

温泉泥（ファンゴ）の製品化に関する研究

斉藤雅樹*・高橋芳朗*・園田正樹*・中原恵*・二宮信治*・大内成司*
宮崎博文**・佐藤尅**・柳明洋**・谷口秀樹**・牧克年***・木本茂夫****
*材料開発部・**工業化学部・***衛生環境研究センター・****日本文理大学工学部

Research and Development for Realization and Industrialization of Spa Clay (Fango)

Masaki Saito*, Yoshiro Takahashi*, Masaki Sonoda*, Megumi Nakahara*, Shinji Ninomiya*, Joji Ouchi*
Hirofumi Miyazaki**, Atsushi Sato**, Akihiro Yanagi**, Hideki Taniguchi**, Katsutoshi Maki***, Shigeo Kimoto****

*Material Development Division, **Industrial Chemical Division

Oita Prefectural Institute of Health and Environment, *Faculty of Engineering, Nippon Bunri University

要旨

大分県なかでも別府地域に集中的に産出する温泉泥を資源保護・環境保全を図りつつ産業化、製品化を行うことを目的に本年度より研究開発を開始した。別府地域には鉄輪、柴石、明礬、湯山、塚原の各エリアに合計13種類の温泉泥資源が分布することが判明し、間隙水・溶出水はpH2.08～4.69の範囲ですべて酸性を示した。特に鉄イオン、アルミニウムイオンを多く含有するもの、ナトリウムおよびカリウムイオンを多く含有するものがある他は多少の差はあれ良く似た値であった。粒径分布はイタリア・アパノ産のものが小径から大径まで幅広く分布するのに対し、別府のものは数ミクロン程度の径の粒子がほとんどを占めるサンプルが一般的であるなどの相違が見られた。粘度、遠赤外線などについては適切な測定手法の検討を行った。

1. はじめに

昨今、美容・健康ブームでイタリア等ではファンゴのサービスが人気を博している他、国内でも温泉泥を利用したサービス・商品が化粧品会社やエステサロンで提供されている。また、医療面では、海外の他、国内でも国立別府病院、九州大学生体防御医学研究所などで治療実績があり効能が認められている。別府地域は量的にも種類でも世界で稀に見る温泉由来鉱泥の集積地であり、地域資源を活かした観光浮揚、独自産品づくりの観点から産業化が望まれている。

本格的な産業化には一定量の温泉泥供給が不可欠である一方、別府といえども原料鉱泥は限られた量しか産出

されないため、資源保護・環境保全の観点から無節操な採掘は避ける必要がある。そこで、本研究では温泉泥の製品企画を行い、サービスおよび製品形態を決定する過程で生じる技術的課題を解決することを目的に、

