない風乾物(**心太の干物**)になることを見出した・・



物の発見・・、そして、その風乾物を水で煮溶かし放冷した結果、再びトコロテンの固まり(ゲル)になり、包丁で細片に整形するか或いは天突き器で押し出し、いわゆる心太(トコロテン)に戻す方法を考案した・・**製法の発明**・・を一人で同時に成し遂げた点です。さらに科学(サイエンス)で勿体らしく表現すれば、**“寒天と心太は可逆性コロイド物質である”**と、現代**特許法**なんぞを超越した**科学の新知見をも摑んだことです**。

【図８】　角寒天の凍結・乾燥工程図説　〔橋,1970〕

[寒天の名付け親は?]

隠元和尚が九州から京都を経て江戸の徳川将軍を表敬訪問した行き帰り、宇治に立ち寄った機会は4回あったと究明されています(萬福寺・黄檗文華研究所・客員研究員， 故**大槻幹郎**氏私信)。その1回か2回に巡り会った珍重な心太料理を賞して「寒空に天から授かった心太の珍味」の意味で**『寒天』の名前**が付いたようです。

【図９】満福寺

隠元がその命名者と言うのは朧な（オボロな）言い伝えです。幕府要人や案内役の日本人僧侶等と接触の機会があった太郎左衛門自身が彼らの知恵を借りて、寒天の名付け親だったのではないか、とも憶測されます。（ちなみに、隠元とはインゲン豆の隠元です。）萬福寺では毎年4月初めの開山忌に角寒天を供えることになっているそうです。

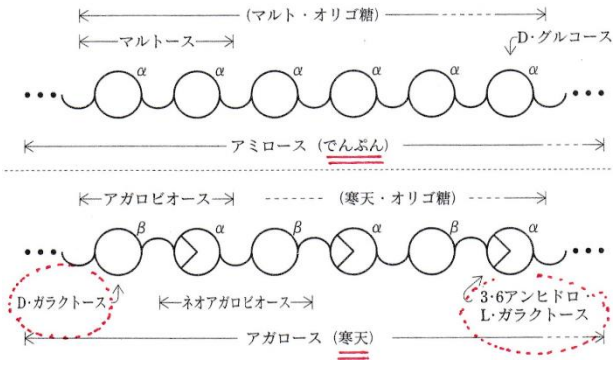
【保健衛生業務と生化学研究に応用される　寒天とアガロース】

今、全地球が武漢発のコロナ・ウィルスによる感染症に脅かされています。対ウィルス研究に寒天がどのように発展的に利用されているか詳細は知りませんが、世界中で保健衛生の立場で微生物培地として寒天，寒天ゲル，を利用しない国はありません。

1グラムの寒天が100ccの水で相応にしっかりした培地になります。100倍にして応用される物質ですから世界の量的な需要量は左程大きなものではありません。DNA鑑定やコロナ・ウィルスの研究には、寒天を科学的に精製したアガロースが利用されています。

【アガロ-ス(Agarose)とは】

アガロースとは、京都の**荒木長次**博士の化学的研究により、『寒天という高分子物質は「電荷（イオン）を帯びない高分子成分の鎖＜アガロース＞」と、「ほぼ同様の高分子ですが所々に電荷（イオン）を帯びた小さい化学成分が枝葉のように付いている＜アガロペクチン＞という鎖」とで構成されている天然高分子物質である』と究明されましたー(およそ1940～1956年代)―その成分です。その化学名も荒木博士が命名されたものです。

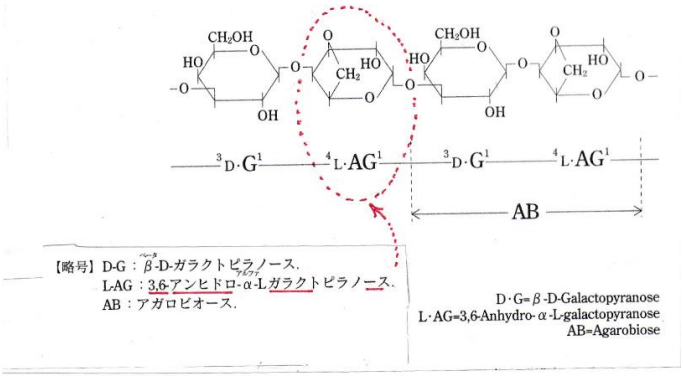


【図10】　デンプンの鎖と寒天の鎖：類似性と相違点　（松橋）

【寒天のアガロースは、デンプンのアミロースに模した名前】

ここで化学の大篩(フルイ)では寒天と同系の「炭水化物」に属するデンプンの化学的基本構造の概略を頭に描いて頂きたいと思います。デンプンの化学的な最小単位はグルコース(ぶどう糖)です。それが数珠つなぎの鎖になって高分子物質になっているのがデンプン(澱粉)です。そして、寒天とはチョイと違う二つの区分・・アミロースとアミロペクチン‥が、列状の鎖や複雑な鎖で繋ぎ合わさった構造と言われています。荒木先生の**アガロース**（AG）と**アガロペクチン**(AP)はデンプンのアミロースとアミロペクチンにあやかった化学の名前です。ただし、AP(アガロペクチン)に付いている小さな枝葉成分の何々が鎖の何処に結合しているか？を解明することは難しく、荒木先生は、寒天からAG（アガロース）を引き離した残り成分を一括してAP(アガロペクチン)と呼ぶことにされたのです。しかしながら、1971年札幌・国際海藻シンポジウムのゲスト・スピーカーが、彼の研究成果に照らして荒木説のＡＰに異議を唱えました。

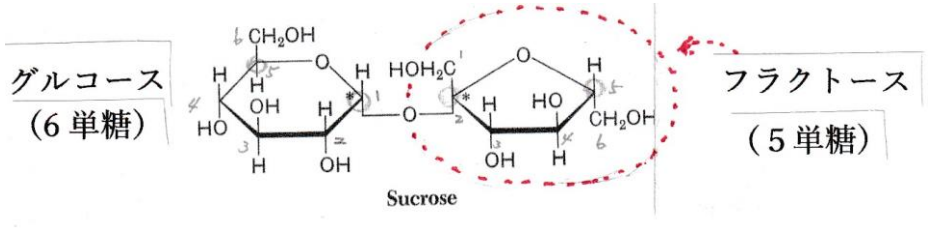
私はそのカナダの教授の研究内容について、あれこれ言う立場にはありません。ただスピーチの中の何気ない一言が奇異に思われ、そのことが今回冒頭の題目**「しっかり」に**繋がったのでした。後の第2章以下に、その一口英語を具体的にお話しましょう。寒天を軽侮する言葉として私の胸に突き刺さったのです。



[図11.]　寒天(およびアガロース)の繰り返し基本化学構造　〔荒木,1958〕

一方、寒天の化学的な最小単位は、AGもAPも、**「D-ガラクトース」と「3,6アンヒドロ-Lガラクトース」（上図点線にしめす）**です。ガラクトースはグルコースと同じく［６単糖］という[単糖８人兄弟]の一つ。**これが多くの陸上植物と海藻・寒天との違いの一つです。**そして、も一つは『亀の甲型・６角形の３番と６番とが水１分子（H_2O）を取り除いて結合した風変わりな形のアンヒドロ・ガラクトース』です。しかも前者のガラクトースはD型、後者の脱水型ガラクトースはL型で、その二つが握手している化学構造なのです。

<注。D，Lは、右旋性，左旋性という光化学異性体の意味の専門用語で、それによって化学的性



[図12]
サッカロース
（蔗糖）
の化学式

質にも物理的性質にも変わりはないそうです。右投げか左投げピッチャーか程度に軽く見てください。＞

【南極一番乗りに譬えられる荒木博士の研究業績】

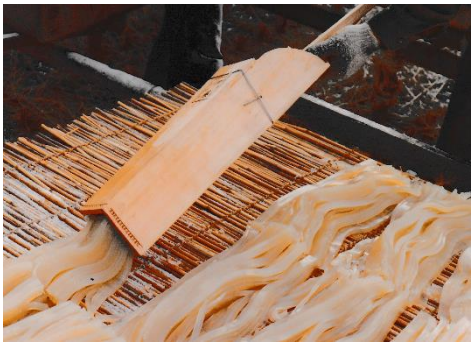
荒木長次博士の業績は南極一番乗りに譬えられます。イギリスの化学者、**パーシバル**女史が、1950年代、同じように**「3,6アンヒドロ-Lガラクトース」**という寒天特有の化学成分**「図11」**を見出し、ほぼ同様の高分子構造に辿り着いていました。でも、戦争が終わって交流が始まって見ると、荒木先生が一歩早く、寒天の構造を明らかにしました。パーシパル女史もその成果を認められたそうです。これは南極一番乗りを果たしたノルウェーの**アムンゼン隊**への賞賛と、先を越されたイギリスの**スコット隊**の無残な敗退実録に譬えられています。札幌の国際シンポジウムで、招待者パーシバル博士が、そのことに触れられた言葉に感激を覚えています。（カナダのヤッフェ特別講演者のことは、後で申し上げます）。

【もう一つの、寒天に特有のαβ・繰り返し結合】

寒天の骨格構造は、「Dガラクトース」（親分）と「3,6アンヒドロLガラクトース」（子分）の二つの単糖が固く手を握り合い、さらに「同じ形の結合体」が右左に長く長く延長した鎖のような化学構造を**「図10」**に示しました。ガラクトースは、グルコース（ぶどう糖）と同じ化学（6角形）8人兄弟の一人一人です。その「グルコース（ぶどう糖）；親分」が手を握り合った相手が「子分；フラクトースという5角形の単糖」の場合、それだけの化合物にサッカロース（蔗糖）の化学名**「図12」**が付けられています。日常おなじみの砂糖（シュガー）の原型です。次が面白い因縁です。

寒天高分子の最小単位の一つ、子分の糖は（H_2O一分子が取り除かれた）脱水型ガラクトースの化学式で表すと5角形糖の変形とも見られます。ですから、寒天の親分・子分は砂糖の親分・子分に似た組み合わせ、とお気づきでしょう。

しかし握手の仕方が違うのです。仮に砂糖を左手同士の握手；**α（アルファ）型結合**としますと、寒天は右手同士の**β（ベータ）**型結合・・上記の＜Dガ　＋　Lガ＞・・と、糖一個分を鎖の右側にずらした組・・＜Lガ　＋　Dガ＞・・の握手は左手同士のα型結合となり、寒天の鎖は・β・α・β・α・β・α・のように　β型，α型　の繰り返し結合になっています。この「**αβ・繰り返し結合**の鎖」図面を見ていると、何となくヒョロヒョロ、にょろにょろのトコロテンの姿を連想するではありませんか。



【図13】　細寒天の天突き

【人のお腹にはβ結合をチョンギル酵素がない】

この章の末尾「ある衛生化学者ら・・・」に関連の話がチョコッと記されています。デンプンと同じグルコースの鎖ですが、セルロース（繊維素）はβ結合の鎖です。後は皆さんのご想像にお任せしましょう。

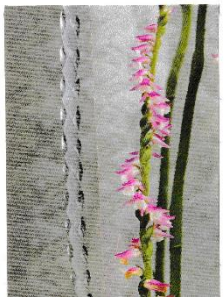
【江戸時代の俳人が心太ゲルのレオロジー科学を摑んでいた】

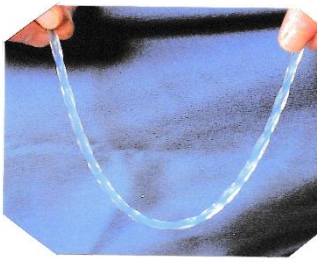
清瀧の　水汲み寄せて　心太（トコロテン）　　芭蕉

軒下の　拵え(コシラえ)滝や　心太(トコロテン)　　一茶

ところてん　ニョロニョロニョロと　罷り(マカリ)出る　　古川柳

レオロジーとは　**変形と流動の科学**　と訳されています。プラスチック時代、合成高分子関連の難しい物理化学分野の学問です。江戸時代、日本の先人は消費者の目で、数式を使わず、五七五の句に、ところてんゲルのレオロジー的特性を巧みに捉えていたのです。





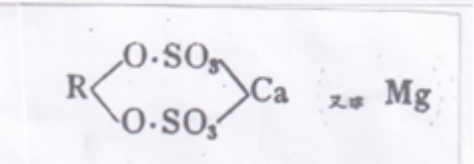
（a）　　（b）

【図14】　捩じれにも柔軟な低濃度寒天ゲル
(a)ネジ花と対比した捩じれ状ゲル
（上下に懸垂の支え）
(b)ネックレス状に支えた鎖り状のゲル.

