

# 鈹泥の化学的研究

## —Acqui Terme の鈹泥の化学的研究—

国立衛生試験所 鈴木 伸 二  
(昭和 39 年 1 月 31 日受理)

### Chemical Study of Fango

#### —Chemical Study of Fango of Acqui in Italy—

Shiunji SUZUKI  
(National Institute of Hygienic Sciences, Tokyo)

The chemical researches on the fango (therapeutic mud) of Acqui Terme in Italy were carried out, including some physical studies. The fango can be classified into two groups, artificial or natural. Artificial fango can be made from a primary substance which is called "Virgin fango" and generally it consists of kaolin or bentonite-like substance. By immersing this "Virgin fango" into a thermal pond, where thermal waters are circulating gently, for 6 or 36 months, artificial fango can be obtained. This operation is called maturation.

In Italy, the pH values of most of fango are alkaline and the artificial fango is made from Virgin fango. In Japan on the contrary all of the fango is natural and its pH value is 1.80~5.21.

In this report, the characters of Acqui fango were studied. The determination of humic substance, humification grade, dehydration curve, cooling curve, analytical results and classification were discussed.

Up to this time, the account of organic substance was expressed by heating decrease, but this is not right. Acqui fango contains 0.291 % of humic substance (loss on ignition is 8.01 %), however the Virgin fango contains 0.466 % of humic substance (loss on ignition is 12.95 %). Humification grade of fango can be defined by the following equation

$$\Delta \log K = \log \lambda_{500} - \log \lambda_{600}$$

If humification goes on, the  $\Delta \log K$  should be lower. According to its chemical composition, fango can be classified into three groups as follows:

Carbonic fango	$\text{CO}_2 > 10 \%$	
carbonic fango with silicate content		$\text{SiO}_2 < 40 \%$
carbonic fango with sulfur content		$\text{S} > 2 \%$
carbonic fango with calcium content		$\text{CaO} > 30 \%$
Silicic fango	$\text{SiO}_2 > 40 \%$	
silicic fango with carbonate content		$\text{CO}_2 > 5 \%$
silicic fango with carbonate-iron content		$\text{CO}_2 > 5 \%, \text{Fe}_2\text{O}_3 > 15 \%$
silicic fango with aluminium content		$\text{Al}_2\text{O}_3 > 15 \%$
Sulfuric fango	$\text{S} > 10 \%$	
sulfuric fango with carbonate		$\text{CO}_2 > 5 \%$

The Acqui fango belongs to "silicic fango" (artificial, thermal).

In case of using virgin fango to maturate into artificial fango in a thermal pond the influence of maturation can be summarized as follow:

- i) humic substance content is lowered but its humification grade becomes higher.

- ii) catalytic action increases.
- iii) most of main components of virgin fango are dissolved away.
- iv) maturation does not give any influence to cooling curve.
- v) water holding capacity is lowered.
- vi) in existence of hydrogen sulfide, it is accumulated in fango.

## 1. 緒 言

温泉の治療形態として種々の方法があるが、わが国においては主として浴用形態による方法が主であり、他の飲用、吸入、灌注、鈹泥、発汗の諸療法については極めて利用度が少ない。ヨーロッパの温泉国であるフランス、イタリア、ドイツにおいては正にその逆であり、殊にイタリアにおいては他の諸療法と相並んで鈹泥療法が極めて盛んである。

元来ペロイド (Peloido [伊]・Peloid [英]) 療法の範疇のもとにこの鈹泥 (Fango [伊]) 並びにその他のものが治療体として用いられて来た。[Peloido はギリシヤ語の Pelos に由来し、mud または clay を意味する]

ペロイドは「地質学的または生物学的な経過を経てできた天然の産物から成る固形成分であり、均一に水成分(温泉、海水など)と混合し得る温熱性の治療体であつて、てん絡 (packing) ないし浴用 (bath) の形態にて用いられるもの」と定義することができる<sup>1)</sup>。そして鈹泥はペロイドの中に分類することができる。わが国においてはこのペロイドに関する文献は極めて少なく服部一郎博士の綜説<sup>2)</sup>があるのみである。

鈹泥(または温泉泥)とは Fango (Quellenschlamme [独]) を指し、この語は Fangothepy としてかなり広く使用されている。鈹泥は温泉泥と冷泉泥とに区別することができるが、實際上冷泉泥はあまり多くはなく温泉泥が主として用いられている。

鈹泥の定義としては、「ペロイドの一部であり、その組成は主としてカオリン様物質からなり液体成分としての温泉(または鈹泉)と均一に混合し得、温熱の状態にててん絡ないし泥浴の形で治療に用いられるもの」とすることができる。なおイタリアにおいては鈹泥は泥浴ではなくててん絡の形にて使用されている。この定義は本質的なものであつて、他の分類にみられるような概念的なものではない。

Scherbakov の分類<sup>3)</sup>によれば鈹泥を有機性と無機性とに分けることができるが、有機性鈹泥とはサプロペリ (Sapropeli), ユッチャ (Gyttja) に外ならず、鈹泥には実際上有機性成分は極めて少なく、むしろ有機性成分は存在しないものと解釈した方が妥当である。この点は従来からかなり誤解、混同されていた点であり、はつきり区別する必要がある。鈹泥の本来の姿は天然の温泉池にできた温泉泥であり、長年温泉との接触により物理的、化学的变化を受けてきたものである。その構成機序に関しては各温泉地によつて異なるが、未だ研究されていない状態にある。Benade の分類<sup>4)</sup>によると鈹泥は生物泥(生物的水中沈殿物)の中に分類されているが、少なくともこの分類は鈹泥に関しては不合理である。

鈹泥の生成過程において生物作用のみられることは極めて稀である。したがつて有機性成分が極めて少ないのも当然である。従来鈹泥の有機物とは灼熱減量を以つて示されて来た。そのため従来から有機物として示されていたものは実は有機物でなく灼熱減量そのものであつた。それ故単なる分析表のみから判断する時、鈹泥療法の本場といわれるイタリアの Battaglia Terme および Acqui Term の鈹泥がそれぞれ 3.89%, 6.43% の有機物を含有していることになる (Table 1)。

Table 1. Analytical results of Battaglia-fango<sup>5)</sup> and Acqui-fango<sup>6)</sup>.

Formal	Battaglia*	Acqui (1933)	Formal	Battaglia*	Acqui (1933)
Na <sub>2</sub> O	1.21%	0.1202%	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.18	0.0432
K <sub>2</sub> O	2.11	0.2984	CO <sub>2</sub>	15.52	5.5450
Li <sub>2</sub> O	—	0.0002	H <sub>2</sub> S	0.73	0.0270
MgO	4.73	1.6556	SiO <sub>2</sub>	38.41	0.0221
CaO	19.54	6.6941	S (free)	—	0.0083
BaO	—	trace	H <sub>2</sub> O (—)	0.81	—
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.18	4.6020	Water	—	35.420
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.56	2.0732	Organic Sub.	3.89	6.431
NH <sub>3</sub>	0.21	—	Insoluble in HCl (1 : 1)	—	38.480
SO <sub>3</sub>	0.44	0.0296	Total	98.53	101.5325
Cl	0.01	0.0226			

\* dried in air.

鉱泥における有機物と見做されるものの大部分がいわゆる腐植質 (Humus) であり, 成分的にも極めて僅少である (ほとんどの場合 1% 以下). 従来この有機物が灼熱減量値によつて代表されていたことは大きな誤りであり, 特に炭酸塩を含有しているような鉱泥 (イタリアにおいては炭酸塩を含有している鉱泥は極めて多い) にあつてはなおさらこの炭酸塩の影響を無視することはできない.