- ① サンプル探査・採取
- ② 化学成分分析
- ③ 物性分析・観察

などについて研究を行い、併せて「持続可能な温泉泥製品開発」の観点から原料鉱泥に添加可能な増量材の候補につき検討を行った。

なお、「温泉泥」および「ファンゴ」の呼称であるが、イタリア語の「ファンゴ」は製品化が既に行われている

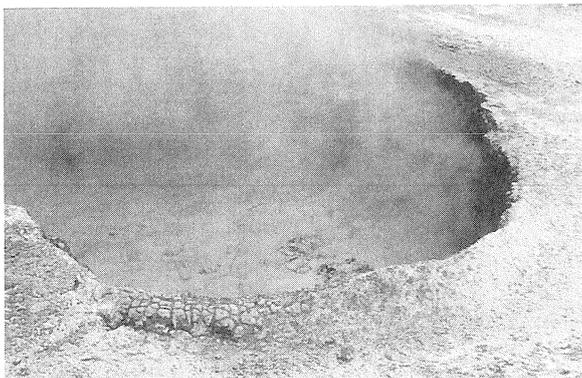


図1 温泉泥採取地の例

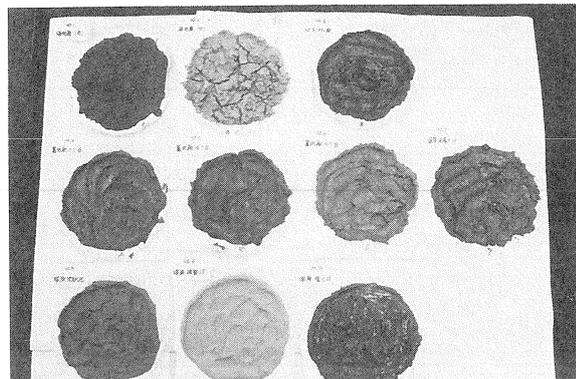


図2 別府温泉泥のパリエーション

イメージが強いので、本報では原料またはそれに近い状態のものを「温泉泥」と呼び、製品またはそれに近い状態のものを「ファンゴ」と呼ぶことにする。

2. 調査

2.1 別府地域における温泉泥資源調査

合計2回の探査を行い、鉄輪、柴石、明礬、湯山、塚原（図1）の各エリアから13種類の温泉泥原料サンプルを採取した（以下、No.1～No.13と表記）。採取可能量に相違があり、産業用に採取可能と思われるのは2～5箇所程度と思われる（表3）。埋蔵時のサンプルは、青灰色、赤褐色、黄褐色、白色等とバリエーションがあり（図2、表3）水分量の相違からサラサラのものからほとんど固形のものまで状態が異なる。

2.2 温泉泥研究先進地における調査

平成13年9月23～30日および平成14年3月13～15日の2回、研究メンバーが温泉泥の活用方法及び温泉療法の事業化の先進地であるイタリアのベネト州のパドバ大学およびアバノ温泉研究センター等を訪問し、温泉泥に関する情報収集及び技術交流を行った。

原料の温泉泥は、アバノ市近郊のリスピダ湖をはじめとするいくつかの湖から産出する。湖底から温泉が湧出し、温泉水と共に地下から泥が噴出し、長い時間を経て湖底に堆積したものである。この泥は、別府の温泉泥と比較して粒度が揃いで、ちょうど田植えのときの田の泥に性状が似ている。採取した泥は、各ホテルのファンゴ熟成施設（図3）に持込まれ、十分熟成されたものがファンゴ治療に使われている。

各ホテルには、ファンゴ治療を行う病院の診察室のような20㎡ほどの個室が10～20室用意されている。朝起きて間もない時間に治療を受けると効果があるとされ、早朝（6時前後）から治療が始まる。

ファンゴ治療の効能に関する生理学的研究がパドバ大

学で行われており、温泉泥中に繁茂する藻類が産生する薬物に関する研究（図4）や、温泉泥が皮膚の表面エネルギーに影響を与え薬物の体内への吸収を促進させる効果に関する研究等が行われている。

ファンゴの活用は、医療面のほか美容面においても盛んであり、ファンゴを原材料に用いた化粧品が製造され、それを使用したエステ技術の普及活動がなされている。

ファンゴ治療を行う各ホテルは、温泉療養サービスの質の確保と国内外からの療養客の勧誘を目的にユーガネイ温泉組合を設立し、アバノ温泉研究センターを核にして、温泉療養の効能に関する科学的研究と各施設の技術及びサービス水準の向上を図っている。

同研究センターでは、大学と共同で温泉治療の研究を行い、これまでの顕著な成果がイタリア政府保健省に認められ、現在、医師の処方に基づき温泉治療を行う場合、患者には健康保険が適用されるようになっている。

2.3 増量材候補に関する調査

㈱ホージュン（群馬都安中市）およびクニマイン㈱（山形県大江町）に赴き、粘土素材に関する技術調査を行ったところ、膨潤性およびチキソトロピー性を有し、価格帯も目的に沿う範囲であることからベントナイトが増量材の候補として挙げられた。