【ところてん(寒天ゲル)が固まる力を操る蔭の役者、硫酸基（SO_3）成分】

寒天の鎖状構造と凝固能力との間に、ある種の関係がることは述べました。この既往の説に疑問を抱くに至ったことについては本題の後半に説明します。

炭素（C）,酸素(O)、水素(H)の3元素だけで組み立てられている「炭水化物」の長い鎖――人の眼には見えない鎖――の見方とは違って、寒天に僅少量含まれる無機成分の重要性について紹介しましょう。具体的には**硫酸基（SO_3）**が必ず2%程度含まれていること、そしてその成分が多いほど**固る力**が弱く、その成分が少ないほど**固る力**が強いことが1940年代に**柳川鐵之助**博士(旧商工省・大阪工業試験所)により究明されていました。テングサ類と同じ紅藻類海藻でテングサ寒天とは従兄弟の粘液質、例えばフクロフノリには21%ほどの硫酸基（SO_3）が含まれています。しかし寒天の硫酸基（SO_3）含有量が少なければ少ないほど良いわけではなく、『しっかり固まる寒天には僅少ながら或一定量の硫酸基（SO_3）が不可欠のようだ』というところまで柳川先生は究明されていました。これは専業の「心太屋」サンにも心得て頂いていて「ためになる基礎情報」です。



【図15】　寒天に僅少量含まれる　硫酸基（SO_3）成分
R:　寒天質の多糖(高分子).
Ca:　カルシウム.　Mg: マグネシウム.

【海水中に存在する「イオウ（S）」元素の量*】

海水中の元素量で、1番、2番が塩素（Cl：18,980・㎎/㎏）とナトリウム（Na:10,561 mg/㎏）であることには、食塩（NaCl）を想定して異論を持つ人はいないでしょう。

でも、3番マグネシウム（Mg:1,272・mg/㎏）の次に、イオウ（S: 884・mg/㎏）が4番目に多い元素と知ると、**意外に思われる人が多いかと思います**。Mgと同族のカルシウム（Ca:400・mg/㎏）が5番、以下の諸元素は順に桁違いの少量、微量となります。そして16番目がリン（P）ですが、その存在量は：0.001～0.10・㎎/㎏に留まります。

元素の周期律表を見ますと、**P（リン）**は15族（窒素族）、**S（硫黄）**は16族（酸素族）ともに第2周期に横隣同士の元素で、「似て非なる関係」の元素同士です。このことから推測すると、テングサやオゴノリ、カラギーナン原料海藻の硫酸基含有量が、**陸上植物の「燐酸代謝」に代わって「硫酸代謝」が行われている可能性も示唆されます**。テングサ類には生化学上の機密が隠されているように思われます。

*　阿部友三郎：海水の科学（NHKブックス，1975）.

[参考：　研究地盤の有る無し]　付図　ビスコグラフ試験装置

デンプンの化学構造については、世界にも多勢いるデンプン化学者が色々な分子模型や電子顕微鏡写真等を提示しあい、賑やかな学会のようです。また製粉工場には、小麦粉の品質をいろいろな角度から測定記録する大型の数種機器（ドイツ・**ブラベンダー**社製）が世界諸国で実用化されています。例えば、粉と水を一定比で攪拌混合し、温度を上げながら粘性を見たり糊化温度を求めたりして製粉同士のブレンドの基礎情報とする**ビスコグラフ**とか、パン作りに必要な小麦粉種類ごとの品質特製を摑む**ファリノグラフ**、等々です。

それらに比べると、寒天については、単独の学会もなければ、工場で使える応用機器もありませんでした。と言いますより、寒天を主対象とする理化学者は日本にも外国にも殆どいないのが現状です。逆説的になりますが、化学は好きでも純正化学の知識に乏しい著者が、「寒天やトコロテンの塊りの力、固まろうとする力は、これ一発で公平に測れる」と大風呂敷を拡げますのは、それなりの価値が大有りなのです。分析化学的な研究よりも、先ずはマクロの世界を見直そう、という趣旨は、ごく最近、ハイドロ（水和）コロイドの第一人者,日本の科学者、N博士らが主唱されてもいます。＞

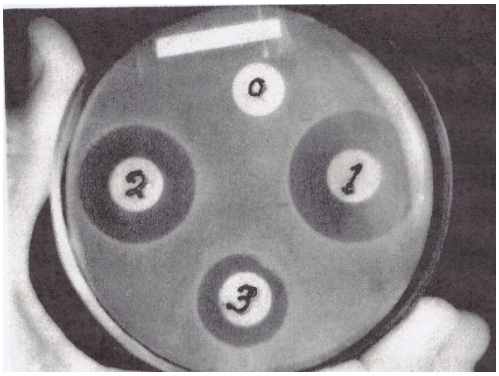
【アガロースの値段】

寒天の半分、アガロペクチン区分を科学的に取り除いた残り区分を理化学的に再精製したモノが、生化学分野の試薬アガロースとして、早い年代に欧米系企業から世界に供給されています。市販価額と製品規格・種別は用途により各社様々ですが、高価です。最近の一、二例は、10g：¥5,400（@¥540/g）とか　25g:¥20,000（@¥800/g）等です。規格に融点は有ったり無かったりですが、mp:86.5~89.5℃の一例が見られる程度です。

【ある衛生化学者から国産寒天へのアピール】

寒天は、文明国にも後進国にも、戦時にも平和時にも、絶対の必需品です。超大国はコロナの例でも知られるように、生化学分野の研究開発に一層力を注いでいます。

日本国内にあっては有象無象の化学寒天工場の揺籃期、1960年代に、例えば衛生化学の専門家から次のような研究解説が薬化学業界誌に載せられ、「微生物培地に望ましい寒天の品質」をと提議されていました*。
しかし関連業界や研究機関の反応はゼロ、日本学術会議などではニッチな‥(谷間の)・・一科学分野「我知らず」として、現在に至っています>。
***有馬**著：「寒天ゲルのカラーゾーン、および微生物学用の寒天」**和光純薬時報**(1966)、pp. 19.
カラーゾーンと言うのは、1940年代に発明された有毒細菌特効薬；**ペニシリン**のクスリの効き目を判定するのに使われた研究手法で、その後、例えば食品化学教室でブドウから抽出したアントシアン色素の大腸菌阻害作用を逆利用して色素濃度を測定する分析法に応用されています(写真17)。和光純薬は日本の筆頭試薬メーカーで、中学高校の化学先生ならば500グラム入り試薬ビン(俗称、ポンド瓶)のラベルでその名前を知っています。しかしアリナミンで皆さんがご存知の武田薬品傘下になり、近年その時報も廃刊されたようです。



【図16】　ディスクアッセイの実例　＜Powers, 1964＞

[脚注]

米国ジョージア大学食品科学科パワーズ教授ら
(Powers,et al, in Food Tech.,1960)

大腸菌(E.coli.)の生育を阻止する「ブドウ色素の一つ（リュウコシアニジン）」の作用を定量的に調べたモノです。予め調製した「E.coli.寒天培地シャーレ」上に載せた直径１㎝の円形濾紙（ディスク）を用いて検討した結果です。ディスクNo.１，２および３に色素成分（リュウコシアニジン）各　15,10および5㎎　を含ませてあります。色素が多い順に菌の阻止帯幅が大きくなったことがハッキリ判ります。このように細菌と阻害物質の影響関係（ゾーン・オブ・インヒビション）については一般に、規則的な相関関係が認めれています。そこで純粋分離した色素成分の未知量（濃度）を測るのに、この関係が応用されます。大腸菌のほか乳酸菌（L.casi.）も多用されます。［参考］**ディフコ**・バクト・**アガーが２％溶液として**常用されていました。

濃度が薄い（量が少ない）検体については**カップ・メソッド**という手法があります。ペーパーディスクに替えて外径1㎝程のステンレス又はガラスの小円筒管を3ミリほど寒天培地に埋め込み、これに色素などの検液を注いでやり、後は同様に一定培養時間の後、ゾーン・オブ・インヒビションを測定する訳です。アントシアン色素の魚―（グッピーやゼブラフィッシュの稚魚や卵）－に対するアントシアン色素の影響を調べた私の研究実験の際、このカップ・メソッドが大いに役立ちました。（専門外のテーマながら約束どうりの一年間で修士卒業に役立ちました）。

なお微生物と寒天の関係では次のような事例もあります。関西地域の細寒天製造場では一時「**ダンカン(暖寒)細菌**」の被害に手を焼いたことがあります。（暖冬異変の寒天製造場では、寒天を犯す悪い細菌により寒天が半腐れ褐変状態に陥ります）。諏訪の寒天製造地の地面から有用な嫌気性細菌を見つけて分離し、その酵素作用を研究しているとの科学情報を、明治乳業研究所の方からお

聞きしたこともあります。地味でも先端を行く科学技術の底力は日本に残されている、と考えられます。

【海藻からの寒天製造法の概略】

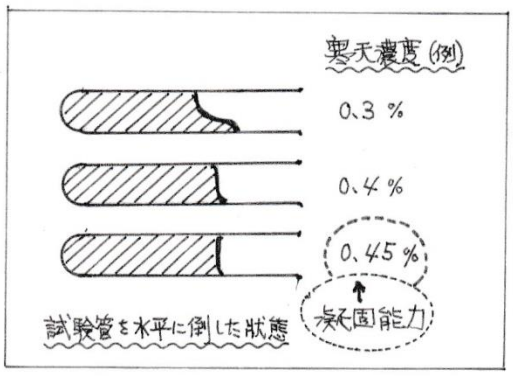
テングサ類の海藻を煮て取り出された熱液は自然冷却により固まり不定形の固体になります。トコロテンの固まりを整形 し、冷凍・乾燥すると所謂（いわゆる）・寒天(角寒天/細寒天/グラニュール態粉寒天)に変化します。通例、天然寒天の水分は長野県茅野地域では20%程度ですが、湿度が高い岐阜や関西では22%(旧農林規格位)に収まることが多いようです。機械冷凍の寒天は最終工程で粉砕の必要上、水分は少なくなります。

一方、**苛性ソーダ(水酸化ナトリウム)で前処理した海藻(主にオゴノリ)**からの熱液は、（冷凍工程を経ないで）圧搾脱水法により低濃度でゆるゆる状態のゲルを濾布（ろふ)を介して予備脱水し、続けて強圧機械脱水すると不定形の濃縮ゲル(水分60%、等)になります。これを熱風乾燥し、粉砕したものが粉末寒天です。粉砕直後の粗粉末は規格に照らして乾き過ぎているので通例水分を20%に高めた製品が近年の工業寒天粉末です。頭の良い人が気が付いた無手勝流の増産技術です。

2　新しい公平な凝固性評価法への道程(みちのり)

【なぜ、寒天ゲルのしっかりさ（ファームニス）を強調するか】

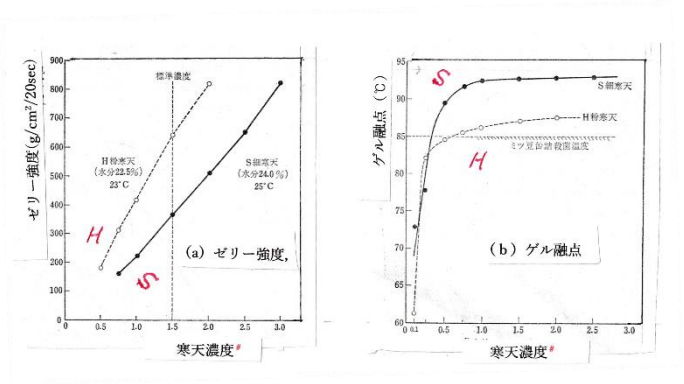
粉末寒天(別称、化学寒天)でも角や細の天然寒天でも、「物質」としては同じ「寒天」（英語で　Agar　アガー)と一般には認められています。でも、一定濃度で固めた「ゲルの**しっかりさ**（英語の Firmness　ファームニス）」；ゲルの物理的な性質には明らかな違いがあります。従来のゼリー強度「一本槍」の品質評定は、寒天ユーザー側にも違和感があり、例えば老舗の「ようかん」屋や、各地のゼリー菓或いは翁飴類の製菓店は寒天製造工場と製品種類を指定して原料寒天を仕入れています。（失礼ながらユーザー側の選択眼にも優劣があるようです）。現在では売り買い双方の暗黙の了解により格別の問題は生じていません。戦中からの統制経済の尾を引きづっていた寒天製品に対する公的検査や品質規格は無くなりました。が、輸出貿易は縮小したとは言え、内外の流通市場においては現代に相応しい公平で科学的な尺度が所望され、製造面では今まで以上に優れた品質の寒天の製造が所望されます。昭和初期から鴻学（コウガク）の**柳川鐵之助**工学博士(旧商工省大阪工業試験所)が指摘されていたことー(寒天のゲル化性能を包括的に評価する方法の潜在需用)―でもあります。＜“It forms **firm gels**.“　の用法が後段5（4）付記の専門書（Davidson’s Handbook,　1980）にもありました。＞



