

水俣病原因工場の産業史・技術史 (5)

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 巻第 1 号)
 - III 1953 年以降の技術革新 …… (以上第 27 巻第 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 巻第 3 号)
 - VI メチル水銀生成機構の研究について
 - 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 …… (以上第 29 巻第 1 号)
 - VIII プロセス系外へのメチル水銀の流出
 - 1. 実装置外への塩化メチル水銀の流出
 - 2. 海域への塩化メチル水銀の排出 …… (以上本号)
 - IX 原因工場側諸要因と環境汚染との相関
 - X 原因工場側諸要因と水俣病との相関
- ま と め

VIII プロセス系外へのメチル水銀の流出

プロセス系外へのメチル水銀の流出は、実装置外への流出と海域への排出とに分けて考察しなければならない。

1. 実装置外への塩化メチル水銀の流出

(1) 塩化メチル水銀の物性

すでに述べたように、水俣工場アセトアルデヒドプロセスで生成されたメ

チル水銀は、塩化メチル水銀の形で系外へ出た。どのようにして装置外へ流出したのであろうか。その考察のためには、まず、塩化メチル水銀の物性を知らなくてはならない。これまで明らかにされたものをまとめると次のようである。

塩化メチル水銀は常温で固体で、融点 174°C (入鹿山の実測値) である。

水に対する溶解度は、塩化第一水銀の溶解度 2 mg/l (25°C) に比して約 1000 倍高い。これはメチル水銀カチオン (CH_3Hg^+) の水に対する溶解度が極めて高いことによる (WHO, *Environmental Health Criteria*, No. 118, 1991)。実際に動物実験に投与する等の目的でメチル水銀の水溶液をつくる際、真水には 5 g/l 程度溶け、生理食塩水 (0.9% 食塩水) には 10 g/l 程度溶ける (赤木)。塩化メチル水銀は有機溶媒に溶ける。また、脂溶性が大きい。

WHO 資料 (同上, No. 101, 1990) によると、塩化メチル水銀の固体 (結晶) の室温における飽和蒸気圧は 1.13 Pa (飽和蒸気濃度になおすと 100 mg/m^3)、『化学辞典』(東京化学同人, 1994) によると、気温 20°C における飽和蒸気濃度で 94 mg/m^3 (飽和蒸気圧になおすと 1.06 Pa) となっている (実験精度から推定すると、飽和蒸気濃度 約 100 mg/m^3 というのが原資料で、他はそれを換算した値、または近似した値と思われる)。

(2) 水俣工場アセトアルデヒドプロセスにおける 塩化メチル水銀の挙動と流出

反応器母液のアセトアルデヒド濃度は 2% 以内であり、アセトアルデヒドは水に任意の割合で溶ける。そこで、母液はアセトアルデヒドの水溶液になっている。反応器で生成した塩化メチル水銀は水に溶けるとともにアセトアルデヒドに溶けるから、母液中に溶存している。母液は蒸発器に送られ、ここでアセトアルデヒドが蒸発させられる。アセトアルデヒドの沸点は 20.2°C である。蒸発器の温度は、常圧蒸発方式においては約 100°C 、真空蒸発・真空蒸留方式においては -550 m/m Hg で約 75°C であった。そこで、母液中

の水の一部も蒸発する。還元して母液中に存在している金属水銀の一部もまた蒸発し、多量の金属水銀が精留塔に蓄積したことは I～IV 章で既述した。ちなみに、金属水銀の気温 20°C における飽和蒸気濃度は 13.2 mg/m³ である (前掲『化学辞典』)。

水俣工場の実装置における塩化メチル水銀の挙動で一番問題になるのは、母液中で生成した塩化メチル水銀がどこから系外へ出たかである。その推定の決め手になるのは、第 1 に、蒸発器において塩化メチル水銀が蒸発したか否かである。蒸発しなければ塩化メチル水銀は反応器中にとどまり蓄積していき、母液の流出とともに系外に出たことになる。蒸発すれば精留塔に入るわけだが、ここでさらに蒸発したとすると、アセトアルデヒドとともに製品の中に入ったことになる。蒸発しなかったとすると、精留塔底部にたまり、精留塔ドレンとして系外に排出されたことになる。

入鹿山は、アルキル水銀化合物の留出性実験を行い、「低級のアルキル水銀は水蒸気蒸留によって留出する。しかし、アルキル水銀の種類によって、その留出性が溶媒の pH によって支配される」と報告した。その実験結果を表 41 に示す。また、食塩を加えて水蒸気蒸留すると、表 42 に示すように、塩化メチル水銀や沃化メチル水銀のように CH₃HgX の形のもは中性側でも留出することがわかった⁷²⁾。

入鹿山の実験結果では、塩化メチル水銀は中性ならほとんど蒸発せず、pH 1 程度の酸性ならほとんど全量が蒸発することになっている。水俣工場の反応器母液は、常圧蒸発方式では硫酸濃度約 15%、真空蒸発・真空蒸留方式では約 25% の強酸性であったから、この結果から推論すると、実装置で生成したメチル水銀はほぼ全量が蒸発器で蒸発し精留塔に入ったことになる。しかし、入鹿山はそうは結論していないし、この実験結果を用いて実装置についての結論を下す前に、検討を要する問題が幾つか残されている。その第 1 は、蒸発実験の過程で塩化メチル水銀が他の水銀化合物に変性し蒸発した可能性はないかという点である。これは、入鹿山が蒸発した水銀につい

表 41 各種有機水銀の水蒸気蒸留による留出性

化合物 (融点 °C)	留液中の Hg (残液中の Hg) Hg : μ g		pH 1.6 における 留液の再留出性	
	pH 1.6	pH 7.0	pH 1.6	pH 7.0
CH ₃ HgCl (174)	95 (3)	3 (98)	60 (5)	4 (48)
CH ₃ HgBr (161)	74 (29)	0 (83)	55 (17)	4 (81)
CH ₃ HgI (148)	76 (21)	2 (86)	58 (13)	2 (103)
CH ₃ Hg-SCH ₂ CH(NH ₂)COOH (195d.)	80 (0)	4 (95)	63 (2)	6 (68)
(CH ₃ Hg) ₂ S (145d.)	98 (0)	44 (80)	89 (10)	32 (58)
(CH ₃) ₂ Hg (b.p. 95)	+	+		
C ₂ H ₅ HgCl (194)	84 (5)	0 (95)	83 (9)	0 (94)
C ₂ H ₅ HgBr (190)	75 (21)	3 (93)	75 (13)	4 (92)
C ₂ H ₅ HgI (185)	75 (23)	4 (92)	88 (12)	0 (89)
C ₂ H ₅ HgSC ₆ H ₄ COONa	79 (13)	0 (95)	73 (29)	5 (68)
(C ₂ H ₅ Hg) ₂ S (104d.)	95 (0)	51 (53)	73 (18)	25 (73)
(C ₂ H ₅) ₂ Hg (E.p. 195)	+	+		
(C ₆ H ₅) ₂ Hg (125)	37 (105)			
C ₆ H ₅ HgOCOCH ₃	40 (103)			
ClCH : CHHgCl (124)	0 (140)	0 (140)		

