

温泉泥（ファンゴ）の製品化に関する研究（第2報）

齊藤雅樹*・玉造公男*・佐藤壱*・中原恵*・大内成司*・柳明洋*・谷口秀樹*・高橋芳朗**・園田正樹**
宮崎博文***・牧克年***・木本茂夫****・長沼毅*****

*材料科学部・**生産技術部

衛生環境研究センター・*日本文理大学工学部・*****広島大学大学院生物圏科学研究科

Research and Development for Realization and Industrialization of Fango (2nd Report)

Masaki SAITO*, Kimio TAMATSUKURI*, Atsushi SATO*, Megumi NAKAHARA*, Joji OUCHI*
Akihiro YANAGI*, Hideki TANIGUCHI*, Yoshiro TAKAHASHI**, Masaki SONODA**, Hirofumi MIYAZAKI***,
Katsutoshi MAKI***, Shigeo KIMOTO****, Takeshi NAGANUMA*****

*Material Science and Technology Division, **Production Engineering Division

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

*****Graduate School of Biosphere Science, Hiroshima University

要旨

温泉泥を産業上利用しようとする県内企業からの要請を請け、地域資源の有効利用という観点から、温泉泥を美容・医療等に利用するための技術的課題につき昨年度より研究を行ってきた。今年度は、温泉泥の性状のさらなる特定のため、客観的評価方法を検討し、温泉成分、粒子成分、粘弾性、遠赤外線、微生物などの観点から分析、測定を行った。また、原料を温泉水中に一定期間さらす（熟成）ことによる性状変化について観察した。大分産の市販粘土一種もあわせて熟成の対象とした。天然温泉泥原料のものについては、熟成による性状変化はある程度確認され、微生物相が豊かになるものが確認された。市販粘土単独のものについては熟成を経た後も液体分を含んだ軟らかい泥を構成するに至らず、また、微生物相が乏しいままであった。遠赤外線について、原料および熟成泥双方からの発生が確認された。原料泥および熟成泥の性状、成分がより明確化され、産業利用の際の信頼性向上や製品・サービス開発の基礎となることが期待される。

1. はじめに

ファンゴ利用の先進地であるイタリアのアバノ温泉では、古くから湖底から産み出され堆積する泥を豊富な温泉資源で熟成させ、美容や医療用途に利用してきた¹⁾。経験と直感に基づき用いられてきたファンゴの科学的効果を証明するべく、近年、レオロジー、生物学、薬学などの面で研究が開始され、現在では医療保険の適用を受け、欧州各地から湯治客、観光客を集める産業となっている。

別府地域の温泉泥資源のバリエーションと高いポテンシャルはこれまで専門家らが指摘しているが²⁾、別府においての泥噴出を伴う温泉源は観光資源としての利用のほか、一部医療機関での温熱療法活用が中心で、さらなる活用を望む声が出ていた。平成10年度から別府の企業群がアバノ温泉などとの交流を開始し、JETROのミニLL事業などが行われる中、本格的な産業化に際しての技術的課題に関する研究について当センターへの要請があった。

これを契機として昨年度、地域環境プロジェクト研究事業の一課題として本研究が開始され、別府地域の温泉泥資源、泥中の液体成分、粒度分布などがある程度、明

らかにされた³⁾。今年度は異分野技術融合化事業の枠組みで、昨年度の結果を踏まえて、アバノ温泉のファンゴ製造手法でもある温泉水中での泥の「熟成」に焦点を当て、成分、粘弾性、微生物の状態、遠赤外線放射などの経時変化につき調査を行った。

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イメージが強いため、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. 実験の方法

別府地域で採取した10種類の原料温泉泥および1種類の市販粘土を、連続的に供給される6種類の温泉水中に一定期間さらす（熟成）実験を、合計18種類の組合せ（Table 1）につき4ヶ月間行った。すなわち、20Lのポリバケツに採取した温泉泥を、180LのFRP製浴槽に数個沈め、上部から温泉水を掛け流す（Fig.1）。4ヶ月後に採取（一部は2ヶ月後にも採取）したサンプルを、固体部分の成分、粘