【図17】　「凝固能力：柳川」の測定要領

固体状ゲルのしっかりさ（ファームニス）だけが寒天のすべてではありません。が、100倍量の水と相和して強固でかつ粘弾性を秘めたゲルこそ寒天の最大特質です。しっかりした凝固性能を保有する寒天ならば、0.3%未満の低濃度でも保形性がしっかりした固体ゲル（図17：柳川の試験管による「凝固能力」）を示し、さらにはミクロン（μ）オーダーの希薄な膜質にも展開できます。卑近な例ですが、昭和40年頃は貧困の県立食品工業試験場に赤外吸収分光光度計が備えられた時、私は真っ先に「寒天の薄膜を作成し、寒天物質であることの証明(化学分析)」に利用しました。また数年前、自分の入れ歯作成時に使用される歯型剤には、最高ファームニスの粉寒天と最良質のアルギン酸塩との混和物が威力を発揮している実情を確かめさせて頂きました。

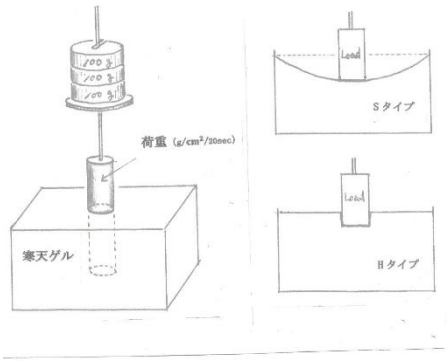
【テングサ寒天（S）とアルカリ処理オゴ寒天（H）のゲル物性の違い】



【図18】二つのタイプの寒天
（a）ゼリー強度　（b）ゲル融点

図18をご覧ください。基本的な製法が異なる２種類寒天製品のゲル物性を対比すると、Ｓタイプの寒天はゼリー強度は中庸だが、ゲル融点(融解温度)は断然高く、Ｈタイプの寒天はゼリー強度は断然高いがゲル融点(融解温度)は明らかに低い、という特徴が認められます。**ゼリー強度と言うのは垂直方向に荷重を加えた場合の一種の破断強度、これに対してゲル融点(融解温度)は輸出品検査(公的検査)制度が始まって以来今日まで遂に表舞台に立たたされなかった寒天凝固性能の一指標です**。融点が高いゲルには鋼のような粘り強さがあり、融点が低いゲルは極端に言うとガラス質の脆さがあります。

この融点の重要さについては、1950年代から1970年年代にかけて、全国に有象無象の**化学**寒天(アルカリ処理オゴノリ寒天)工場が乱立したころ、谷井潔理学博士(当時、東北海区水産研究所)の研究で指摘されてきたことです。



【図19】ゼリー強度測定時(荷重20秒)のゲルの変形

上記のようなテングサ主流の冷凍法寒天（S）タイプと処理オゴ原料の化学寒天(H)
タイプの性質の違いは製造者側もユウザー側も承知しあっており、21世紀に至っても、その情況が引きずられています。図のS，Hは1960年代、日本寒天製造業が登り坂の時代、私の実測値ですが、試みに寒天濃度を無水物換算の1.5%とすると表１のようになります。このときのH寒天は、当時長野県内の粉寒天のなかはでは最も粘弾性が優れた粉寒天製品でした。ゲルの透明度は不良でしたが。【なお参考までに、往時の輸出品検査規格も付記しました。寒天種類ごとの“凸凹強度規格による公平な寒天品質評価”に、当局懸命の努力が偲ばれえます．】なお、H工場（辰野）の工程管理記録は優れていたものの一年後の火災により廃業されたのは残念なことでした。

ちなみに寒天産地相場としてはkg　当たり単価は、角寒天が最高、細寒天がその次、そして粉寒天が最低でした(日本食料新聞)。いずれにせよ、公のゼリー強度（品質）規格がいくつもの階層に分かれていたことは珍妙なことでした。

【表　1】　無水物基準濃度で試算した　H，S　２種寒天のゲル融点とゼリー強度

		H　粉寒天	S　細寒天
１%ゲル融点	〔℃〕	86.7	92.5
ΔTm	〔℃〕	0.75	0.25 （0.30）
ΔH°	[Kcal/mol]	125	351* （305)**
無水物1.5%ゲルの強度	〔kg/c㎡/20sec〕	800	500

最上級-規格　ゼリー強度　　特等#：600以上　　神戸1等：350以上

補注。ΔH°については、本文2(4)および3(1)参照。

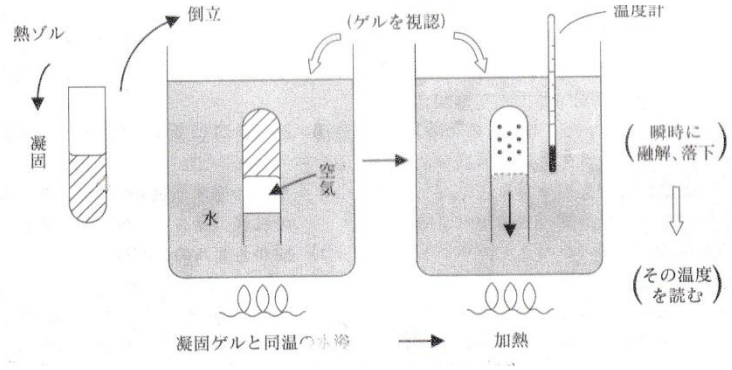
* オーソドックスな定量値。

** ΔTmを(0.30℃)と算定した場合の簡略式からの計算値。(0.30)は“0．25”の小数点以下第2位を4捨5入した場合の試算値。

#かつての輸出品検査規格にあっては、角寒天と細寒天以外の寒天(具体的には粉末寒天）の公用語は「特殊寒天」であった。また、各種寒天ごとに異なるゼリー強度規格が設けられていた。さらに角寒天と細寒天については輸出港によりK(神戸）とY(横浜)の差別があった。

<日本寒天業界七不思議の一>

【融点・濃度の関係曲線の濃度勾配,ΔTm（℃）,が、ゲルの「しっかりさ」を示唆する】



【図20】融点（Tm（℃））の測定方法

図18（ｂ）の融点・濃度曲線を見直してください。これは特殊な寒天を選びモデルにした訳ではありません。昭和42年（1967）、日本寒天製造業が終戦後の低迷期から再起を決意し、伝統的な天然寒天に新しい化学寒天が加わった企業者間競争と、戦後の貿易自由化の荒波に揉まれながら、前向きの生産姿勢を取っていた時期の各々上級で中庸な品質製品の代表です。試験材料に選んだ、も一つの理由は、工場長や企業主の正直さと信頼性でした。つまり、試験材料として素性が明確なものです。気づかれたと思います。寒天濃度おおよそ1%以上になると、どの寒天も曲線は上り勾配ながら平坦化します。しかし直線に近いカーブの勾配が寒天の種類によって相違があるのです。この曲線のパターンによって原料海藻のおよその種類や製造技術の巧拙も推測できるのでした。そこで便宜上、**濃度1.0%(無水物濃度)の融点をTm（℃）と定め、濃度1.5%　(無水物濃度)の融点との差をΔTm（℃）で表します**。すると、この簡単な数値の大小が寒天ゲルの**しっかりさ**（ファームニス）の優劣と逆相関性を持つコミュニケーションと認められたのです。

ΔTmが小さく分度器では測りにくいようでも恐れることはありません。方眼紙上のY軸： 融解温度（℃）とX軸：寒天濃度（%）の読みを㎜単位で測り、比例計算すれば簡単にΔTm値（℃）を割り出せます。

【本命の　寒天の凝固性能；ゲルの「しっかりさ」の指標、ΔH°の模索】

冷静に考えますと、カロリー単位、すなわち熱量で凝固性能、ゲルの「しっかりさ」を表現することは、可逆性コロイド物質にとって、むしろ当然で、理に適っています。

鉄板が鉄槌で叩かれるような力、凄ご腕で曲げ折られそうな力，器用な手指で捩じられる力、等、「どのような外力に対しても屈服されまいとする綜合的な反撃力」は、鉄材をいろいろな機械力で試そうとする際の外力と応力の関係に似ています。

しかし、「エネルギー不滅の法則」があります。水蒸気の熱エネルギーが機関車の動輪を回転させ列車を走らせる力学的エネルギーに変わります。水は０℃で固まって氷に変わり、その氷は０℃で融解して水に変わります。**その状態変化の際　水1グラム当たり80カロリーの熱の授受があります**。H_2O　と言う氷でさえそれだけの熱エネルギーを供給されなければ元の水に戻りません。寒天と言う物質は巨大な入道雲を連想させる高分子物質です。従ってゲルは巨大な熱エネルギーを抱え込んでいるはずです。と考えますと、あの手この手のいろいろな機械器具で寒天ゲルが抱いている力を測ろうとするよりも、エネルギー単位一発で、ゲルの秘める力の大小を計数化して比べることは余程理に適っている、と思い至ります。

【ゲル融点測定作業に基づくΔH°定量法操作の骨子 】

ΔH°とは一定のセオリー（先発科学者の研究報文**の条件）に従って「固体状態が目でも認識できる程度の低濃度のゲルから、寒天の溶解はこれ以上の濃度では困難と言う高濃度までのゲル」、できるだけ多数の濃度段階のゲル、についてゲル融点を測定することが第一の必要条件。次いで得られた融点測定値が一定セオリー条件に当てはまる濃度範囲を確認した上で、一定の計算式に当てはめて算出される数値です（後段　3(6) 及び図29 参照）。ここでは、大まかに「ゲル融解の熱エネルギー」とだけ簡略な定義に留めましょう。＜**3（8）参照＞

[ゲルの「しっかりさ」。寒天ゲルの3次元的等方性]

前記の諸項目で、私の言わんとする「しっかりさ」の大意は朧気ながら何となく理解して頂けたかと思います。「ゼリー強度」が目の敵という訳ではありません。むしろ寒天のゼリー強度と言う指標は、かまぼこにも使われる違う測定計器を使う「かまぼこのゼリー強度」などよりずっとスッキリした物理的な指標です。そのスッキリさは図18（a）に見られる**濃度との直線性**からも窺（うかが）われます。また、強度測定に使われるより少し大きめな立方体のゲルの上面をそぎ除き、上面、底面、側面の各同じ厚みの
3面についてゼリー強度を測りますと、皆同じ値が得られます。つまり、こんな簡単な計測で、**寒天ゲルの3次元的等方性**が判ります。おそらく、かまぼこは、立体的等方性の物体とは言い難いかと想像されます。

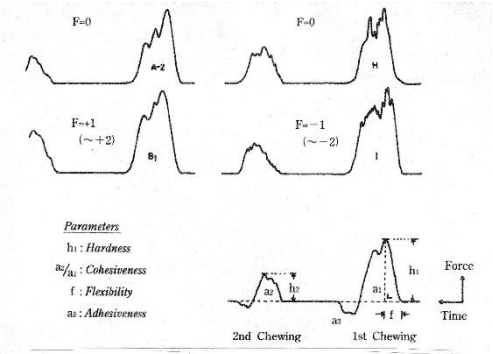


図 22　テクスチュロメータ曲線　（松橋,2007）
【下段の略号】h_1（第1ピークの高さ）硬さ。a_2/a_1凝集性（面積比）。
f（距離）弾力性。a_3（マイナス方向の面積）付着性。
【図中の記号】A-2,B_1；実験室製寒天（フロリダ産オゴノリ属・処理）。
H,I；長野県内工場製粉末寒天（各、日本産オゴノリ・処理）。
F値；官能的しっかりさ（−1＜0＜+1＞。

【図21】テクスチュロメータ曲線

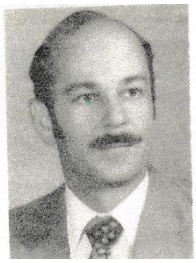
〔補注〕図中"F"は、しっかりさ官能5段階評価値。
F=0: 標準（ディフィコ寒天）。
F　-1~-2 ⇒劣。　　F　+1～+2　⇒優。

歯の咀嚼運動になぞらえた**GFテクスチュロメーター***では、第1の咀嚼の応答をグラフの波形の山の高さで「硬さ」（Hardness）と定義しています。第1と第2の模擬咀嚼の波形の高さの比を取って、凝集性（Cohesiveness）と名付けています。スポンジゴムでは何回咀嚼運動の力を加えても噛み切れない‥山の高さは同じ、従って比は　1‥と表現しています。その硬さ（ハードニス）の意味にファーム(firm)を当てはめケロリとしているアメリカ人科学者もいます。日本人が漢字で、固い、堅い，硬い、と使い分けるように、欧米人でも人間の感覚表現は多様です。弾力と弾性と剛性との言葉遣いも、日常語であったり物理用語であったり戸惑うことがしばしばあります。

等々で、**「しっかり」の対語として英英辞書から引っ張り出してきた言葉（用語）がファーム/ファームニス（Firm/Firmness）です**。人物に対して「あいつは、しっかりしている。しっかり者だ」と表現する日本語があります。英語でも同じく,Firm, Firmness
の語が使われます。そして、英語の同義語（シノニム：Synonym）の注釈によりますと、物理的用語として上記のような「カタさ」用語のなかで、**firm　には「外力に対して、しっかりしている」意味が強調されています**。実を言いますと、英語で研究発表する際、この語を探し出し、こ