鉱泥はその生成様式により天然鉱泥と人工鉱泥とに分けることができる. 天然鉱泥とは自然に湧出する温泉との接触により自然にできたものである. たとえば九州別府温泉の紺屋地獄温泉泥, 血の池温泉泥などがその代表的なものである. 人工鉱泥とは処女鉱泥 (イタリア語にて *Fango vergine* または *Argilla* と呼ばれ, 鉱泥のもととなるもので主としてカオリンないしベントナイト様物質からなる) を温泉池 (crater) に投入しある一定期間 (半年から数年) 放置してから治療に用いられるものである. (この操作を熟成 *maturation* と呼ぶ) その間温泉池には温泉がゆるやかに流れている. いわゆる温泉溜ではない. イタリアにおいてはほとんどの

鉱泥が人工であり天然鉱泥の利用は稀である. 人工鉱泥は取り尽すということはないが, 天然鉱泥の場合にはその使用に限度がある. わが国においてはこの種の人工鉱泥は全く存在しない. その結果その使用が制限され, かつ入手困難となりしたがつて鉱泥療法発展の大きな障害となつている. 今後わが国においても人工鉱泥の生成に力を注ぐべきと考えられる. わが国においては天然鉱泥を使用した治療報告例はあまり多くはなく<sup>7-10)</sup> その利用は主として別府を中心として行われている (九大温研, 九州労災病院など). 鉱泥と温

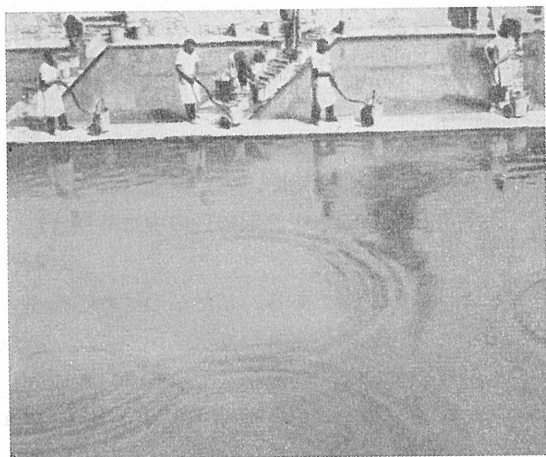


Fig. 1. Acqui Terme の鉱泥熟成池

泉とは極めて密接な関係があり両者を切離して取扱うことはできない。従来この「鈹泥」なる語が極めて曖昧に取扱われて来た感がある。著者はイタリアの代表的な温泉場の一つであり、また鈹泥療法の盛んな Acqui Terme (Terme とはイタリア語にて温泉、温泉場の意) の鈹泥を研究する機会を得たのでその一部を報告する。

## 2. 分析操作

鈹泥の分析はその本場であるイタリアにおいてすらあまり数多くはなされていない<sup>14-20)</sup>。しかも単に主要成分の分析のみで総合的な研究はなされていない。わが国の鈹泥に関しては鈹泥療法自身あまり普及しておらず、その認識が不足のため、鈹泥分析にまでは手が届かずその報告例は少ない<sup>24)</sup>。鈹泥を含めたペロイドの分析方法としては従来から二、三の成書があるが<sup>25) 26)</sup>、これらは主として物理的な面の測定に重点が置かれている。著者はこれらの方法を参考にし、主として化学的な面から分析を行なった。

Acqui Terme の鈹泥については 1933 年にローマの Istituto Sanità Pubblica (現在の Istituto Superiore di Sanità) の Prof. Biginelli の報告<sup>6)</sup> (Table 1 参照) があるのみである。

Acqui Terme の鈹泥は純然たる人工鈹泥であり、処女鈹泥を熟成池 (温泉池 crater) に投入して一定期間 (本報に使用したものは約 6 カ月間放置してある) 放置してから使用している。Acqui Terme には主要源泉は 2 カ所あり、その一つは “Bollente” と呼ばれ、泉温 75°C, pH 8.55, 蒸発残留物 (180°C) 2.311 g/kg, 比重 (15°C) 1.00182, 湧出量約 9 l/sec. の食塩泉であり、他の一つは “Vascone” (または Lago Maggiore) と呼ばれ、泉温 55°C, 蒸発残留物 (180°C) 2.3925 g/kg, 比重 (15°C) 1.00186, 湧出量約 8 l/sec., H<sub>2</sub>S 1.3 cc/l, CO<sub>2</sub> 0.93 cc/l, O<sub>2</sub> 0.64 cc, N<sub>2</sub> 10.23 cc/l (いずれも 6°C/760 mm) の食塩泉であり<sup>6)</sup>、後者の Vascone 源泉が鈹泥の熟成に使用されている。両源泉はボルミダ川 (F. Bormida) を隔てて存在し両者間の距離は約 1500 m ほど離れている。処女鈹泥が熟成により鈹泥に変化する時、それ自身がどのような変化を受けまたそれらの変化が実際の治療効果に及ぼす影響についての研究報告例はなく、単に分析化学的にその変化の様相を調べた報告<sup>19)</sup>があるのみである。

著者は Acqui Terme の処女鈹泥と 6 ヶ月間熟成後の鈹泥とを分析しその比較検討を行ない極めて興味ある結果を得た。本研究に使用した試料は 1962 年 9 月に数回に分けて採取されたものである。

### 2.1 一般的性状

試料は約 2 日間室温にて風乾した。処女鈹泥はほとんど乾燥状態にあるのでそのまま使用した。乾燥後、磁製乳鉢で試料を軽く粉碎したのについて観察した。(風乾前の鈹泥は極めて粒子は細かくクリーム状を呈するが、風乾するとやや固結し粗大粒子状となる) 鈹泥の色調は一般に共通した灰色を帯び Acqui Terme の鈹泥も極めて濃い灰色を呈している。しかし風



Fig. 2. 鈹泥療法の実際 (局所てん絡) — Acqui Terme にて

乾した場合その色調はやや淡くなる。処女鉱泥には若干の乾燥草根の一部を認める。(分析試料としてはこの草根は肉眼的にできるだけ除去した)。

## 2.2 化学的性状

2.2.1 アルコール抽出部分： 風乾試料（以下単に試料とあるは風乾試料を指す）について 95% エチルアルコールを用いソックスレー抽出器にて抽出、測定した。抽出時間約 8 時間。

2.2.2 エーテル抽出部分： エチルエーテルを用い、2.2.1 と同様にして測定した。

2.2.3 蒸留水抽出部分： 試料に蒸留水を加え時々攪拌しながら一昼夜室温にて放置し、吸引濾過後蒸発乾固して測定した。

2.2.4 塩酸抽出部分： 20% HCl を用いて水浴上にて 5 時間抽出し、吸引濾過後、蒸発乾固して測定した。

(2.2.1~2.2.4 に用いた試料はいずれも約 10 g を精秤した。蒸発後の乾燥温度は 130°C)