ベントナイトの板状結晶は保湿性、ヌメリ感を出すのに適している。メカニズムとしては、マイナス電荷の板状結晶の間にカチオン（ Na^+ や Ca^{2+} など）が入り込む構造で、 Na^+ は水を抱きかかえる性質があつて膨潤するが、 Ca^{2+} はほとんど膨潤しない。 Na^+ 型か Ca^{2+} 型かは産地による。

ベントナイトの膨潤性は基本的にアルカリ性にて發揮され、酸性だと膨潤性が失われる。電解質には膨潤しにくく、浴用材に混入する実験ではイオンによりベントナイトが沈殿する。温泉泥製品への利用ではイオンを多量に含む温泉水が存在するため、この部分が課題となると推測される。



図3 ファンゴ製造用の水槽（アバノ）

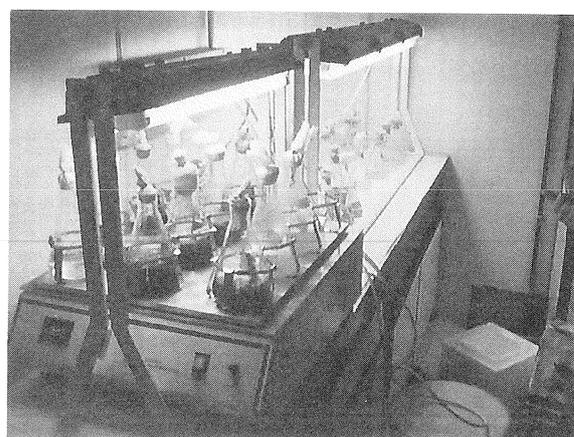


図4 藻類の培養（パドバ大学）

価格については、工業用で数十円/kg、化粧品用で数百円/kgのオーダーであり、温泉泥製品への利用には問題のない範囲であると考えられる。

ベントナイトはチキソトロピー性を持つ。例えば、切れが悪い水あめに対して歯磨き材は切れが良いが、これはせん断力を受けたときに低粘度化する性質によるもので、チキソトロピー性という。測定値では例えば、6rpmでの粘度と60rpmの粘度が異なっており、可塑性や紛体という安息角とも関係がある。人間が感じる心地良さにも関係があるため、チキソトロピー性を付与する目的で歯磨きや化粧品などにベントナイトを添加する場合がある。チキソトロピー性はベントナイト、カオリナイトの混合割合でコントロールできる可能性がある。

3. 分析および測定

3.1 化学成分分析

採取した温泉泥について、遠心分離機により固液分離して得られた液分を間隙水と見なし化学分析を行った(表1, 2)。また、固形分を乾燥、粉碎して得られた乾泥について、蒸留水による溶出試験を行い、溶出液を化学分析した。分析項目は、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Al^{3+} 、 $\text{Fe}^{2+} \cdot \text{Fe}^{3+}$ 、 Hg^{2+} 等の21種類の陽イオンと F^- 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 等の6種類の陰イオンである。間隙水と溶出液のデータを比較すると、各項目について間隙水の値が1~2桁高い値を示し、高い値を示したいくつかの項目については、お互いに相関関係が見られたが、両者の間に相関関係の見られないものもあった。すなわち、溶出液の化学成分は、間隙水由

来のものと泥の固形分由来のものに分けられる。

このことは、乾泥の試料を元に水分を加えて調整した温泉泥にも、泥由来の化学成分が溶出されることを示している。

個別の成分につき以下に示す。

陽イオンについては、アルカリ金属、アルカリ土類金属はNo.13がおしなべて高い数値を示し、No.1, No.3, No.6, No.7, No.9, No.10が比較的高い数値を示す。No.4の低い数値が目立つ。金属イオンについては、 Al^{3+} が高い数値を示すところは、 $\text{Fe}^{2+} \cdot \text{Fe}^{3+}$ も高い値である(No.3, No.7, No.9)。 Ni^{2+} はNo.3, No.7, No.11が高い数値を示す。 As^{3+} は半数以上の検体から検出され、特にNo.13から高い数値が検出されている。 Hg はNo.1, No.2, No.10から高濃度で検出され、特にNo.2が高い数値が検出されている。 Sb および Se イオンは定量下限値以下かその付近の数値である。