れだ、と決めたいきさつがあります。日本語の「しっかりさ」は後から消去法で当てはめた用語です。（漢字でない日本の物理的用語としては「書き方」に悩まされる不便さに戸惑うこともあります）。

＊【米国ジェネラルフーズ社がマサチューセッツ工科大の協力を得て製作した、特殊な食品テクスチャー試験】



札幌で日本では初の国際海藻シンポジウムが開催されたのが**昭和46年**（1971）でした。**札幌で**初対面の**Guiseley(ガイスリー)**博士（米国メリーランド州所在のマリーンコロイド社化学部長）から翌年春、**10グラムの特製アガロース**が空便で私の下に届けられました。

【図22】　Dr,Guiseley,　ガイスリー博士

札幌では、**ガイスリー**博士は回転粘度計を利用しての“寒天ゾル凝固温度の動的測定法”を紹介され、私は粗略ながら　前出の“ΔH°　とFirmness（ファームニス）の関係”を紹介しました。ΔH°　が特大のテングサ属やイギス属からの試製寒天ゲルについては写真スライドで説明しました。ところがです。特別招待講演者カナダの**ヤッフェ**教授が講演中何気なく喋った一言「寒天はブリトル・ジェル;**Brittle Gel** ＜脆いゲル＞である」がガイスリー博士にも私の耳にも奇異に響きました。（ヤッフェ教授は、分解し掛った低級な寒天を試験材料にしていた。寒天を知らない人だ！）と共通の意外さを休憩時に話し合ったのでした。＜付表-1.参照＞。

【 Guiseley博士からのアガロースは、正に金の卵だった】

第1章中頃に現在の試薬アガロースの市価の1，2例を紹介しました。製品の仕様（理化学的数値）と用途そして生産販売企業によりグラム当たり単価には10倍くらいの開きがあるようですが、大まかに捕らえると1グラム1,000円前後の化学試薬です。金の価額
―＜2023年2月8日；貴金属地金・店頭小売価額：8, 737円。大阪商品相場：7,908円＞－
の１/10値と見れば、当たらずと言えども遠からず、でしょう。半世紀前には高価な化学試薬でしたから、県立の工業試験場や衛生研究所などでは、やたらに使える試薬ではありません。多くを言われなくともガイスリー博士が、私に分析を嘱望された事と理解しました。今まで経験のない少量サンプルの取り扱いに、工夫を凝らし、入念にゲル融点を測定しました。半量5グラム弱を念のため2年保存し、再測定のサンプルとしました。

なお２年後のデータから、アガロースの化学的安定性と硫酸基（SO_3）関与の問題を考察の一つに加えるオマケがありました。詳細は省略します.

試験結果は今まで知られていなかった高いΔH°　値でした。貴重なデータですが、それだけでは何の研究報文にもなりません。

【図23】手製クルクミン試験紙による　不法添加硼砂（ホウ酸）の検出

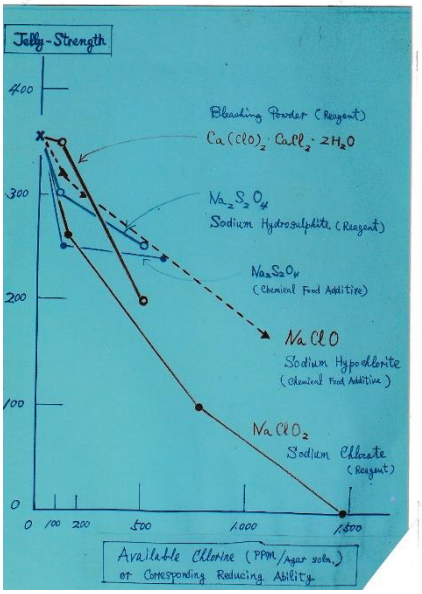
Guiseley博士に報告した以外「将来何かの機会に」と思いつつ私のノートに仕舞い込んでいたまま半世紀を過ごし、ハッと思い至ったのが原著研究題目の最大の切っ掛けなんです。

【もう一つ抱えていた重大な端緒】

思考の途中経過を省きますが、米国M社アガロースのΔH°（411 kcal/mol）に比べガロースのΔH°（411 kcal/mol）に比べて、素性が明らかな寒天製品について、私が測定していたΔH°値は100（kcal/mol）前後のものが多く、細寒天1点だけがその間の「中位の上」でした。寒天物質の試料によりΔH°値の較差が大きいことに気が付きました。ところで前段階の研究で判っていた“ΔTmとΔH°の相関関係”を、「両対数グラフ」・・（普通の「方眼紙」に対して、縦軸横軸の両目盛りを対数で表したグラフ用紙）・・に記録すると、デルタ（Δ）が付いている両指標（すなわちΔH°とΔTm）の相関性をいっそう明瞭に表せる事実に気づきました。**ピンとキリ**とを睨み全試料を対象として「両指標（対数値）の回帰線(一つの式)」を導き出しました。それが冒頭にも紹介した回帰線図の原型です。”**どのような種類の寒天もアガロースも、それらの凝固性能；ΔH°は、この一つの式で表せる**“とはドエライことです。偶々調達した日本国内某研究所製品Dアガロースが最低のΔH°値(75 kcal/mol）で、ピン(M)もキリ(D)もアガロース製品でした。

【野戦病院同様の県立寒天検査研究所】

視点が変ります。私は寒天の研究に着手して以来、良い寒天、塊の力がしっかりした寒天質を作ることに一番の目標を定め、“寒天の色つやを良くする、等の寒天製造業者積年の願望”―（見かけ品質）――は二の次と考えていました。が、この種の品質願望は全国業界、天然寒天も工業寒天も呉越同舟のことでした。漂白剤はどう使うべきか？残留薬剤の逆効果は？、ポリリン酸塩は如何にして寒天風乾物を無添加以上に白くするか？、食品衛生法上許されない硼砂/ホウ酸を検出する簡易クルクミン試験紙法、等々は比較的スッキリとした化学問題として解決できています。「製紙、繊維工業に使われる各種漂白剤による生地劣化作用」は寒天ゲルを試験材料とすれば簡易的確な試験法になると信じています。が自らお蔵入りです。それに対して、海藻から如何にして良い、しっかりした凝固性能の寒天を取り出すかは、終始最大の難題でした。



【図24】　漂白剤によるゼリー強度低下の規則性

【海藻の低温強酸処理法】」*による寒天製造法とは
（図25参照）

我ながら画期的な方法ですから、日本国特許を申請後、（世界に知らしめるべく）米国の食品工業学会誌、**ジャーナル・オブ・フード・サイエンス**#に投稿しました。採択されたものの、当時は　“ファームニス＝ΔH°”を的確な科学指標として定義できないで行き詰っていた自分自身の未熟さも承知してはいました。

ゼリー強度や融点の数値では新しい製造方法と従来法との効果の差を充分には表現できないのでした。著者が原文に使った英語のInnovative　Method（イノベーティブ・メソッド）が　論文審査員の思いやりで　Improvement　（インプルーブメント:改良）の題名に替えられた残念さを胸の内に引きずっていました。二人の審査員のうち、も一人は「寒天なぞは食品科学に役立たないから却下する」非見識者でした。英語題名に,寒天原料海藻の意味に”agarophytes”と言う私の知らない植物学専門用語を取り入れてくれる温情にも預かりました。

*松橋：特許739750（昭49.8.19証; 特願・昭44-35963.）
#M.T.: *J.Food Sci.*,(1977).

自分が実験的に製取したテングサ属オオブサの寒天はΔH°が従来の寒天より桁違いに大きい一例にすぎません。が、このデータを含めると　logΔH°　対　logΔTm　の回帰線はさらに信頼できるモノ（式と図）と確かめられ、有用なモノと判りました。

[**余談**]　**IFT**（略称）は私がジョージア大学大学院に1年留学したころ会員数2万人の学会でしたが、略称の**T**は**Technology**（テクノロジー）です。面白いことに、かつて**学会名***に**Institute**（インスティテュート）とかTechnology（テクノロジー）の語を使うのは学会として品がない。改名せよ、との紙上討論が2回繰り返されました。私には判らないながらも**テクノロジー**の英語に一種の郷愁を抱いていました。また英英辞書を曳くと、**サイエンスを超越した深遠な意味も込められた英語**です。ジョージア大学に到着した際、食品工学科の“Technology”の壁文字が外されFood “Science”に取り換えられていた郷愁もあります。討論の最終に私の意見も取り上げられ、結局は伝統的なIFTに戻りました。
英国やカナダの会員の意見がアメリカ人以上に適正熱烈なものでした。テクノロジーは流行語になっていますが、アメリカ人がその言葉を知っていない、滑稽な実話です*。

*　M.T.;Food Technol.,（1980）.

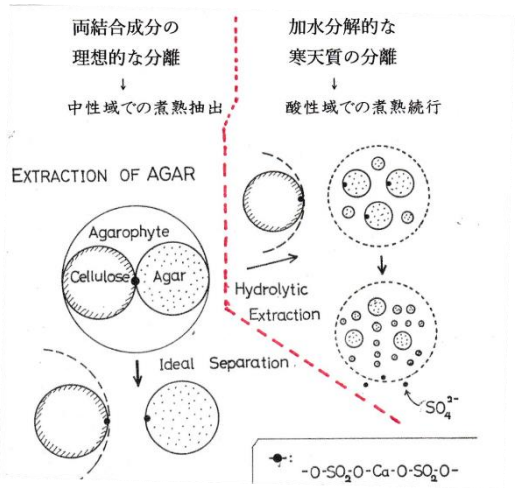
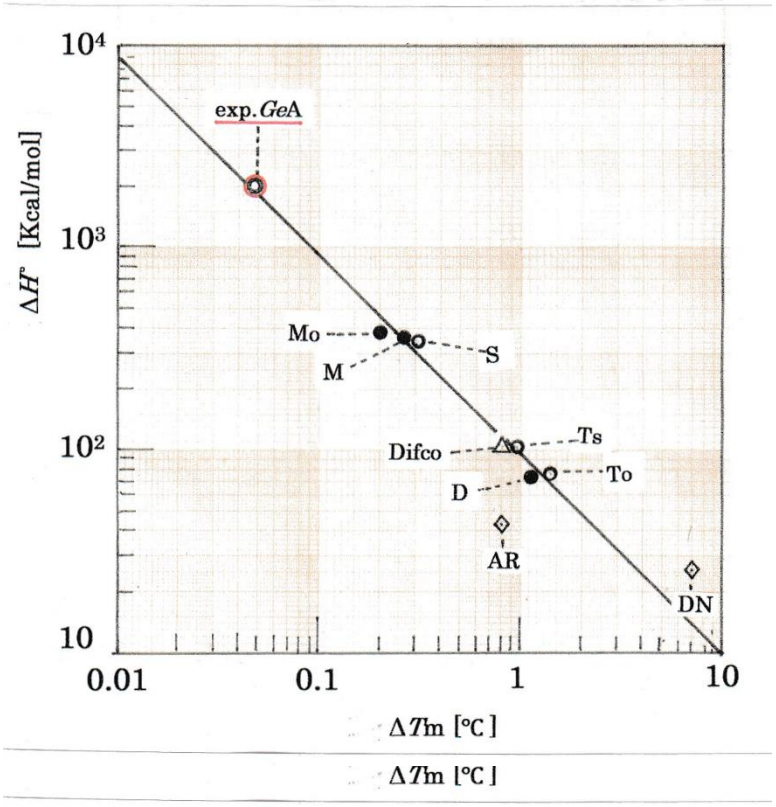


図25　海藻の低温処理法の原理　模式図

<M.T.in Harris's Food Gels (1990).>

3. 海藻からの寒天質の凝固性能は一つの式で表される

$\log \Delta H^\circ = -0.977 \log \Delta Tm + 1.9736$　　この式が研究結果のすべてです。



【図26(a)】　回帰線図

先にAR誌に掲載された白黒図面は、この「色刷り・両対数グラフ用紙」上に描いた回帰線図―図26(a)―を元図としてトレースした同一図です。**回帰線**＜袈裟懸け（けさがけ）状の斜めの直線＞です。結論は一つなの
ですが、この回帰式（線図）にはいろいろな新事実が含まれています。以下に箇条書きして見ましょう。

【全ての寒天物質の本質的な凝固性能はΔH°によって定まる】。ΔH°とは、ゲルの中で鎖状構造の寒天高分子が分子の所々でクロスリンクしており、そのリンクを解きほ具すのに必要な熱エネルギー、つまりはゲル融解の潜熱です。故に，その値が大きいほど、大きな熱エネルギーでしっかり固まっているわけですから、外力に抗して壊され難いゲルであることを示します。