弾性，遠赤外線（分光放射率），微生物の状態などにつき，調査を行った。

Table 1 熟成実験のサンプル組合せ

No.	熟成組合せ	温泉	泉質	泥	泥の色
1	T-TU	T	酸性泉	TU	灰褐色
2	T-TL	T	酸性泉	TL	褐色
3	U-UR	U	食塩泉	UR	赤
4	U-UW	U	食塩泉	UW	白
5	U-UB	U	食塩泉	UB	青
6	K-TU	K	食塩泉	TU	灰褐色
7	K-TL	K	食塩泉	TL	褐色
8	K-D	K	食塩泉	D	灰
9	J-JP	J	食塩泉	JP	紫
10	J-JR	J	食塩泉	JR	赤
11	J-JW	J	食塩泉	JW	白
12	F-TU	F	食塩泉	TU	灰褐色
13	F-TL	F	食塩泉	TL	褐色
14	F-D	F	食塩泉	D	灰
15	F-UR	F	食塩泉	UR	赤
16	M-MW	M	硫黄泉	MW	青白
17	M-MB	M	硫黄泉	MB	青
18	M-D	M	硫黄泉	D	灰



Fig.1 熟成実験の様子

Table 2 熟成に用いた温泉水（平成14年8月27日測定）

温泉名		T	U	K	J	F	M
泉温	℃	60.3	80.0	69.5	58.4	93.6	45.9
気温	℃	24.1	29.0	27.8	28.5	28.8	29.1
現地 pH		1.9	3.9	7.7	7.5	3.2	5.8
試験室 pH		1.9	3.9	7.6	7.3	3.2	5.5
密度	g/cm ³	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
蒸発残留物		3.0	5.0	4.0	4.5	3.7	0.3
1. 陽イオン							
水素イオン	mg/kg	32.0	0.1			0.6	
リチウムイオン	μ		6.9	5.6	6.3	5.9	
ナトリウムイオン	μ	26.0	1,370.0	1,060.0	1,230.0	997.0	26.5
カリウムイオン	μ	13.0	189.0	165.0	174.0	149.0	4.0
アンモニウムイオン	μ	0.2	3.1	0.2	0.7	1.4	0.2
マグネシウム	μ	26.0	4.6	3.8	2.3	7.2	16.0
カルシウムイオン	μ	73.0	43.0	46.0	41.0	35.0	16.0
マンガンイオン	μ	7.8	5.2	4.5	3.2	1.4	0.1
鉄(Ⅱ)イオン	μ	2.0					
鉄(Ⅲ)イオン	μ	18.0	0.3			0.4	
亜鉛イオン	μ	0.1				0.2	
銅イオン	μ		0.1			0.2	
鉛イオン	μ		0.1	0.1		0.8	
アルミニウムイオン	μ	83.0					
2. 陰イオン							
フッ化物イオン	mg/kg	0.3	3.3	3.3	3.7	2.7	0.2
塩化物イオン	μ	255.0	2,240.0	1,730.0	1,930.0	1,590.0	38.0
臭化物イオン	μ		7.5	5.4	6.7	5.1	
硫酸水素イオン	μ	667.0	1.4			8.7	
硫酸イオン	μ	1,710.0	290.0	339.0	380.0	413.0	61.0
炭酸水素イオン	μ			37.0	38.0	1.3	73.0
炭酸イオン	μ			0.1			0.3
リン酸一水素イオン	μ		1.7	1.4	2.0	1.3	
リン酸二水素イオン	μ						0.2
3. 遊離成分							
メタ亜ヒ酸	mg/kg			0.1	0.3	0.3	
メタホウ酸	μ	2.5	47.0	56.0	78.0	70.0	3.7
メタケイ酸	μ	298.0	603.0	486.0	429.0	355.0	79.0
硫酸	μ	20.0					
水銀	μ						
ヒ素	μ						
リン酸	μ	1.1					
遊離炭酸	μ	44.0	55.0	66.0	73.0	105.0	374.0
遊離硫化水素	μ						5.8

温泉泥の熟成に用いる温泉水（熟成用温泉水）6種類の成分分析を行い（Table 2），各種実験を行う上での検討根拠とした。測定は温泉供給口付近で行った。

泉温46～94℃，pH1.9～7.7，蒸発残留物0.3～5.0gの範囲であり，明礬系酸性泉（強酸性），食塩泉（中性，弱酸性），硫黄泉（中性）であった。他の温泉地であまり