資料 熊本大学医学部水俣病研究班『水俣病』1966年, p. 425 より抜すい

表 42 水蒸気蒸留による留出性におよぼす食塩添加の影響

化合物	Hg 含有量 (μ g)	pH 7 (NaCl 添加)	
	pH 7 (蒸留水中) 留液中の Hg (残液)	留液中の Hg (残液)	NaCl 添加量 (%)
CH ₃ HgCl	3 (110)	41 (45)	0.6
CH ₃ HgI	0 (99)	45 (78)	0.6

資料 同上, p. 426 より抜すい

てその化合物の確認を行っていないので、不確実な点が残る。その第2は、イオンとして溶存していたメチル水銀が酸性条件によっては結晶として折出し、その飽和蒸気圧によって蒸発したのではないかという可能性である。この可能性に大きく効くのは、メチル水銀イオン濃度、酸中の塩素イオン濃度であるが、入鹿山の報告では、仕込んだ塩化メチル水銀の濃度、酸の種類、

酸中の塩素イオン濃度が明記されていないので、この点でも確認できない点が残る。

一方、VII章で紹介したように、入鹿山は1966年と1968年に計3回精留塔ドレンを採取して水銀分析を行い、1966年採取のドレンから総水銀339～366 ppm、メチル水銀129 ppm、1968年採取のドレンから総水銀76 ppm、メチル水銀57 ppmを検出している。したがって、1966～1968年の運転条件では母液中の塩化メチル水銀が蒸発器から留出したことは確かであるが、運転条件が異なる全期間について留出したと断定することはできないであろう。

つまり、入鹿山の実験結果から導かれた結論を直ちに水俣工場の実装置に適用するには、さらに解明すべき点が残されている。その解明は後日に期することにし、本論文では、入鹿山の実験結果に従い、母液中の塩化メチル水銀の大部分は蒸発器において蒸発し精留塔に入ったものとして、論述を進めることにする。

次に問題になるのは、精留塔における塩化メチル水銀の挙動である。精留塔においては低沸成分のアセトアルデヒドと高沸成分の水が分離され、アセトアルデヒドは塔頂から留出、水は塔底から缶出させられる。塔には棚段(プレート)があり、還流液が流され、塔頂温度がアセトアルデヒドの沸点に見合うよう制御されている。かかる条件下では、塩化メチル水銀はアセトアルデヒドとともに精留塔上部から留出することはなく、精留塔下部から排出される精留塔ドレンに含まれてプロセス系外に流出したと考えられる。

なお、塩化メチル水銀は母液酸化装置でも生成したと推定されるが、酸化完成液に溶存して反応器に送られるので以下同じ経路をたどることになる。

以上は、定常的な運転状態における塩化メチル水銀の挙動である。実際の運転においては、運転中や事故時にさまざまな態様で実装置から母液が流出した。この場合、母液中の塩化メチル水銀もまた実装置外へ直接流出したことはいうまでもない。

表 43 真空蒸発・真空蒸留方式

装 置	排 出 物	排 出 量
5期アルデヒド 6期アルデヒド 7期アルデヒド	精留塔ドレン	3~10 m ³ /h 3~5 m ³ /h 3~10 m ³ /h 計 9~25 m ³ /h
① 母液酸化装置 " "	母液と洗滌水 "	2 m ³ /h 5 m ³
② 5, 6, 7期 分析用排水	"	1 m ³ /h
③ 5, 6, 7期 水銀採取用洗滌水	"	6 m ³
5, 6, 7期アルデヒド	母 液	4 m ³ ×3=12 m ³
5, 6, 7期アルデヒド	クロトン及び アルデヒド水	0.7 m ³ ×3=2.1 m ³
5, 6, 7期アルデヒド	母液, クロトン, アルデヒド水	生成器洗滌液 50 m ³ 精留塔洗滌 30 m ³ アルデヒド タンク洗滌 50 m ³ 精留塔解体 最初 4 h 3.5×2=7 m ³ /h 後半 8 h 3.5 m ³ /h 計 56 m ³ } 計*150 m ³
	母液と洗滌水	床上洗滌 10 m ³
母液酸化装置	母液と洗滌水	40 m ³
中間コンデンサー	アルデヒド水と洗滌水	洗滌水 20 m ³
アルデヒド回収コンデンサー	メタ・バラと洗滌水	洗滌水 10 m ³

註 *ニママ

**ニ原資料の記載は0.3%であるが、椎野証言により訂正

資料 水俣工場酢酸課文書

アセトアルデヒドプロセスの廃水 (1960年頃)

組 成	排出する Case	摘 要
水 (99%) クロトン アルデヒド } 1% 以下 醋酸 } 水銀 (30 ppm)**	連 続 〃 〃	
母液+水 母液組成 硫酸 25% 水 65% 硫酸鉄 10% 水銀 0.3% クロトン・醋酸その他アル デヒド, レジン	連続 (煙突から泡を吹出し, 多量の洗滌水で洗い流した場 合, 殆ど連続) 毎日 1 回	
ほとんど母液	不時停電時生成器温度降下の 場合	母液ポンプグランド洩れ, 及 び洗滌
クロトンアルデヒド 25% アルデヒド水	不時停電時	臭気甚し, 停電時に精ドレン コックを閉止できれば, 5, 6 期は助かるが, 7期は装置上 たため
母液+水 (2回洗滌) クロトン+アルデヒド水 アルデヒド水 (アルデヒドの含有僅か)	定期解体 〃 〃	解体は3期あるが1回1期だ けを解体する 排水溝の通路を変えればよい であろう
ほとんど水	〃	
母液+水	毎 日	
母液+水	修理の場合	20 m ³ 母液タンク修理の場合
アルデヒド水 (クロトンを僅か含む)	解体・中間コンデンサー修理	
水中にメタ・バラを含む	解体時	