【アガロースも寒天もΔH°；凝固性能から見れば、本質的には同じ寒天物質】

一般にアガロースは寒天を科学的に精製した物質ですから、科学的に高尚な物質と思はれていますが、必ずしもそうではありません。むしろ、化学的に壊されているために低分子化し、低級な寒天より劣小なΔH°値（75 kcal/mol)に至ったDアガロースの例です。逆に、G博士からのM_0アガロースは、著者の試製オオブサ寒天の別格特大ΔH°値（1,950 kcak/mol)を除外すると、全試料(寒天とアガロース)の中で最高のΔH°値(411-kcal/mol）と判りました。

【「アガロペクチン（AP）を含む総括的な寒天」の性質と化学構造には依然未知が残されている】

上質な細寒天S（ΔH°351 kcal/mol)や、次の図26(b)の試製 B_1寒天（ΔH°427 kcal/mol）、或いはMoアガロースよりも、５倍前後大きなΔH°値を保持した別格オオブサ寒天は私の手で試製されたモノです。「現況より、もっと優れた寒天ができるはずだ」と、将来への希望が湧いてきます。

これらのことは、「寒天という高分子物質にあって凝固性能の主力になっている成分はアガロースである」と言う化学的見解＜荒木博士＞は、早計な偏見と見直されます。また、化学構造の仔細が未知とされていたアガロペクチンについて「吾輩は4種類の化学的枝葉成分を明らかにしたから、今後は総括してアガロペクチンと呼ぶのはよろしくない」と宣言したヤッフェ教授の発言も早計と言えましょう。何故なら、荒木先生は、「寒天からアガロース区分を除いた残り成分をひっくるめてアガロペクチンと呼ぶことにした」趣旨を記載されています。さらにヤッフェは「寒天のゲルはブリットルなモノ」と決めつけていましたが、それはファームニスが劣る低級な寒天を使用しての研究結果と言われるべきもので、「天然高分子として良質な寒天を代表するものではなかった」と推測されます。私の**「寒天質」**という見解は次の2研究者の別研究実験結果と矛盾しません。

分画されたアガロペクチン(AP)をアガロース(AG)区分と混合した場合、APによってAGのゼリー強度が低下する、という研究が両報告にあります＜田川(1968)、陳(1989)＞が、「原料海藻由来の寒天のΔH°と比べてどうだったか」を追究されたわけではありません。本研究の領域を超えた高尚な問題ですが、海藻体内にあってAG区分もAP区分も混合物として存在するのではなく、未知の強固な化学結合により寒天質が存在するものと考える方が自然と思われます。

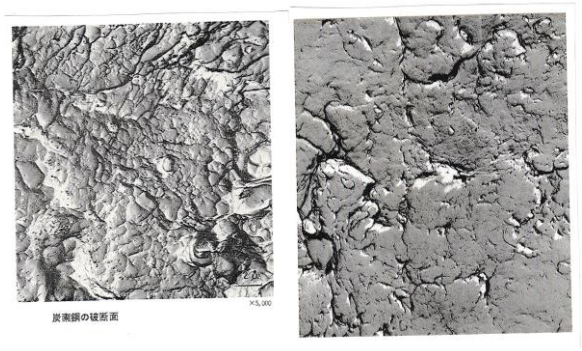
なお田川昭治博士が定量された古今に一点だけのアガロースΔH°値は 214 kcal/mol と記録されているに留まります。

同一性の寒天でありながらΔH°値に数倍もの較差がる事実を、一般科学者にも知っていただきたいと思います。結局、海藻寒天の本質的な凝固性能について既往の認識は、失礼ながら、象牙の塔の学者先生から海浜の採藻漁業者まで、多くの皆さんが専門のようで素人同然だった、と言っては言い過ぎでしょうか。

【別格巨大ΔH°の試製テングサ属寒天（exp. GeA）の意義】

二重丸でプロットした私の**試製寒天**（exp. GeA）は、凝固性能（ΔH；1950Kca/mol）が別格過ぎるかと思われましたが、同一回帰線上にピタリと納まりました。普通の工場製各種寒天ともアガロースとも、凝固性能は、本来同質なことを物語っています。今後の寒天製造においては、品質向上に向け、図26(a)の回帰線の上位を目指しさえすればよい、と言う指針になります。当分の間は、Moアガロースや後述、B_1寒天のΔH°400 Kca/mol台を凌ぐ寒天製品は出現しないでしょう。しかしながら長年、製造工業の採算圏を外れたテングサの水天相場に苦渋を喫してきた日本寒天製造業界が、断固として奮起さえすれば、第一目標に接近することは以外に早く到来するかもしれません。水天と言うのは「純正なトコロテン」業向けの原料テングサを意味する業界用語です。

しかし何はともあれ、寒天と心太の特性はファームニスと表現する凝固性能にあると 思います。従って、ゲル融点測定に基ずくΔH°の向上を目指すのが良いでしょう。

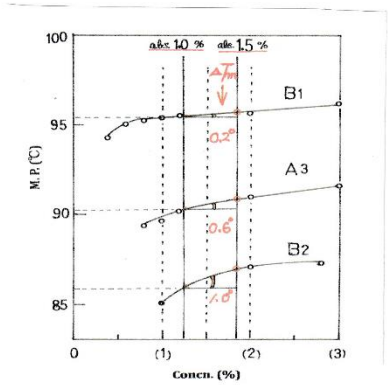


【図27】鉄鋼とオオフサ寒天（各表面の電顕写真）　【図28】オオブサ(標本)

これらのことは、「寒天という高分子物質にあって凝固性能の主力になっている成分はアガロースである」と言う化学的見解＜荒木博士は、早計な偏見と見直されます。また、化学構造の仔細が未知とされていたアガロペクチンについて「吾輩は4種類の化学的枝葉成分を明らかにしたから、今後は総括してアガロペクチンと呼ぶのはよろしくない」と宣言したヤッフェ教授の発言も早計と言えましょう
アガロースの生産企業も同じで、先ずは基本の指針ΔH°を重視しつつ、それぞれの用途に沿う理化学特性の向上を図るのが賢明と思われます。

【ファームニスの指標と製造技術の革新（良い寒天づくり）という、車の二輪】
四角張って言いますと、「**客観的な凝固性能の評価法**(或いは、包括的で公平な品質評価方法)**の樹立**」と「**優れた寒天**（精製寒天、アガロースも見据えて）**を製造する技術の開発**」、研究の場では、両因子が相反しがちでしたが、これからは同じ方向を目指す二輪と判りました。一世紀前、大阪工試の柳川鐵之助先生が、ゼリー強度の類を偏重した機器測定ではなく、寒天にとって公平公正な凝固性能の評価方法の出現を日本水産学会誌に、一言指摘されましたが、そのご趣旨にもかなったと思います。
この事が私の一番の自慢です。回帰式と回帰線図に到達できたことは自他共の幸運です。

【回帰式による　斬新で簡易な計測法　＜第4章参照＞】
ΔTmを算定するためのゲル融点を2濃度、好ましくは3点で測り、必要に応じて作図上で決定するだけでお膳立てが済みます。次は[ΔH°・ΔTmの回帰式]で対数計算をするだけでΔH°が計測されたことになります。オーソドックスなΔH°測定値との誤差は大きくても10%以内程度。信頼性は確かめてあります。融点測定の自動化技術が出現しない限り実用性は続くでしょう。
。



［計算手順］
実はこの解説論文（？）の図２/図13に書き加えた［B_1～A-3～B_2］のデータは、ノートに残しておいた私自身の融点測定データ・・＜その「（水分20%風乾物そのままの）見かけ濃度」と「無水換算濃度」の関係）＞・・を再整理し、図29のように図上で｛絶対濃度1.0%と1.5%の2基準線に挟まれるタテ方向の距離（㎜）｝を換算して融点勾配の角度（℃）、すなわちΔTmを求めたものです。

【図29】ゲル融点・濃度図から　ΔTmを求める

次いで冒頭の式にΔTm値（℃）を対数換算し、足し算をして「logΔH°」を求めれば、後は電卓の「逆対数」ボタンを押すだけでOKです。小数点以下の数字は切り捨て、2桁ないし3桁の数値を答えとすれば「それでよし」です。

［注意］
　実験で、寒天ゲルの目標濃度を正確に調製することは非常に難しいことです。従って正確な融点値を求める場合は、なるべく早い時点で、残ゲルを活用して、その実濃度を補正する等の工夫が必要です。寒天やゲルの無水物濃度を求めたい場合、食品科学で多用される**ケット式（赤外線ランプ照射）水分計**が便利です。バランス（天秤測り）と簡単な温度計がついていますから、105℃でバランスが静止し水平状態を保った時に測定
試料を化学テンビンに移し、重量（質量）を計測することにより寒天無水物ー（通例、**絶乾物**と言います）-量が得られます。寒天は吸水性の物質ですから、乾燥した測定環境に整えておくことが必要です。また僅少量の乾燥寒天を冷たいテンビン皿に直接載せると温湿度の急変により天秤がびっくりするかもしれないので、乾燥沪紙をテンビン皿に載せておくのも一工夫です。

［f/r］値について。*

　寒天ゲルを直接乾燥した物の重量を“r” とします。同量のゲルを凍結し融解し、沪紙などに挟んで軽く充分に脱水し、同様に乾燥した物を”f” とします。[r-f] は元の寒天質の「冷水可溶性成分」量を表しますから、[f/r]値が100%に近いほど、その寒天の純度が高いことを意味します。

　* 松橋：冷凍，(1974).

　原著英語論文で試験材料としたアガロース2品についてゲル融点測定に併せて測定した実例は次のようでした＜付表-2、参照＞。

アメリカ生まれの	M・アガロース	f/r 比	99.2.%	融点	93.3.℃ at 0,915%
日本九州生まれの	D・アガロース	f/r 比	98.5 %	融点	89.8 ℃ at 0,916%

Dアガロースは普通の化学寒天よりも融点・濃度曲線勾配が急傾斜型でしたことと併せて化学的に相当苛酷な精製処理を受けた試薬と推察されました。

【参考：山田信夫博士の融解温度3点測定】

　静岡県水産試験場伊豆分場において**山田**氏（後、**県水試場長**）が研究された主要項目の一つに、伊豆産テングサ属諸種多数から試験製取された寒天を1試料について3段階の濃度で融解温度を測定された業績があります。谷井先生のご指導を得て、公平なデータとして考察する一工夫でであったと思います。大変な実験労作です。リプリントを頂きましたが手許にないので、1試料3点の融点測定ゲルをどのような濃度段階で調製されたか、また一々の濃度を確定されたか、記憶していませんが、ΔH° 概略値を得る貴重な材料としてとして再活用できるデータかと思います。かつて『寒天及び原藻研究協議会』の第3回会場をお引き受け下さった伊豆分場の方に、も一骨ご苦労頂けたなら、と勝手に念願します。

【ΔH° の原点：その研究開発者】**

１．　**エルドリッジ**氏と**フェリー**氏：米国**ウィスコンシン大学・化学科**。
　物理化学会誌に「**（ゼラチン・ゾルが）凝固の際にクロス・リンキングを形成する過程の研究**」を発表した（1954年）。ゾル⇒ゲルの過程で放出される熱量を求めた。
２．**谷井　潔 :寒天に関する研究、**東北海区水産研究所・研究報告,(1959). 理学博士。後、東海区水研（東京月島）企画連絡室長、海洋部長。

その1章に上記「エルドリッジとフェリーの研究成果」を寒天に応用しゲル⇒ゾルの過程において吸収される熱量を求めた。つまり、**ゼラチンも寒天も可逆性物質であることに着目し、ゾル⇔ゲル　の状態変化の際の熱エネルギーの出し入れを逆に捉えた**のである。凝固点(凝固温度)に比べて、融点(融解温度)は、スパッと計測しやすい利点がある。谷井博士はその測定方法・操作にも独自の工夫を考案された。

4　フロリダ産オゴノリ属から試製された寒天

【供試海藻の由来】

このオゴノリ属海藻の海での実物を私は知りません。
ただジョージア大学内での、ある機縁により、後年長野県茅野市の私宛に送られて来た段ボール一箱の乾燥海藻の一部を水洗し生態に戻したものを通常の乾燥標本としたモノです。今にして思えば、その夏フロリダ海岸に遊びに行き採取し持ち帰った美しい鮮紅色海藻を薬学部院生のN君が生化学教室で友人らに見せていた、あの海藻がソレでなかったかと想像しています。ピンク色の濃淡差はありますが、藻体のしなやかさは、冒頭写真のタオヤギソウと似ています。が、やや剛直さもある海藻と見受けました。

【図30】　フロリダのオゴノリ属海藻

【米国大西洋岸で唯一人「海藻からの寒天製造技術開発」研究を果たされた植物学者ハム先生との会見】

１945－46年、私が米国ジョージア大学大学院(食品科学工学科)に留学中、一日参加のコスモポリタンクラブ・ミ―テングの際、同年輩で快活な植物学助教授との会話中に偶々飛び出した「**打ち出の小槌**」でした。隣接の生物学部ビルに学部長オダム博士を訪れると早速初対面ながら直ちに、当時サウスカロライナ州都シャーロットのクイーンズ・カレッジ在任中のハム博士への紹介状を認め、電話連絡もしてくださいました。