陰イオンについては、 SO_4^{2-} がおおむね高い数値を示している。特に、No.3, No.7, No.10の高い数値が目立つ。 Cl^- ではNo.13が、 NO_3^- ではNo.1の数値が高い。

溶出水では Hg^{2+} が全て定量下限値以下になっている。 As^{3+} は間隙水より高い数値を示すものもある(No.1, No.7)。溶出水におけるアルカリ金属、アルカリ土類金属は数値がかなり低いものの傾向は間隙水と同じである。他の項目についてもほぼ同じ傾向と言ってよい。

表1 温泉泥(液体)中の主な陽イオン

(unit:mg/l n.d.=none detect pHは24~25°Cにて測定)

採取地	pH	Na^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Al^{3+}	Zn^{2+}	Mn^{2+}	Fe^{2+} Fe^{3+}	Ni^{2+}	As^{3+}	Hg^{2+}
No.1	3.71	45	21	31	8	2	0.5	0.6	5.3	0.73	n.d.	0.0016
No.2	4.69	3	3	8	1	n.d.	0.1	0	n.d.	0.34	n.d.	0.022
No.3	2.41	6	n.d.	57	21	209	5.6	1.9	520	54.2	0.008	n.d.
No.4	3.24	n.d.	1	7	1	9	2.4	0.3	n.d.	3.5	n.d.	n.d.
No.5	3.45	5	5	22	3	1	0.4	2	0.1	0.67	0.002	n.d.
No.6	2.94	77	13	37	11	1	0.2	2.5	4.3	0.86	0.002	0.0009
No.7	2.08	15	15	117	25	346	0.6	1.3	354	16.8	0.008	n.d.
No.8	2.18	8	10	8	2	8	0.2	0.7	53	1.80	n.d.	0.0006
No.9	2.19	24	2	50	21	107	0.3	1.6	154	2.14	n.d.	0.0006
No.10	2.63	1	6	79	42	2	0.6	3.3	14	3.02	0.05	0.0025
No.11	3.18	7	3	25	13	23	0.3	0.2	14	9.99	0.003	n.d.
No.12	3.19	7	3	15	4	8	0.2	0.2	6	1.3	0.005	n.d.
No.13	2.97	448	86	56	19	6	1.3	2.5	n.d.	0.39	0.130	n.d.

表2 温泉泥（液体）中の主な陰イオン

(unit:mg/l n. d.=none detect)

採取地	F ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻
No. 1	0.1	97	94
No. 2	n. d.	8	21
No. 3	0.5	16	729
No. 4	0.3	3	111
No. 5	0.3	4	108
No. 6	0.2	79	287
No. 7	0.1	12	876
No. 8	n. d.	3	111
No. 9	n. d.	3	236
No. 10	n. d.	3	667
No. 11	0.1	5	296
No. 12	0.1	2	133
No. 13	1.1	673	373

表3 推定採取可能量と目視での色

(○：多量, △：中程度, ×：少量または不可)

採取地	目視での色	採取可能量
No. 1	赤褐色	△
No. 2	白	△
No. 3	アイボリー	×
No. 4	ピンク	×
No. 5	薄ピンク	×
No. 6	アイボリー	×
No. 7	薄黄色	×
No. 8	黄褐色	○
No. 9	黄褐色	×
No. 10	青灰色	×
No. 11	青灰色	○
No. 12	黄褐色	△
No. 13	赤褐色	×

3.2 物性分析・観察

採取してきた温泉泥について、遠心分離機を用い間隙水と泥とに分離して、泥の試料について物性分析を行うため、水分を調節した湿泥と乾燥して粉碎した乾泥との2種類に試料を調整した。

湿泥の試料を用い粒度分布の測定と粘度の測定とを行った。また、乾泥の試料を用い蛍光X線分光分析により元素の含有量測定を行い、さらに、X線回折分析により結晶形等の化学的成分分析を行った(表4)。