見られない特徴はメタケイ酸の値で、79~603mg/Lと高い範囲であった。

2.1 粘弾性特性

アバノにおいても温泉泥の認知プロトコールとして、粘弾性特性は重要な要素となっている。そこで、採取した原料泥と4ヶ月熟成泥の粘弾性特性を測定し、比較を行った。原料泥よりも熟成泥の含水率が高いため、熟成用温泉水を原料泥に加えて、熟成泥と同じ含水率に調整した。測定にはダブルプレート型レオメータ (Physica社 MCR300) を用いた。

2.2 温泉泥粒子の成分および結晶構造

蛍光X線分析法により原料泥と4ヶ月熟成泥の固体部分の元素分析を行い、比較した。あわせて結晶構造の測定も行った。

2.3 微生物の状況

冷凍保存した泥試料を凍結乾燥し、以下の手順で脂肪酸の抽出・分析・解析を行った。

2.3.1 脂質の抽出および分画

試料からリン酸バッファー、クロロホルム、メタノールで脂質を抽出した。抽出した脂質は一部をリン脂質リン酸 (LP04) 濃度の測定用に、残りをリン脂質脂肪酸 (PLFA)・ジグリセリド脂肪酸 (DGFA) 分析用に分けた。Mシリーズの試料についてはリン脂質脂肪酸 (PLFA) とリン脂質リン酸 (LP04) 濃度を測定したが、UシリーズおよびFシリーズの試料についてはPLFAの脂肪酸組成のみを決定した。

2.3.2 リン脂質リン酸の定量

リン脂質リン酸 (LP04) は生物量マーカーとして汎用される。LP04定量用に分画したリン脂質を過硫酸分解してリン酸を遊離させ、遊離リン酸濃度をモリブデンブルー法で測定した。これにより、温泉泥に生息する微生物バイオマスの推定を行った。

2.3.3 脂肪酸分析

抽出した全脂質からリン脂質脂肪酸 (PLFA) をケイ酸カラムクロマトグラフィーで分画し、KOH/メタノールでメチルエステル化してヘキサンに溶かした。これに含まれる脂肪酸種をガスクロマトグラフ装置で個別に検出・定量し、PLFA組成を決定した。得られた脂肪酸組成についてクラスター解析を行い、デンドログラムを作成して脂肪酸組成の違いを視覚化した。

2.4 遠赤外線

昨年度の研究において、結合材のエポキシ樹脂の影響により、分光放射率を測定することができなかったことを踏まえ、今回は結合材を用いずに温泉泥を成形する成形手法の確立から着手した。

2.4.1 試料の作製 (固形化)。

粉体にはある程度の水分が含まれていた方がバインダーとなり強度をもった成形体が得られるとの専門家のアドバイスを受け、泥の乾燥に真空乾燥機を用いず、30℃の温度に保った部屋中に1週間設置する風乾と呼ばれる手法により乾燥を行なった。ブロック状に固形化した泥を乳鉢で粗粉碎した後、半自動粉碎機HSM-SF (ハルツォク社製) を用い、ひび割れを生じさせることなく泥粉末を固形化した。

金型から取り出す際、離型剤の効きが悪く破損が相次いだ。50℃にて24時間乾燥させて泥成形体を縮小させることにより金型からの離型に成功した。こうして確立した温泉泥の成形手法により、直径35mm厚さ2mm程度、重量約3.5g前後の分光放射率測定試験試料を作成した。

2.4.2 遠赤外線分光放射率の測定

遠赤外線分光放射計JIR-E500 (日本電子製) を測定に用いた。測定方法は試料をヒーターによって加熱させ、熱電対が接している試料表面の温度が一定の温度に安定したところで、遠赤外線分光放射率を測定する方法をとった。測定温度は90℃近傍とした。

3. 実験の結果

3.1 温泉泥の粘弾性特性

結果の例をFig. 2~3に示す (ひずみ-弾性率曲線)。熟成前後の粘弾性を比較したところ、性状変化が見られないものもあったが、多くのサンプルで熟成により硬めの性状に変化した (測定可能14サンプルのうち、硬めになったもの: 8, 同程度: 5, 軟らかめになったもの: 2)。また、数種のサンプルでひずみが大きく負荷された場合に滑らかに流動するようになったものが見られた (チキソトロピー性)。

