

水俣病原因工場の産業史・技術史 (4)

飯島 孝 / 岡本達明

はじめに

- I 1932~1950 年のチッソ水俣工場アセトアルデヒドプロセス
 - II 1951 年の技術革新 …… (以上第 27 卷第 1 号)
 - III 1953 年以降の技術革新 …… (以上第 27 卷第 2 号)
 - IV チッソ水俣工場アセトアルデヒドプロセスの総合検討
 - V 水俣病の時系列的検討 …… (以上第 27 卷第 3 号)
 - VI メチル水銀生成機構の研究について
 - 1. 水俣病原因物質としてのメチル水銀化合物
 - 2. アセチレン水和反応と水銀触媒の反応機構
 - 3. メチル水銀の生成機構
 - VII チッソ水俣工場アセトアルデヒドプロセスにおけるメチル水銀の生成
 - 1. 反応速度論の課題
 - 2. メチル水銀生成量に影響を及ぼした製造法の変更と時期区分
 - 3. 実装置停止前後のメチル水銀の実測値
 - 4. メチル水銀生成に関する実装置の基礎データ…………… (以上本号)
 - VIII プロセス系外へのメチル水銀の流出
 - IX 水俣病との相関
- ま と め

VI メチル水銀生成機構の研究について

1. 水俣病原因物質としてのメチル水銀化合物

水俣病の原因物質はメチル水銀化合物（以下単にメチル水銀ともいう）である。水俣湾産の魚介類、水俣病患者の頭髮等からメチル水銀化合物が検出され、一方、チッソ水俣工場アセトアルデヒドプロセスの反応器近辺のパイプから採取したスラッジ等よりメチル水銀化合物が単離された。このメチル水銀化合物は、塩化メチル水銀 CH_3HgCl と同定された。新潟水俣病の場合も、阿賀野川の川魚、患者の頭髮等からメチル水銀化合物が検出され、一方、昭和電工鹿瀬工場アセトアルデヒドプロセス反応塔及び工場スラッジ等よりメチル水銀化合物が確認された。このメチル水銀化合物も、塩化メチル水銀と同定された⁵²⁾。

水銀イオンに有機の炭化水素基が結合したものを有機水銀化合物といい、このうち炭化水素基がアルキル基であるものをアルキル水銀化合物という。アルキル基は、炭素の数によってメチル基 (CH_3-)、エチル基 (C_2H_5-)、プロピル基 (C_3H_7-)、ブチル基 (C_4H_9-) などに分けられる。水銀イオンとメチル基が結合したものがメチル水銀化合物であり、 CH_3HgX であらわされる。ここに X はハロゲン元素で、 CH_3HgX には、塩化メチル水銀 CH_3HgCl 、硫化メチル水銀 $\text{CH}_3\text{HgSHgCH}_3$ 、水酸化メチル水銀 CH_3HgOH などがある。

水俣病の原因物質がメチル水銀化合物であることが突きとめられたのは、水俣地方に発生した水俣病の場合 1960 年から 1962 年にかけてであり、また、新潟水俣病の場合 1965~1966 年であった。その後 1967~1970 年に、喜田村ら、入鹿山ら、田島によって、アセトアルデヒド製造プロセスにおけるメチル水銀化合物の生成機構について解明が進められた。分析技術の進歩に

より微量の有機水銀化合物を確実に検知定量し得るようになったことが、研究を可能としたといえる。これらの研究は医学部の研究者によって行われた。チツソをはじめアセトアルデヒドを製造していた企業や工学部の研究者による研究は全くなかった。以下、主要な研究成果を見てみよう。その詳細は、註に挙げた各報文を参照されたい⁵³⁾。

ここで断っておかねばならないのは、ここに紹介するこれらの研究が、現在の有機化学の専門家の目で見ると明らかに正しくない点が多々あることである。これらの研究が進行している60年代の後半から70年代にかけて、有機化学にはそれまでの教科書を完全に反故にしてしまうような大きな変革があった。量子化学の進展を受けて、それまでの化学構造と反応機構の常識がすっかり書きかえられることになったといわれる。この変化が一番大きかったのが、有機化合物と金属の反応を扱う有機金属化学の分野である。ただし、アセチレン法アセトアルデヒド製造プロセスが1970年代に過去の技術となったこととも関連していると思われるが、これら進歩した有機金属化学の知見を用いてメチル水銀の生成機構を解明した研究は、今日に至るまで依然として存在していない。喜田村をはじめとする諸氏の研究を要約するには、現在の有機化学の知識に立ってそれを行わねばならないと思うが、筆者にはとてもその力はないので、原著者の考えと論点をできるだけ忠実に紹介するにとどめる。

2. アセチレン水和反応と水銀触媒の反応機構

(1) アセチレン水和反応

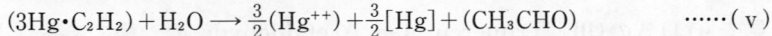
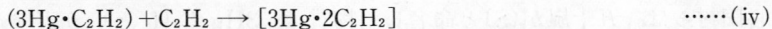
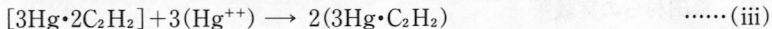
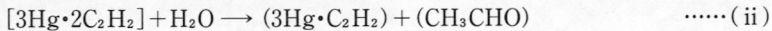
喜田村らは、それまでの文献を広く調べてアセチレン水和反応を次のように整理した⁵⁴⁾。

水銀塩の溶液にアセチレンを吹き込むとアセトアルデヒドが生成されるが、その際中間物質として有機水銀化合物が形成され、これを介してアセチレン水和反応が進行する。その具体的反応過程を喜田村らは次のように想定

を持つのは、この水和反応が強い発熱反応であるためである。

(2) 水銀触媒の反応機構

触媒水銀塩が水銀付加試薬として働くといっても、その反応機構はどのようなものであろうか。この問題について古くから研究が行われてきたが、中間生成物を追及する定量的手段がなかったため、いずれも単なる推論の域を出なかった。五十嵐は、ポーラログラフィーを使って初めてこの中間生成物の量的変化をとらえ、これに基づいて触媒反応機構を次式のように推論した⁵⁵⁾。



上式中の[]は不溶性物質、()は可溶性物質である。

(i)は初期触媒生成反応を示す。Hg⁺⁺イオンを含む硫酸溶液中にアセチレン C₂H₂ を吹き込むと Hg⁺⁺ 3 mol と C₂H₂ 2 mol の割合で結合して白色沈殿物 [3Hg・2C₂H₂] を生成する。この物質を以下[P]と呼ぶ。

[P]は、25°C以下では安定であるが、50°C以上では(ii)のようにアセトアルデヒド CH₃CHO 1分子を放出して可溶性化合物 (3Hg・C₂H₂) を生じる。この物質を以下(S)と呼ぶ。(S)は C₂H₂ に出会うと、(iv)のようにその1分子と結合して[P]に戻る。すなわち、(ii)と(iv)は反復し、かくしてアセトアルデヒドが生成される。

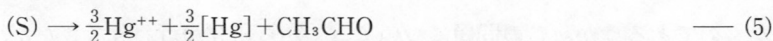
(S)はまた(v)のように分解し、アセトアルデヒド1分子を放出して金属水銀を析出する。これが触媒の劣化反応である。この劣化反応の速度は(S)の濃度に比例しており、触媒の寿命と密接な関係がある。

以上の水銀触媒の反応機構式は、次のようにまとめられる。

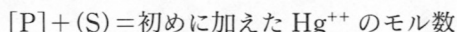
触媒主反応



触媒劣化反応



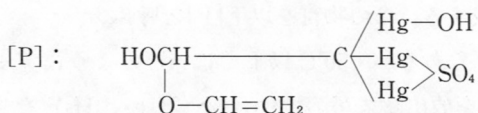
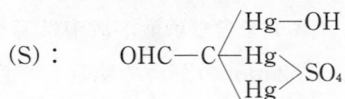
なお、最初に加えた Hg^{++} は、 C_2H_2 と共存する条件ではほとんど完全に [P] と (S) の形で存在し、 Hg^{++} の濃度は極めて小となるので、反応液中では次の関係が成立する。