2.2.5 灼熱減量： 試料を電気炉にて 1000°C に灼熱して測定した。

2.2.6 触媒作用： 測定方法は従来から用いられている温泉の触媒作用の測定方法（過マンガン酸カリウム法）を順用した。すなわち試料 5 g を精秤し、蒸留水 40 ml を加え 40°C の水浴中にて加温し 40°C とし、直ちに約 7000 回転（毎分）の速度にて 10 分間遠心分離し、その上澄液 25 ml を 250 ml のメスコルペンに取り、1.5% 過酸化水素水 25 ml を加え 38°C に加温した蒸留水を以つて標線まで合せ、直ちに 37°C の恒温槽に浸し測定を開始する。すなわち恒温槽に浸した点を 0 とし、一定時間後に 25 ml ずつ検水を探り、N/10 KMnO<sub>4</sub> を以て、硫酸酸性 (10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.2 ml)、Reinhardt-Zimmerman 溶液 (0.7 ml) の共存下に滴定測定した。

2.2.7 ベンチジン反応： 2.2.6 の上澄液を用い 0.2% 塩酸ベンチジンアルコール溶液、30% 酢酸溶液、3% 過酸化水素水各々 2~3 滴を加えて定性した。

## 2.3 物理化学的性状

2.3.1 pH： それぞれ 10% 水溶液を作り pH メーター（ケンブリッジ）を用いて測定した。

2.3.2 比重： 鉱泥の比重は自然の状態（治療に用いる時の状態\*）と風乾状態とではもちろん異なるが、実際の測定に際しては風乾試料の方が測定に便である。本報においては風乾時の比重と、1000°C 灼熱後との比重を通常の比重瓶を用いて測定し、自然状態の比重は計算により求めた。（比重の測定は 15°C において行なわれた）

$$d = \frac{100}{\frac{A}{d_A} + \frac{B}{d_B}}$$

$d$  : 自然状態の比重

$A$  : 液体成分% (含水量%)

$B$  : 固体成分%

$d_A$  : 液体成分の比重

$d_B$  : 固体成分の比重

$d_A$  の液体成分の比重は便宜上、熟成に用いられた温泉の比重を採用した。

2.3.3 含水量： いわゆる水分であり、105°C において乾燥して測定した。

2.3.4 塩基置換容量： pH 7 に調節した酢酸アンモニウム溶液 (2N-NH<sub>4</sub>OH と 2N-

\* 治療に用いる時の自然状態とは熟成池よりサンプリングした時の状態ではない。また同じ治療に用いる時の自然状態といつてもてん絡と浴とは全く状態が異なる。もちろん含水量が異なる。以下本報において治療時とはてん絡による治療時を意味する。

CH<sub>3</sub>COOH との等量混合液) を用い、試料 (5 g) をあらかじめ蒸留水で混合し気泡を充分除去してから一定量の酢酸アンモニウム溶液 (あらかじめ 1 ml 当りの NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 含量を測定しておく) を加え充分混和してから一昼夜放置する。上澄液 (澄明にならなければ遠心分離する) の NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 含量をネスラー試液を用いて測定し、置換されたアンモニアの量を計算し試料 100 g 当りの m. e. として示す。

2・3・5 熱容量: 次式により計算して求めた。

$$C_t = \frac{A + (100 - A) \times 0.2}{100} \quad C_t: \text{熱容量} \quad A: \text{含水量\%}$$

0.2: 鈹泥固形成分の熱容量平均値

2・3・6 冷却曲線 (熱保有度): 300 ml 容量のピーカー (高さ約 8 cm) を用い自然状態の試料 (処女鈹泥の場合には適当に水を加えて鈹泥と同一状態にした) をあらかじめ水浴中で 80°C 前後に加熱してから中心部に 1/10 目盛の温度計を挿入し室温に放置しながら温度降下を測定した。

2・3・7 含水量: 含水量とは総固形成分の 1 g が永久に保持結合し得る最大の水の量を g 単位当りで表わしたものであり、その測定は透析膜法<sup>26)</sup>により試料 1 g を用いて測定した。

#### 2・4 分析化学的性状

2・4・1 アルカリ金属: 試料を HF, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 処理し、残渣を HCl に溶解し、以下常法通り他の共存イオンを分離し Na, K, Li の塩化物溶液とし<sup>27)</sup> それぞれ三者共存のまま炎光法により測定した。

2・4・2 アルカリ土類金属: 試料をアルカリ熔融後珪酸分離した母液について、重量法により Ca, Mg を、炎光法により Sr (Ca との共存下) を定量した。

2・4・3 Fe, Al, Mn, Cu: 2・4・2 の珪酸分離母液について、NH<sub>4</sub>CNS 法により Fe を、アルミノン法により Al を、KIO<sub>4</sub> 法により Mn を、DDC-EDTA・クエン酸法により Cu をそれぞれ比色定量した。

2・4・4 Zn: 2・4・2 の母液について Fe, Al をアンモニア水で分離後、その母液について NH<sub>4</sub>OH-NH<sub>4</sub>Cl 緩衝液を用いてポーログラフィにより定量した。

2・4・5 Ti: 2・4・2 の母液について NaOH を用いて Ti を Fe と共沈させ、その沈殿を HCl に溶かしアリザリンスルホン酸ナトリウム法<sup>28)</sup>により比色定量した。

2・4・6 NH<sub>3</sub>: 試料をそのまま酸化マグネシウムと共に蒸留し、ネスラー試液を用いて比色定量した。

2・4・7 SO<sub>3</sub>: 2・4・2 の母液について常法に従って重量法により SO<sub>4</sub> を定量し、SO<sub>3</sub> にて示した。

2・4・8 Cl: 試料をアルカリ熔融後、熱湯にて処理し以下常法<sup>29)</sup>に従って Volhard 法により滴定した。

2・4・9 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>: 試料を HNO<sub>3</sub>, HF 処理し珪酸分離後、モリブデン酸法を用いて比色定量した。

2・4・10 CO<sub>2</sub>: Schrötter 炭酸定量装置により重量的に測定した。

2・4・11 H<sub>2</sub>S: 試料に H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> を加え CO<sub>2</sub> 気流下に発生する H<sub>2</sub>S を N/50 I<sub>2</sub> 液に吸収後、滴定法により定量した。

2・4・12 SiO<sub>2</sub>: 試料をアルカリ熔融後、常法により重量法にて H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HF 処理後定量した。

2・4・13 H<sub>2</sub>O(一): 試料を 110°C に乾燥し前後の秤量差を以て H<sub>2</sub>O(一) とした。

### 3. 有機物の測定

鈇泥を含めていわゆる土壌の中には生物の遺体として各種の有機物がもたらされ、それらは微生物的、化学的作用を受けてさらに変化してゆく。この変化は結局は有機物の無機化に他ならないがその過程においては腐植質が生成されることは土壌にとって極めて特異的な現象である。すなわち、土壌中の有機物は土に固有な有機物である腐植と、動植物遺体を構成する各種有機物ならびにその分解物より成ると考えることができる。鈇泥の場合、特に熟成法により生成されるような場合には、後者の二次的な有機物の存在は極めて稀である。処女鈇泥の中にもその存在は極めて少ない。著者は鈇泥中の有機物を腐植質と定義し、灼熱減量値は別個に考えた。