粒度分布は、温泉泥のきめの細かさや質量感の指標となるデータであるが、平均粒子径で1.8~38.2μmであった。ちなみにアバノファンゴは、19.8μmであり、概して別府の泥の方が粒子径分布の幅が狭く粒揃いであることが分かった(図5, 6)。粘度は、温泉泥に水分を含浸させたときの流動性の指標となるが、測定値と実際の質

感に多少のずれを生じており、今後、測定方法の検討を行う必要がある。

乾泥試料の元素含有量についての特徴を以下に示す。製品ファンゴとして利用されているアバノの泥はカルシウムが主成分で、残りはほぼシリカとマグネシウムであり、炭酸カルシウム、ドロマイトおよび石英である。

ガスール(モロッコ産ファンゴ)はシリカとマグネシウムが主成分でアルミナが非常に少ないのが特徴である。

別府の泥はシリカとアルミナが主成分でNo. 13以外は両者の合計が80%以上である。No. 13は鉄分が16%と突出しており他の約2~4倍の値を示す。

硫黄が検出されなかったのはNo. 6のみでNo. 11, No. 12はマグネシウムが多く特徴的である。

市販のベントナイトであるベンゲル、ベンゲルHVPはシリカ、アルミナ、鉄の合計が95%を超える。

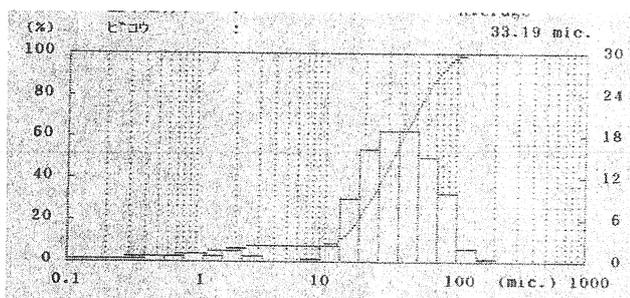


図5 粒度分布(別府・No. 3)

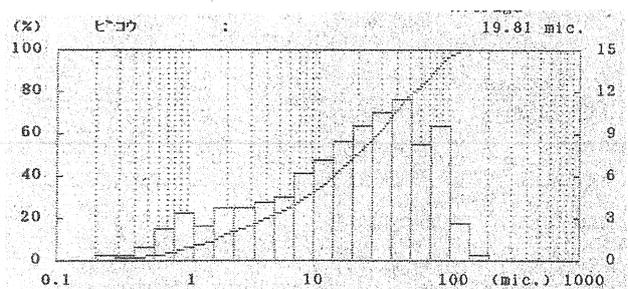


図6 粒度分布(アバノファンゴ)

表4 温泉泥（固体）の化学組成

採取地	(unit : % conversion in oxide weight)								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SO ₃	TiO ₂	K ₂ O	CaO	P ₂ O ₅	MgO
No. 1	64	24	8	1.2	0.7	0.4	0.1	0.1	0.6
No. 2	59	34	4	1.8	1.3	0.4	0.1	0.1	—
No. 3	66	26	4	2	1.1	0.5	0.1	0.2	0.9
No. 4	58	33	6	1	1.2	0.3	—	0.2	0.4
No. 5	58	31	7	0.7	1.3	0.2	0.3	0.2	0.4
No. 6	55	26	5	—	1.2	0.5	0.4	—	1
No. 7	64	26	4	4.5	1.1	0.5	0.1	0.3	0.3
No. 8	64	21	4	8	1.2	1.2	0.3	0.3	0.5
No. 9	63	19	2	12	1.1	1.4	0.1	0.3	0.4
No. 10	82	9	4	3.4	1.2	0.4	0.2	0.1	0.5
No. 11	67	21	4	2.1	0.7	1.5	—	—	2.9
No. 12	68	20	8	0.4	1	0.6	0.1	—	2.5
No. 13	52	20	16	8	0.8	2.4	0.2	0.2	0.4
アバノ	29	9	4.4	0.6	0.6	2.1	50	0.1	4
ガスール	61	2	1	1.2	0.1	0.6	2	—	28
ベンゲル	69	22	4.1	0.1	0.2	0.5	2	—	3
ベンゲル HVP	69	22	4.4	0.4	0.1	2	1	—	3