3. メチル水銀の生成機構

(1) 喜田村らの実験⁵⁶⁾

喜田村らは、五十嵐が (S) と命名した物質は、 $3\text{Hg} \cdot \text{C}_2\text{H}_2$ という実験式から見ても (1) 式の (III) Trimercurated Acetaldehyde の一種であることは明らかであると、(S) 及び [P] の構造を次のように推定した。



五十嵐の示した (3) (4) 式で触媒主反応が運行される間は、 C_2H_2 が (S) や [P] の Hg 原子と結合することはないので、メチル水銀 CH_3HgX は生成されない。喜田村らは、五十嵐の (5) 式に示される触媒劣化反応は (III) から出発して CH_3CHO に向かう変化であるから、この経路こそメチル水銀を副生する機会に富んでいるはずだと考えた。その際 (II) (I) の中間物質になることは疑いないが、これらを水和反応液から分離することはできない。そこで、喜田村らは、まず、(III) からメチル水銀が生成するか否かを確認するこ

表 30 Trimercurated Acetaldehyde よりの CH_3HgCl 生成実験

Ex. No.	試料 (i)	酸	阻害物質	還流時間	CH_3HgCl	Δ'	Δ
	g	m/	g	h	mg	%	%
1	5.0	N-H ₂ SO ₄ 100	0	3	0.027	0.0016	0.0092
2	5.0	6N-HCl 100	0	3	0.078	0.0046	0.0277
2'	5.0	6N-HCl 50	HgO 0.5	3	0.032*	0.0955	0.544
3	5.0	N-H ₂ SO ₄ 50	HgSO ₄ 25	2	1.70	0.101	0.578
4	5.0	N-H ₂ SO ₄ 50	{ HgSO ₄ 25 NaCl 15	1	2.40	0.143	0.816
5	5.0	3N-HCl 50	HgSO ₄ 25	2	2.70	0.161	0.917
6	36.0	Conc HCl 100	HgCl ₂ 100	0.5	13.00	0.107	0.608
7	20.0	N-HCl 1000	HgCl ₂ 100	1	13.60	0.201	1.154
8	5.0	5N-HCl 100	HgCl ₂ 25	1	2.00	0.119	0.540
9	16.4	N-HCl 400	HgCl ₂ 60	0.25	3.80	0.069	0.394
9'	16.4	N-HCl 400	HgCl ₂ 60	1	9.60	0.175	0.990
10	5.0	N-H ₂ SO ₄ 50	{ HgSO ₄ 25 NaCl 15	2	5.90	0.352	2.000
11	5.0	N-H ₂ SO ₄ 50	{ HgSO ₄ 50 NaCl 15	2	12.80	0.764	4.035

$$\Delta' = \frac{\text{CH}_3\text{HgCl 実測値}}{(i) \text{ と等分子比に生成すべき } \text{CH}_3\text{HgCl 量}} \quad \Delta = \frac{\text{CH}_3\text{HgCl 実測値}}{(i) \text{ より生成すべき } \text{CH}_3\text{CHO 量}}$$

試料(i) : OHC-C(HgCl)₂

註* 1.59 mg の誤りと思われる。

資料 喜田村ら : 日薬理誌, 63, 1967年, p. 235

とにした。(III)として2種の Trichloromercuro Acetaldehyde (例: OHC-C(HgCl)₃) を選び、これらを秤定した一定量を H₂SO₄ または HCl を加えて還流加熱して脱水銀化せしめた後、反応液の酸度を低く調整し NaCl を加え生成したメチル水銀を塩化メチル水銀に変え、ガスクロマトグラフィーによって塩化メチル水銀の生成量を求めた。その結果、確かにメチル水銀が生成することが証明された。ただし、酸だけによる脱水銀反応の場合は、試料のほとんど全部が反応によってアセトアルデヒドと無機水銀の生成に向かうから、メチル水銀の生成量は極めて少なかった。

これに対し、脱水銀反応の阻害剤になることを期待して HgO, HgSO₄, HgCl₂ を加えた場合は、メチル水銀生成量は 20~100 倍となった。その実験結果を表 30 に示す。(III)に阻害物質としての2価水銀塩を加えると、メ

チル水銀の生成が顕著に増えることが示されている。

(Ⅲ)はアセチレン水和反応の初めに形成されるものであり、阻害剤として加えた水銀塩は触媒にほかならない。そこで、喜田村らは、水銀塩を触媒として用いたアセチレン水和反応においては必然的にメチル水銀が副生されるのではないかと考え、次の諸実験を行った。

- ① 予備実験
- ② 過剰アセチレン法の模型実験
- ③ 母液循環法の模型実験
- ④ アセチレン連続吹き込みとメチル水銀生成率の経時的観察
- ⑤ メチル水銀生成率と助触媒の関係を調べる実験
- ⑥ 触媒の劣化反応におけるメチル水銀の副生率を調べる実験

ここでは、②③⑤の実験結果のみを表 31～33 に紹介する。

②の実験では、25% H_2SO_4 を母液 (母液量は示されていない) とし、90～95°C でアセチレン 12 l を吹き込み (80 分)、 HgO 量を変動させた。ただし、過剰アセチレンの循環的吹き込み、助触媒の添加は行わなかった。

③の実験では、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 結晶 15 g を加えた 15% H_2SO_4 500 ml を用い、アセチレン吹き込み時の温度を 65～75°C に一定に保ち、 HgO 量を変動させた。ただし、一定量のアセチレンを吸収させ終わったときに吹き込みを停止し、母液の循環は行わなかった。

⑤の実験での条件は、③と同一であるが、助触媒を加えない対照実験と助触媒として MnO_2 2.5 g/500 ml を加えた実験をあわせ行った。

メチル水銀生成量の定量は、アセチレン吹き込み停止後反応液を還流させ、溶けているアセトアルデヒドを可及的完全に放散した後、食塩を加え、メチル水銀を塩化メチル水銀に変えて有機溶剤により抽出した後、ガスクロマトグラフィーによって行った。

実験②③の結果 (表 31, 32)、喜田村らの予想どおりいずれもメチル水銀が生成することが確かめられた。25% H_2SO_4 、90～95°C の②と 15% H_2SO_4 、

表 31 過剰アセチレン法の模型実験

Ex. No.	HgO	基準量 との比	C ₂ H ₂ (80 min)	CH ₃ HgCl	△	△'
	g/100 ml	倍	l	mg	%	%
1	0.1	1	12	0.136	0.00058	0.00070
2	0.2	2	12	0.0848	0.00036	0.00045
3	0.5	5	12	0.062	0.00026	0.00032
4	0.7	7	12	0.122	0.00041	0.00050
				平均	0.0004	0.0005

△ = $\frac{\text{CH}_3\text{HgCl 実測量}}{\text{生成すべき CH}_3\text{CHO 量}}$ …… C₂H₂ 有効吸収率 100% として

△' = $\frac{\text{CH}_3\text{HgCl 実測量}}{\text{生成すべき CH}_3\text{CHO 量}}$ …… C₂H₂ 有効吸収率 80% として

資料 喜田村ら：日薬理誌, 63, 1967 年, p. 237

表 32 母液循環法の模型実験

Ex. No.	HgO	基準量 との比	C ₂ H ₂	CH ₃ HgCl	△
	g/100 ml	倍	l	mg	%
1	0.15	1	12	2.20	0.0093
1'	0.15	1	22	2.90	0.0067
2	0.45	3	12	0.78	0.0033
3	0.75	5	12	1.25	0.0053
4	1.05	7	12	1.00	0.0042
4'	1.05	7	22	3.50	0.0081
				平均	0.0060

△ = 同上, C₂H₂ 有効吸収率 100% として

資料 同上, p. 238

65~75°C の③では、メチル水銀の生成率に大きな差が生じた。喜田村らは、この実験結果から、メチル水銀の生成率を決定する主な要素は母液の硫酸濃度及び反応時の温度であり、触媒量に大きな変動があっても生成率のオーダーを動かすほどの影響は起こらないと考察した。ここにメチル水銀生成率は、吹き込んだアセチレンの全量が吸収され完全にアセトアルデヒドに変換すると仮定したときのアセトアルデヒド生成量とメチル水銀の実測量との比であらわされている（実験②では、アセチレン吸収率を80%とした場合の生成率も附記されている）。喜田村らは、かかる方法で求めた生成率を用いて、他の実験