結局、プロセス内で生成した塩化メチル水銀は、母液の流出に伴いあるいは精留塔ドレンに含まれてその全量が実装置外へ流出したと考えられる。そこで、基礎資料として、流出母液量と精留塔ドレン排出量を年次別にできるだけ正確に把握する必要がある。

(3) 流出母液量

1) 母液流出の態様

表 43 は、1960 年頃の真空蒸発・真空蒸留方式アセトアルデヒドプロセスの廃水の種類、排出量、排出するケースを示す。廃水の種類は、精留塔ドレン、母液、クロトンアルデヒド、アルデヒド、及びそれらの洗滌水などである。このうち母液は、運転中、定期解体時、母液ポンプや母液パイプ等の事故による修理時、不時停電時などに流出した。その流出量が最も大きいのは、母液酸化装置運転中に「煙突から泡を吹出し多量の洗滌水で洗い流した場合殆ど連続」と記載されているもので、その量は $2 \text{ m}^3/\text{h}$ である。また、1958 年 8 月の水俣工場文書（稟議書 A 稟第 224 号）によると、「スタート時或は時折運転時（吸収不良の時に多い）に母液が第一（精留）塔に流出」することがあるという。吸収不良とはアセチレン吸収不良のことである。このように、反応器の運転状態によっては母液が蒸発器より流出して第一精留塔に入ることもあった。

一方、I、II 章で述べたように、常圧蒸発方式においては、母液は硫酸マンガン等の蓄積により劣化し、劣化した母液は常時、総入替えまたは部分入替えを行って廃棄された。定期解体時や事故時に流出したことはもちろんである。

2) 流出母液量

椎野は刑事裁判における証言において次の計算式を示し、硫酸第一鉄の使用量から計算すると、1959 年の流出母液量は約 1200 t であったと述べて

表44 流出母液量 (1954, 1955, 1959, 1962, 1963年)

年	アセトアルデヒド 生産量	硫酸第一鉄 原単位	硫酸第一鉄 使用量	流出母液量	アセトアルデヒド t当たり流出母液量
	t	kg	t	t	kg
1954	9,025	18	(162)	879	97.7
1955	10,633	24	255	1,384	130.2
1959	31,921	6.9	219	1,189	37.2
1962	26,500	5.9	(156)	847	32.0
1963	38,500	1.2	(46)	251	6.5

註 ()内は原単位より算出
資料 製造日報

いる。驚くべき量であるといわざるを得ない。椎野はこのことに関連して、1959年の損失水銀の80%は母液の流出に伴うものであり、残りの約20%が精留塔ドレンとともに排出したという。

$$\frac{\text{鉄の分子量}}{\text{硫酸第一鉄の分子量}} \div 0.2$$

硫酸第一鉄の使用量×0.2=鉄換算使用量

1959年の硫酸第一鉄使用量219t、硫酸第一鉄の純度95%、母液中のトータル鉄分3.5%とおくと、

$$\text{流出母液量} = 219 \times 0.2 \times 0.95 / 0.035 = 1189 \text{ t}$$

上述の計算式を用いて、製造日報により硫酸第一鉄の使用量がわかる1955年と、その原単位が判明している1954年、1962年、1963年について流出母液量を算出すると、表44のとおりである。この5年分では、1955年が最も多く1384tであり、1962年に至っても847tが流出している。アセトアルデヒドt当たり流出母液量で見ると、1954年97.7kg、1955年は130.2kgであったが、1959年には37.2kg、1962年には32.0kg、1963年には6.5kgに減少した。なお、IV章表19に示すように、硫酸原単位(100%)は、1954年25kg、1955年28kg、1959年8.4kg、1962年1.9kg、1963年1.8kgであった。この5年分の母液硫酸濃度はIV章表18ではデータが欠如していた。そこで、硫酸が触媒や助触媒に消費される分を除外して単純計算すれば、この5年分の母液硫酸濃度は22~28% (1954年を例にとると、25/97.7=25.6%)で

あったことになる。

硫酸原単位は1962年以降著減しているわけであるが、IV章で硫酸原単位について検討した際には、その原因を十分つかみ切れなかった。ここまで研究を進めてきて、1960年に至りチッソは次のような流出母液の回収処置を講じ、以降、管理の強化を図ったことがわかった。付記しておく。

- ① 反応器、サクションボックス等の定期解体時の流出母液はできるだけ回収することにし、濃厚な洗滌水は母液酸化装置の廃液タンクに余力があるときはここに移す。
- ② ポンプ、配管修理時等の流出母液は濃厚なものは同様に母液酸化装置に送る。
- ③ 母液酸化装置にミストセパレーターを取りつけ（2月完成）、また排液回収設備を設ける（1960年B稟90、4月完成）。

1966年6月、チッソは新たに地下タンクを設置し、流出した母液を次に述べる精留塔ドレンとともにこのタンクに入れ、母液酸化装置に送るようにした。したがって、これ以降は母液の流出はほぼなくなったと見られる。

(4) 精留塔ドレン排出量

常圧蒸発方式における精留塔ドレン量は、I章で述べたようにアセトアルデヒド420 kg/Hに対し1100 kg/Hであり、アセトアルデヒドt当たり2.6 tであった。

真空蒸発・真空蒸留方式における精留塔ドレン量は、表43によると、1960年頃、5期、6期、7期の合計で9~25 m³/Hと記載されている。椎野証言によると、このように幅があるのは、精留塔コンデンサーチューブの冷却水が漏洩混入したためであり、冷却水を除いた精留塔ドレン量はアセトアルデヒドt当たり1.2~1.5 tであったという。

これから、1932~1960年7月の精留塔ドレン量を求めると表45のとおりである。この約29年間はその全量が精留塔外へ排出された。

次に、チッソは1960年になって精留塔ドレンをプロセス系内に循環させる処置を講じたので、その工事が完成した8月以降の排出量は大幅に減少した。一方、この処置により母液中の塩化メチル水銀濃度は上昇し、その結果、塩化メチル水銀生成速度は減少したと考えられる。

表 45 精留塔ドレン量 (1932~1960年7月)