#### 3・1 腐植質の酸化滴定

硫酸溶液中における重クロム酸カリウムの酸化力を利用して鈇泥中の腐植質を酸化し、消費された重クロム酸カリウムの量から炭素量を算出し、さらに腐植質総量を計算した。

##### 3・1・1 試薬

0.4 N クロム硫酸溶液: 20 g の重クロム酸カリウムを蒸留水 500 ml に溶かし濃硫酸 500 ml を加えて製する。(0.2 N 硫酸第 1 鉄アンモニウム溶液により標定)

0.2 N 硫酸第 1 鉄アンモニウム溶液 (0.2 N 過マンガン酸カリウム溶液により標定)

ジフェニルアミン溶液: 0.5% 濃硫酸溶液

##### 3・1・2 操作

試料約 1 g を精秤し 100 ml の三角フラスコに入れ 25 ml の 0.4 N クロム硫酸溶液を加え約 200°C に注意しながら加熱し約 10 分間沸騰を続ける。10 分後直ちに急冷し、100 ml のメスコルベンに移し蒸留水にて定容する。放置後その上澄液 25 ml を採りさらに蒸留水 30 ml を加え、ジフェニルアミン溶液を指示薬として 0.2 N 硫酸第 1 鉄アンモニウム溶液にて滴定する。

0.2 N FeSO<sub>4</sub>·(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 ml = 0.6 mg C = 1.034 mg Humus

0.2 N 硫酸第 1 鉄アンモニウム溶液 1 ml に対応する炭素ならびに腐植質量は土壤学の領域において通常使用されているもの<sup>30) 31)</sup>を便宜上採用した。

#### 3・2 腐植質の抽出、酸化

腐植質は抽出操作によりさらにフミン酸、フルボ酸、ヒマトメライン酸などに分けることができるが、本報においては腐植質総量として常法によりアルカリ抽出後、クロム硫酸で酸化滴定を行なった。

##### 3・2・1 抽出、酸化

試料 5~20 g を採り 0.5% NaOH 50 ml を加え沸騰水浴中に 1 時間浸し時々攪拌する。次いで約 7000 回転 (毎分) の速度にて 10 分間遠心分離し、その上澄液 20~30 ml をとり以下 3・1・2 と同様にして酸化滴定した。

直接酸化の場合と抽出酸化の場合とではその測定値にかなりの開きがみられる。もちろん直接酸化の場合には単なる有機物の酸化以外に無機性還元性物質の酸化も考慮に入れなければならないが当然その値は抽出後の酸化滴定値よりも大である。さらに腐植質の金属イオン飽和度も影響すると考えられる。このことは前記塩基置換容量値が極めて小さいことから推察できる。

腐植質のアルカリ抽出に際し、 $Fe^{2+}$  と結合したフミン酸は 0.1N NaOH に溶解し難く、Ca-humate は 0.1N NaOH に可溶であることは従来から知られていることである。すなわち

	処女鈹泥	鈹泥
直接酸化による腐植質	0.466%	0.291%
抽出酸化による腐植質	0.073%	0.024%

Ca-humate の行動は他の金属イオンの humate とは若干異なることである。鈹泥の Ca 量が処女鈹泥のそれに比してかなり減少していることも鈹泥の抽出酸化による腐植質の減少と関連していると推定することが可能である。

### 3.3 腐植質の吸光曲線、腐植度合 (腐植化)

鈹泥ならびに処女鈹泥をアルカリ抽出して得られる腐植質は他の一般の腐植質と同様に紫外部から可視部に向つてかなりの傾きを以て減少している。(このことはフミン酸、フルボ酸についても同様である)しかし本報の腐植質の吸光曲線にはなんらの吸収帯を示さない。

3.3.1 吸光曲線: 試料を 3.2.1 と同様にアルカリ抽出し直ちに蒸留水をブランクとしてユニカム SP 600 分光々度計 (1 cm-cell) にて測定した (Fig. 3)。腐植質のアルカリ溶液の吸光度は時間の経過と共に吸収の強さは減退し、かつ長波長側に著しいのでそれぞれの吸光度の測定は抽出後なるべく早くに行なうことが必要である。

3.3.2 腐植度合 (腐植化): 酸化滴定値ならびに吸光曲線が示すように処女鈹泥の腐植質含量は大となつている。鈹泥の腐植質量が減少した原因としては、熟成期間中に腐植質の一部が流失ないし溶出したものと考えられる。(熟成に用いられる温泉が弱アルカリ性高温泉の泉質のため)しかしながら鈹泥中の残存腐植質はかなり腐植化 (Humification) が進んでいることが認められる。腐植化の程度を知るにはフミン酸 (本報においては便宜上腐植質総量を用いた) のある一定波長間の吸収曲線の傾きを以て表わすことができる。本報においてはアルカリ抽出液の 500~600  $m\mu$  の波長間の吸収の傾きの割合の対数値を以てその腐植度合 (Humification grade) とした。すなわち腐植度合  $\Delta \log k$  は次式によつて求められる。

$$\Delta \log k = \log \lambda_{500} - \log \lambda_{600}$$

測定の結果、処女鈹泥  $\Delta \log k = 0.4096$

鈹泥  $\Delta \log k = 0.3585$

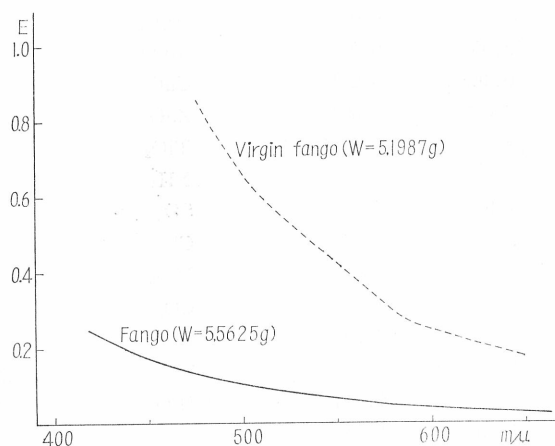


Fig. 3. 処女鈹泥並びに鈹泥腐植質の吸光曲線



を得た。  $\Delta \log k$  の低下は腐植化が進んでいることを示す。 すなわち鈹泥中の腐植質はその熟成期間中、絶対量は減少したが、腐植化は促進されたことを示している。

#### 4. 脱水曲線の測定

試料を 1000°C までに加熱する時その減少の割合を示したものが脱水曲線 (Dehydration curve) である。測定方法は電気炉を使用し、4~5時間間隔に各温度 (100°C 間隔) に保ちそれぞれの重量を測定した (Fig. 4)。 Fig. 4 が示すごとくその変曲点は2ヶ所あり、最初の変曲点は 100°C 前後にある。この温度付近では主として水分が蒸発し以下徐々に減量し 600~700°C 前後において第2の変曲点がみられる。主として炭酸塩の分解の影響と考えられる。いずれの場合にも 200°C から 700°C にかけて顕著な変色を示すのが認められ、以降完全な赤褐色を示す。

#### 5. 分析結果

一般的性状、化学的性状、物理化学的性状、分析化学的性状について Table 2 に示した。

#### 6. 化学分析値の検討

温泉分析値の検討方法には種々の方法が挙げることが<sup>32)</sup>できるが鈹泥のような分析値の検討

Table 2.