3.2 温泉泥粒子の成分および結晶構造

3.2.1 成分

原料泥と4ヶ月熟成泥の固体部分の成分組成をTable 3に示す。硫黄分、食塩分に変化が見受けられ、熟成用温泉水の泉質が反映されていると考えられた。

3.2.1 結晶構造

熟成により大きな変化は無いものの、SiO₂については一部のサンプルでアモルファスおよびクリストバライトが減少し、クォーツが増加していた。

粘土成分については、アバノ温泉泥がドロマイトを主成分としているのに対し、別府のものはベントナイト系が主成分であるが、熟成によってベントナイト中のモンモリロナイトの割合が増加していた。また、粘土成分の結晶系については熟成により、結晶化度がわずかに低下する (格子間隔-X線強度曲線のピーク半値幅が増大する) 傾向が見られた。

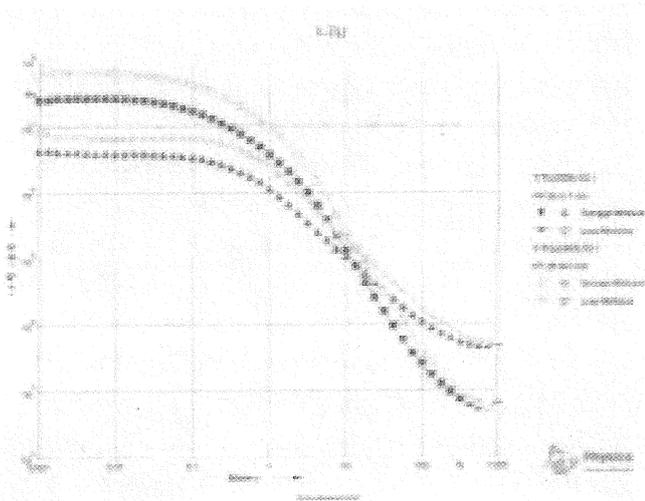


Fig. 2 粘弾性の変化 (ひずみ-弾性率, T-TU)

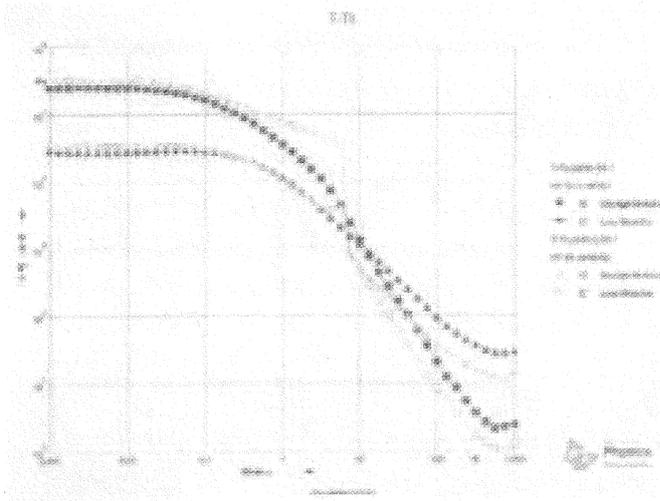


Fig. 3 粘弾性の変化 (ひずみ-弾性率, T-TL)

共通凡例 ■:貯蔵弾性率(原料泥) ▲:損失弾性率(原料泥) □:貯蔵弾性率(熟成泥) △:損失弾性率(熟成泥)

Table 3 原料泥と4ヶ月熟成泥の粒子の成分組成 (酸化物換算, 重量%)