米国政府は「寒天を戦時重要物資」と指定し、「大西洋岸の海藻から寒天製造の技術開発研究」をハム先生に委託したのでした。戦争が終わってみると、日本から寒天を再輸入した方が事は早い・・となり、先生の研究は志半ばで終了となりました。太平洋岸でも1，2名くらい寒天の研究者がいたようですが、オダム先生のお話をも総合して、一番の研究を果たされたのはハム先生お一人のようでした。

ジョージアではアシスタントシップを得て働きながら大学院生として学ぶ立場でしたから、2日休暇を取り、ハム先生を訪ねました。太平洋を隔てた西東で一人ぼっちの寒天研究、それも本来それを目指したわけではなかったのに、そんな境遇にはまり込んでしまった‥という共通点もありました。2日目のランチをキャフェテリアで済ますまで、対話が続きました
。

【図31】Dr. Humm　(南カロライナ州クイーンズカレッジにて、1966。後、サウスフロリダ大学・海洋研究所　Founding　Director*（尊称）

その際頂戴した大西洋岸諸大学紀要などのリプリントを後日通読し、やはり全米で寒天の話が分かる唯一人の先生との**楽しい邂逅**を神様仏様と深謝した次第です。

その後、サウスフロリダ(SFU)大学海洋研究所長を兼務しながら寒天原料として有望と見込まれ、養殖試験の成果があった海藻(人工乾燥品)をビジネスマンと思しき人から私宛に送られてきたのが、本海藻です。札幌国際海藻シンポジウムの一年前、私自身も新設の県食品工業試験場に転出するばかりの年度末の時期でした。**小島良夫**先生(当時、東京工大)が手掛けられた「オゴノリのアルカリ処理技術」がアメリカには殆ど伝えられていなかった時代に、ハム先生は「**アガロイド**」(擬寒天)と名付けていました。回帰線図に到達しない研究段階でしたが、松橋・林連名の共同研究成果として、アガロイドがアガー（Agar）に変身したことは証明されていました。

図26(b)に,AR誌から外されていた、古くて新しい、も一つの情報が同回帰線上にプロットされています。回帰直線の右側に、B_1,　A-3,　B_2　とプロットされた3点がそれです。まさに寒天物質に変身したことのダメ押し、古くて新しい研究成果です。

*Gulf.of Marine Sci.(2010).

【同じ出発原料海藻から製取された寒天同志でありながら、このようにΔH°値に格差が生じたのは、製造方法・工程管理の違いによります】

製造方法・管理の要因は複雑ですから、一口で「これが良い」とは言い切れない事情があります。でも人為的な技術上の要因で、図のような格差を生じたことは明らかです。（本物の寒天製造工場の製品品質に、ある程度のブレがあることは当然です）。

この寒天製造実験は岐阜（A列）と長野（B列）の二手で行われました*。製造技法の主な違いは、海藻のアルカリ処理法の流儀、海藻の低温酸処理（前処理）の有無、海藻煮熟の流儀の3点です。それぞれの部分工程に、温度、時間、pH の現場管理条件はつきものですから、一般工業化学系の「要因分析」手法を適用して、工程管理や品質管理を行うことは寒天には無理難題です。両者年季入り（？）の科学技術者でしたから、第六感で、条件を絞って実施した実験結果でした。ともあれ、製造条件だけでもΔH°値に、このような格差が生ずることだけ、ご認識いただければよいと思います。（**図14**参照）。　*松橋・林：日本農芸化学会・欧文誌：Agr.. Biol. Chem.,,(1972).

【図32】　**林金雄**先生(後、岐阜大学長)

【図33】**小島良夫**先生（東京工大・資源化研時代：オゴノリのアルカリ処理開発者）

この報文の中で、A-３と　B_1についてだけΔH°速報値として　1.7×10^2 および4.6×10^2　各(Kcal/mol)　と記載しましたが、粗略な計算値でした。今回、その融点・濃度曲線を精査し、前記回帰式に従って正しいΔH°を算定した結果、既報値は各約7%過大に見積もっていました。

【オゴノリ海藻のアルカリ処理技術にまつわる特許余話】

県内外何の工場でもそうですが、零細中小企業の化学寒天工場は余計、仲間内に自工場を見せたがらないモノでした。県内化学寒天の先達**Y**工場長は「伊那の奴が来ると必ず俺が自作した仕掛けを何か一つ盗んで行くんだ」と褒めてぼやくのが常でした。**八王子では「大所は雑魚を相手にせず」と達観していました。**諏訪大社前宮の宮司家に養子入りしていたY氏は、海軍工作學校？経歴の器用人で、東京工大の小島先生に１、２週間弟子入りし当時最新のアルカリ処理法を直に習得し、一早く天然寒天から化学寒天に転換した人でした。アルカリ処理技術は茅野周辺の天然寒天業者にも自然流行し、２～3年間程でしたが、親草の一部としてテングサ代わりに利用された時期があります。その時のY氏傑作の特許技術が、茅野の天然寒天工場一円に無断利用され、各田圃工場一角に据えられた**アルカリ処理釜**と**「還流式泡吹き防止装置（筆者の仮称）」**は格別な風物詩でした。

後年、寒天に関わりがあった仲良し3人男に僕も仲間入りした時の寓話。小島先生が師事した舟木先生が茅野に見えた時、茅野の寒天業の実勢を御存じない先生は「こんな田圃工場の寒天屋さんに特許料を払え、と言っても無駄でしょう、と早々に帰京された」そうです。「ところで、Yさんの煙突型特許は？」、「あれこそ明々白々たる人の技術の無断使用を？」と訪ねたところ、「舟木先生でも諦めた前例があるし、何よりも同じ地区住民だから・・」と宮司家の温和さ。粉末化学寒天より余程儲けていた角寒天屋相手には
「似て非なる同業者」の辛さがあったようでした。

【統計調査では農家の副業、実態は寒天専業の〇〇商店という寒天製造業】

私が思いますに、茅野の寒天製造業は「工業団地」という言葉が無かった時代に百年早く団地化していました。そのため「物作り」の技にも工夫と努力が積まれて来ましたが、それ以上に製品の売り捌きに苦心を重ね、勢い商売人感覚の地場産業として
独自に発展してきました。それが日本の敗戦という転換期に替えって近代化から取り残されてしまった一大要因でしょう。霞が関や県庁の産業政策が、統制経済から自由貿易に脱皮できなかったこと等もありますが。一度は茅野駅前で「これからは工業寒天だ」と、八ヶ岳産セロリをおつまみにビール一杯で月下の誓いを立てた6人のうち、50年後に居残ったのは伊那の1社だけになりました。

【アルカリ処理の特許係争】

沼津に日新化成工業㈱粉末寒天工場を設立された**鈴木宗一郎**氏は寒天屋の中で群を抜いた博学の経営者でした。何度かお会いしましたが、その都度、「舟木博士の特許は**清田林蔵**氏の先行発明を犯している」と仰いました。この件は両者別別の特許として成立したのですが、不思議な因縁があり、かつて水産庁での私の化学的見解が一役買っていました。当時、千葉県水産課長に問い合わせがあった際、化学的問題だからと、代役の私が霞が関に赴いたのでした。寒天産業には無関心の時でした。ただ初任地の水産試験場(館山)に備えられていた日本水産学会誌の中に舟木・小島の一連の研究報告を知り、特に**第5報の工業化試験の工程図説の詳細さに感服し**、小西六新発売のポケット蛇腹カメラで複写しプリントしていたことがありました。無論、第１、2報

に、「硫酸基（SO3）に結合しているナトリウム（Na）がカルシウム（Ca）と置換する」説を承知しており、その辺の講釈が、素直に受け入れられた結果と思われます。

- 舟木・小島：第1報、日水誌（1951）， 小島・舟木：第2報、同誌（1951）,小島・日下部・舟木：第5報、同誌（1952）.

【フロリダ産から製取された３つの寒天：B_1 (ΔH° 427)～ A３ （ΔH° 158）～ B_2 (ΔH° 92)】

同一起源の3つ　の寒天が回帰線に沿って行儀よくシフトしている情況です。回帰線から飛び離れた位置にプロットされた試料は一つもありません。製造過程で寒天の分子が強アルカリや強酸や100℃前後の高温に晒されて寒天分子は次第に短く切られていっても、海藻の中で育てられたままの高分子の鎖形態は行儀よく保持されている、そういう目には見えない化学変化の行儀良さを暗示しているように思われます。(飛躍しますが、トコロテンと言う食品の爽やかさと関連する、心太～寒天の本質の一端でしょうか。)

【（図の左側最上部、二重丸(expGeA)は、時に別として）、再度　B_1に注目】

この研究シリーズにおいて最高のΔH° 値を示したのがMo アガロースでした。B_1 は、そのMo アガロースに優るとも劣らないΔH° 値を示しました。

その時の実験残片（不定形のトコロテン）を食味した所、滑らかで・しっかりしたテクスチャー、風味にも微かながら快い磯の香　が感じられました。居合わせた年配の寒天検査員も「うまい」と同感でした。当時は左程まで重大と思いませんでしたが、こうして科学的に比べてみますと、テングサであろうとオゴノリであろうと、また製造工場が日本であろうと外国であろうと，B_1に匹敵する実製品寒天は出現していないと思います。日本の採藻業者が「水天相場」に浮かれている時代ではない。エライことです。米国辺りでは原料海藻から一気にアガロース生産に着手する企業活動がすでに始まっているかもしれません。

【粗アガロースの化学品質域に達していた　A-３寒天】

も一つ未開の記録データによると、A-３寒天のΔH° はA系列では最上位でしたが、B_1 に次ぐ中位でした。が、コロイド滴定と言う試験法があります。谷井博士のＥ価と言う簡略表示（ここでは単位も省略）に従い検討すると、2系列の全試料中、Ｅ価が最小になったのがA-３寒天でした。Ｅ価が小さいほど、その寒天分子には負電荷成分が少なく、アガロースに近い寒天質であることを示します。

カラギーナン等では寒天よりも明らかにＥ価が高く、両物質の荒い区分けにも使える、正確・簡易な化学分析法です。

このように図26(b)には隠されていたＥ価を併せて,フロリダ・オゴノリ寒天の特質を再評価することもできます。

５市販ところてん

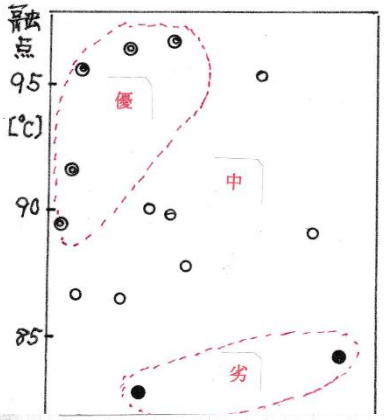
【ポリ容器詰め市販ところてん」の実態調査】

標題からは少しずれますが、50年前、町の消費者向け、流通業者向け参考資料として食品科学技術者の立場に立って、フィルム包装容器詰め「ところてん」市販品の実態を多角的に調査、試験したことがあります。要点の幾つかを拾って紹介します。

*松橋：ニューフードインダストリー.食品資材研究会（1973）.

