

## 豊後の人々が

### 薩摩明礬をつくる (二)

恒松 栖

#### 一 豊後明礬が生産されるまで

江戸時代の別府の特産品として豊後明礬が多くの人々に活用されていたことはよく知られている。明礬は「止血剤」・「皮のなめし」・「媒染剤」・「薬品」などに不可欠なものであった。

国内ではカリウムやアルミニウムの原材料として用いられる明礬石みょうばんせきという鉱物がある。成分が  $KAl_3(SO)_2(OH)_6$  を示し、ミョウバンに類似している。明礬石は、六角板状またはうるこ状の結晶を示し、塊状または粒状で存在する。塊状のもののはつやがなく白色・灰色、時には帯紅おびべに・黄色・赤褐色などもあり条痕は白色である。変質を受けた火成岩中に脈または塊を成して含まれ、兵庫県朝来市生野町栃原、むつ市川内町大場などに産する。明礬石を焼いて水で湿らせながら空気中に放置しておくると細かい粉の焼ミョウバンになるといふ。

本来、ミョウバンは永く中国からの輸入品であり、国内で独自に生産されるようになったのは江戸初期である。

最近明らかになったことであるが、国宝の京都市左京区慈照寺境内に建つ銀閣は足利義政の東山殿ひがしやまどのの観音殿として室町時代の延徳元(一四八九)年に建築された国宝である。二階建ての楼閣建築で屋根は宝形造りの柿葺こけらぶきである。この銀閣は、足利義満が造営した金閣の金箔を張り巡らしているのに対して白く輝く銀閣として知られている。

しかし、銀閣は金属の銀箔を貼っていたという痕跡はない。ところが近年の修復工事で明らかになったことは壁面に黒漆くろうるしを施し、其の上に白土をのせさらにミョウバンを溶かした液を塗るといった技法で銀箔の代わりに白く輝く建築方



京都慈照寺境内に建つ銀閣

法を使っていた。ミョウバンが結晶となつている場合は八方形で白く輝くその特性を生かした建築方法を駆使したことが判明したといふのである。(注)京都市教育委員会 室町時代のミョウバンは、国内産のものではなく中国を中心とした外国製品によつてまかなわれてい

た。このことから、銀閣の白く輝く建築はミョウバンの特性を生かした輸入品によって造られた。

太田勝也氏の「江戸時代前期長崎来航唐船数と積荷の分析」(慶安元(一六四八)年の場合)の研究によれば、出帆地別積載状況から福州からミョウバン二万斤と三二二籠、安海から一七四二籠、漳州から二四五籠とあり、ミョウバンは福建省沿岸地域からの船で日本に持ち込まれていたようである。銀閣が輸入ミョウバンの使用によって造られた後、ほぼ百八十年後に国内産の豊後明礬が製造されたことになる。

## 二 豊後明礬の生産開始

豊後の人々が薩摩明礬をつくる(一)で明らかのように渡辺五郎右衛門がミョウバンの製造に成功してから国内産のミョウバンが盛んに行われるようになった。しかし、国内産のミョウバンの品質や生産量の問題が常に課題となってきた。ミョウバンを生産するための膨大な設備費や自然災害の影響で安定した生産の仕組みは確立できにくかった。

時代は下がるが、正徳三(一七一三)年、寺島良安の『和漢三才図会』の卷六十二之条に南京、山東、福建などの土産品の中にミョウバンが取り上げられている。このことから当

時は中国産のミョウバンが重宝されていたことが推測される。

加えて中国からの安価なミョウバンの輸入によって生産基盤が常に脅かされるといった悪循環が繰り返された。

享保年間にいたって豊後明礬の生産を多額の運上銀を出して進めていた脇儀助(一七〇八〜一七七五)は、ミョウバンの生産の支障となっている「唐明礬」の輸入を差し止めるかあるいは制限するためには豊後明礬の品質の良さを幕府に認めさせることが第一と考え、様々な手法を模索した。

享保十四(一七二九)年儀助は、豊後明礬の取り扱いをする大坂商人の大和屋利兵衛や近江屋八郎兵衛を伴い出府して幕府に唐明礬の輸入削減を願った。しかし、その願いはかなえられなかった。そこで、儀助は幕府の薬事方に「豊後明礬」の薬性吟味を願って幕府の和薬種吟味掛役医師丹羽正伯の吟味を受けられることになった。