	処女鈹泥	鈹泥		処女鈹泥	鈹泥
(1) 一般的性状			(4) 分析化学的性状		
外觀	粗塊状	粗粒子状	Na <sub>2</sub> O	2.36%	1.80%
色調	淡黄茶色	灰色	K <sub>2</sub> O	2.75	2.51
臭気	無臭	無臭	Li <sub>2</sub> O	0.008	0.019
(2) 化学的性状			MgO	7.13	3.70
アルコール抽出部分	0.255%	0.295%	CaO	7.57	4.76
エーテル抽出部分	0.183%	0.107%	SrO	0.005	0.003
蒸留水抽出部分	0.497%	0.611%	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18.87	12.54
塩酸抽出部分	58.51%	34.09%	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7.57	7.82
灼熱減量	12.95%	8.01%	MnO	0.103	0.051
腐植質 (直接酸化)	0.466%	0.291%	CuO	0.021	0.022
" (抽出酸化)	0.073%	0.024%	ZnO	0.098	0.340
ベンチジン反応	陰性	陽性	TiO <sub>2</sub>	0.190	0.220
(3) 物理化学的性状			NH <sub>3</sub>	0.001	0.002
pH	7.83	7.86	SO <sub>3</sub>	1.07	1.79
比重 (風乾)	2.546	2.567	Cl	0.026	0.065
" (1000°C)	3.174	2.907	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.002	0.005
" (自然状態)	—	1.632	CO <sub>2</sub>	5.50	1.69
含水量	—	36.70%	H <sub>2</sub> S	—	0.002
容水量	0.53	0.46	SiO <sub>2</sub>	44.47	59.76
熱容量	—	0.494	H <sub>2</sub> O (-)	2.29	3.10
塩基置換容量	1.5m.e.	1.6m.e.	腐植質	0.466	0.291
			計	100.500	100.490

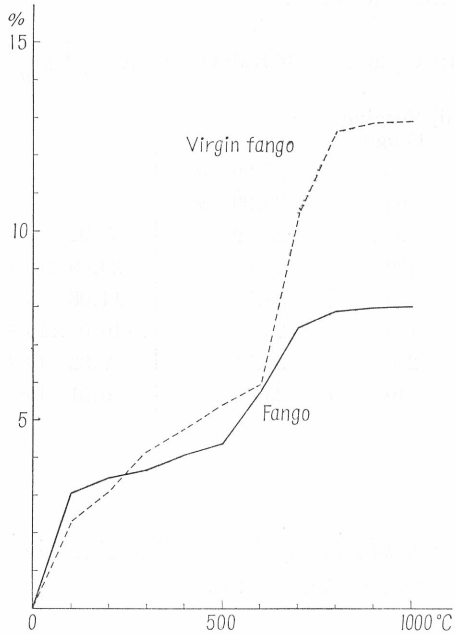


Fig. 4. 処女鈇泥並びに鈇泥の脱水曲線

Table 3. Control of analyses by specific gravity (burnt at 1000°C)

Component	S. G.	Fango	Fango-vergine
SiO <sub>2</sub>	2.42	1.446	1.076
CaO	3.37	0.118	0.230
MgO	3.58	0.132	0.255
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.24	0.657	0.988
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.97	0.310	0.300
Na <sub>2</sub> O	2.27	0.040	0.053
K <sub>2</sub> O	2.32	0.058	0.063
Li <sub>2</sub> O	2.013	0.000	0.000
MnO	5.43	0.002	0.005
CuO	6.40	0.001	0.001
ZnO	5.47	0.018	0.005
SrO	4.70	0.000	0.000
TiO <sub>2</sub>	3.84	0.008	0.007
CaSO <sub>4</sub>	2.96	0.090	0.054
Total		2.880	3.037
S.G. <sub>1000</sub>		2.907	3.174

方法としてはあまり取上げられていない。著者はこの鈇泥の分析値の検討方法として比重による方法を試みた。自然状態の比重はその含水量が極めて敏感に影響を与えるので化学分析値の検討方法としては適当でない。そこで著者は 1000°C 灼熱後の比重値と、化学成分値の比重の合計値とを比較した。各酸化物成分の比重値の選定に当つてはその構造により比重値が若干異なる場合があり、その差が極めて大きな影響を与える。たとえば SiO<sub>2</sub> の比重は 2.30 ~ 2.65 とかなりの開きがあり、如様な場合には便宜上その中間値を採用した。

すなわち SiO<sub>2</sub> の場合

$$2.42 \times 0.5976 = 1.446 \text{ (鈇泥 SiO}_2 \text{ 成分の計算比重値)}$$

陰イオン成分のうち硫酸根のみは CaSO<sub>4</sub> として残留、計算した。(CaSO<sub>4</sub> の分解点は約 1200°C) なお 1000°C 灼熱後の試料の熱湯抽出液は硫酸イオンの定性を示す。

計算値は Table 3 に示す。その結果極めて近似値的に両者の値が一致することが見出された。すなわち鈇泥の場合その合計値は -0.9% の誤差を、処女鈇泥は -4.3% の誤差を与えることになる。(理論的にはこの誤差は ±2% 以下にあることが望ましい)。なお各酸化物の比重値の選択に当つては未だ研究の余地が残されている。

## 7. 考 察

### 7.1 各種溶媒抽出部分

それぞれの溶媒(アルコール, エーテル, 蒸留水, 塩酸)抽出の結果, エーテルならびに塩酸抽出による場合にかかなりの差が認められる。すなわち処女鈇泥の腐植質に対応してエーテル抽出部分も鈇泥のそれに比して大となつており, 塩酸抽出部分の場合には主として無水珪酸,

Table 4. Results of catalytic action.

time (min)	N/10 KMnO <sub>4</sub> ml	$K = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}$	time (min)	N/10 KMnO <sub>4</sub> ml	$K = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}$
(i) Fango			(ii) Vergine Fango		
0	25.91 = a		0	25.90 = a	
60	25.90 = x	$36.39 \times 10^{-3}$	60	25.90 = x	
90	25.76	$24.86 \times 10^{-3}$	90	25.89	$37.92 \times 10^{-3}$
120	25.71	$17.60 \times 10^{-3}$	120	25.81	$20.49 \times 10^{-3}$
150	25.55	$12.38 \times 10^{-3}$	150	25.70	$14.08 \times 10^{-3}$
180	25.45	$9.73 \times 10^{-3}$	180	25.49	$10.0 \times 10^{-3}$
210	25.28	$7.70 \times 10^{-3}$	210	25.31	$7.82 \times 10^{-3}$
240	25.20	$6.51 \times 10^{-3}$	240	25.19	$6.51 \times 10^{-3}$

酸化鉄，炭酸塩の影響によるものと考えられる。

### 7.2 灼熱減量

灼熱減量値は NH<sub>3</sub>, Cl, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, H<sub>2</sub>O(-), 腐植質, 結晶水などの影響を受けるが, 通例, 灼熱減量値はそれらの成分%の合計値よりもかなり高い値を示す。

### 7.3 触媒作用

鉍泥の触媒作用については従来全くその検討が加えられておらず, 特に人工鉍泥にあつてはその熟成期間中にどのような変化を鉍泥自身が受けるかということは極めて興味あることである。さらに処女鉍泥と鉍泥とが治療上に及ぼす相違点の解明など今後研究されなければならない点がある。その解明の一方法として著者は鉍泥の触媒作用能を取上げた。

試料は自然状態において測定することが望ましいが, 処女鉍泥との比較, サンプリングの問題などから風乾試料を用いて測定した (測定は風乾後直ちに行なうことが望ましい)。その結果を Table 4 に示す。すなわち鉍泥にあつては始めの 100 分後の間にかなりの触媒能があることがわかる。そこで著者は鉍泥の触媒作用指数 (Catalytic index) として「風乾試料 5g を用いた時に示す反応速度恒数  $K = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}$  の  $t = 100$  の時の  $K \times 10^{-3}$  の値」を用いた。すなわち本報の場合処女鉍泥の指数 31.5, 鉍泥の指数 24 を得る。この触媒作用指数の値が小さければ小さい程触媒能が大となる。