年	アセトアルデヒド生産量	精留塔ドレン量	
		t/年	kg/H
1932	210	546	(62)
33	1,297	3,372	(384)
34	2,583	6,716	(767)
35	3,628	9,433	(1,077)
36	5,134	13,348	(1,524)
37	6,252	16,255	(1,856)
38	7,386	19,204	(2,192)
39	9,063	23,512	(2,684)
40	9,159	23,813	(2,718)
41	8,700	22,620	(2,582)
42	8,480	22,048	(2,517)
43	7,470	19,422	(2,217)
44	7,296	18,970	(2,166)
45	2,264	5,886	(672)
46	2,253	5,358	(612)
47	2,363	6,144	(701)
48	3,326	8,648	(987)
49	4,391	11,417	(1,303)
50	4,484	11,658	(1,331)
51	6,248	16,245	(1,854)
52	6,148	15,985	(1,825)
53	6,592	15,277~15,676	(1,744~1,789)
54	9,059	12,133~14,577	(1,385~1,664)
55	10,633	14,248~18,119	(1,626~2,068)
56	15,919	19,103~23,879	(2,181~2,726)
57	18,085	21,660~27,128	(2,473~3,097)
58	19,192	23,030~28,788	(2,629~3,286)
59	31,921	38,305~47,882	(4,373~5,459)
60 (1~7月)	26,393	31,672~39,590	(6,225~7,781)

註 1932~1952年 常圧蒸発方式 精留塔ドレン量=アセトアルデヒド生産量×2.6
 1956~1959年 真空蒸発, 真空蒸留方式
 精留塔ドレン量=アセトアルデヒド生産量×1.2~1.5
 1953年 真空蒸発, 真空蒸留方式による生産量を全生産量の20%として算出
 1954, 1955年 真空蒸発, 真空蒸留方式による生産量を全生産量の90%として算出
 1960年1~7月 アセトアルデヒド生産量を 年生産量× $\frac{7}{12}$ として算出

工事の詳細を水俣工場稟議書（金額によりA、Bの区別があった）により見ておこう。

1960年2月13日B稟第46号 酢酸課アルデヒド工場精ドレン回収工事の件

予算金額 ¥1,480,000

- 工事の概要
- (1) 精ドレン回収設備を各期に設置する
 - (2) ステンレス製ドレン受タンク3基設置
 - (3) スピロン製ポンプ2台設置 (5 m³/H×30 m×5.5 kW)
 - (4) 上記に伴う配管一式

必要とする理由 5、6、7期アルデヒド装置より流出する精ドレン中には水銀が20～50 ppm 含有されている。この精ドレンを新しい水のかわりに軸流ポンプ、攪拌機のグランド注水、触媒投入用として使用し特別な場合（中間コンデンサーの漏洩、製造上問題がある場合）を除いて外部への放出を皆無にしたい。

工期 稟議書決裁後3.5カ月

これに伴い1960年1月27日B稟第27号（予算金額¥228,000）で、精留塔ドレンを注水するため各期合成器の軸流ポンプグランドの改造が行われた。グランドより入る水量は600～850 l/Hと見積もられた。また、精留塔ドレンを系内に循環使用するためには、コンデンサーの鋼管製チューブが腐食して冷却水が漏洩するのを防ぐ必要があり、ステンレス管に取替えることにした。残存している6期の稟議書（1960年6月16日A稟第337号）を見ると、予算金額は¥11,510,000であり、工期6カ月で施工された。これら一連の工事の合計予算金額は各期を合わせ4千万円弱に過ぎないと見られる。

それでは、この工事の結果、精留塔ドレン排出量はどのくらい減少したであろうか。表46に、水俣工場排水管理月報記載の1960年1月～1961年6月の精留塔ドレン排出量を示す。

1960年7月以前と精留塔ドレン回収工事が完成した8月以降の排出量を比較して見ると、下限量は顕著に減少しているものの、上限量はあまり減少していない。これは、コンデンサーチューブの取替えが完了せず、冷却水が混入したことによるものであろう。その取替えが終わり冷却水の混入がなくなった1961年2～4月の排出量（5月は上限値が高いため採用せず）の平均をと

表 46 精留塔ドレン系外排出量 (1960年1月～1961年6月)

年 月	系 外 排 出 量	備 考
1960年1月	m^3/H 2.6～10.9	母液酸化不良のため一時精ドレンの循環使用中 止
2	2.7～ 9.6	母液酸化不良のため精ドレンの循環使用を2月 14日より中止し、2月20日濾過装置完成後、 残渣量の減少に伴い精ドレンの循環を逐次実施
3	5.8～ 8.2	2月20日母液濾過装置完成し、残渣量の減少 に伴い精ドレンの循環を逐次旧に復しつつあっ たが、3月初旬より残渣量が減少せず母液酸化 装置不調のため3月は殆ど精ドレンの循環使用 はしなかった
4	5～10	5期中間コンデンサー修理実施、7期中間コン デンサー漏洩 (5月定期解体時に修理実施)
5	4.5～11.9	5期、6期、7期中間コンデンサー修理
6	4.5～ 7.7	6期中間コンデンサー修理、5月定期解体実施
7	4.4～ 8.4	5期中間コンデンサー修理
8	入手欠	
9	0.1～ 8	5期、7期中間クーラー修理実施各1回
10	0 ～ 7	
11	入手欠	
12	〃	
1961年1月	〃	
2	0 ～ 3	
3	0 ～ 0.8	
4	0 ～ 0.8	
5	0 ～ 5.7	
6	ほとんど0 間歇的に0.1～2.9	

註① 1960年1～10月系外排出量は漏洩冷却水を含む。

② 備考欄1～3月の記載は、8月以前にも精ドレン循環を試みたことを示す。

資料 水俣工場排水管理月報より作成

ると0～1.5 m^3/H である。1960年のアセトアルデヒド生産量は4万5245 tであったので、生成されたドレン量は6.3～7.9 m^3/H と計算される。このうち0～1.5 m^3/H が系外へ排出され、系内循環ドレン量はその差6.3～6.4 m^3/H であったことになる。1961年7月以降は工場資料を入手できなかったため排出量の実測値は不明である。結局、先に述べた1966年6月の地下タンクの設置までは少量の精留塔ドレンの排出が続き、その設置によりほぼ

ゼロになったと見られる。

2. 海域への塩化メチル水銀の排出

かくして水俣工場の実装置外へ流出した塩化メチル水銀は、どのようにして海域へ排出されたのであろうか。最初に、アセトアルデヒドプロセス廃水処理の変遷について述べ、次に、海域への塩化メチル水銀の排出について考察する。