3.3 遠赤外線測定

「遠赤外線」とは、約3～1000 μ m（1 μ mは1/1000mm）の波長領域を持つ電磁波の一種で様々な分野で応用され、省エネルギー性や地球環境保全との密接な関連性が既に認識されている。一定温度で遠赤外線を一定水準以上放射する「遠赤外線放射材料」を評価するための示性値として、物体の表面からある一定の立体角内に放射される「熱放射量」を「波数」または「波長」ごとに測定して「黒体放射量」との比（黒体放射量を100とする）で表した「分光放射率」が用いられている。これを各波長における連続関数として表示した「分光スペクトル」は、遠赤外線放射材料を評価する上で重要な指標となっている。

そこで、温泉泥の機能性の一つとして期待される遠赤外線について注目し、長崎県窯業技術センター所有の分光放射率測定装置を借用して温泉泥の遠赤外線分光放射率を予備実験的に測定した。ただし、人間の皮膚、水等の受熱側の遠赤外線吸収特性は、短波長と長波長側に第1、第2ピークがあるため、今回の測定範囲は4～24 μ mとした。

3.3.1 実験方法および結果

今回の測定では、固化が重要なポイントとであり、使用する分光放射率測定装置の試料形状は ϕ 40×3mmにあわせ測定用粉末を成形する必要がある。そこで、当センターにおいて、予め乾燥させて粉末化した試料を準備し、専用金型を用いて成形を行った。ただし、実験に用いた粉末試料は下記のとおりである（粒形は県産エメリーが

約80 μ m以下、その他は10～30 μ m以下程度と推定）。

（成形実験1）

- ・成形粉末： No. 1, No. 14
- ・結合材： なし
- ・成形圧力： 約300kgf/cm²
- ・成形時間： 約30秒
- ・結果： 欠落ちや割れが発生し、測定試料として使用不可能。⇒ 成形実験2へ

（成形実験2）

- ・成形粉末： No. 14
- ・結合材： エポキシ樹脂
- ・混合比： 粉末試料：エポキシ樹脂=12：1，6：1，4：1（重量比）
- ・成形圧力： 約300kgf/cm²
- ・成形時間： 約30秒
- ・結果： いずれも成形可能のため、測定試料として使用。⇒ 測定実験1へ

（測定実験1）

- ・測定試料： 成形実験2で得られた成形体（No. 14に結合材としてエポキシ樹脂を使用） 合計3種類
- ・測定装置： 分光放射率測定装置
- ・測定温度： 約45, 70, 90℃
- ・測定波長： 4～24 μ m
- ・目的： 遠赤外線分光放射率が高く、かつ温泉泥の増量材として候補に挙げられている県産エメリ

一鉱石に着目し、エメリー粉末とエポキシ樹脂を重量比で12:1, 6:1, 4:1に混合し、遠赤外線分光放射率に及ぼすエポキシ樹脂の添加量の影響について予備調査する。

- ・結果 : いずれの試料の遠赤外線分光放射率にもエポキシ樹脂の添加量による違いが見られず、温度、波長に関係なく約80~90%の高い値を示した。
⇒ 成形性に優れ、かつ成形体の強度をある程度保つことのできた6:1の重量比を採用。 ⇒ 成形実験3へ

(成形実験3)

- ・成形粉末 : No. 1~13
- ・結合材 : エポキシ樹脂
- ・混合比 : 粉末試料 : エポキシ樹脂 = 6 : 1 (重量比)
- ・成形圧力 : 約300kgf/cm²
- ・成形時間 : 約30秒
- ・結果 : いずれも成形可能のため、測定試料として使用。 ⇒ 測定実験2へ