### 7.4 pH

鉍泥の pH は一般に乾燥試料について測定されている。もちろん一旦乾燥した試料に再び水を加える時僅少ではあるが pH の変動を来たすが<sup>3)</sup>, 本報のように処女鉍泥との比較上, 風乾試料を用いた。わが国の鉍泥についてはそのほとんどが酸性側の pH を示すものばかりであり<sup>3)</sup>, 一方 Acqui T. を始めイタリアのほとんどの鉍泥が中性ないしアルカリ性側にある。このことは鉍泥の特質というよりはむしろその鉍泥が接触していた温泉の特質に外ならない。特に鉍泥が人工的に熟成生産される時, 鉍泥の pH 領域はかなり広くなる。

### 7.5 比重

比重 (風乾) に大きな影響を与えるものと考えられる酸化鉄ならびに無水珪酸の含量は, その増減によりその影響が相殺され, 結果的には処女鉍泥, 鉍泥の比重に大きな差を与えていないことになる。

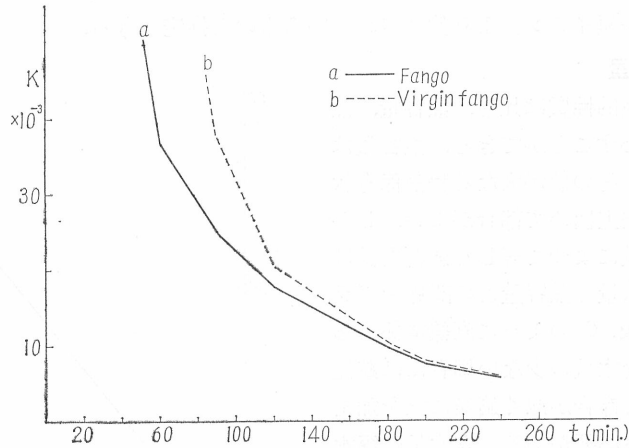


Fig. 5. 触媒作用の反応速度恒数曲線 ( $K = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}$ )

一方灼熱後の比重は炭酸塩の影響によりその両差はやや大きくなっている。

鉍泥の比重（風乾）は通例 2.4~2.7 の範囲内にあるのが普通である。比重の大なる程身体に対し重量感を与え、特に鉍泥浴の場合には体腔に対し水よりも大なる圧力を及ぼすため治療上大きな意義を有する。

自然状態における比重はその含水量によつて左右され、本報の鉍泥にあつてはその値は 1.632（含水量 36.70%）を得た。

	SiO <sub>2</sub> %	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	S. G.
処女鉍泥	44.47	18.87	2.546
鉍泥	59.76	12.54	2.567

### 7・6 塩基置換容量

鉍泥の場合その塩基置換容量はほとんど知られておらず未知数のものであつた。本報においては簡便法を以て測定されたが、いずれの場合ともその値は極めて小さなものである。一般にカオリン系統のものは本来その塩基置換容量は割に小さく 2~15 m.e. であるのが普通である。それに反し腐植質を多重に含有する腐植性火山灰土の例ではその値は 40~50 m.e. とかなり高い<sup>33)</sup>（もつとも塩基置換容量の測定に当つては、使用塩類ならびにその溶液の pH が影響するため、その比較に当つては測定条件を一定にする必要がある）。この塩基置換能を左右するものとしては次の諸条件が考えられる。

- (i) 陽イオンを固着した鉍泥自身の性質
- (ii) その固着の割合
- (iii) 測定使用時の塩類溶液の濃度およびその荷電値（酢酸アンモニウム以外にも酢酸カルシウム、酢酸バリウムなどがその測定に用いることができる）
- (iv) 腐植質含量ならびにその組成
- (v) 腐植質の他の金属イオンとの結合状態

測定の結果その差はほとんど認められない。（処女鉍泥 1.5 m.e., 鉍泥 1.6 m.e.）このことから塩基置換能に対する熟成の影響はほとんどないものと考えられる。また処女鉍泥の腐植質量が鉍泥よりも大であるにもかかわらずその塩基置換容量が小さかつ両者ともその値がほぼ

同一であることは、本報の場合、塩基置換能に対する腐植質の影響は極めて小さくまたその腐植質がほとんど金属イオンにより飽和されているものと推定できる。

### 7.7 熱容量

一般に鈰泥の熱的性質は比熱、熱容量、熱伝導率などで表わすことができる。熱容量は鈰泥療法に際し、その値が大なる程熱保有状態が良いため治療上極めて都合がよい。しかも熱容量は含水量によつて著しく影響を受ける。すなわち含水量と熱容量との関係をグラフにて示せば Fig. 6 のように直線関係にある。したがつて含水量の少ない場合には鈰泥療法に際し極めて都合が悪く適当に水を加えて含水量を上げる必要がある。含水量は容水量を上回ることはないから（含水量が容水量を上回れば当然水相と固相とに分離する）、てん絡療法の場合、その含水量は通例 30～40%，すなわち熱容量 0.44～0.52 が普通の値である。本報の場合その熱容量は 0.494 で割に高い値を示している。

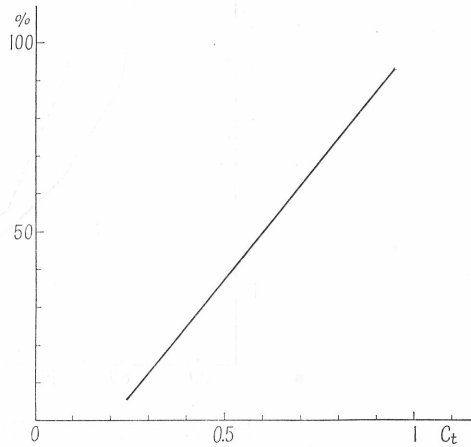


Fig. 6. 熱容量 ( $C_t$ ) と含水量 % との関係

### 7.8 冷却曲線

冷却曲線の測定は従来試料を 18°C から 0°C に冷却して下降する温度とそれに要する時間とを以て表わしていた<sup>27)</sup>。しかし実際的な見地から、18°C を冷却して求める方法よりも実際時の温度を基準にして測定した方がより合理的と考えられる。すなわち実際使用時の状態（てん絡または泥浴）にて 80°C 前後に加温された試料が自然冷却（人工的な冷却は行なわない）により受ける変化を冷却曲線として表わした (Fig. 7)。鈰泥使用時（てん絡療法）の鈰泥の温度は約 55°～45°C であり (Acqui T. においては 50°～49°C にて用いられている)、その間の冷