享保十五年儀助は正伯の求めに応じて正伯の庭先で和明礬(主として豊後明礬)の精製法を披露して直接吟味を受けることができた。丹羽正伯は、庭先で精製されたミョウバンを配下の医師たちに与え薬効を確かめさせた上で儀助に下記のようなお墨つきを渡した。

豊後国野田村明礬山は先年迄相稼 殊ニ近年唐渡同断之上明礬致製法出方モ多出候得共 近年打続唐明礬多ク渡候ニ付和明礬一円通用無之 右之山相統難成故唐明礬差扣候様ニ被仰付候儀相願候ニ付 此度和明礬製法并出来高ニ而御吟味之上 唐渡年々式・三千斤程宛為御用物長崎ニ被差留 其余は外唐菓種之内払底成物ト振替持渡候様ニ唐船江被仰付 尤和明礬專世上通用之儀五ヶ所和種改所江申付候間 自今隋分和明礬性合宜仕立世上差支無之様ニ多仕出シ直段格別高直ニ無之様ニ可致候

享保十五庚戌三月

丹羽 正伯 印

権四郎 殿

儀 助 殿

以上

儀助のミヨウバン精製の努力によって国産ミヨウバンの保護とミヨウバンの生産量の確保、安価供給を条件に唐明礬の輸入差し止めが実現した。

しかし、ミヨウバン請負の幕府への運上銀は年とともに増額負担となった。また、豊後明礬の他に肥前、肥後、能登、甲斐、相模箱根、遠江、飛騨などの産出が見られ、其の上脇売りが多くなりミヨウバンの供給はしばしば混乱が生じた。加えて唐明礬の輸入も再び多くなっていった。

享保二〇（一七三五）年頃、運上銀の上納を条件に幕府が認可した国産ミヨウバンの精製・販売及び輸入ミヨウバンの販売統制機関として明礬会所が大坂と江戸に設置された。当初は豊後産のミヨウバンが多くを占めていたが他地域の生産や中国からの輸入も増加したため宝暦八（一七五八）年京都と堺にも会所を設置し統制を強めた。さらに、天明二（一七八二）年には薩摩産のミヨウバンや輸入ミヨウバン専門の明礬会所が四つの都市に設置された。

儀助は、市場調査を行い輸入量を半分の五万斤に抑えることに成功した。そして、ミヨウバンの買い付けは、儀助が一手に行うことを願いだした。儀助は唐明礬とともに市場に回り始めた霧島、箱根産などの他国産の和明礬を一手に引き受け、品質の粗悪なものは再度精製しなおして販売する許可を奉行所から受け良質なミヨウバンの販売に努めた。

### 三 薩摩明礬のひろがり

豊後明礬の始まりは江戸時代初期、寛文六（一六六六）年

から同十一（一六七一）年にかけてほぼ完成したものと考えられている。その後、豊後の人々が薩摩藩に定着して豊後明礬の製法をもとに薩摩明礬を製造し始めたのはそれからほぼ六十年ほど後のことになる。

島津藩と豊後の日出藩とは、大名同士が特別な関係があった。

寛永十七（一六四〇）年薩摩藩において島津久通が山か野の金山を発見した。寛永六（二六二九）年十月鶴成金山（日出藩―山香町―最盛期には人夫・商人など七〇〇〇人）が開鉱されているのに対して久通は、日出藩主に親書を送り「山か野金山開発のため、熟練鉦夫

三〇名くらい是非譲ってもらいたい。身分は郷士と一般山師と区別して、広い屋敷を与える」と申し入れる。

日出藩主は、馬上金山（立石領―山香町）の鉦夫頭の佐藤伊兵衛に人選を命じ、鉦夫三〇名を栗野の国見に移住させたという。これは島津藩が関が原の戦いの西軍の雄であったこと、日出藩が西軍豊臣家の縁故関係（豊臣秀吉の正室高台院の甥）でともに豊臣氏の旧家臣で外様大名であったことなどとかかわって成立したことであろうと言われている。