(1) 水俣工場アセトアルデヒドプロセス廃水処理の変遷

チッソは、1959年11月『水俣工場の排水について——その歴史と処理及び管理』、1970年7月『排水処理の沿革』（以下チッソ59年文書、70年文書と記す）を公表した。前者は水俣工場廃水全般の、後者は主にアセトアルデヒドプロセス廃水と塩化ビニルプロセス廃水の処理の沿革を述べたものである。その記述には意味ありげな誇張や事実の隠蔽があるので注意して扱う必要がある。我々が入手できた内部資料に検察庁が押収した工場文書や刑事裁判証言などを加え、以下、アセトアルデヒドプロセス廃水処理の変遷を明らかにする。

最初に、チッソ59年文書などにより水俣工場廃水全般についてその概略を見ておこう。水俣病が発見された1956年当時、水俣工場では、①アセトアルデヒド・酢酸設備廃水のほかに、②塩化ビニルモノマー設備水洗塔廃水（最高15 m³/H）、③硫酸設備ピーボディ塔廃水（最高100 m³/H）、④燐酸設備廃水（最高100 m³/H）、⑤アセチレン発生設備残渣（最高130 m³/H）の計5設備の廃水が排出されていた。翌1957年に⑥重油ガス化設備廃水（最高100 m³/H）、1958年に⑦カーバイド密閉炉ガス洗滌廃水（最高250 m³/H）が新たに加わった。排出先は、①～③、⑥は水俣湾百間港であり、④⑤⑦は水俣川河口海域であった。後者は、水俣川河口に隣接して設けられた八幡プール（後述する）で固形物を沈澱せしめた後、上澄液を海域へ排出していた。

表 47 水俣工場用水バランス (1946年1月～1959年9月)

(単位: m³/H)

年	補 給			排 出		
	水俣川	海 水	計	一般用水	廃 水	計
1946年	1,500		1,500	1,489	11	1,500
47年	1,900		1,900	1,884	16	1,900
48年	2,200		2,200	2,179	21	2,200
49年	2,400		2,400	2,378	22	2,400
50年	2,400		2,400	2,378	22	2,400
51年	2,800		2,800	2,767	33	2,800
52年	2,600		2,600	2,573	27	2,600
53年	2,600		2,600	2,566	34	2,600
54年	2,800		2,800	2,756	44	2,800
55年	2,800	(7月) 400	3,200	3,114	86	3,200
56年	2,900	400	3,300	3,133	167	3,300
57年	3,200	450	3,650	3,366	274	3,650
58年	3,200	600	3,800	3,246	554	3,800
59年	3,200	600	3,800	3,214	586	3,800

資料 『水俣工場の排水について』1959年11月

表 47 に 1946～1959 年 9 月の水俣工場用水バランスを、図 21 に 1958 年 8 月以前の廃水排出経路を示す。海域別排出量は、1959 年 9 月、百間港 3200 m³/H、水俣川河口 600 m³/H、1959 年 10 月以降、百間港 3600 m³/H、水俣川河口 200 m³/H、1959 年 11 月以降、百間港 3800 m³/H、水俣川河口 0 m³/H であった。百間港及び水俣川河口排出廃水の成分分析を表 48 に示す。

チソ 59 年文書によると、水俣工場の廃水管理は、1950 年 4 月までは製造担当部課が個別に行い、1950 年 5 月～1958 年 6 月は管理課や工場長室による統一的管理の試みがなされ、1958 年 7 月以降は工場長直属の廃水管理委員会が行ったという。廃水管理が不十分ながらも行われたのは廃水管理委員会が設置された以降であり、水俣病発見後 2 年も経ってからのことであった。廃水管理委員会の業務は、廃水水質の監視・検査・報告・記録、水質の改善方等に関する企画研究・計画の立案と実施の促進等とされた。水質管理の主要項目は、濁度、色度、pH、水銀濃度 (アセトアルデヒド・塩化ビニル設備

図 21 水俣工場廃水排出経路 (1958年8月以前)

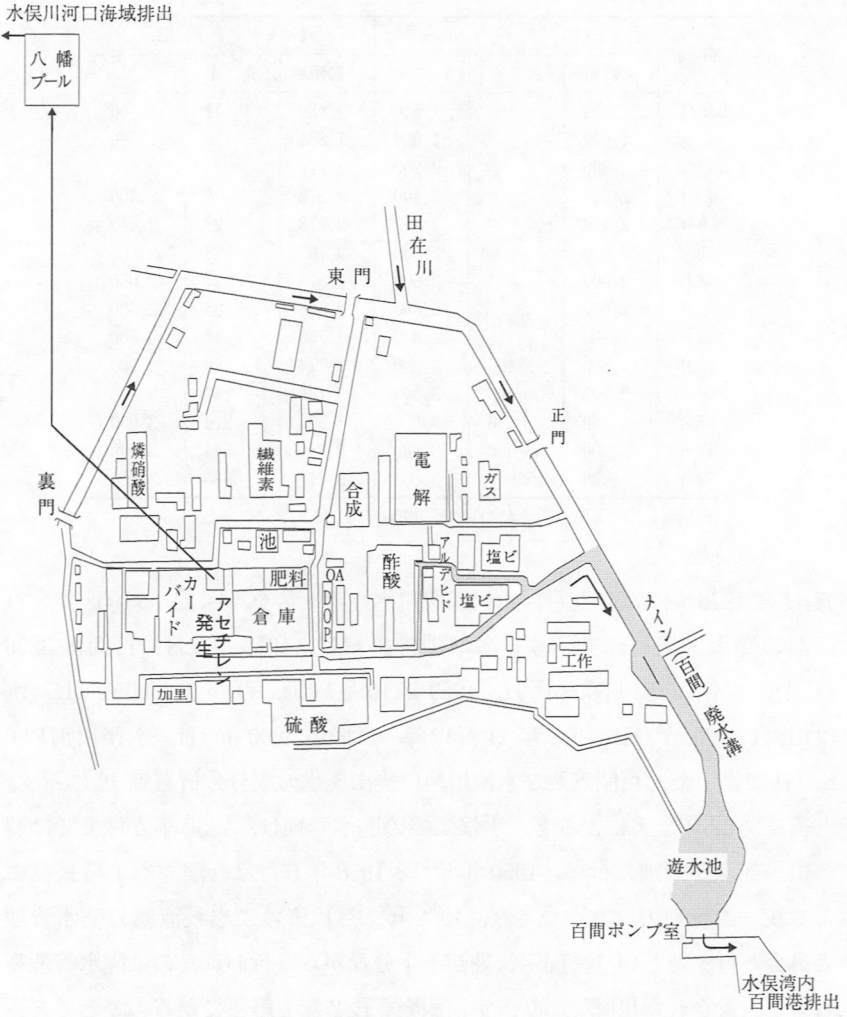


表 48 水俣工場排水分析表 (1959年7月)