(測定実験2)

- ・測定試料 : 成形実験3で得られた成形体 (No. 1~13に結合材としてエポキシ樹脂を使用) 合計13種類
- ・測定装置 : 分光放射率測定装置
- ・測定温度 : 約90℃
- ・測定波長 : 4~24 μm
- ・目的 : 温泉泥の遠赤外線分光放射率を予備実験的に測定する。
- ・結果 : いずれの試料の遠赤外線分光放射率にも材質の違いが見られず、波長に関係なく約80~90%の高い値を示した。 ⇒ エポキシ樹脂の遠赤外線分光放射率を確認し、補正する必要性あり。 ⇒ 成形実験4へ

(成形実験4)

- ・成形体 : エポキシ樹脂単体
 - ・成形圧力 : 無加圧 (硬化剤添加による自然硬化)
 - ・成形時間 : 40℃の乾燥室で1日放置し自然硬化 ⇒ 測定実験3へ
- (測定実験3)
- ・測定試料 : 成形実験4で得られたエポキシ樹脂単体
 - ・測定装置 : 分光放射率測定装置
 - ・測定温度 : 約90℃
 - ・測定波長 : 4~24 μm
 - ・目的 : 温泉泥成形体の遠赤外線分光放射率を補正するため、エポキシ樹脂の遠赤外線分光放射率を測定する。
 - ・結果 : 波長に関係なく約80~90%の高い値を示

し、測定実験1および2の遠赤外線分光放射率はエポキシ樹脂の影響が大きく現れていることが分かった。
⇒ エポキシ樹脂等の結合材を用いずに成形する方法を再検討する必要性あり。 ⇒ 成形実験5へ (成形実験5)

- ・成形粉末 : No. 1~13
- ・結合材 : なし
- ・前処理 : 70℃で1日間真空乾燥
- ・成形圧力 : 約640~1600kgf/cm²
- ・成形時間 : 約20~60秒
- ・結果 : いずれも加圧力と時間を制御しないと欠落ちや割れを生じることが分かった。その結果、下記の条件が望ましいことが分かった。 ⇒ 次年度以降に再度測定を実施する予定。
約1600kgf/cm², 20秒 ⇒ No. 1
約800kgf/cm², 20秒 ⇒ No. 4, 7, 11, 12
約640kgf/cm², 40秒 ⇒ No. 2
約640kgf/cm², 60秒 ⇒ No. 3, 5, 6, 8, 9, 10, 13

3.3.2 考察

エポキシ樹脂そのものが遠赤外線分光放射率に影響を及ぼすことが判明し、測定用粉末単体の固形化のために、成形圧力および成形時間を制御する必要がある、材質によってその成形条件が異なることが分かった。特に温泉泥については上述した成形条件で成形体の確保が可能となっており、今後改めて遠赤外線分光放射率を測定する予定である。

4. おわりに

本研究により判明したことを以下に示す。

- (1) 別府地域には13種類以上の温泉泥資源が分布する
- (2) 間隙水・溶出水はpH2.08~4.69の範囲ですべて酸性を示す。
- (3) Fe²⁺・Fe³⁺, AL³⁺を多く含有するもの、Na⁺およびK⁺を多く含有するものがある他は多少の差はあれ良く似た値である
- (4) 粒径分布はイタリア・アバノ産のものが小径から大径まで幅広く分布するのに対し、別府のものは数μm径の粒子が多くを占めるサンプルが一般的である
- (5) 粘度測定については、水分率がまちまちであり、またチキソトロピー性などの点から、測定条件及び測定方法を改良するものを開発する必要がある
- (6) 遠赤外線分析については、エポキシ樹脂を添加しない成形法がほぼ確立でき、今後測定が可能である。また、増量材の開発についてはベントナイトなどを候補に検討中であり、温泉泥評価フォーマットの確定や製品企画・製造工程の検討を含め次年度の課題としたい。