表 33 CH₃HgCl 生成率と助触媒の関係を調べる実験

Ex. No.	触 媒 (HgO)	助 触 媒	反 応 母 液	C ₂ H ₂	温 度	加熱時間	CH ₃ HgCl	△
1	g 5.0	0	15% H ₂ SO ₄ 500 ml	l 36	°C 65—75	h 3	mg 11.7	% 0.0165
2	”	”	”	12	”	”	4.8	0.0202
3	”	”	”	22	”	1	8.4	0.0193
4	”	”	”	24	”	”	2.6	0.0058
							平均	0.0154
5	3.7	Fe ₂ (SO ₄) ₃ 15 g	”	12	”	1	1.25	0.0053
6	5.2	”	”	12	”	”	1.00	0.0042
7	”	”	”	22	”	”	3.50	0.0081
							平均	0.0059
8	5.0	MnO ₂ 2.5 g	”	36	”	”	0.87	0.0012
9	”	”	”	”	”	”	2.00	0.0028
10	”	”	”	”	”	”	0.95	0.0013
11	”	”	”	12	”	”	2.00	0.0085
							平均	0.0035

△=同前, C₂H₂ 有効吸収率 100% として

註 明らかな誤植と思われるものは訂正した。

資料 同前, p. 240

結果についても考察を行っている。

次に、実験⑤の結果(表 33)、メチル水銀生成率は助触媒を添加することにより低下することがわかった。喜田村らは、助触媒の使命は水銀触媒の金属水銀への還元すなわち劣化反応の進行を阻止抑制することにあるから、助触媒の活動により直ちにメチル水銀生成率が低下するのは当然と理解したようである。

これらの喜田村らの実験は高く評価されるが、その実験結果をどう考えるかについては問題がないわけではないので、検討してみよう。

まず第 1 に、アセチレン吸収量は吹込量に等しいと仮定して求めたメチル水銀生成率は意味があるであろうか。角谷は、1939 年、15% H₂SO₄ 537.6 g, HgO 8.96 g, 反応温度 60°C, アセチレン吹込量毎分 0.58 l で母液を攪拌しながらアセトアルデヒド生成実験を行い、アセチレン吸収量は反応液の攪拌

状態に少なからず影響され、実験中吸収の落ちたときは攪拌の回転数が落ちたときであったと報告している⁵⁷⁾。喜田村らの実験では母液の攪拌は一切行っておらず、③⑤ではアセチレン吹き込みは吸収が衰えた時点で停止している。水俣工場の実装置では、反応器に攪拌機や軸流ポンプを設置して気液の接触を増やし、もってアセチレン吸収量の増加を図った。1994年の5期を例にとると、母液1 l 当たりのアセチレン吸収量は約 27 m³/H であった(次章で詳述する)。喜田村らの実験では、母液1 l 当たりのアセチレン吹き込み総量は、③は 24~44 l、⑤は 24~72 l であった。吸収条件の悪い喜田村らのバッチテストで、実装置並みもしくはそれ以上のアセチレン吸収量を想定することは無理である。

また、角谷は、先の実験で、助触媒 Fe₂(SO₄)₃ 27.81 g を加えるとアセチレン吸収量は約 2.7 倍の増加を示し、アセトアルデヒド生成量は約 3 倍になったと報告している⁵⁸⁾。これを喜田村らの実験に当てはめると、助触媒を添加しない②と添加した③⑤とでは、アセチレン吸収量は大きく異なっていたはずである。

以上から、アセチレン吸収量は吹込量に等しいと仮定して求めたメチル水銀生成率は有効ではなく、正確なアセチレン吸収量の測定が必要なことがわかる。アセチレン吸収量は、生成すべきアセトアルデヒド量はもちろん、(S)物質濃度やメチル水銀生成量とも関係があると考えられるからである。

次に、⑤の実験結果について考えてみよう。喜田村らが助触媒が劣化反応の進行を阻止抑制するという場合、助触媒は脱水銀反応のどの段階で作用するのであろうか。五十嵐は、IV章で紹介したように、助触媒が酸化剤として働くのは劣化反応の最終の段階、すなわち脱水銀反応が完了し水銀塩が金属水銀に還元した段階であるとした。金属水銀は助触媒により酸化され再び Hg⁺⁺ となる。この五十嵐の研究に従えば、助触媒の活動により Trimer-curated Acetaldehyde である(S)物質の濃度は増加する。そこで、助触媒を加えると逆にメチル水銀の生成量が増加することも考えられる。実験⑤に

において助触媒を添加するとなぜメチル水銀生成量が低下するのか、喜田村らの説明では疑問が残る。

(2) 入鹿山らと田島の実験

喜田村らが示した(2)式によると、アセトアルデヒドから(III) Trimercurated Acetaldehyde に至る変化は2段階の可逆反応であるので、アセチレン水和反応によって生成したアセトアルデヒドの水銀付加反応によっても当然メチル水銀が生成されることになる。

入鹿山らは、7N-H₂SO₄ 100 ml に助触媒として硫酸第一鉄 Fe₂SO₄, 硫酸第二鉄 Fe₂(SO₄)₃, 二酸化マンガン MnO₂ 各 5 g 及び塩化ナトリウム NaCl 1 g を加えたもの、あるいはその一部を加えたものを母液とし、触媒として無機水銀化合物 2.4 g を加え、それにアセトアルデヒド 10 ml を加えて 30°C で 1~4 週間反応させ、生成した有機化合物を薄層クロマトグラフィーで測定した。その R_f 値はいずれの実験条件でも 0.37 で、対照として同時に測定した塩化メチル水銀の R_f 値と一致した⁵⁹⁾。

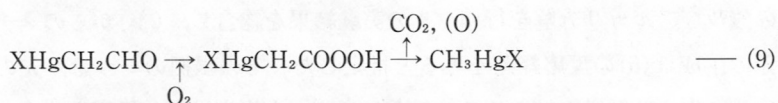
また、田島は、アセトアルデヒド、HgO、MnO₂ 及び H₂SO₄ よりなる混合物の反応生成物の赤外吸収スペクトル測定を行った結果、Monomercurated Acetaldehyde CHO-CH₂HgCl と類似の構造を持つものが得られたことを報告した⁶⁰⁾。

この入鹿山らと田島の実験によって、アセトアルデヒドの水銀付加反応によってメチル水銀が生成されることもまた証明された。

(3) Monomercurated Acetaldehyde からのメチル水銀の生成機構

先に述べたように、(I) Monomercurated Acetaldehyde は、アセチレン水和反応の反応液から単離されていない。アセチレン水和反応とは別にこれまで純合成で得られた(I)は、OHC-CH₂HgCl が唯一である。しかし、田島は、硫酸溶液ではなく塩酸溶液中でアセチレンと HgCl₂ の反応を行い、

が生成するための酸化剤との関係は、少ない水銀量に合わせて酸化剤を少なく用いると酸化剤が他の試薬に消費され、また、酸化剤を多く用いると生成した塩化メチル水銀が酸化剤により無機化され、いずれの場合も塩化メチル水銀の生成量は低下した。実験に用いた酸化剤は、過マンガン酸カリウムのほかはいわゆる過酸化物であるが、それぞれの場合のメチル水銀の生成率(Hgに換算した試料と生成した塩化メチル水銀のグラム比)に大差はなかった。したがって、過酸化物のフリーラジカルによる作用はなく、用いた酸化剤はCHO-CH₂HgClのアルデヒド基を直接に酸化すると考えられた。田島は、CHO-CH₂HgClからのメチル水銀生成機構として、(7)の反応経路を訂正して次の酸化、脱炭酸式を示した⁶³⁾。



この喜田村らと田島の推定のどちらが正しいかは、にわかには判断することはできない。仮に田島説に従うと、アセチレン水和反応におけるメチル水銀の生成量は、助触媒の種類すなわち酸化力の差によって影響されるものと考えられる。

(4) そのほかの生成機構は考えられるか

それでは、アセチレン水和反応において、これ以外の生成機構によりメチル水銀が生成されることはないのだろうか。

入鹿山らは、アセトアルデヒドと酸化水銀を室温で48時間放置して得られた結晶を、さらに室温または50~60°Cに加熱しアセトアルデヒドを蒸発させた。蒸散後に得られた水銀化合物の融点、赤外吸収スペクトル、元素分析値を調べたところ、酢酸第二水銀(CH₃COO)₂Hgとほぼ一致した。この酢酸第二水銀と思われる水銀化合物に、①酸化水銀とエタノールを加え室温で7日間放置した後、エタノールを濾別し、かくして得られたエタノール