試料採取場所	工場排水溝出口 (百間港流入排水)	八幡残渣プール排水
試料採取日	1959.7.6	1959.7.3
水 量	3,200 m ³ /Hr	600 m ³ /Hr
pH	6.3	11.9
SiO ₂	54 mg/l	1.6 μg/l
Fe ₂ O ₃	6	4
Al ₂ O ₃	15	24
CaO	135	1,450
MgO	224	1.4
SO ₃	335	393
P ₂ O ₅	3	8
Cl	1,926	240
K ₂ O	69	29
Na ₂ O	1,536	67
Cu	0.07	0.03
As	0.56	—
Hg	0.01	0.08
Se	0.01	0.01
Tl	0.001	0.002
Mn	0.22	0.05
Pb	—	0.03
KMnO ₄	241	—

資料 水俣工場文書

廃水に由来), CN 濃度 (主に密閉炉廃水に由来) 等であった。

問題のアセトアルデヒドプロセス廃水処理は, 1932年製造開始から1968年5月製造停止に至る間, その変遷を四つの時期に分けることができる。

1) 第1期——百間港無処理排出期 (1932年製造開始~1958年8月)

アセトアルデヒドプロセス廃水は, このプロセスが初めて稼働した1932年から26年間もの長い間, プロセスに附属する廃水溝に流され, チッソ水俣工場の諸プロセスの廃水を集めるメイン廃水溝(百間廃水溝)に入り, 全く無処理で百間港へ排出された(図21参照)。排出口には堤防を設け, 干潮時には自然排水を行い, 満潮時には水門を閉めて海水の遡上を防ぎポンプで強

制排水を行った。

なお、チッソ70年文書によると、1946年以降は廃水溝に入れる前に鉄屑槽を通し廃水中の水銀除去を図ったというが、この鉄屑槽は約30 cm×40 cm×30 cm hの小箱にじゃま板を入れただけという簡単なもので、鉄屑も常時入れられてはおらず、論ずるに足らない。また、1957年から硫酸設備ピーボディ塔廃水用に設けた百間沈澱池を通したというが、チッソ59年文書も認めるように、この百間沈澱池はメイン廃水溝の自然遊水池と一体となったものであった(図21参照)。

2) 第2期——八幡プール経由水俣川河口海域排出期

(1958年9月～1959年10月30日)

〈1958年9月～1959年10月18日〉

1958年8月に至り、チッソは、アセトアルデヒドプロセス廃水の排出先を従来の百間港から八幡プール経由水俣川河口海域へと変更した。その内容を水俣工場稟議書により見てみよう。

1958年8月4日 A稟第224号 5, 6期アルデヒド装置廃液処理工事の件

予算金額 ¥550,000

工事の概要

生成器、サクシオンボックスより解体時等に排出する母液及び床面を水洗した時の汚水を全部既設排水溝に流す。各機器の冷却水は全部配管して他の溝に流し廃液とは別個に切断す。

排水溝は現在相当埋まっているから之を深さ300 mm長さ250 mを掘り上げて廃液ピット兼用とし更に排水溝の一部に輸送ポンプのサクシオンボックス(1 m×1 m×2 m h)を作る。

廃液輸送ポンプを設置し既設残渣パイプにつなぐ。

工事を必要とする理由の欄を見ると、このとき処理の対象とした廃水は、精留塔ドレン、運転中水銀回収時及び母液ポンプ、母液パイプ修理時の流出母液などとなっている。

この稟議書にいう「既設残渣パイプ」とは、アセチレン発生残渣を八幡プールに送るパイプのことである。この工事が完成したのが1958年9月であった。これ以降、アセトアルデヒドプロセス廃水はアセチレン発生残渣と一体的に処理されることになった。

なお、この工事に先立ち、1957年6月にチッソは精留塔ドレンをアセチレン発生

残渣パイプに入れる計画を立て、A稟第284号(1957.6.3)で一たん実施が決定されたが、同年9月18日に至り工事を中止している。中止理由は不明である。

チッソ70年文書によると、このように処理法及び排出海域を変更したのは、八幡プールでアセトアルデヒドプロセス廃水の「酸分を中和しかつ鉄分などを沈降除去させるため」であった。また、椎野証言によると、水銀の除去対策として考えたものではなかったという。しかし、1957年A稟第284号、1958年A稟第224号は、精留塔ドレンに微量の水銀が含まれていると述べており、水銀を意識していたことがうかがえる。

この排出経路の変更以降、水俣川河口以北の不知火海沿岸地域にも患者が次々と発生した(X章で述べる)。チッソの処置は後に「恐るべき人体実験」といわれた。

八幡プールは、この後1966年5月に至るまで、アセトアルデヒドプロセス廃水処理の主役となるので、つくられた経緯や構造などを見ておこう。このプールは1947年にその第1号がつくられた。その構造は、水俣川河口付近の海中に石垣練コンクリート積の築堤をして、そこにアセチレン発生残渣(主として消石灰)を入れて沈澱せしめ、上澄液を海面に排出するという簡単なものであった。それ以前は、アセチレン発生残渣も百間港へ排出されていた。沈澱した残渣でプールが埋め立てられると次々に新たな築堤を行い、プールを増設していった。しかし、無制限にプールを拡張することはできないので、11年後の1958年に至り、埋め立てられたプールを嵩上げて再利用を図ることにした。嵩上げプールにおいて残渣を沈澱せしめた上澄液は、プール内部に上澄排水用堅樋を設けヒューム管を通して海面に排出した。1947～1958年のプールと1958年以降の嵩上げプールの構造図を図22、23に示す。この嵩上げプールの面積は、最初7万5000m²であったが、その後17万m²にまで増え、甲区、乙区、入江、塩田、北八幡の五つに区画されて、交互に使用された。その平面図を図24に示す。

こうしている間に、V章で見たように水俣病の被害は拡大の一途をたど

図 22 八幡プール断面図 (1947~1958年)