分析項目	TU			TL			UR			UW		
	原料	T-TU	F-TU	原料	F-TL	T-TL	原料	T-UR	U-UR	F-UR	原料	U-UW
SiO ₂	64.13	66.50	65.33	63.87	61.34	63.77	61.95	57.43	60.43	57.43	54.18	57.39
Al ₂ O ₃	19.07	18.20	18.28	21.04	23.06	21.68	25.76	24.96	27.76	24.96	34.54	32.94
SO ₃	9.42	9.84	10.02	6.76	7.10	7.31	2.14	3.41	1.50	3.41	3.78	1.87
Fe ₂ O ₃	2.98	1.40	1.64	3.81	3.49	2.84	7.59	10.27	10.28	10.27	4.63	4.79
K ₂ O	1.31	1.20	1.36	1.18	1.28	1.28	0.55	1.05	0.53	1.05	0.90	0.50
TiO ₂	1.06	1.08	1.05	1.23	1.21	1.24	1.02	1.08	0.94	1.08	1.24	1.40
Na ₂ O	0.96	0.86	1.23	0.81	1.06	0.71	0.13	0.54	0.41	0.54	0.12	0.34
Mg ₂ O	0.34	0.31	0.29	0.41	0.44	0.38	0.38	0.38	0.47	0.38	-	0.11
CaO	0.25	0.21	0.21	0.25	0.24	0.26	-	0.18	0.13	0.18	0.14	0.13
P ₂ O ₃	0.24	0.21	0.23	0.27	0.30	0.30	0.13	0.22	0.15	0.22	0.20	0.17
MnO	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Cl	-	-	0.12	-	0.22	-	-	0.13	0.11	0.13	-	0.14
As ₂ O ₃	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Table 4 リン脂質濃度 (Mシリーズ)

サンプル	熟成期間	リン脂質濃度
MW	原料	2.80×10 ⁶ /g
M-MW	2ヶ月	3.32×10 ⁷ /g
M-MW	4ヶ月	1.26×10 ⁸ /g
MB	原料	6.17×10 ⁷ /g
M-MB	2ヶ月	1.64×10 ⁷ /g
M-MB	4ヶ月	1.01×10 ⁸ /g
D	2ヶ月	検出限界以下 (2.74*10 ⁵ cells 以下)
M-D	4ヶ月	検出限界以下

(LPO₄ の 1 nmol は 7.47×10⁶ 個の大腸菌細胞数に相当)

3.3 温泉泥中の微生物の状況

実験の結果得られた温泉泥リン脂質濃度をTable 4に示す。

3.3.1 生物量 (LPO₄量) の推移

Mシリーズの泥について、熟成(養生)過程における生物量(LPO₄量)の推移を調べたところ(Table 4)、泥MWは熟成が進むにつれ生物量が増加し、4ヵ月後には約50倍に増えていたことが分かった。一方、泥MBは2ヶ月後に約4分の1に減少していた。熟成が常に生物量の増加に至るわけではなく、原料泥の性質、あるいは、原料泥と熟成用温泉水の組合せを検討する必要があることが示唆された。

3.3.2 リン脂質脂肪酸 (PLFA) 組成の推移

分析した原料泥・熟成用温泉水の組合せのすべてについて、熟成の過程でPLFA組成に変化が見られた。

Mシリーズの熟成では、泥MWも2ヶ月・4ヶ月と熟成が進むにつれ、微生物相が豊かになった (PLFA数が増えた) ことが分かった。また、泥MBでも微生物相の変化は見られたが、2ヶ月後にいったん乏しくなるという変則的な推移が示された。一方、泥D (市販粘土) は微生物相が乏しいままであった。

熟成用温泉水にFを用いた場合、原料泥がTシリーズであれUシリーズであれ、熟成が進むにつれて似たような微生物相になってきたことが興味深い (Fig.4のデンドログラムで同じクラスターに入っている)。

熟成温泉水としてのUは高温過ぎるのであろう、微生物相の発展・推移はほとんど見られなかった。

分析の済んでいないサンプルが残っているのので、現時点ではまだ確定的な結論を導くことができない。今後さらに分析を進めてデータを増やし、熟成にともなう共通した現象を見出したい。