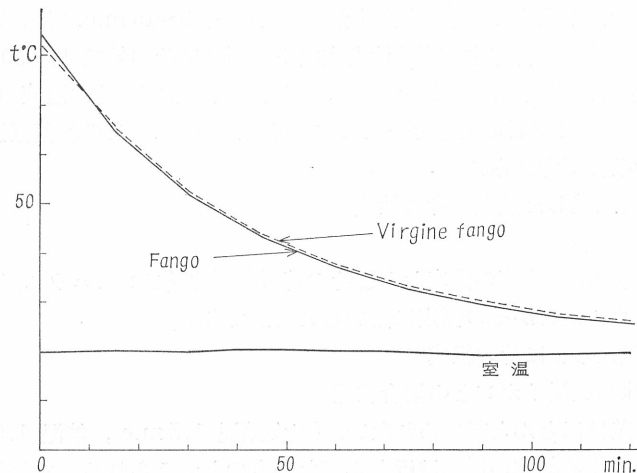


Fig. 7. 冷却曲線

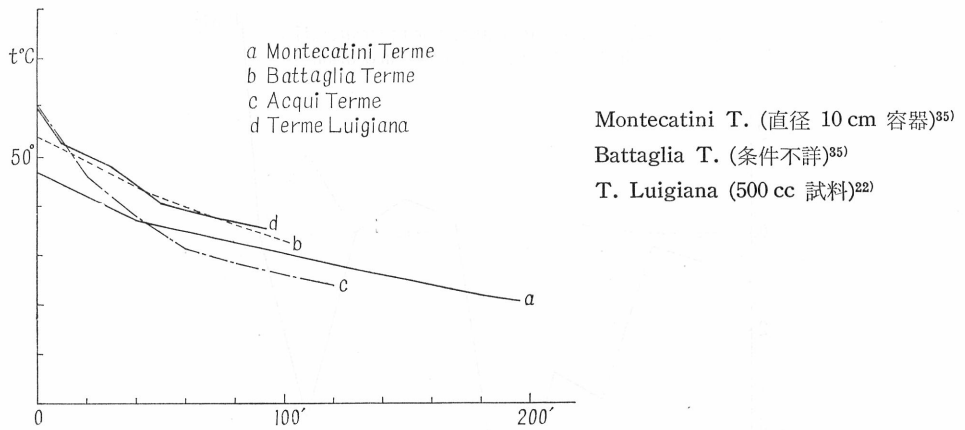


Fig. 8. 各種鈹泥の冷却曲線

却が緩やかであればより理想的な訳である。ただ本実験に当つて、その測定条件が区々であるため<sup>22) 23)</sup>、その比較に当つては諸条件を一定にする必要がある。本邦においては処女鈹泥と鈹泥との間には何んらの差も認められない。すなわち熟成による影響はほとんど認められなかつた。

Fig. 8 はイタリアの鈹泥の冷却曲線の測定例を示す。本例の場合も熱容量と同様にその含水量によつて曲線の度合も異なる（もつとも同一含水量で測定することは實際上あまり意味がない故、その比較に当つては測定条件が同一ならば比較対照できる）。

### 7.9 容水量

容水量が小さいこと（すなわち当然含水量も小さくなる）は比重が大となることを意味し、てん絡療法時、身体に与える重量感は大となり治療上極めて都合がよくなる。一方泥浴療法の場合には比重よりも容水量の大きい方がよくしたがつて熱容量も大となる。すなわち泥浴の場合には比重の持つ意義よりもむしろ容水量の持つ意義の方が実際上大となる。（容水量の大きな程泥浴に使用される鈹泥の量は少なくて済み経済的にも有意義である）

一般の鈹泥についての容水量は 0.3~0.7 であり本報の鈹泥の容水量は 0.46 とかなり小さい。わが国の鈹泥はそれに反しそのほとんどが 1 以上の値を示している<sup>2)</sup>。

容水量の測定に際し一旦乾燥した場合には若干容水量が低下するので乾燥試料と水とを混和後充分放置することが必要である。

処女鈹泥の容水量 0.53、鈹泥の容水量 0.46 と熟成によりその容水量が減少していることは極めて興味ある現象である。すなわち熟成によりその容水量は低下することになる。このことは熟成期間中に鈹泥の含水量が低下する例からも推察できる<sup>19)</sup>。すなわち T. Sirmione の鈹泥について 3 年間の熟成によりその含水量は 54.80 % から 32.60 % と減少している。

すなわち熟成が 100 % 進行した場合には自然状態においてその容水量は含水量と等しくなる。これは人工鈹泥の大きな特徴であり、熟成により容水量が低下し、その結果てん絡療法に適した鈹泥が得られることになる。

わが国の鈹泥はいずれも天然鈹泥であり、その主なものはほとんど酸性で、それらの容水量は 1~3 と極めて高い<sup>2)</sup>。このことはその生成構序が大きく影響し、人工鈹泥と天然鈹泥との

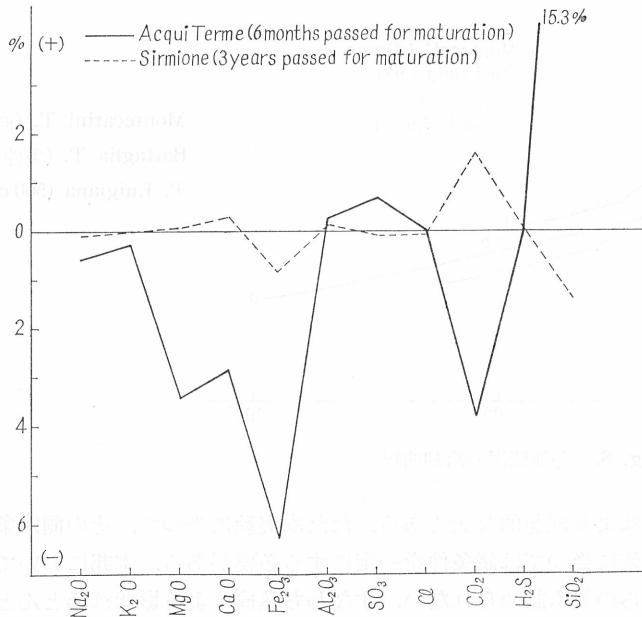


Fig. 9. 主要成分の変化

一大相違点である。すなわちわが国のような天然鉱泥（すなわち容水量が1以上）は泥浴に適しており、その逆にイタリアのように人工鉱泥にあつては（すなわち容水量1以下）てん絡療法に適していることになる。

### 7.10 化学成分の変化

熟成現象により鉱泥の化学成分が変化することは極めて興味あることで他の物理的な性質の変化と相併せて考察する時、熟成の意義を総合的に解明することができる。

本報の処女鉱泥、鉱泥の主要化学成分の変化(%)を Fig. 9 に示す。Sirmione の鉱泥の場合に比して変化量が大きいのは Acqui T. の場合、処女鉱泥との比較であり、Sirmione の場合はすでに鉱泥化されてあるもの（おそらく天然鉱泥と思われる）との比較であるためかなりの差が認められるのは当然である。

この化学成分の変化に影響を与えるものとしては次の諸条件が挙げられる。

- (i) 処女鉱泥の組成ならびに性質
- (ii) 熟成に用いられる温泉の性質 (pH, 泉温, 含有成分など)
- (iii) 熟成池の状態 (温泉の流出状況, 規模など)

本報の場合、無水珪酸を除いて（無水珪酸の増加 15.3% はいわゆる見掛け上の増加であつて真の増加とは考えられない）。その多くは減少の傾向にある。すなわち熟成期間中その多くの成分は溶出離脱の傾向にある。一応僅かではあるが増加を示しているものは Li<sub>2</sub>O, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO, SO<sub>3</sub>, Cl, H<sub>2</sub>S, NH<sub>3</sub> などが挙げられるがいずれもその増量は 1% 以下であり絶対的増量とは限らない。ただ注目すべき点は Li<sub>2</sub>O と ZnO の増加である。Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> の溶解度, ZnS の生成を考える時その増加は二次的なのと考えられる。二次的に増加したのものとしては SO<sub>3</sub>, Cl, H<sub>2</sub>S が容易に考えられるが、その増加が果して単なる見掛け上のものかまたは二次的

Table 5. Analytical results of Terme Sirmione-fango (dried at 110°C)<sup>18)</sup>