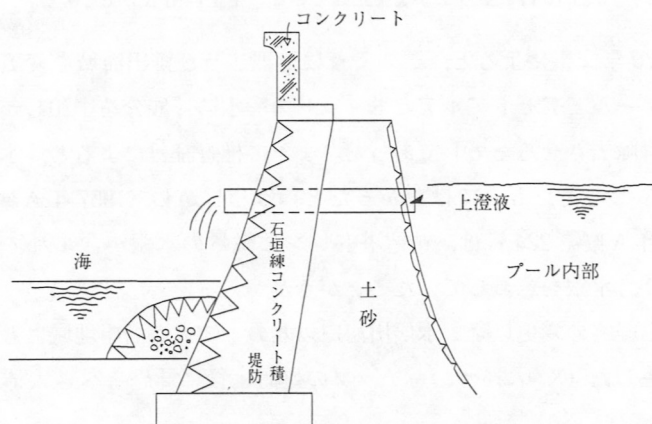
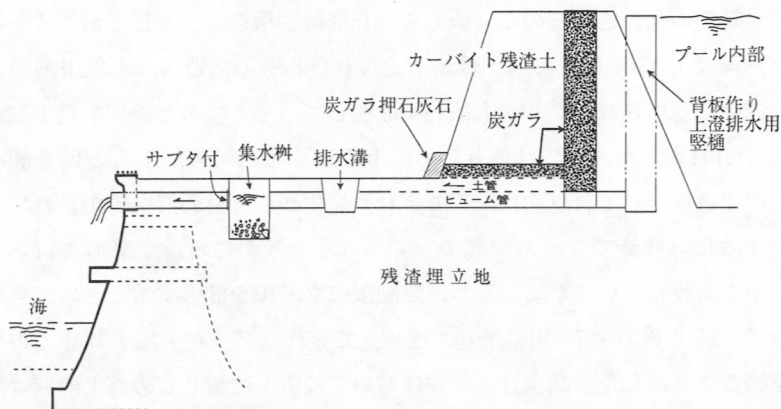


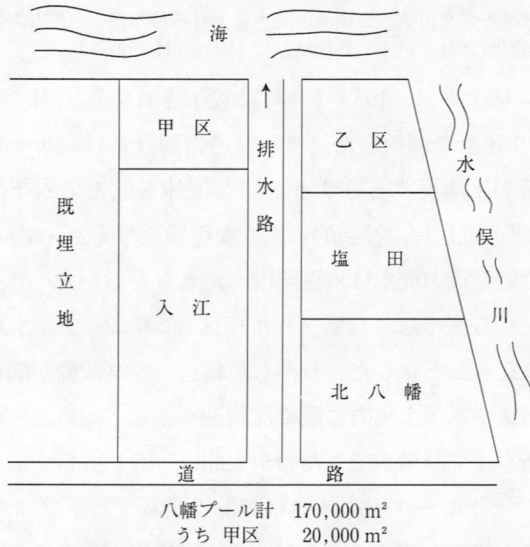
図 23 嵩上後八幡プール断面図 (1958年以降)



資料 水俣病研究会『水俣病にたいする企業の責任』1970年, pp. 305, 307

り、1959年にはパニックが発生してチッソへの非難が一挙に高まった。1959年7月22日には、熊本大学医学部水俣病研究班が有機水銀説を発表した。また、10月6日には、細川一水俣工場附属病院院長が行った精留塔ドレン直接投与ネコ実験で水俣病が発症した。県漁連は、1959年9月から10月

図 24 八幡プール平面図



にかけ、廃水浄化設備の設置とともに水俣川河口海域への八幡プール上澄液排出を即時中止するようチッソに対し強く要求した。この海域はプール排水のため白濁していた。

この事態に至ってチッソの講じた廃水対策は、水俣工場廃水の見た目をきれいにし、もって社会不安を鎮静化することに主眼を置いた泥縄的なものであった。まず、廃水浄化設備の設置要求に対し、サイクレーターを設置することにした。

サイクレーターは、荏原インフィルコ社製の廃水凝集沈澱装置の商品名である。水俣病刑事裁判における荏原インフィルコ社技術部研究課長（当時）井出哲夫の証言によると、チッソの注文設計仕様は、硫酸工場、重油ガス化工場、磷酸工場、カーバイド工場の各廃水を処理し、濁度 50 度以下、色度 50 度以下、pH 8~9 を保証するというものであった。実際には、重油ガス化工場廃水は、セディフローター装置を別につくって処理をした。アセトアルデヒドプロセス廃水の処理は、チッソの注文に全く含まれておらず、水銀除去は事前打ち合わせの話題にすらのぼらなかつた。ちなみに、サイクレーターに入れる前の諸廃水の混合水の濁度は実に 6000 度であった。井

出証言によると、「台風がきて大水が出たあとの濁流の感じ」だという。

サイクレーターの構造は、混合凝集室、循環室、分離沈澱室より成り、凝集剤としてアルギン酸ソーダを用い、処理前の廃水を入れる原水槽と分離した沈澱物を溜める泥水ピットが附設されている。処理能力は $450 \text{ m}^3/\text{H}$ であった。

このサイクレーターは、1959年9月に着工され突貫工事で12月19日完成、翌20日より運転を開始した。チッソの吉岡社長は、サイクレーターの竣工式で処理後の工場廃水と称する透明な液体を飲んでみせた。この廃水「浄化」設備完成の宣伝は、社会的に大きな影響を与えた（X章で述べる）。サイクレーターで処理後の廃水は、百間港へ流された。一方、サイクレーターで凝集の結果生じる泥水は、八幡プール甲区（ 2 万 m^2 ）を泥水専門処理プールとし、ここに送ることにした。しかし、輸送パイプ設備が間に合わなかったため、とりあえず水俣工場内に臨時沈澱池を掘って溜めた。八幡プール甲区への泥水輸送パイプ設備ができたのが1960年1月25日であった。チッソ59年文書は、サイクレーター完成後はアセトアルデヒドプロセス廃水をサイクレーターに入れると述べているが、全く虚偽の記述である。

それでは、アセトアルデヒドプロセス廃水はどのように処理されたのであろうか。泥繩の対策であったことを反映して、1959年10月以降、その処理はかなり錯綜してくる。

〈1959年10月19～30日〉

チッソは、まず、サイクレーター工事中の1959年10月19日に、新5期と6期の間に鉄屑（旋盤の削り屑）を入れた容量 360 m^3 のプール（ $180 \text{ m}^3 \times 2$ 槽。酢酸プールまたは酢酸ピットと称した。以下酢酸プールと記す）を設けた。そして、アセトアルデヒドプロセス廃水を一たんこの酢酸プールに入れた後、八幡プールに送ることにした。流出母液に含まれている硫酸水銀を鉄屑で還元し、金属水銀にして回収することが目的であった。また、アセトアルデヒドプロセス廃水溝に前処理ピットを新設し、この廃水溝及び前処理ピットにも鉄屑を入れた。なお、塩化ビニルプロセスの廃水も水銀を含んでおり、酢酸