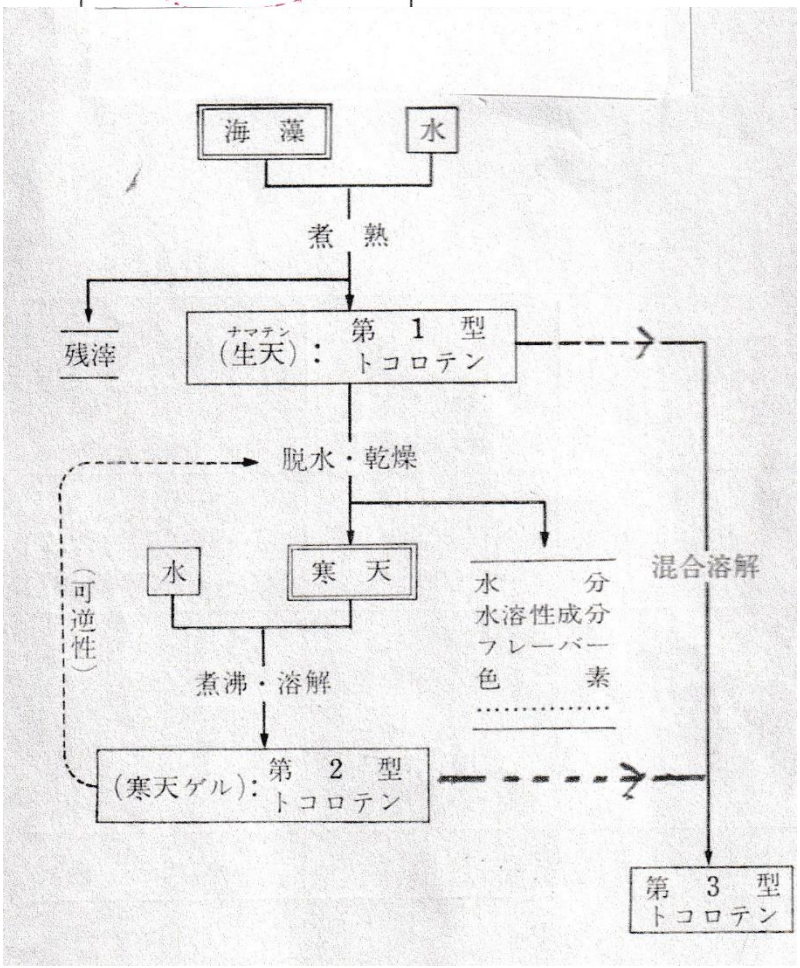
試料14品のうち〔製造地〕：隣県(群馬、東京、山梨、岐阜、富山)・・6品、長野県内(伊那、岡谷、諏訪、松本、上田、長野)・・8品。以上全て長野市内で購入。

a〔内容総量中の水切り固形分(トコロテン)の比率〕：38(東京)～81%(東京)。
b〔トコロテン中の**寒天分**(無水物濃度)〕：0.6(松本)　～1.4%（諏訪）。
c〔トコロテンのpH　〕：3.3 ～5.0　＜ただし、pH 6.39 の1品(製造地：伊那)を除く＞
d〔ゲル**融点**(pH修正/標準濃度)〕：82（東京足立）　～９６℃（群馬下仁田，東京目黒）
e〔水切り品200ｇ当たり価額〕：26(諏訪)　～79円　(山梨)



上記のうち、bとd　の組み合わせを一種の商品品質とみなしてXY 図にプロットし、その分布状況を調べたのが**図34**です。一見してバラバラな変な分布図で、試験調査時においては無意味な図と思っていました。しかし50年後の現在、この商品品質のバラバラは消費者のトコロテン嗜好にバラバラ差があり、現代人の食品嗜好の時代変化を象徴しているのではないか、とも思えるようになって来ました。皆さんは如何でしょう？無論製造側のチャランポランもあります。

【図34】市販トコロテンの融点と濃度（修正濃度）**の関係**



【図35】「ところてん」の3型

【心太の３型】

市販ところてん(心太)には三つの型があります（図35）。

ここで再び、“ニワトリが先か、卵が先か”の迷いにぶつかります。消費者が本物のトコロテン(心太)-第1型＜ニワトリ＞―と思って購入した商品が、実は第2型の寒天からのトコロテン＜タマゴ＞－であったり、また両者混合の第３型（どっちつかず）のトコロテンであったりします。

ごく最近の新聞家庭欄記事を見て、びっくりしたことがあります。母娘さん共々寒天(トコロテン)が大好きで、特に「コリコリ、カリカリ　の食感が好きなんです」と仰っていたのです。これは正しく処理オゴ寒天(化学寒天/粉末寒天)の特徴です。

しっかりさが優る寒天質を普通より濃い濃度のトコロテンに仕上げようとすることは至難な業なのです。煮るときの猛烈な泡吹きと、糊（ノリ）とは違う熱溶液の粘度により濾過作業が難儀になるからです。従って母娘さんのお好みタイプは粉末寒天が原料の第2型トコロテンか、第３型の混合タイプだろうと思われます。

ところてん　ヒョロヒョロヒョロと　かしこまり

川柳子の眼力もいろいろに確かなものでした。

しかし、コリコリ、カリカリと言う表現は、日本語の時代変化か、日本人の食品嗜好の変遷と言

うことも考えられます。古川柳にも語られたニョロニョロは、寒天分の濃度がチト低かったか、或いはテングサを煮るとき食酢を利かし過ぎ分解気味の寒天質であったかもしれません。でも先の芭蕉の句ではトコロテンを滝に見立てています。も一つ先の一句では　「ヒョロヒョロヒョロと　**罷り（まかり）出る**」と威張った姿を描いています。硫酸や苛性ソーダなどのクスリが無かった江戸時代は、かなり安定した品質のトコロテン心太が定着していたかと推測されます

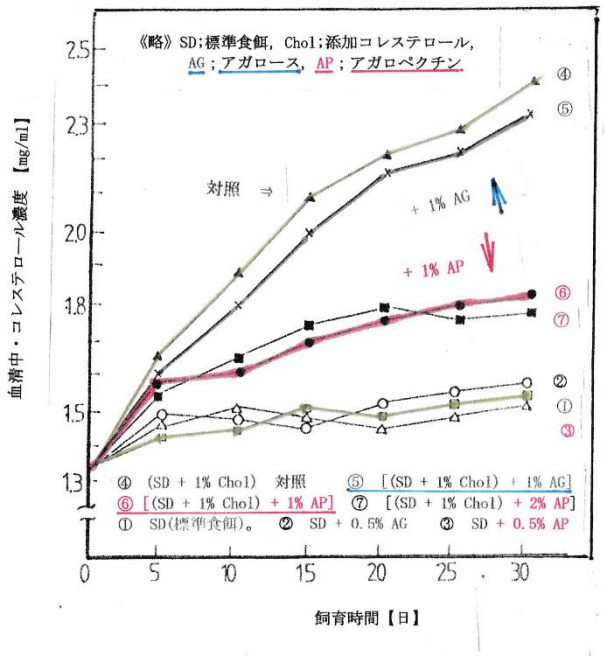
　というような次第で、図の三つの型は半世紀前にも現在にも通用しますが、嗜好の変遷と寒天技術の変革とが重なり、第３型は、市販ポリ包装ばかりでなく、銀座のハイカラ喫茶店、或いは寅さん風の柴又や巣鴨の刺抜き地蔵辺りの飲食店で“椅子にかけて食べる「ところてん」や「密豆」”にも主流になりかかっているように推察されます。

　食品の立場からすると、心太と寒天の関係は、―手打ちソバ（生そば）と機械製麺のソバの関係、或いは十割ソバと七割ソバの優劣談議、年中無休の「新そば」の看板、或いは、ソバ本来の香を棚上げした「道場論」等々―とよく似た通人論議・・です。

　しかし、今後改まって期待されるのは第1型テングサ寒天心太ではないででしょうか。

【アガロペクチンのコレストロール低下作用】

　アガロペクチンのコレステロ―ル低下作用をマウスを使った動物実験により明らかにした研究者、私の知る限り唯一人の先生が、国立台湾大学・水産食品科学系（大学院）の**陳錫秋**教授です。寒天（粉末）工場廃液の有効利用が目的で、兄君が経営する工場からの試験材料ですから、研究材料としての素性はこれに優るものはありません。同じ特別シンポジウムで発表された研究成果の一例が図36です。



【図36】　アガロペクチンのコレステロール低下作用

図36の補足説明

　グラフは3グループに分かれますが、先ず**最下段**を御覧ください。3本の曲線のうち真ん中の①はマウスへ標準食餌（SD）だけを与えて30日間飼育したもの。それを挟んで②は〔SD+0.5% AG（アガロース）〕の食事を与えて飼育したもの、③は〔SD+0.5 AP（アガロペクチン）〕の食事を与えたものの各結果値です。つまりSDに自然に含まれている含量程度のコレステロールに対しては、〔+0.5% AG〕の食餌も、〔+0.5% AP〕の食事も何ら影響を及ぼさなかった、と認められました。

　次に**最上段**の2本の線をご覧ください。一番上の**④は**｛標準食餌（SD）に人為的に１％のコレステロール（Chol.）を加えた食餌｝、つまり**対照試験区の成績**です。これに対して⑤の｛〔SD+１％Chol.〕＋１％AG（アガロース）｝試験区は**（+1%アガロース）によるコレステロール量の抑制効果はゼロだった**ことを示します。

　最後に**真ん中**に並んでいる2本の線は、どちらもAG添加と同様に、｛〔対称のSDプラス人為的１％Chol.〕に〔＋１％AP　又は　＋２％AP（アガロペクチン）〕を加えた食餌｝による試験区の成績です。④に見られたコレステロール量が、AP(アガロペクチン)添加により明らかに抑制され

たことが判りました。その際、AP添加量は〔+１％〕,⑥,でも〔+２％〕,⑦,でも同等の効果でした。すなわち、**アガロペクチン添加量は〔+１％〕で充分に血清コレステロール量抑制効果が認められた**のです。

【（凍結・乾燥法）寒天と（アルカリ処理工法）粉末寒天との決定的な差異】

台湾海洋大学・シンポジウムの後、ご兄弟揃ってお見えになった際、この研究成果は日本に帰国後、「どのように利用、紹介しても構いません」と、極めて好意的に仰って下さったモノです。実は**農文協**発行の小著（寒天・ところてん読本；2008）**に敢えて表に組み直して同内容を紹介したのは、**図ですとコマーシャルに悪用されるのを恐れたからです。本図の公表はこれが初めてです。ご兄弟揃った、その時のスナップ写真を寒天業者の誰かにお見せしたところ、写真は遂に帰ってこなかった苦い記憶があります。

図のように、**ＡＰにより、血中或いは肝臓のコレステロール含量が抑制されたことは明白です。**が**ＡＧはコレステロールス低下の役には立たなかったことも明らか**です。

これを寒天の立場で考察しますと、**テングサ類からの心太、ないしは凍結・乾燥法の寒天は、コレステロール低下に役立ちます。しかし、処理オゴ寒天（粉末の化学寒天）はＡＰ区分を排除する製法ですから、その効果はないと言えます。**

【似て非なる寒天・・・カラギーナン混合の粉末寒天】

［偽せ寒天を使わされて医学的効果を公表した例］

かつて神奈川の大学医学部とクリニック医師の共同研究として、一定多数の人に寒天を使った食事を一定期間与えた場合の健康への効果を医学的に研究されたことがあります。リプリントを拝見して後に気づいたことがありました。2回2食のうち一つは細寒天でしたが、も一つは**カラギーナンを混合した“イミテーション粉末寒天”**でした。京浜地区地盤の寒天製品販売業者が供給元であったことを直に突きとめ電話で質問したところ、（寒天らしく思える）さようなミックス商品と判明しました。医学部の先生に研究を焚きつけた茅野の寒天製造業者の注意が行き届かなかったこともありますが，寒天類似商品と、それを取り扱う流通業者が少なからず存在することは,一般の人には気づき難いのです。また気づき難い商品名にして流通させている業者もいるのです。

【一口メモ】カラギーナンとは*

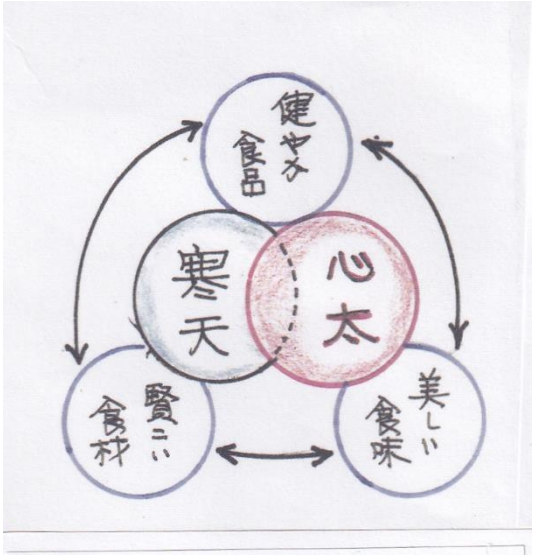
寒天原藻とは異なる科属の紅藻、例えばキリンサイやツノマタ等々から抽出される粘質多糖類の総称で、粉末製品として広く食品、化粧品、工業分野に利用されています。海藻を直接に家庭食品として利用している、宮崎市地域の「ムカデみそ漬け」(トゲキリンサイ)や外房総沿岸住民が俗称「かいそう」を根気よく半溶解まで煮込み放冷した藻体混じりの半凝固物（コトジツノマタ）も、化学成分はカラギーナンに属します。**そもそものカラギーナンはアイルランド住民**が**ツノマタ**を**ミルクと一緒に**煮固めるようにして食したのが元祖で、後に米国北部大西洋岸に移住したイギリス系住民が「アイリッュ・モス」の名前で食し、一昔前は「アイリッシュモス・パウダー」の名で流通し始め、20世紀後半に至って、精製粉末の製造技術と利用面の化学研究が欧米において急進展してきたものです。

其の高分子物質としての化学構造は寒天と似たところがあります。似ている点はD-ガラクトースの鎖であること、そのガラクトース一つおきくらいに3，6アンヒドロ糖があるが、寒天のL型とは違ってD型であること、さらに**も一つ大きな違いは硫酸基（SO_3）含有量が桁違いに多いこと**です。大まかに3種類のタイプ；カッパー（κ）；凝固型、ラムダ（λ）；粘重型、イオタ（ι）中間型に区分されます。先の図26(a)の右下辺に回帰線からずれた位置に［DN］と記された試料は通称「デンマーク寒天」で原料海藻はバルト海のフルセランという別種の海藻です。（私の試験材料に加えた品物は薄いリボン状の乾燥製品でした）。エストニア

大学の元化学科教授D博士から頂いた最近の詳細研究によると、朧げな記憶ですが、硫酸基含量はイオタ型より15%少ないシータ（θ)型カラギーナンであったかと思います。
　こういう訳で、カラギーナンと寒天とは従兄弟・従姉妹の化学物質です。両方の長所短所の使い方次第で親和性のある需要品になりますし、生半可な混和では何ともギゴチナイ品物に化け消費者泣かせに陥りやすいモノでもあります。

* K.B.Guiseley, et al:（1980）; N.F.Stanley:（1990).