層を濃縮し、これを薄層クロマトグラフィーにかけたところ Rf 値は 0.35 で、これは水酸化メチル水銀 CH_3HgOH の Rf 値と一致した。② 少量の塩化ナトリウムとエタノールを加え同様の実験を行い、エタノール層の濃縮液について薄層クロマトグラフィー分析を行った結果その Rf 値は 0.37 で、これは塩化メチル水銀の Rf 値と一致した。

以上の実験結果から、入鹿山らは、アセチレン水和反応により生成したアセトアルデヒドが酸化されて酢酸 CH_3COOH となり、この酢酸と無機水銀塩が反応して酢酸第二水銀となり、酢酸第二水銀からメチル水銀化合物が生成し、その際塩化物が存在すると塩化メチル水銀になる生成機構が存在すると推定した⁶⁴⁾。

また、田島は、この入鹿山らの実験をフォローし、アセトアルデヒドが酸化されて酢酸になる際に過酢酸 CH_3COOOH を經由することに着目し、アセチレン水和反応においてこの過酢酸が無機水銀塩と反応してメチル水銀が生成する機構を推定した。田島は、酸化水銀 HgO 、硫酸水銀 HgSO_4 、塩化水銀 HgCl_2 、酢酸第二水銀 $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Hg}$ のそれぞれに、 Hg 5 g に対し約 10% の過酢酸 25~50 ml を滴加し、 80°C で 1 時間攪拌加熱し、ついで同量の過酢酸を $40\sim 50^\circ\text{C}$ で滴加し、さらに 80°C で 30 分間、攪拌加温した。この反応混合物を油浴中で 110°C で約 3 時間、加熱還流させ、さらに水 100 ml を加えて 1 時間攪拌した。こうして生成したメチル水銀を塩化ナトリウム NaCl で処理して塩化メチル水銀とし、ベンゼン抽出を行いガスクロマトグラフィーで測定して報告した⁶⁵⁾。

この入鹿山らと田島の二つの実験について検討してみよう。入鹿山らの実験はアセトアルデヒドと無機水銀塩との、田島の実験は過酢酸と無機水銀塩との単純系の反応であり、これをアセチレン水和反応に適用することは無理がある。稀硫酸・助触媒系が加わった実際の反応液中では SO_4^{2-} その他の陰イオンが配位するから、入鹿山らの実験でいえば、酢酸第二水銀 $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Hg}$ が形成されることはなく、これが分解してメチル水銀が生

成されることもまたないと考えられるからである。入鹿山らと田島の実験は、それぞれ提示された系においてメチル水銀が生成することを証明した貴重な知見ではあっても、これらをアセチレン水和反応におけるメチル水銀生成機構とすることはできないであろう。

(5) 小 括

以上、喜田村ら、入鹿山ら、田島の研究を総括すると、アセチレン水和反応におけるメチル水銀生成機構は、喜田村らの(1)(8)式または田島の(9)式が示すとおり、(III) Trimercurated Acetaldehyde である(S)物質が(I) Monomercurated Acetaldehyde に移り、(I)からアセトアルデヒドを生じる劣化反応の副反応としてメチル水銀が生成すると統一的に理解される。

なお、これらの研究は生成機構の解明を主目的にしたものであり、アセチレン水和反応を運営する諸条件のうち何がどのようにメチル水銀の生成量に影響を与えるのかは未解明のまま残されている。

VII チッソ水俣工場アセトアルデヒドプロセス におけるメチル水銀の生成

1. 反応速度論の課題

メチル水銀の生成機構を論じるのは、反応機構論の課題である。これに対し、メチル水銀生成と分解の速度を論じるのは、反応速度論の課題である。反応速度論に基づいてメチル水銀の生成量を論ずるためには、まず、メチル水銀生成反応速度式の定式化を行わなければならない。仮にこの定式化ができたとしても、この式に入れるべき反応速度のパラメーターの決定が必要である。このためには反応速度の実測が必要であるが、かかる研究は今まで全く行われていない。

本論文の「はじめに」で、水俣工場アセトアルデヒドプロセスにおけるメ

メチル水銀の生成を論じると述べたが、その論述には反応速度を実測する実験研究が不可欠である。そこで予定を変更し、本章では、最初にメチル水銀生成量に影響を及ぼしたと考えられる製造法の変更を簡単に総括し、次に実装置停止前後のメチル水銀の実測値を紹介し、最後にメチル水銀生成に関係があると思われる実装置の基礎データを整理するにとどめることにする。

2. メチル水銀生成量に影響を及ぼした製造法の変更と時期区分

水俣工場実装置のメチル水銀生成量に影響を及ぼしたと考えられる製造法の変更は次の三つである。

- ① 1951年8月に行われた助触媒の変更(二酸化マンガン→硫酸第二鉄)
- ② 1953年8月以降に行われたアセトアルデヒド蒸発方式の変更(常圧蒸発方式→真空蒸発・真空蒸留方式)
- ③ 1960年8月に行われた精留塔ドレンの系内循環

①については、助触媒の変更は直接メチル水銀生成量に影響を及ぼしたと考えられるほか、母液酸化装置が新設されたので、この装置でもメチル水銀が生成されたと見られる。この装置に送られた母液は、蒸発残アセトアルデヒドと水銀イオンと金属水銀を含有していた。硝酸による母液酸化により、還元した助触媒が酸化されるが、このとき金属水銀も酸化されて水銀イオンになる。また、硝酸は Monomercurated Acetaldehyde からのメチル水銀の生成に有効に作用した可能性もある。なお、助触媒が硫酸第二鉄に変えられた以降の期間は、硫化鉱石焼滓が使用された1951年8月～1954年8月と購入硫酸第一鉄が使用されたそれ以降とを区分して考える必要がある。硫化鉱石焼滓が酸化剤として十分働いたかどうかは疑問があるからである。

②については、蒸発方式の変更そのものはメチル水銀生成量の変化と関係はないが、IV章で見たように、蒸発方式の変更は重要な運転条件の変更を伴った。このことによってメチル水銀生成量は当然変化したと考えられる。

③については、精留塔ドレンを系内循環させることにより、母液組成に変化があった。また、母液内のメチル水銀濃度は、次に紹介する実装置停止後の実測値からわかるように、ドレンの循環により次第に高くなったと見られる。これらがメチル水銀生成量に影響を及ぼしたことは明らかである。

以上から、次のように時期区分することができる。

1932年5月(運転開始)～1951年7月	メチル水銀生成第一期
1951年8月～1953年7月	〃 第二期
1953年8月～1960年7月	〃 第三期
1960年8月～1968年5月(運転停止)	〃 第四期

3. 実装置停止前後のメチル水銀の実測値

水俣工場の実測値のメチル水銀量は、運転停止後の母液と停止前後の精留塔ドレンについて、入鹿山らによって測定された⁶⁶⁾。

① 母液中のメチル水銀量

1968年に運転が停止された後、約100tの母液が残存した。入鹿山らは同年5月18日この母液を採取し、ガスクロマトグラフィー法でメチル水銀量を測定した。母液は黒褐色を呈し、強酸性(主として硫酸)で酢酸4%を含み、1000倍希釈液でpH2.7であり、総水銀586ppm、メチル水銀134ppm(総水銀比22.9%)であった。その後、しばしば母液を採取し同様に測定した結果は、総水銀600～1200ppm、メチル水銀100～170ppmであった。

② 精留塔ドレン中のメチル水銀量

精留塔ドレン中のメチル水銀量の測定は、同じく入鹿山らにより異なる時期に前後3回行われた。

第1回。

1966年7月5日採取。総水銀366ppm、メチル水銀129ppm(38.8%)

第2回。

1966年10月12日採取。総水銀339ppm、メチル水銀129ppm(38.1%)

第3回。

1968年5月14日採取。総水銀76 ppm, メチル水銀57 ppm (75.0%)

この第3回目に採取した精留塔ドレンは、酢酸やアセトアルデヒドを含み、pH 2.1であったと報告されている。

総水銀に対するメチル水銀比が、第1回と第2回はほぼ同率であるのに、第3回が高くなっているのは、サンプルからメチル水銀を抽出する方法が異なっているためである。なお、メチル水銀の分析法はその後の進歩が著しく、現在の分析法で行えば、総水銀に対するメチル水銀比はさらに高くなるものと考えられる。