Component	1	2	3
Na <sub>2</sub> O	0.0794%	0.0529%	0.0629%
MgO	0.0100	0.0120	0.0097
CaO	52.79	53.12	53.76
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.18	1.32	1.62
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.212	0.390	0.310
SO <sub>3</sub>	0.077	0.060	0.075
Cl	0.091	0.061	0.068
CO <sub>2</sub>	32.44	33.97	33.99
H <sub>2</sub> S	0.002	0.006	0.004
SiO <sub>2</sub>	9.30	7.93	7.02
loss on ignition	2.65	2.56	2.26
insoluble part	0.34	0.52	0.82
Total	100.1714	100.0019	99.9996
water content	54.80	32.60	48.90

- 1 湧出地において採取された鈹泥
- 2 同上鈹泥を3年間熟成したもの
- 3 1よりやや離れた所の鈹泥を10ヶ月熟成したもの

なものかということの判定は単なる化学分析では解決ができず、アイソトープ利用の熟成を行なえばその行動はさらに決定的なものとなることができよう。ただ SO<sub>3</sub>, Cl, H<sub>2</sub>S, NH<sub>3</sub> の増加は熟成使用の温泉が食塩泉（含硫化水素）であるため吸着ないし結合により二次的に増加したものであると推察することは可能である。

炭酸塩の減少はアルカリ金属、鉄などの減少と関連していることが容易に推定できる。

### 8. 分類

鈹泥の分類はその化学成分を基準に分類することは容易である。著者は従来の分析表を参考にして鈹泥を次のように分類した。

	CO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	S	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
(i) 炭酸性鈹泥	>10					
含珪酸-炭酸性鈹泥	>10	>40				
含硫黄-炭酸性鈹泥	>10		>2			
含カルシウム-炭酸性鈹泥	>10			>30		
(ii) 珪酸性鈹泥		>40				
含炭酸-珪酸性鈹泥	>5	>40				
含炭酸・鉄-珪酸性鈹泥	>5	>40			>15	
含アルミニウム-珪酸性鈹泥		>40				>15
(iii) 硫黄性鈹泥			>10			
含炭酸-硫黄性鈹泥	>5		>10			

(数値は%量を示す)



ただ分類の基準となる数値については資料が少なく温泉の分類のように明確に示すことはやや困難であるが著者は一応次のような基準のもとにその分類を試みた。

この分類に従えば本報の鉱泥は珪酸性鉱泥に属する。(その他の例では, Battaglia の鉱泥が含珪酸-炭酸性鉱泥, 別府の本坊主地獄の鉱泥が含アルミニウム-珪酸性鉱泥, 紺屋泥が含アルミニウム-珪酸性鉱泥に属する)これらの分類と治療効果との関係は全く未知数であり今後の研究によらねばならない。

## 9. 総括

Acqui T. の処女鉱泥ならびに鉱泥について主として化学的な面から分析を行ない, 熟成の意義を実験的に解明した。

Fangothrapy の作用の主たるものはその物理的なメカニズムにあり, 化学的な因子の果す役割はかなり小さいものといわれている。そのため鉱泥の物理的性質として, 本報には検討されなかつた粘稠度, 沈降容積なども重要な要素の一つとして挙げることができる。しかしながら鉱泥が“熟成”により人工的に生成されるものという概念のもとではこの熟成現象の理論的ならびに実験的解明は極めて重要なものでなければならない。この熟成が, 物理的ならびに化学的に及ぼす影響は従来全く検討されておらず, 本研究の結果, 著者は次の諸点を仮説として設定することができた。

- (1) 熟成により腐植質含量は低下するが, その腐植化は促進される。
- (2) 触媒作用は熟成により増加する。
- (3) 熟成により主要成分の多くが溶出する。
- (4) 冷却曲線に及ぼす熟成の影響はほとんど認められない。
- (5) 塩基置換能は極めて低く, 熟成による影響は認められない。
- (6) 含水量は熟成により低下する (このことはすでに定説となつている)。
- (7) 硫化水素の存在の場合, 熟成によりその含量は増加する。

なお本研究においては鉱泥の腐植度合, 脱水曲線を測定し, また化学分析値の検討法として比重による方法を採用し満足する結果を得た。その他鉱泥の分類を化学成分を主体とし, その主要成分により, 炭酸性, 珪酸性, 硫黄性の三者に分類することができた。

終りに当り本研究の機会を与えて下さつたローマ大学の Prof. M. Messini ならびに Istituto Superiore di Sanità の Prof. B. Visintin に感謝する。またイタリア留学に際し御尽力下さつた, 国立衛生試験所長刈米達夫博士および外村環境衛生化学部長, 小幡温泉試験室長にも深く感謝申し上げる。

## 文 献

- 1) Messini: Trattato di Idroclimatologia Clinica, p. 1229 (1951) Cappelli Editore-Bologna.
- 2) 服部: 九大温研報, 1, (No. 2) (1947).
- 3) 服部: 九大温研報, 1, (No. 3) (1948).
- 4) Messini: Trattato di Idroclimatologia Clinica, p. 1230 (1951).
- 5) Messini: ibid. p. 1235 (1951).
- 6) Acqui Terme—Note bibliografiche e precisazioni terapeutiche (1956).
- 7) 北村: 実践医学, 5 (1935).

- 8) 北村: 実践医学, 6 (1936).
- 9) 佐藤: 日温気候学会誌, 7, 32 (1940).
- 10) 児玉: 第 20 回日本温泉気候学会総会講演 (1955).
- 11) 森永: 第 22 回日本温泉気候学会総会講演 (1957).
- 12) 岡田: 岡大温研報, 20, 1 (1958).
- 13) 泉: 岡大温研報, 26, 1 (1959).
- 14) Parlati: Ann. Chim. App. 13, 204 (1923).
- 15) Mameli, Carretta: Ann. Chim. App. 26, 475 (1936).
- 16) Bragagnolo: Ann. Chim. 40, 12 (1950).
- 17) Monforte, Labruto: Ann. Chim. 42, 344 (1952).
- 18) Migliorati: La Clinica Termale, 6, 9 (1953).
- 19) Labruto: Ann. Chim. 44, 380 (1954).
- 20) Andrisano, Amoretti, Artusi: Chimica, 33, 433 (1957).
- 21) Vascellari: Boll. lab. Chim. prov. 9, 154 (1958).
- 22) Talenti, Borgioli: La Clinica Termale, 11, 90 (1958).
- 23) Berbenni: Ann. Chim. 50, 1769 (1960).
- 24) 大分県温泉調査研究会報告, 9, 62 (1958).
- 25) Handbuch der Bäder-und Klimaheilkunde (1963), Friedrich-Karl, Schattauer-Verlag, Stuttgart.
- 26) Handbuch der Lebensmittel-Chemie (Band 8: Wasser und Luft) (1941), Verlag von Julius Springer, Berlin.
- 27) 原生省編: 鉱泉分析法指針, p. 72 (1957) 協同医書.
- 28) 後藤・柿田・広川: 日化, 78, 373 (1957).
- 29) Koltzoff, Sandall: Textbook of Quantitative Inorganic Analysis, p. 721 (1955), Macmillan Company, New York.
- 30) 農林省農技研: 土壤分析法 (1953).
- 31) 熊田: 土壤及び肥料分析 (分析化学講座 9-c) p. 20 (1957) 共立出版.
- 32) 鈴木: 温泉科学, 15, 42 (1964).
- 33) 熊田: 土壤及び肥料分析 (分析化学講座 9-c) p. 35 (1957) 共立出版.
- 34) Bragagnolo, Sanesi: Ann. Chim. 40, 3 (1950).
- 35) Messini: Trattato di Idroclimatologia Clinica, p. 1244 (1951).