山か野金山への鉦夫の派遣がひとつのきっかけとなったのが年代はやや下がるが「薩摩明礬の製造にも豊後の人たちがかかわっている」ことが判明した。

薩摩明礬の生産拠点となった湧水町の栗野岳温泉の八幡地獄そばの山の神に残されている石造の祠や手洗い鉢、灯籠銘から元文年間に（一七三六から）ミヨウバン生産が始められていたことがわかる。しかも山の神への石造の祠や手洗い鉢や石灯籠等をミヨウバン製造の安全を願って寄進した人たちはともに豊後国の出身者であった。また、薩摩明礬は栗野岳以外の地域でも盛んに生産されていたことが判明しているが、その生産開始時期や生産場所については後述することにした。



豊後の人々が明礬をつくり山の神を祀った



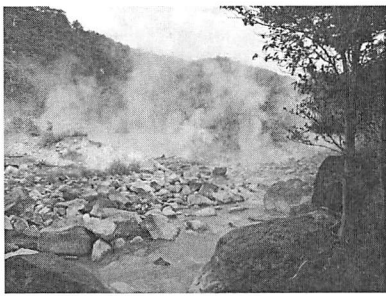
豊後の人々が派遣されていた山か野金山

#### 四 薩摩明礬の生産地

江戸後期、天保十四（一八四三）年の『三国名勝図会』に明礬にかかわることを取り上げているのは踊郷・栗野郷の二郷である。即ち、踊郷の産物の土石類の明礬の項に次のように記されている。

「霧島山西嶽下処々に産す、土俗に明礬山と号す、その地を山の城やまのじょうと言ひ、又湯池ゆのいけと言ひ、上湯池といひ、新山といふ、其の内上湯池に最多く産す、往昔は此山中手洗い藪山といふ処にも産せしに、今は其の製場を罷めたり、明礬は、六十年前安永の比豊後の国の市平といへる者、創業せりと言ふ」。

このことからミヨウバンは、霧島山西嶽（韓国岳）の麓の数箇所生産されているということである。人々はミヨウバンを生産する所を明礬山といった。ミヨウバンを生産する所は



噴煙をあげる山の城（立入禁止区域）

「山の城・湯池・上湯池・新山」である。踊郷の中でミヨウバンを最も多く生産をしていたのは「上湯池」であったが、古くは「手洗い藪山」でもミヨウバンを生産していた。



研修所内で湯煙を上げる湯の池（立入禁止区域）

の様相を呈している。近くの小川は青色に変色し別府の海地獄を想起させるが下流の河原の石は赤く変色している。

湯池は、関平温泉から北に向かつて石坂川沿いに約四キロメートル進んだ「二一世紀自然研修所」内にある。湯の池川をはさんで噴気地帯が広がりいきよい良く噴煙を噴き上げている。上湯池はさらに石坂川の上流に当たる場所で立ち入り規制が強く現地での確認が難しい。

新山は、新湯のことではないかと想定されるが確認が無い。また、手洗い藪山は、関平温泉のおよそ一キロメートル北に位置しているがミヨウバン製造の痕跡は残念ながら認められない。

安永（一七七二～一七八〇）のころ豊後の国の市平という

人が創業したという。つまり、踊郷おどりごうにおいても豊後の国の出身者がミヨウバン製造の主役をなしていた。このことは、島津藩の山か野金山の開発に豊後の人々がかかわったことと重なることになる。

栗野岳八幡地獄でのミヨウバン製造は享保末(一七三五年)に行っており、元文初め(一七三六年)山の神に石造の手洗い鉢や灯籠を寄進していることから踊郷でのミヨウバン創業の時期は、栗野岳温泉八幡地獄でのミヨウバン製造に遅れること三六年ということになる。

栗野郷では物産の土石類の項には次のように記されている。

明礬「小羽村栗野嶽山中温泉の地より産す」とあり、栗野岳温泉の八幡地獄の一箇所だけである。栗野のミヨウバン製造のきっかけ等については『別府史談』二三号「豊後の人々が薩摩明礬をつくる(一)」に詳述しておりである。

また、昭和十五年七月発刊の『鹿児島県史』第二巻、第三編「民生及び産業の項」に次ぎように記されている。

「明礬は、霧島山方面の産である。『要用集抄』・『薩藩政要録』巻六及び歴代制度 卷一〇上』の『寛政上使答書』は、夫々曾於郡一山・栗野一山・踊五山或は六所、或は曾於郡一