上記以外に実装置のメチル水銀量を測定したデータは存在しない。実装置が停止する以前の1962年4月、熊本大学の瀬辺らは、チッソに対し次の提案を行った。「アセトアルデヒド合成工場もアセチレンから出発する経路は間もなく廃止される運命にあると聞くので、今日ただいまの機会を逸しては水俣病問題の真相は長く暗に葬られるほかないと憂えられる。そこでこの際水俣工場の研究室の諸氏に切望したいのは、過去の作業記録を遡及し、往年のごとき条件のもとで、模型実験的規模にでも、アセチレン加水反応を再現して必要な資料を採取し、みずから最後の検索を遂げるとともに、工場外の研究者にも供与していただきたい」⁶⁷⁾。しかしこの瀬辺らの「切望」は、チッソによって黙殺された⁶⁸⁾。

4. メチル水銀生成に関する実装置の基礎データ

これまで本論文で述べてきたことを総括すると、メチル水銀生成に関係があると思われる運転条件は次の諸項目である。

- ① アセチレン吸収量とアセトアルデヒド生産量
- ② 母液組成——硫酸濃度、触媒水銀及び(S)物質濃度、助触媒の種類と濃度、アセトアルデヒド濃度、酢酸濃度、Cl濃度
- ③ 精留塔ドレン組成——水銀濃度、アセトアルデヒド濃度、酢酸濃

度，Cl濃度

④ 反応温度

これらのうち ④ 反応温度は，IV章運転条件の総括に記載したデータ以外に付加できるものはない。①～③について，新たなデータを以下にまとめ，必要と思われる説明を加える。母液と精留塔ドレンの組成に関する新データの主たるものは，水俣病刑事責任立証のため検察庁が押収した酢酸課資料で「分析関係ノート」と表題されたものである。残念なことに，このデータは，1959年2月以前のもの全くなく，1959年3月～1961年1月も数少なく，実装置停止前の1966年のものが多い。

(1) アセチレン吸収量とアセトアルデヒド生産量

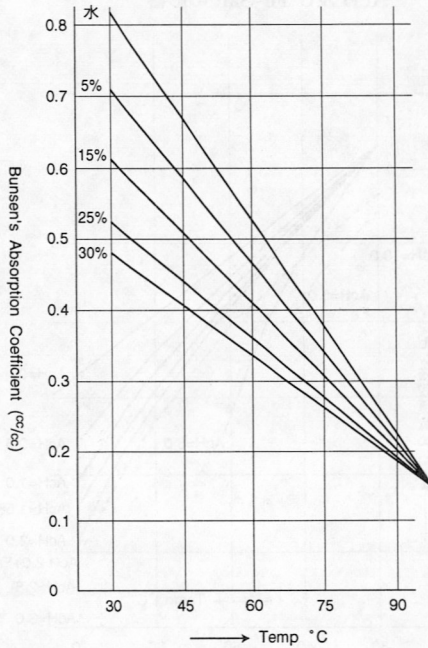
① 硫酸水溶液に対するアセチレン飽和溶解度

まず，基礎資料として，五十嵐が実験により測定した硫酸水溶液に対するアセチレン飽和溶解度を図19に示す。硫酸濃度が高くなれば，また，温度が上がれば，飽和溶解度は低くなる。飽和溶解度は，硫酸水溶液中にアセトアルデヒドや硫酸第二鉄があれば影響を受ける。それを五十嵐が実測したのが図20である。この図からわかるように，特にアセトアルデヒドの影響が著しく，温度70°C，15%硫酸水溶液中のアセトアルデヒド濃度が2%に達すると，飽和溶解度は約3分の1に低下する。五十嵐は，この実測結果は，「工業的合成反応装置中のアセトアルデヒド濃度が2%付近より殆んど上昇する経験を持たない事実とよく一致する」と述べている⁶⁹⁾。

② 母液量

母液量は，単位母液量当たりのアセチレン吸収量とアセトアルデヒド生産量の年次別変化を見るためにも重要である。IV章では，6期母液量を約12 m³としたが，1960年ごろの「標準操作書」に，反応器の母液量レベルを14.5～15 m³にとどめるよう注意した記載があるので，能力20～35 t/日の1958年8月～1959年6月は約12 m³，能力45 t/日に増強した1959年7

図 19 硫酸水溶液に対するアセチレン飽和溶解度



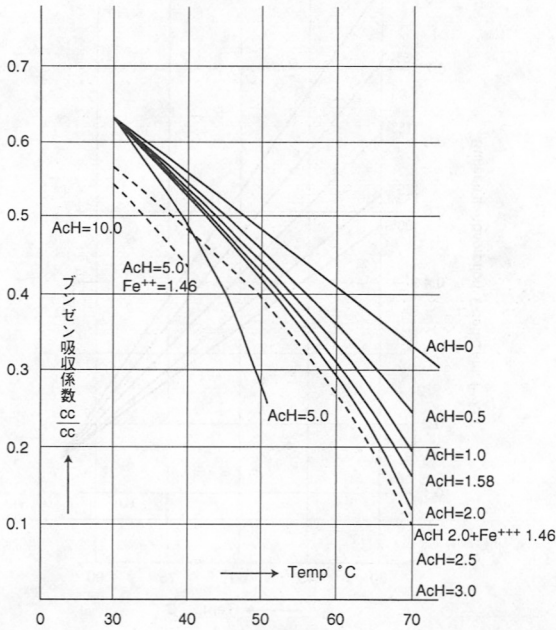
資料 五十嵐：触媒，4(3)，1963年，p. 237

月以降は約 15 m^3 と見るのが正しいであろう。新5期も1956年2月ごろ40 t/日でスタートした当時は約 15 m^3 であるが、1959年7月に55 t/日に増強した以降は約 20 m^3 と見るのがより正確であろう。表34は、年次別各期別の反応器母液量を示す。

③ 各期アセチレン吸収量とアセトアルデヒド生産量の推移

表35は、IV章表19原単位表や製造日報により5期、6期、新5期、7期のアセチレン吸収量とアセトアルデヒド生産量を算出したものである。母液 1 m^3 当たりアセチレン吸収量を見ると、常圧蒸発方式の5期では1949年 $27.25 \text{ m}^3/\text{H}(100)$ であったものが、真空蒸発・真空蒸留方式の6期では

図20 C₂H₂の15% H₂SO₄に対する溶解度に及ぼす
AcH及びFe-Saltの影響



資料 五十嵐：前図19に同じ。

1954年2月 48.33 m³/H(177), 1959年2月 63.37 m³/H(233), 1963年2月 64.13 m³/H(235)に増加した。新5期では1959年3月 74.80 m³/H(274), 1963年3月 65.20 m³/H(239)に, 7期では1959年12月 50.01 m³/H(184), 1963年2月 63.20 m³/H(228)に増加した。これに伴い, アセチレン吸収量と比例関係にある母液1 m³当たりアセトアルデヒド生産量も, 1949年の5期に比べ, 6期, 新5期, 7期ではアセチレン吸収量と同様の伸びを示した。ただし, 1959年12月の7期の母液1 m³当たりアセチレン吸収量, アセトアルデヒド生産量はあまり順調ではなく, これは11月にスタートして間もないためであろう。以上から, 真空蒸発・真空蒸留方式への転換により, 母液1 m³当たりのアセチレン吸収量とアセトアルデヒド生産量が, いかに飛

表 34 年次別期別反応器母液量

(単位: m³)

	常 圧 蒸 発 方 式					真空蒸発・真空蒸留方式			計
	1 期	2 期	3 期	4 期	5 期	6 期	新5期	7 期	
1932年7月	5								5
1933年4月	5	5							10
1934年10月	5	5	5						15
1935年9月	5	5	5	5					20
1937年9月	5	5	5	5	8				28
1949年4月		8			8				16
1953年8月		8			8	12			28
1954年10月		8				12			20
1956年2月						12	15		27
1959年7月						15	20		35
1959年11月						15	20	20	55
1967年5月						15	20		35

註 1~4期母液量は推定値

躍的に増大したかがわかる。

(2) 母液組成

1) 反応器母液組成

表 36 は、さきに述べた「分析関係ノート」に記載されている反応器母液の分析値を整理したものである。これを見ると、1959年10月3日~1960年2月15日は、かなりな項目について分析が行われている。1960年11月17日~12月23日、及び1966年4月26日~12月16日は酢酸濃度の分析を主とし、あと H₂SO₄ Total の分析を行っている程度である。1961年~1965年の5年間は資料が欠如している。