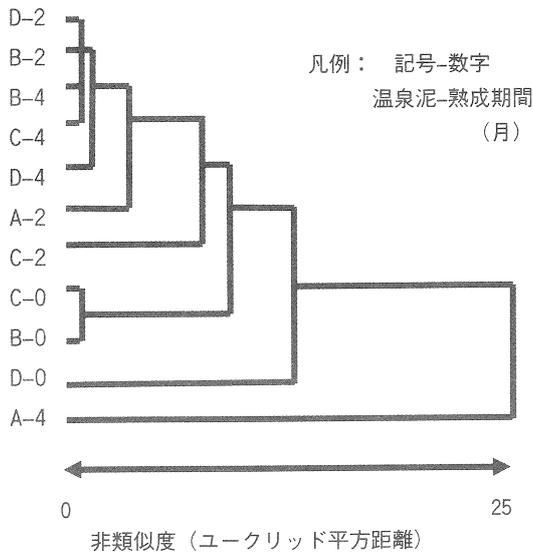


Fig.4 微生物相の類似度 (デンドログラム)

3.4 遠赤外線

温泉泥の遠赤外線分光放射率を評価する上での比較対象として、県産エメリー鉱石の遠赤外線分光放射率を測定した。試料の形状は縦35mm、横20mm、厚さ3mm程度で、重量は12.6gである。Fig.5に各波長における遠赤外線の放射率を示す。波長4~12 μ mの遠赤外線の放射率が95%以上と、非常に高い放射率を示した。

表面温度が90℃近傍であるときの温泉泥からの遠赤外線放射率の例 (原料泥、熟成泥) をFig.6~7に示す。

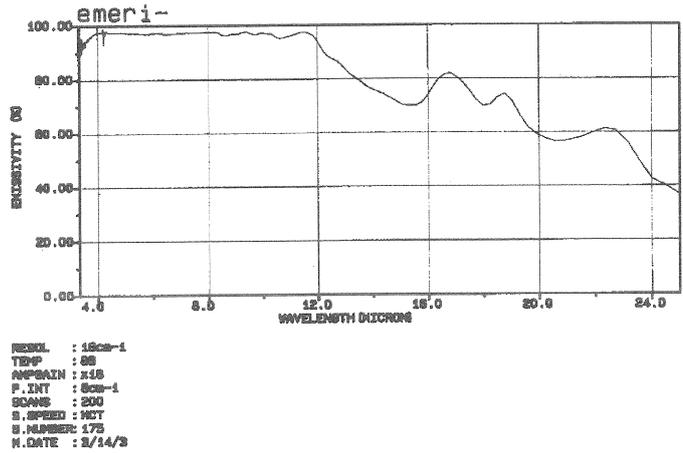


Fig.5 エメリーの遠赤外線分光放射率

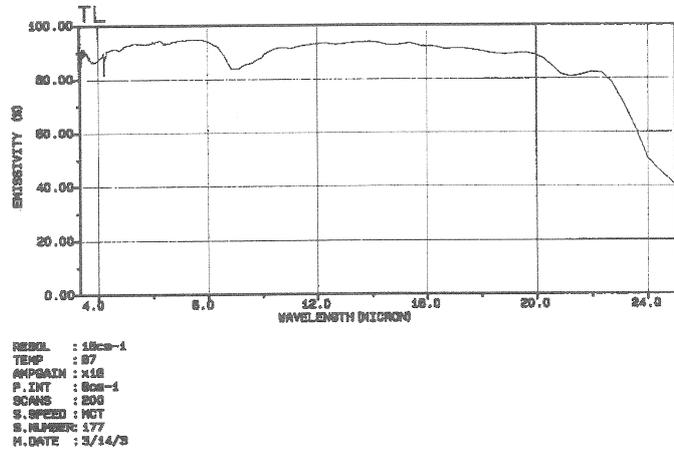


Fig.6 TL (原料泥) の遠赤外線分光放射率

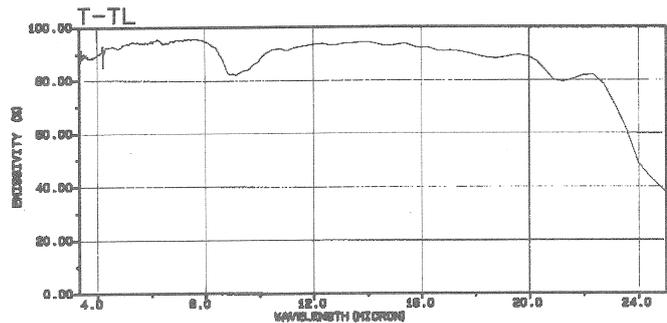


Fig.7 T-TL (熟成泥) の遠赤外線分光放射率

温泉泥からの遠赤外線放射率について以下のようにまとめられる。

- Tシリーズからの放射率は4~20 μ mの範囲で80%以上の高い値を示す。

- ・原料泥採取地が同じであれば、各波長における放射率の傾向は相似している。
- ・TLとT-TLの比較では、各波長における放射率の傾向は熟成前後で変化が見られない。