【カラギーナンのコレステロール低下作用】
　カラギーナンのコレステロール低下作用については、台湾海洋大学の学科長Ｓ博士が、いくつもの動物実験での研究成果を英文で発表しており、魚を使っての試験と向かい併せの海陸二刀流の現場も私に見せてくれました。リプリントの研究結果は確かでした。
が、食餌としての供与量が常識外と言う盲点も抱えている成果でもありました。紅藻類仲間の原料海藻からのカラギーナン製品は、プディング程度の軟らかいゲルには、それ単独や類似ゲル化剤との混用により、カリカリコリコリでないナンパ派の女性や子供に、愛好される食品や化粧品になっている場合が少なくありません。そこまでは消費者の自由で、良いことです。



【図37】
【GRASのこと】
　日本の国内法ではありませんが「カラギーナン混合寒天」には別の法的問題を含んでいます．「**米国・食品医薬品化粧品法**」*に**GRAS＜一般的に安全であると認められている物質**＞という規定があります。**寒天（アガー）**と**アルギン酸ナトリウム**は以前からGRASです。海藻由来の製品でもカラギーナンはGRASではありません。食品でも一般商品でも流通がグローバルな現代において、寒天の立場からするとGRASのお墨付きから外されることは大いに不得策です。も一つ「**アダルタレーション**」＜**不純、変敗、ごまかし等の不正**＞、或いは「**偽称、不良表示**」に該当することです。消費者重視のアメリカの規定です。　輸出を盛んにしようとする産業界の人には留意して欲しことです。消費者側の皆さんには「心太」と言う品物選びが優しくはない、**内外の心すべき事例と**受け取って頂ければ幸いです。

【参考】松橋：アメリカの食品科学行政―[1],[7]；食品工業(光琳)、(**1970**)；

松橋訳：ごまかし食品に関する倫理上の問題：ニューフードインダストリー、(1992)。
＜特に「**警笛鳴らし**」＞。原著：R.E.Wrolstand(1990、91).
藤田哲：食品偽装と食品詐欺の差異：食品科学新聞，（2013）.

【一口メモ】
寒天の公式英語はAgar（アガー）です。科学用語としても同じです。Agar-agar（アガー・アガー）は昔コトバ、ハム先生によると、ハウスワイフ（主婦）用語です。
　なお、方正な**角寒天を**棒寒天と呼ぶ料理家等がいますが、これは角寒天を冒涜するコトバです。実は米国ジョージア大学院生寮のルームメイト、Mr.John Smith、と、**角、細の寒天実物**を手にしながら、じっくりと適正な英語の教授を仰いだことがあります。**ジョンが勧めてくれた英語訳#；Bar Style Agar** を日本冷凍協会の学術誌,「冷凍」への研究論文に用いました。日本国内で誰かが、それを逆和訳し「棒寒天」としたのが元と推測されます。「バー」には日本通俗の,**棒**,の良からぬイメージは全くなく、ヨーロッパ式城壁等のバー、日本民家の門の内側から閉める閂（かんぬき）に当たる正々堂々たるコトバだそうです。彼はPh.D.を目指し1学期母校に逗留した**社会学者**で、イギリス系**サバンナ住民**、私より2歳年上37才の**紳士**でした。**細寒天**に対する訳語,**Stringy Agar** とは名詞、形容詞の違いは全然差し支えない**対語・英語**、とも断定してくれました。
#（前記　Davidson　編　Handbook 第7章Agarのp．7－17にこの英語訳が採用されています）。

【米国における　包装食品の表示違反についての取り締まりの一事例】
　判決通知――(食品の経済上の違反)　　チョコレートのフレーバーを付けたクッキー：ミズリー州西部、ノースキャンサス市において：起訴1966年7月1日：イリノイ州デ・ブレイン在、ベ―クライン・プロダクツ**会社が出荷したとき**、当該物品は、部分的に『オブンゴールド色のチョコレートのフレーバー付きサンドイッチ・クッキー。正味重量14オンス。　販売業者、イリノイ州、シカゴ....アメリカン・ベーカリー会社』と標示されていたが、　**販売業者の名前**と営業所所在地名、ならびに**内容量**が、**目立つようには記されていなかった**。これは、暗褐色のクッキーを包んでいる澄明セロファン包装の上に暗褐色のインクで印刷してあったからである。　　**403条（ｆ）項、違反。法規不履行の程度は、**公共施設又は慈善**施設へ寄贈すべきことと、裁定**。
　　――――FDAペーパー、1967年11月/41号――――

[筆者補注]　**FDC法**＜米国連邦・「食品・医薬品・化粧品の法律」＞の**403条(ｄ)項**は、次のような文言で規定されている。『食品容器は、誤解を招きやすいように製作、整形または充填されるものであってはならない』。「例：その容量に満たぬ少ない量を充填した密封包装物」。＜1964年現在の法規：1966年3月、米国厚生省食品医薬品管理総局（FDA）アトランタ支局から恵受＞。

【生天（未凍結ゲル)と寒天からのゲルとの同一性】
　以上の小論の中で一番大事なことを書き落としていました。凍結履歴がない生天（ナマテン）と、一度は凍結――(天然凍結と人工凍結とを問わず)――工程を経て乾燥物化された寒天とでは凝固性能がドコカ違ってはいないか？　という疑問をお持ちの方もおいででしょう。実はこの問題については、私が寒天と取り組み始めた初期に実験的に解決し「凝固力に変化なし」の結論を公表しています。3（6）の“[f/r]値について”の末尾に付記した『冷凍』誌に発表した研究論文がそれです。
　研究実験手段をかいつまんで紹介しましょう。海藻から定まった濃度のナマテンを調製することは不可能事です。そこで、FD：フリーズドライ(真空凍結乾燥法)で乾物化した寒天から数段階の濃度のゲルを調整し、「ゲル融点・濃度図」や「ゼリー強度・濃度図」等を作成します。そして別に測定できた生天ゲルの濃度の垂線を各図面に曳き、その垂線上に生天ゲルの融点やゼリー強度をプロットします。そうすれば、生天の物性値（融点や強度、等）をＦＤ寒天ゲルの物性値に挟み込んで比較できます。試験海藻はファームニス既知のオニクサと特定産地アミクサでした。充分量に調製した生天ゲルの大部分をご飯蒸し器に収め国鉄列車に乗り込み二人掛かりで品川の東京水産大学冷凍学教室に持ち運び、真空凍結乾燥装置を4日間お借りし、綿のように軽く仕上がったFD品を

茅野に持ち帰りました。も一つの参考比較試料として、自前の「マイナス20℃管棚式急速凍結装置」により凍結した試料を、浸水解凍し、乾物化した寒天も用意しました。先の［f/r］ 値は寒天無水物濃度の吟味に用いた一手法です。

冷凍誌への研究論文の第4報までに、いろいろな方法手段により、**基本的には「冷凍によって寒天の凝固力は影響されない」**ことは見究めており、第5報がダメ押しの研究実験でした。

【寒天はＦＤによってインスタント食品化はできない】

「やっても、やらなくても、同じことならやらない方が良い」とは学生時代、工業化学講師の**F博士**から聞かされていたことです。食品冷凍を一通り教わった者からしますと、
従前、寒天製造業者間の「凍結によって寒天の凝固力は落ちる」という通念は理解し難いことでした。大学の先生方も、ほとんどがそう思い込んでいました。茅野地域に集中していた寒天業者の常識からすれば、諏訪湖の御神渡り現象からの想像が大きかったで
しょう。

田中和夫先生は食品冷凍学の権威でした。或時、築地の寒天製造業者――東京では心太の製造卸業の人たちが「寒天」と呼んでいますーーから心太のインスタント化を相談され「ＦＤなら簡単ですよ」と二つ返事。所が「寒天はＦＤ食品向きではないですね」と漏らされた。昔、物の本には「寒天は水溶性物質である」と書かれていましたから田中先生の早飲み込みは責められません。化学では冷水も熱水も等しく水：H_2O　だから水溶性と、恰好を付けていう化学者もいたようです。

【参　考　文　献】

１．T.Matsuhashi,T. The intrinsic gelling properties of agarose and agar afforded by the endothermic energy required to dissociate cross linkage of gels“,Algal Resources 14:1-13.(2021).
２．阿部友三郎：海水の科学（NHKブックス），（1975）．
３.有馬（著）「寒天ゲルのカラーゾーン、および微生物学用の寒天」和光純報、pp. 19(1966).
４．米国ジョージア大学食品科学科パワーズ教授（Powers：Food.Tech., 1960）．
５．K.B.Guiseley, et al:R.L.Davidson’s Handbook of Water-Soluble Gums and Resins,p.5-1~5-30.(McGraw-Hill Book Co.,USA, (1980).
６.松橋：海藻からのトコロテンおよび寒天製造方法。特許739750（昭49.8.19証）．
［経過］ 特願・昭44-35963。 特許公報(出願広告)：昭48ー43627。
７．M.T.：Acid pretreatment of agrophytes provides improvement in agar extraction., *J.Food Sci.*,42(5),1396-1400, (1977)．
８．[Ｍｙ Letter to IFT],Food Technol.,34 (3)，（1980）．
９.田川昭治：寒天の製造に関する化学的研究、水大研報、17 (2) ,p. 9(1968)、
10. 陳錫秋、ほか：寒天加工廃水中アガロペクチンの回収、「最新水産加工食品加工専輯、国立台湾海洋大学水産食品科学系、ほか。ｐ．８７－９４(1989).
11..松橋：寒天ゲルの凍結・乾燥に関する研究―5. 「凍・乾法とFD法の比較、並びに未凍結ゲルの凝固性変動の有無の検討」. 冷凍49(565),958-965, 1974.

12.山田信夫博士の融解温度3点測定　省t略（カット）
13. Eldridge J.E. & Ferry J.D.：“Studies of the Cross-linking process in gelatin gels - 3. J. Phis.Chem.55,992-995、(1954).

14. 谷井　潔　:寒天に関する研究、東北海区水産研究所・研究報告,9,1-85(1959).

15.　Frank Muller-Karger, et al;”The College of Marine Science at the University of South Florida”,Gulf of Marine Science ,2010(1-2),pp.164-172.

17. 松橋・林：フロリダ産オゴノリ属海藻、*Gr.foliifera*, から製取した寒天の性状（英文)、日本農芸化学会・欧文誌：Agr.. Biol. Ｃhem.,36(9),1543-52,(1972).

18. 舟木・小島:おごのりより寒天の製造に関する研究―１、日本水産学会誌、16（9），401－404（1951）．　小島・舟木：同題―２、同誌，405－410（1951）．
19. 小島・日下部・舟木：同題－5. おごのり膠質寒天化の工業化試験、同誌（6）,245－248（1952）.

20.松橋：市販ところてんの性状・品質、ニューフードインダストリー(食品資材研究会、東京),15(7),33－39（1973）.

21. K.B.Guiseley, et al:　R.L.Davidson’s Handbook of Water-Soluble Gums and Resins, p.5-1~5-30.(McGraw-Hill Book Co.,USA, 1980).
22. N.F.Stanley:　Carrageenans. In P.Haris’s　FoodGels, p.79—119.(ElsevierApp.Sci.,　England, 1990).

23, Davidson　編　Handbook 第7章Agarのp. 7－17にこの英語訳が採用されています)

24. 松橋：アメリカの食品科学行政―[1],[7]；食品工業(光琳、東京、11上、106－114(1970)；５上、98－103(1970).
25. 松橋・訳：ごまかし食品に関する倫理上の問題：ニューフードインダストリー、34(3)、24－2(1992).
26.　R.E.Wrolstand(1990、91).
27. 藤田哲：食品偽装と食品詐欺の差異，食品化学新聞，第2497号,(2013).

28. FDC法＜米国連邦・「食品・医薬品・化粧品の法律」＞
29. 松橋鐵治郎：目が回るカタカナ英語，食品化学新聞，第2088号，(2005).

30. Powers,J.:Action of Anthocyanin and related compounds on Bacterial Cells; 4th　Intl.Symp.on Food Microbiology,p.59-75(1964).