まず、用語について述べる。

① 備考欄に「送液」とあるのは反応器から蒸発器に送られる母液で、

表 35 各期アセチレン吸収量とアセトアルデヒド生産量 (1949, 1954, 1959, 1963 年)

期	5 期	6 期			新 5 期		7 期	
年	1949	1954 (2月)	1959 (2月)	1963 (2月)	1959 (3月)	1963 (3月)	1959 (12月)	1963 (2月)
母 液 量 m ³	8	12	12	15	15	20	20	
アセチレン吹込量 m ³ /H (A)	238	617	802	1,006	1,177	1,023	1,052	1,301
アセチレン効率 % (B)	91.4	94.0	95.3	95.6	95.3	95.6	95.3	95.6
アセチレン吸収量 m ³ /H (A×B)	218	580	764	962	1,122	978	1,002	1,244
母液 1 m ³ 当たり アセチレン吸収量 m ³ /H	27.25 (100)	48.33 (177)	63.37 (233)	64.13 (235)	74.80 (274)	65.20 (239)	50.01 (184)	62.20 (228)
アセトアルデヒド生産量 kg/H	402	1,133	1,391	1,814	2,095	1,810	1,763	2,249
母液 1 m ³ 当たり アセトアルデヒド生産量 kg/H	50.3 (100)	94.4 (188)	115.9 (230)	120.9 (240)	139.7 (278)	120.7 (240)	88.2 (175)	112.5 (224)

註① アセチレン吹込量は次の資料による。

5期 IV章 1(1)資料③

6期, 新 5期, 7期は製造順調なときの製造日報の実数値で,

6期 1954年は 2月 10日~19日の平均

1959年は //

1963年は //

新 5期 1959年は 3月 14日~23日の平均

1963年は //

7期 1959年は 12月 10日~18日の平均

1963年は 2月 15日~24日の平均

である。

② アセチレン効率はIV章表 19 原単位表による。

③ アセトアルデヒド生産量は次の資料による。

5期 IV章表 19 より算出

6期, 新 5期, 7期 上述製造日報の実数値

④ ()は 1949年 5期をそれぞれ 100 としたときの数値。

「還液」とあるのは蒸発器から反応器へ送られる母液である。したがって、送液の組成は反応器内母液と同一である。これに対し、還液はアセトアルデヒドを蒸発させた後の母液であるから、当然組成は異なる。還液の一部は母液酸化装置に送られる。これを「排液」と称した。排液の組成は還液と同一である。

② Hg insol は非溶解性水銀, sol は溶解性水銀, Total はその合計である。五十嵐は, (S)物質濃度は「反応液をサンプリン後直ちに濾過して不溶性水銀化合物を除き, 濾液について Total Hg を測定して HgO g/100 cc の単位であらわす」ものとした⁷⁰⁾。ここに記載されている Hg insol, Hg sol も同様の方法で測定されたものと思われる。アセトアルデヒド生産上の指標としてはこれで十分であったと思われるが, この Hg sol 濃度を直ちに(S)物質濃度としてメチル水銀生成速度論に適用することができないのはもちろんである。

次に, 分析値について見てみよう。

① 硫酸濃度 (H₂SO₄ Total)

1959年に5期及び6期について計6回分析が行われた。その平均値は28.5%であった。また, 1966年10月~11月に5期について行われた3回の分析値の平均は33.3%であった。IV章表18でまとめた工場資料では, 1960年頃の6期20~22%, 7期25%であったから, 実測値はこれと比べて高い。

② 水銀濃度

表36及び表37母液酸化装置母液水銀濃度(1960年1月7日~25日)の排液の分析値をあわせて検討する。表37の出所は同じく「分析関係ノート」である。

表36, 1959年の5期及び6期送液の5回の分析値を見ると, Hg Total は0.107~0.23%と一定せず, また非溶解性水銀に還元されている率がおおむね高い。一方, 表37, 1960年1月の14日の排液の分析値を見ると, Hg Total は特別高い1分析値(2.63%)を除きほぼ0.1~0.5%の幅の中にある。

IV章表18では, 1960年頃6期0.5~1.0%, 7期0.3%であった。水俣病刑事裁判における椎野証言(1977.5.25以下, 椎野証言という)によると, 水銀の濃度はコンスタントではなくある幅をもって運転が行われ, 0.3%のときもあり得るし0.7%ということもあるという。これらの諸データと椎野証言

表 36 反応器母液組成分析表 (1959年3月17日~1960年12月23日)
 (1966年4月26日~12月16日)

分析年月日	比重	H ₂ SO ₄ Total	H ₂ SO ₄ Free	Hg Total	Hg insol	Hg sol	Fe Total	Fe ⁺⁺⁺	AcH (アセト アルデヒド)	AcOH (酢酸)	C. A. (クロトン アルデヒド)	備考
59. 3. 17				% (0.107)	% 0.087	% 0.02	ppm 3.36	ppm 0.35				5期送液
25				(0.116)	0.085	0.031						"
4. 20			mg/100 cc 241.4	(0.138)	0.124	0.014	3.50	0.33				"
6. 17	1.312	g/l 321.7 (24.5%)	22.34	(0.17)	0.01	0.16	5.24	0.70	% 0.12	% 0.25		6期送液
"	1.266	266.4 (21.0%)	17.56	(0.23)	0.09	0.14	4.75	0.86	0.02	0.24		5期 "
10. 3	1.329	432.00 (32.5%)					g/l 51.37	g/l 5.23				5期母液
"	1.318	405.96 (30.8%)					49.96	5.59				" 母液
"	1.318	411.60 (31.2%)					49.02	5.59				6期母液
"	1.326	413.17 (31.2%)					49.96	5.93				" 母液
60. 1. 19										0.38	0.22%	5期還液
"										0.15	0.18	6期 "
1. 22										0.10	0.10	5期母液
"										0.10	0.11	6期母液
2. 15	1.274		19.58	0.24%			3.36	0.27	0.30	0.16	0.33	6期還液
"	1.273		19.51	0.16					0.50	0.16	0.06	7期送液
11. 17										0.18		5期 "
"										0.62		6期 "
25										0.11		5期 "
"										0.16		6期 "
"										0.20		7期 "

12. 1									0.33		5期 "
"									0.63		6期 "
"									0.79		7期 "
15	292.3								0.80		5期 "
"	292.0								0.81		7期 "
16	374.3								0.86		5期 "
"	346.7								1.03		7期 "
23	294.9								0.18		5期 "
"	254.9								0.21		6期 "
"	274.0								0.30		7期 "
66. 4. 26			0.82								5期母液
7. 18									5.9		5期送液
"									5.9		" 還液
9. 7									1.2		9. 5 6期母液
12									2.4		9. 8 6期還液
17									4.9		9.16 " "
20									4.6		9.17 6期母液
27									5.4		9.22 6期還液
10. 3									3.9		10. 1 5期送液
7									4.6		10. 7 5期母液
18	31.9%								5.8		10.13 5期送液
21	31.0								6.2		10.19 " "
11. 7			1.6								11. 4 " "
8	36.9								6.3		11. 5 " "
12. 16									9.1		12. 1 5期母液
"									8.4		12. 5 6期 "

註 ()は Hg insol と Hg sol の合計で、引用者の加筆。

Hg insol: 非溶解性水銀

Hg sol: 溶解性水銀

資料 「分析関係ノート」

表 37 母液酸化装置母液水銀濃度 (1960年1月7日~25日)

(単位: %)