白鳥温泉上湯の南方 200m の地獄地帯

原村にある白鳥温泉である。白鳥温泉は、えびの市役所から南方のえびの高原へ向かってほぼ八キロメートル、白鳥山の麓に下湯と上湯の二つの温泉からなっている。

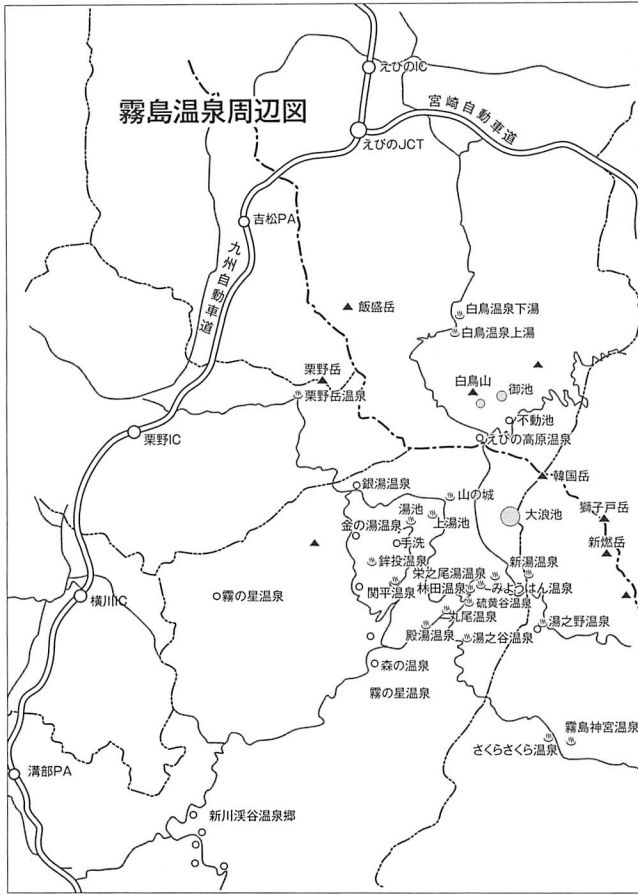
白鳥温泉上湯の南方約二〇〇メートルに北に向かつて開かれ、地面一帯から白煙を噴き上げている地獄地帯がある。地獄周辺はクロキ・ハイノキやかえでなどの樹木に囲まれ古くはミヨウバン生産がなされたと推定されるが、昭和期にはえびの高原で生産される硫黄産地の拠点として賑わいを見せたという。

栗野一山は、先に述べたように栗野岳温泉の八幡地獄である。又、踊五山或は六所とある場所は次の地点が想定される。新湯温泉、湯之野温泉、みょうばん温泉、山の城、湯池、上

所・踊四所・飯野一所を挙げている。年産額は寛政上使答書では七、八萬斤といふ。」とある。

寛政上使答書に述べられている曾於郡一山とあるのは今日の曾於市に該当する場所であろうが特定できていない。

飯野一所は、諸県郡飯野邑もろがたくんいひのむらの正



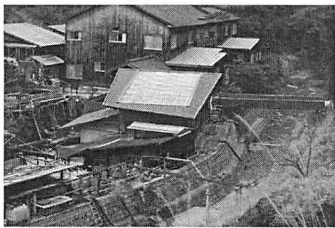
湯池ゆのいけなどであろう。しかし、硫黄谷温泉いおうだに、湯の谷温泉ゆのたになどもミヨウバン生産の地と推定される。

新湯温泉は、えびの高原温泉から大浪池の西を南に約五キロメートル進んだ三叉路を東に高千穂河原の方へ進むと南斜面から噴気を放出する地獄地帯に続いて新湯温泉がある。昭和二九年に地すべり事故で壊滅したが復旧し今日に至っている。小さな小川の川岸に旅館と浴場とが並んで建ちひなびた

温泉のムードを醸し出している。隣接する地獄は広い範囲にわたって湯煙が立ちのぼり、この地で採集したミヨウバンばんを土をかき集め水に溶かしてミヨウバンを精製し生産したのである。地獄の南西に広がる斜面の地獄周辺には青粘土が路出しているが地獄の噴気と熱で変色している。また、地獄周辺にはクロキやハイノキの群生が各所で認められる。

湯之野温泉は、新湯温泉から約一キロメートル南東に進んだところにある。近くには国民宿舍みやま荘もある。『牧園町誌』(平成三年)の第六章「踊郷の産業」の項に次のように記されている。