3.5 その他の観察結果

メタケイ酸を多く含む中性の熟成用温泉水J,Fについては、熟成に用いる容器に板状のシリカの生成が観察され、泥中に混入していた。硬い粒が手指にも感じられ、そのまま肌への塗布等に用いるには適さないと考えられる。

また、温泉泥の物理化学的な状態を表すパラメーターの一つである酸化還元電位を測定した (Table 5)。泥中微生物の増殖環境の指標、温泉水の有効成分の泥中における平衡関係の指標、皮膚表面における物理的・物理化学的な状態の指標、異なる温泉泥をブレンドする際の品質評価の指標等として用いられることが期待される。

Table 5 4ヶ月熟成泥の酸化還元電位 (ORP)
(平成14年11月21日測定)

No.	熟成 組合せ	ORP(mV)	pH
1	T-TU	571	2.62
2	T-TL	539	3.17
3	U-UR	474	3.98
4	U-UW	498	4.37
5	U-UB	564	4.20
6	K-TU	475	3.99
7	K-TL	292	4.63
8	K-D	402	8.62
9	J-JP	592	5.66
10	J-JR	499	6.42
11	J-JW	508	5.54
12	F-TU	493	3.56
13	F-TL	514	4.07
14	F-D	421	8.22
15	F-UR	489	4.31
16	M-MW	400	6.76
17	M-MB	449	4.38
18	M-D	—	—

(「環境測定分析法注解」に基づく測定法)

この他、泥の状態を表す指標のうち比較的簡易な方法で計測でき、ファンゴの製品化の目的で役に立ちそうな

ものには次のようなパラメーターが考えられる。

- ・膨潤力または膨潤度
- ・陽イオン交換容量
- ・白色度又は色度 (色相)
- ・吸油量

4. おわりに

別府地域で採取した10種類の原料温泉泥および1種類の市販粘土を、連続的に供給される6種類の温泉水中に一定期間さらす、すなわち「熟成」実験を、合計18種類の組合せについて行い、成分、粘弾性、微生物の状態、遠赤外線放射などの経時変化につき調査を行った。本研究により判明したことを以下に示す。

- (1) 熟成により、多くのサンプルで熟成により硬めの性状に変化した。数種のサンプルでチキソトロピー性の向上が見られた。
- (2) 熟成により、温泉泥粒子の硫黄分、食塩分に変化が見受けられ、熟成用温泉水の泉質が反映されていると考えられた。
- (3) 熟成により、泥粒子の結晶化度はSiO₂については増大、粘土成分についてはわずかに低下する傾向が見られた。
- (4) 熟成による微生物変化についてはサンプル数が少ない段階ではあるが、興味深い状況が発生した。すなわち、微生物量の激増、微生物相が豊かになる、異なる原料泥であっても同じ熟成用温泉水によって微生物相が似てくる現象である。
- (5) 一部のサンプルでエメリーに匹敵する遠赤外線放射が認められる。また、熟成前後での変化は見られなかった。

5. 謝辞

本研究にご協力を頂いた、ホテル風月HAMMONDをはじめとする関連温泉施設の皆様、JETRO (日本貿易振興会)、アバノ温泉研究センター、長崎県窯業技術センター、山口県産業技術センター、古手川産業(株)、日本シイベルヘグナー(株)に御礼申し上げます。

参考文献

- 1) C. Tolomio, E. Moschin, etc.: Il sistema termale e la problematica terapeutica, Guida Alla Conoscenza Dei Micro-Organismi Vegetali Nelle Terme Eugane
- 2) 別府商工会議所, JETRO: 平成12年度別府-イタリア・ベネト州ミニ・ローカル・トゥ・ローカル産業交流事業実施報告書
- 3) 大分県産業科学技術センター: 平成13年度研究報告