分 析 年 月 日	排 液			予 熱 器 — 酸 化 器			酸 化 器 — 脱 硝 器			完 成 液		
	Hg insol	Hg sol	計	Hg insol	Hg sol	計	Hg insol	Hg sol	計	Hg insol	Hg sol	計
60. 1. 7				0.25	0.07	0.32	0.15	0.36	0.51	0.22	0.41	0.63
11	0.05	0.07	0.12	0.95	0.06	1.01	0.44	0.54	0.98	0.27	0.48	0.75
12	0.39	0.06	0.45	0.44	0.03	0.47	0.47	0.42	0.89	0.36	0.46	0.82
13	0.06	0.08	0.14	1.18	0.05	1.23	0.98	0.31	1.29	0.24	0.41	0.65
14	2.53	0.10	2.63	0.12	0.06	0.18	0.07	0.32	0.39	0.15	0.35	0.50
16	0.03	0.10	0.13	0.30	0.05	0.35	0.05	0.18	0.23	0.21	0.29	0.50
17	0.40	0.11	0.51	1.21	0.04	1.25	0.61	0.51	1.12	0.44	0.44	0.88
18	0.46	0.08	0.54	0.26	0.05	0.31	0.29	0.29	0.58	0.15	0.27	0.42
19	0.02	0.08	0.10	0.23	0.06	0.29	0.13	0.21	0.43	0.21	0.32	0.53
20	0.06	0.10	0.16	0.32	0.05	0.37	0.19	0.21	0.40	0.19	0.31	0.50
21	0.01	0.08	0.09	0.21	0.07	0.29	0.07	0.13	0.20	0.13	0.09	0.22
23	0.03	0.09	0.12	0.16	0.05	0.21	0.56	0.24	0.80	0.06	0.25	0.31
24	0.13	0.09	0.22	1.15	0.05	1.20	0.14	0.36	0.50	0.25	0.39	0.64
25	0.01	0.09	0.10	0.65	0.05	0.70	0.30	0.58	0.88	0.10	0.36	0.46

註 Hg insol: 非溶解性水銀

Hg sol: 溶解性水銀

資料 「分析関係ノート」

の間に矛盾はない。

③ 全鉄濃度及び二鉄濃度

1959年10月に5期及び6期母液について2回ずつ行われた分析値で全鉄濃度3.8~3.9%, 二鉄濃度0.4%であった。IV章表18, 1960年頃の6期及び1956年10月頃の新5期は, 全鉄濃度3.0~3.5%, 二鉄濃度0.1~0.3%及び1.01~0.22%であったので, これと比べると若干高い。

④ アセトアルデヒド濃度

1959年6月に5期及び6期送液について各1回, 1960年2月に6期還液と7期送液について各1回の分析値があるのみである。その数値はかなりばらつきがありその取り扱いには慎重を要するものと思われる。IV章表18では実測値がなく6期計画値で蒸発前母液1.5%であった。

⑤ 酢酸濃度

1959年6月～1960年2月は送液0.10～0.38%であった。精留塔ドレン系内循環後の1960年11月～12月の送液分析値では次第に上昇し、1960年12月16日の7期送液で1.03%に達している。6年後の1966年4月～12月には送液及び還液ともおおむね4～6%となり、12月1日には5期母液で実に9.1%を記録している。1960年11月以降のデータで酢酸濃度の分析に主力が置かれているのは、Ⅲ章で述べたように、酢酸濃度上昇により精留塔中間コンデンサーチューブの腐食などの事故が起きたためと思われる。

⑥ Cl 濃度

母液中のCl濃度が問題となるのは、反応器母液中にClが存在すると、生成したメチル水銀化合物 CH_3HgX がそのClによって塩化メチル水銀 CH_3HgCl に変成するからである。研究史的には、母液中のClの来因が問われた時期があり、入鹿山らは海水が用水として使われたのではないかと推定した⁷¹⁾。実際には、水俣工場の用水は水俣川水が使用されてきたが、1953年以降の生産急伸によって不足を来し、このため1955年以降は海水が冷却用水に使用されたことは確かである。しかし、海水が反応系に使用されたことはない。したがって、母液中のClの来因は水俣川水にあると考えてよいであろう。水俣川からの取水は、海域より約2 km上流にコンクリート堰を設け、それよりさらに約210 m上流に石積み(幅約1500 cm×高さ約70 cm)を行って取水口をつくり、ポンプで川水を工場内貯水池に送っていた。コンクリート堰及び石積みは満潮時の海水の流入を防ぐためのものである。しかし、大潮のときには海水がコンクリート堰を遡上することもあった。また、上流に点在する村落から生活排水も水俣川に流入していた。1960年9月20日付『水俣工場新聞』によると、工場内貯水池の塩素測定を8時間に1回行い、その塩素濃度は通常7～8 ppmであった。しかし、高潮のため海水が混入し7500 ppmに達したことがあるという。1960年8月20日付『水俣工場新聞』も、水俣川の濁水と高潮の時期が一致すると、「塩水が用水

表 38 母液酸化装置母液組成分析表 (1960年9月7日
1966年3月30日~12月16日)

分析年月日	H ₂ SO ₄	AcH (アセトアルデヒド)	AcOH (酢酸)	Cl	備 考
60. 9. 7				mg/100 cc 10.0	排液タンク
66. 3. 30				% 0.21	排 液
〃				0.24	完成液
6.24	% 4.6		% 7.9	ppm 1,270	6.13 5期排液
〃			6.7		6.16 排 液
〃			5.0		〃 完成液
〃	4.2		4.3	710	6.20 排 液
〃	4.3		2.5	64	〃 完成液
28			8.0		排 液
〃			5.9		完成液
29	20.8				排 液
〃	16.1				完成液
7. 1			5.9		排 液
〃			6.8		完成液
18			8.3		排 液
〃			6.7		完成液
〃		% 0.19			予熱器入口
〃		0.15			〃 出口
28	19.7		6.1		排 液
〃	14.0		5.6		完成液
8.27			4.2		排 液
〃			3.4		8.16 完成液
31			3.4		7.30 排 液
〃			3.4		〃 完成液
9. 7			1.1		9. 5 6期排液
〃			1.1		〃 完成液
8			0.89		9. 6 排 液
〃			1.1		〃 完成液
12			3.1		9.10 排 液
〃			2.3		〃 完成液
27			4.4		9.22 排 液
〃			3.9		〃 完成液
10. 7			4.9		10. 5 排 液
〃			3.7		〃 完成液
12.16			11.3		12.11 排 液
〃			9.7		〃 完成液

資料 「分析関係ノート」

中に混入する」と述べている。ところで、「分析関係ノート」には、母液または送液のCl濃度を分析した資料はなく、排液及び完成液についての分析値がある。これについては次に述べる。

2) 母液酸化装置母液組成

表38は、「分析関係ノート」に記載されている母液装置母液の組成分析値を整理したものである。1960年はClを分析したのが1例あるのみで、あとは1966年の分析値である。

まず、用語について述べると、表38に「完成液」とあるのは、排液を硝酸で酸化した後の母液をいう。

次に、分析値について検討してみよう。

① 硫酸濃度

1966年6月～7月に排液及び完成液について分析した6例がある。異常に低い1966年6月24日の分析値を除くと14.0～20.8%でさきに見た送液の濃度と比べるといずれも低い。

② 水銀濃度

先に見た表37によると、(排液)→余熱器→酸化器→脱硝器→(完成液)と酸化行程が進むに従って水銀濃度は高くなる。これは、II章で見たように、酸化器で母液が泡状となって溢出した際、比重の重い水銀がより多く残存したためと思われる。また、排液と完成液の非溶解性並びに溶解性水銀濃度を比較すると、排液では非溶解性水銀濃度が溶解性水銀濃度よりおおむね高いが、完成液ではその逆である。これは、金属水銀が硝酸により酸化され水銀イオンとなったためであろう。

なお、水銀に関して次の資料を付加しておく。表39は、1959年の6期、新5期、7期、母液酸化装置別水銀回収量を示す。その総量は100tに達した。7期は11月にスタートしたばかりなので回収量は少ない。全回収量のうち6期が40%、新5期が53%、母液酸化装置が4%を占めた。母液酸化

表 39 各期及び母液酸化装置水銀回収量 (1959年)

(単位: kg)