「天保の財政改革(一八四一〜四三)の際、調所広郷は、いち早くミヨウバンのことに着目し霧島明礬のことを桐野孫太郎に命じて湯之野の採掘



新湯温泉



新湯温泉に隣接する地獄地帯

所を開いた。

幕末の弘化三年から嘉永元年まで大坂仕登斤高は次のとおりであった。弘化三（一八四六）年三七、五〇〇斤、同四年二〇、〇〇〇斤、嘉永元年四七、〇〇〇斤を生産した。ミヨウバンは白石粘土に硫酸を作用させて硫酸アルミニウムを作り、硫酸カリウムを作り蒸発濃縮し、冷却して粗製品とし、得たものを再結晶させるといだが、霧島での工程まで進められたかはわからない。」

弘化三年から嘉永元年にかけて二万から四万七〇〇〇斤も薩摩明礬の生産量を示していることは薩摩藩にとっては重要な産業であったことが考えられる。日本全体の中でも有数の生産量を誇っていたことがわかるが、生産工程でどの程度の精度があつたのかは定かではない。

このことは、豊後の儀助が粗悪な製品を一手に引き受け精製しなおして商品化したこととのかかわりも解明の要がある。

みょうばん温泉は、えびの高原温泉から南に進み、新湯温泉西の三叉路を過ぎほぼ二キロメートル



湯之野温泉の噴気孔



天保年間のころのみょうばん温泉  
（「三国名勝図会」より）

西へ進んだところにある。広い地獄地帯が広がっていたところから噴気を噴き上げ地獄としての勢いが強い。この地は地

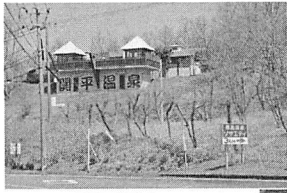
名にも現されているようにミヨウバン生産の一拠点となつていたのであろう。地獄をとりまく斜面一帯にはミヨウバン精製の原料となるミヨウバン礬土と思われる土が多く認められる。みょうばん温泉は古くから知られた温泉であつたが数度にわたる山崩れのため、旅館は無く温泉の供給施設から数本のパイプで他の温泉地につながっている。



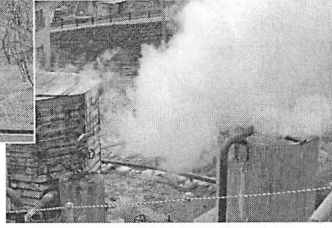
みょうばん温泉の源泉となる地獄帯

硫黄谷温泉は、みょうばん温泉から南西に向かって進むと栄之尾温泉、林田温泉、硫黄谷温泉、丸尾温泉と連なり霧島温泉郷の中心地である。地底から噴出する噴気や温泉も豊かなところであるが、その中で硫黄谷温泉は白い噴気を高く噴き上げ勢のよさが目を引





関平温泉



いぎおいよく噴煙を噴上げる丸尾温泉



天保年間ごろの硫黄谷温泉  
（「三国名勝図会」より）

く。噴気孔の周辺は空き地も  
あり古くはミヨウバンの生  
産に活用されていたである  
うと想定されるが確実な証  
拠はまだ得られていない。

関平温泉は、硫黄谷温泉の  
北西ほぼ二キロメートルの  
ところにある。付近には噴気  
を地面から噴き上げる地獄な  
どの様子は捉えられないが、  
近くには「三国名勝図会」で  
示された手洗い藪山などもあ  
りミヨウバン生産の地ではな  
かったかと思われる。これも定  
かなことは検証できていない。

### 五 薩摩明礬製造の諸条件

ミヨウバンの製造には地面  
一帯から吹き上がる地獄の噴  
気量が豊かであり、地表面の

土は青粘土のようなアルミニウムやカリウムの成分が含ま  
れ、水に溶け易いものがよいとされている。

明礬の製造には欠かすことのできないのがハイノキの木灰<sup>あ</sup>  
汁である。ハイノキ科の植物はハイノキを初めクロキ、クロ  
バイ、ミミズバイ、シロバイなどが多量に必要であるが、霧  
島山系にはクロキをはじめハイノキが多量に繁茂している。

豊後明礬を多量に生産する時に宮崎を初め九州各地からハ  
イノキの木灰を集めたという。このことから薩摩は霧島山  
中を初め各地に分布しているハイノキに恵まれていたことが  
有利な条件であったと思われる。

それらに加えて、明礬製造に重要なことは、明礬製造の技  
術である。豊後の人が具体的にはどのような方策によって薩



各温泉地周辺に群生しているハイノキ

摩に定住し明礬製造に従事したか  
は不明である。しかし、島津藩の  
庇護の下で山か野金山を開発する  
ために豊後日出藩から三〇名もの  
人々が薩摩に定着したことを考え  
ると、明礬づくりもほぼ同様の方  
策によって薩摩に入り込んだので  
はないかと推測される。今日に至

るまで薩摩明礬を創業したという「豊後の市平」や「中西伊左衛門・後藤百左衛門」の詳しい所在の確認はできてないが追って明らかにしたいものである。

## 六 ミヨウバンの化学的な構成

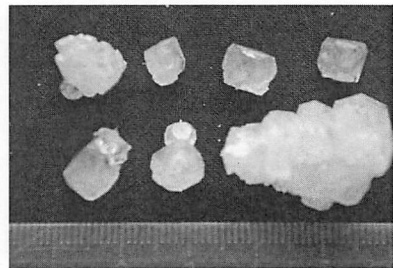
ミヨウバンの構成イオンは $K^+$ ・ $Al^{3+}$ ・ $SO_4^{2-}$ であるがイオンのほかに水和水を含むので、実際の組成式は $AlK(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ である。

ミヨウバンの生成は硫酸アルミニウム $Al_2(SO_4)_3$ と硫酸カリウム $K_2SO_4$ の混合溶液を冷却すると、ミヨウバンの正八面体の結晶が析出する。混合液中の $K_2SO_4$ と $Al_2(SO_4)_3$ の物質量の比が1対1でなくても、析出してくるミヨウバンの結晶中の両者の物質量は常に1対1となる。

ミヨウバンは $Al_2(SO_4)_3$ と $K_2SO_4$ からなる塩であり、水溶液中では完全に電離する。このため、複塩と呼ばれる。 $Al_2(SO_4)_3$ は弱塩基 $Al(OH)_3$ と強酸 $H_2SO_4$ の塩であるから、その水溶液は弱酸性を示す。

現在、ミヨウバンは「アルミニウム・硫酸・アンモニウム」を原料として化学的に製造されている。

江戸初期からはじめられたミヨウバン生産は幾多の難関を



明礬礬土とハイノキの木灰汁で精製したミヨウバンの結晶

乗り越えながら明治に至るまで継続されてきた。明治初期以来、ミヨウバン製造が年とともに衰退をしていくことになるが、長い間ミヨウバンの精製法は幕府の専売として守られてきたために製造方法が具体的に記録として残されなかった。その為、製造方法は不明のままであった。そこで、長い間、湯の花の製造法について調査研究していた筆者が、平成十八年に江戸時代に書き残された貝原益軒の『豊国紀行』や『鶴見七湯廻記』などを手がかりに「湯の花とハイノキの木灰汁」とよって豊後明礬の再製に成功した。ミヨウバンの白く透き通った正八面体の大きな輝きを持つ結晶までには至っていないが三〇グラムほどの結晶の精製にたどり着いた。

## 七 ミヨウバンの使われ方

今日ではミヨウバンの用途としては、上水道・工業用水の「清澄剤」・「紙のにじみ止め（サイジング）」・「水ののめり取り」・「つけもの」などの家庭料理などにも使われる。

東南アジアのベトナムのメコン河流域のデルタ地帯では飲料とする水が汚泥の溶け込みで水質に問題があることが知られている。この問題の解決方法として飲料とする水にミョウバンを溶かし込むと水の底に汚泥が固まって沈殿し、きれいな水となつて飲み水に使えることが注目されている。しかし、

ミョウバンの分量をあまり多くすると健康被害も生じることがあるので十分に検討を要するといわれている。いずれにしてもベトナム地域や東南アジアの人々の飲料水の確保にミョウバンの果たす役割が大きいことが証明されている。つまり水の清澄剤として利用されることがわかっている。

また、家庭でつくる「糠漬け」のときの中にミョウバンを少々入れるとナスの色がより鮮やかになることや秋の味覚である「栗の甘露煮」にミョウバンを少々溶かした溶液につけると栗の色が変色せずにあめ色に保つことができるといわれている。