月	6 期			新 5 期			7 期	母液酸化装置			計
	運転時	解体時	計	運転時	解体時	計	運転時	酸化槽	排液 タンク	計	
1	2,700.4		2,700.9	4,880.3		4,880.3		21.0		21.0	7,602.2
2	2,143.2		2,143.2	3,982.3		3,982.3					6,125.2
3	2,614.3		2,614.3	4,055.7		4,055.7		40.9		40.9	6,710.9
4	2,269.7	3,729.7	5,999.4	4,483.5		4,483.5					10,483.0
5	1,858.2	246.3	2,104.5	3,890.7		3,890.7		743.5		743.5	6,138.7
6	2,548.0		2,548.0	4,677.1		4,677.1		102.4		102.4	7,327.5
7	3,868.8		3,868.8	3,204.6	2,184.6	5,389.2					9,258.0
8	3,508.5	1,573.1	5,081.6	3,550.0		3,550.0		135.6		135.6	8,772.2
9	1,606.6	2,208.0	3,814.6	3,880.1		3,880.1		59.5		59.5	7,754.2
10	2,047.9		2,047.9	4,044.3		4,044.3		144.6		144.6	6,236.8
11	3,652.7		3,652.7	4,309.2		4,309.2	817.4	1,406.4		1,406.4	10,185.7
12	3,946.1		3,946.1	3,232.5	2,530.0	5,762.5	2,334.0	151.5	1,276.5	1,428.0	13,470.6
計	32,764.9	7,757.1	40,522.0	48,190.3	4,714.6	52,904.9	3,151.4	2,805.4	1,276.5	4,081.9	100,065.0

註 7 期は 11 月稼動

資料 運転日報記載記事

装置では酸化槽と排液タンクから回収され、その絶対量は 4t であった。

③ アセトアルデヒド濃度

1966 年 7 月 18 日に余熱器入り口及び出口の母液について調べた分析値 1 例ずつがあるのみである。

④ 酢酸濃度

1966 年 6~12 月は頻繁に分析を行っている。最低 0.89%, 最高 11.3% とかなりばらつきはあるが、反応器母液組成で述べたと同様に、母液酸化装置母液においても酢酸濃度は著しく高い。

⑤ Cl 濃度

1960 年 9 月に 1 例, 1966 年 3~6 月に 5 例の分析値がある。これもばらつきがあるが, 1966 年 6 月 24 日に 1270 ppm を示すなど Cl 濃度は高い。排液及び完成液中の Cl は, 反応器で CH_3HgX を CH_3HgCl に変成するために消費された Cl の残量であることに注意する必要がある。

表 40 精留塔ドレン組成分析表 (1959年8月5日~1961年1月18日)
(1966年3月11日~1967年2月)

分 析 年月日	H ₂ SO ₄	Hg	AcH (アセト アルデヒド)	AcOH (酢酸)	C. A. (クロトン アルデヒド)	Cl	備 考
59. 8. 15			% 0.17	% 0.65	% 0.02		
22			0.25	1.20	0.02		
9. 18			0.15	1.02	0.05		
60. 1. 22			0.85	0.44	0.09		
6. 10			0.39	0.61	0.03		
8. 17		ppm 27					5 期
27		170					6 期
9. 5		100					〃
〃		50					7 期
12. 4	% 0.06			0.08			
16	0.16			0.37			
23	0.06			0.09			
61. 1. 5	0.56			0.34			
18	0.18			0.33			
66. 3. 11		γ/ml 270					6 期
15		240					5 期
6. 20		ppm 196		14.3		ppm 110	6. 4 5 期
24	ppm 0.8	138		13.4		95	6. 6 〃
〃	% 0.06	129		11.9			6. 11 6 期
7. 18		324		15.1			7. 8 期不明 第一精留塔
〃				10.0			〃 〃 第二精留塔
〃	0.006	364		18.8		210	7. 4 期不明
28	0.0059	550	1.2	9.5		550	7. 18 5 期
〃	0.11		1.1	10.6		270	〃 6 期
9. 14	0.076	200		8.3		150	9. 12 〃
10. 24	0.0068	150		13.0		120	10. 17 5 期
11. 24	0.012	180		17.6		80	11. 16 〃
67. 2.		560					5 期

資料 「分析関係ノート」

(3) 精留塔ドレン組成

表 40 は、「分析関係ノート」に記載されている精留塔ドレンの分析値を整理したものである。ここで注目されるのは、① 精留塔ドレンの系内循環が 1960 年 8 月に開始された後、水銀濃度が顕著に上昇するとともに、酢酸濃度が 1966 年にはほとんど 10% 以上となり、最高では 18.8% に達していること、② 1966 年の Cl 分析値が 80~550 ppm を示していることなどである。

〔註〕

- 52) 水俣病原因物質究明の研究史については、有馬澄雄編『水俣病』（青林舎、1979 年）記載の喜田村「水俣の“疫学”」、藤木・入鹿山「水俣病の原因と不知火海の有機水銀汚染」、滝澤「新潟水俣病の疫学的研究」を参照されたい。
- 53) 喜田村ら：日薬理誌, 63, 1967 年, p. 228
瀬辺ら : 日薬理誌, 63, 1967 年, p. 244
瀬辺ら : 日薬理誌, 64, 1968 年, p. 505
喜田村ら：日薬理誌, 64, 1968 年, p. 531
瀬辺ら : 日薬理誌, 66, 1970 年, p. 45
瀬辺ら : 日薬理誌, 67, 1971 年, p. 231
瀬辺ら : 日薬理誌, 70, 1974 年, p. 135
入鹿山ら：日衛誌, 22(2), 1967 年, p. 392
田島 : 熊本医学会誌, 44(10), 1970 年, p. 873
- 54) 53), 喜田村ら：日薬理誌, 63, pp. 228-230
- 55) 五十嵐：触媒, 4(3), 1963 年, pp. 242-244
- 56) 53), 喜田村ら：日薬理誌, 63, pp. 231-243
- 57) 角谷：大阪工業試験所報告, 19(11), 1939 年, pp. 5-6
- 58) 同上, p. 14
- 59) 53), 入鹿山ら pp. 393-394
- 60) 53), 田島：p. 878
- 61) 同上
- 62) 喜田村ら：日薬理誌, 63, p. 241, 瀬辺ら：日薬理誌, 63, pp. 245-259
- 63) 田島：pp. 882-886
- 64) 53), 入鹿山ら：pp. 394-398
- 65) 53), 田島：pp. 888-898
- 66) 入鹿山ら：熊本医学会誌, 43(11), 1969 年, pp. 949-950

チッソ水俣工場アセトアルデヒドプロセス関与技術者
職席別氏名及び在籍期間 (1949年3月～1957年6月)

職 席	氏 名	49.3	50.4	51.1	52.1	53.1	54.5	55.4	56.5	56.12	57.6
酢酸係長	五十嵐 起 夫	—									
	杉 谷 俊 夫		—	—	—						
	羽 井 卓 三					—					
	服 部 達 也						—	—			
	権 野 吉 之 助								—	—	—
酢酸課次長	杉 谷 俊 夫				—						
	羽 井 卓 三					—					
酢酸課長	中 村 清 氏	—									
	河 崎 重 雄		—	—	—						
	佐々井 弥太郎					—					
	中 村 克 己						—	—	—	—	—
製造部次長	福 元 武 雄	—	—	—	—						
	黒 部 弘 之	—	—	—	—						
	佐々井 弥太郎					—	—	—	—	—	—
	柿 田 鉄 造						—	—	—	—	—
製造部長 有機部長	西 田 栄 一	—	—	—	—						
	佐々井 弥太郎								—	—	—
技術部次長	福 元 武 雄					—					
	徳 江 毅						—	—	—	—	—
技術部長	加 藤 恒 夫					—					
	黒 部 弘 之						—	—	—	—	—
	西田栄一(兼)								—	—	—
	徳 江 毅										—
工場次長	神 谷 卓 郎	—	—	—	—						
	西 田 栄 一								—	—	—
工場長	前 田 與 三	—	—	—	—						
	西 田 栄 一										—

水俣工場職員名簿より作成

- 67) 瀬辺ら：日新医学，49(9)，1962年，p.607
- 68) チッソ水俣工場アセトアルデヒドプロセスに，1949年3月～1957年6月の間関与した技術者の職席別氏名，在籍期間を記載しておく（水俣工場職員名簿による）。このうちただ一人，酢酸課長（当時）中村清氏（故人）は所有していた資料をすべて提供され，「真相」解明のために全面的に協力された。ここに記して深く感謝の意を表したい。中村清氏の談によれば，チッソは，1971年ごろ，技術本部生産技術部長（当時）大石武夫氏のもとに，アセトアルデヒドの製造，研究に関与したすべての技術者から関係資料を蒐集し，所有している由である。チッソに対し，今からでもその資料を公開することをここに「切望」する。
- 69) 五十嵐：博士論文，1961年，p.36

70) 同上, p.177

71) 入鹿山ら：日衛誌, 22(3), 1967年, p.15