「生け花」で水を吸い上げにくい花木のバラ、梅の古木、松などの場合、根元の部分を花バサミの背の部分で軽くたたきその先にミョウバンを少しまぶすとよく水を吸い上げるといわれている。ミョウバンも人々の生活の知恵によって様々な活用されている。

## 七 九州明礬関係略年表

- 一四八九（延徳二） 銀閣造管に銀箔の代わりに明礬を使用したらしい。
- 一六四〇（寛永一七） 島津久通が山か野金山を開発する。
- 一六四八（慶安一） 中国福建省沿岸地域から船で明礬が送られてくる。
- 一六六四（寛文四） 肥後国八代の人渡辺五郎右衛門が明礬製造を企てるが失敗する。
- 一六六六（寛文六） 渡辺五郎右衛門明礬製造にめどが付く。
- 一六七一（寛文一一） 渡辺五郎右衛門地獄で我が国最初の明礬製造開始。幕府専売特許を与える。
- 一七一一（正徳三） 『和漢三蔵図会』に明礬は速見郡に多く製す。倭明礬の名が用いられ、近世華人に製法を習ったとある。
- 一七三〇（享保一五） 江戸で脇儀助が丹羽正伯に明礬製法を紹介し品質が優秀なことを証明する。
- 一七三五（享保二〇） 明礬の販売機関明礬会所が江戸と大坂にできる。
- 一七三六（元文一） 栗野岳温泉の八幡地獄そばの山神に石造の祠を中西伊左衛門が寄進する。
- 一七三七（元文二） 栗野岳温泉の山神に豊後国早見の後藤百左衛門が石造の手洗い鉢を寄進する。
- 一七三八（元文三） 栗野岳温泉の開発者と伝えられる「永山宋栄居士」死没する。

- 一七五八(宝暦八) 京都、堺にも明礬会所ができる
- 一七六三(宝暦一三) 明礬最大供給量二七万一〇〇〇斤。豊後明礬が一六万斤で五九パーセントを占める。
- 一七六七(明和四) 国内生産高二〇万斤。鶴見明礬(森藩)七万斤、野田明礬(幕府領)七万斤。薩摩明礬三から五万斤。肥前島原一万斤。
- 一七七二〜一七八〇 安永の頃、豊後の市平と言う者が薩摩明礬を創業したという。
- 一七七九(安永八) 石造の祠を蘭田武左衛門が三月に寄進す。七月大風によって山神が壊される。九月桐原喜平次などによって再建する。
- 一七八一(天明二) 薩摩明礬の著しい市場への流出が認められる。
- 一七八二(天明二) 薩摩明礬会所が設立された。
- 一七八七〜一七九三 幕府は寛政の改革を行う。
- 一八四一(天保二二) 霧島明礬のことを桐野孫太郎に命じて湯之野の採掘所を開いた。
- 一八四三(天保一四) 『三国名勝図会』に踊郷と栗野郷の明礬のことが取り上げられる。
- 一八四八(嘉永二) 大坂仕登斤高四七、〇〇〇斤を生産した。
- 一八五七(安政四) 明礬会所は幕府の保護を失う。
- 一八六八(明治元) 明治新政府へ運上金七二両を出す。
- 一八八一(明治一四) 安価で質のよい明礬の輸入増大により豊後明礬の商品価値を失う。

一八八四(明治一七) 明礬製造の稼業人救済の一策として『湯の花』の製造を始める。

参考文献(年代順)

- 『和漢三才図会』 正徳三年 寺島良安
- 『三国名勝図会』 天保一四年(昭和五七年復刻版青潮社)
- 『鹿児島県史』 昭和一五年 鹿児島県
- 『資源植物事典』 昭和二四年 北隆館
- 『日本産業史体系8』 昭和三五年 東京大学出版
- 『豊後明礬資料集大成』上・下 昭和四六年 入江秀利・藤内喜六
- 『鹿児島県地名大事典』 昭和五三年 角川書店
- 『日出町誌』 昭和六〇年 日出町
- 『牧園町郷土誌』改訂版 平成三年 第一法規
- 『栗野町郷土誌』 平成七年刊 栗野町
- 『江戸時代の別府温泉史料集成』平成七年 入江秀利
- 『日本歴史大事典』 平成一三年 小学館
- 『湯の花の研究』 平成一九年 恒松 栖
- 『別府史談』 関係各号・二三三号