プールに入れた。

椎野証言によると、水銀回収の実態は次のようである。流出母液の硫酸水銀を鉄屑で還元して金属水銀にするのは、プロセス廃水溝及び前処理ピットで済み、酢酸プールに廃水が入ったときには、「鉄屑では（金属水銀が）取れない状況」となっていた。プロセス廃水溝及び前処理ピットから時々鉄屑をあげ、下に落ちている金属水銀を吸引式の採取器で回収した。酢酸プールからは、金属水銀の回収を行ったことはなかった。鉄屑の補給は、溶けてなくなるぐあいを見ながら行った。鉄屑による金属水銀除去効率は、「その当時聞いたところによると60%程度」であったという。

3) 第3期——工場内循環及び八幡プール甲区貯水期

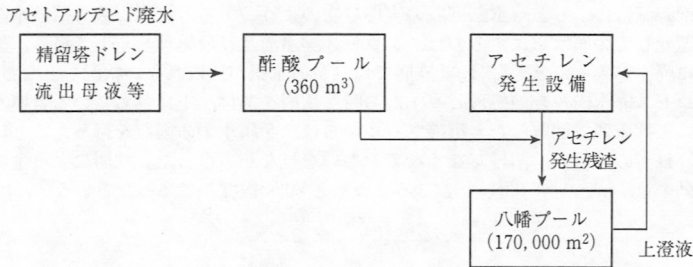
(1959年11月1日～1960年6月10日)

〈1959年11月1日～1960年1月21日〉

県漁連の八幡プール排水中止の要求を容れるためには、排出先を別につくる必要があった。そこでチッソは、八幡プールの各区画ごとに600mの排水溝を設け、この溝にポンプを設置し、プール排水を工場内に逆送し、アセチレン発生設備の用水として使用することにした。アセチレン発生設備へ八幡プールという工場内循環処理計画である。乙区、北八幡区の工事稟議書(1960年A稟第25号、第26号)が残存しているが、それによると、逆送配管を終わったのが、乙区1959年10月30日、北八幡区11月22日であった。工事を必要とする理由の項には、「排水による海水の汚濁を無くする為」と述べられている。サイクレーターと同様、見た目が問題だったわけである。サイクレーターの泥水を入れることになった甲区も、同様に周辺に600mの排水溝を設け、甲区の内部に9.5m×9.5mの濾過槽を設置し泥水を濾過してこの排水溝に導き、排水をアセチレン発生設備にポンプ輸送して循環使用することにした(1960年A稟第34号、完成予定1960年1月20日)。

こうして、1959年10月31日以降、アセトアルデヒドプロセス廃水を含む八幡プールの排水はアセチレン発生設備に逆送され、水俣川河口海域への排出はやんだ。ところが逆送水を実際にアセチレン設備に使用してみると、「アセチレン発生速度の著しい鈍化と発泡現象」が起き、このため「1月21

図 25 アセトアルデヒド廃水処理系統図 (1959年10月31日～1960年1月21日)



日より逆送水の使用を中止」(1960年1月分廃水管理月報)せざるを得ない事態に追い込まれた。

さらに、1960年1月25日、アセチレン発生設備の残渣を原料としてマグネシアクリンカーを製造するチッソの子会社新日本化学の工場が完成した。八幡プール排水をアセチレン発生設備に逆送して使用すると、その中に含まれているアセトアルデヒドプロセス廃水中の水銀がアセチレン発生残渣に入り、新たに問題が拡大することが懸念された。

結局、アセチレン発生設備⇄八幡プールという循環処理は、約80日間実施されたのみで中止されてしまった。この間の廃水処理系統を図25に示す。

〈1960年1月22～24日〉

チッソは、そのかわり、八幡プール排水をサイクレーターへ逆送して処理する予定外の計画を立てた。まず、1960年1月22～24日の3日間試験的に実施し、サイクレーターで逆送水の水銀及び硫化物がどのくらい除去されるかを調べた。このときのサイクレーター処理水量は270～300 m³/Hで、うち八幡プールの逆送水量は70～80 m³/Hであった。水銀濃度の分析結果は、逆送水0.38～0.75 ppm、サイクレーター出口0.012～0.075 ppmであった。チッソはサイクレーターの水銀除去率を40～80%と見て、一たんは逆送水をサイクレーターで処理する決定を下した。

〈1960年1月25日～4月30日〉

しかし、チソはさすがにこの決定を実行に移すことはできなかった。そこで、1960年1月25日、サイクレーター泥水輸送パイプ設備が完了すると同時に、アセトアルデヒドプロセス廃水とアセチレン発生残渣の一体処理を中止し、アセトアルデヒドプロセス廃水をサイクレーター排泥ピットに入れ、サイクレーター泥水専用の八幡プール甲区に送って貯水することにした。甲区が満杯になるのは当初1961年4月と見られたが、サイクレーター泥水量を3500 m³/月と予定していたのが実際は5000 m³/月となり、1960年中に満杯になってしまうことがわかった。この貯水能力期間を利用し、すでに述べたように精留塔ドレン系内循環工事や流出母液減少工事の完成を急いだ。

一方、アセチレン発生残渣は、一部を新日本化学に送るとともに (Ca(OH)₂ 換算1月75 t, 2月3380 t, 3月1248 t), 残りを甲区以外の八幡プールに送り、各区を切りかえ使用してとりあえず貯水することにした。

〈1960年5月1～13日〉

こうしているうちに、入梅期を迎えることになり、八幡プールの溢水が心配された。そこで、「雨期に八幡プールが増水した場合其の他を考慮して」1960年5月1日より13日まで、甲区の逆送水30～50 m³/Hをサイクレーターに入れるテストを再び行った。その結果、水銀濃度は、逆送水、サイクレーター出口とも1月のときとあまり変化はなかった。このテスト報告書には秘の判が押されている。

また、甲区以外のアセチレン残渣用八幡プールの逆送水をどうすればアセチレン発生設備に使用できるかについても検討を進め、上澄液ではなく浸透水を使用すれば異常現象が起きないことがわかった。浸透水とは、プール内に沈澱堆積した残渣を透過させた廃水のことである。

図 26 アセトアルデヒド廃水処理系統図 (1960年6月11日~8月)

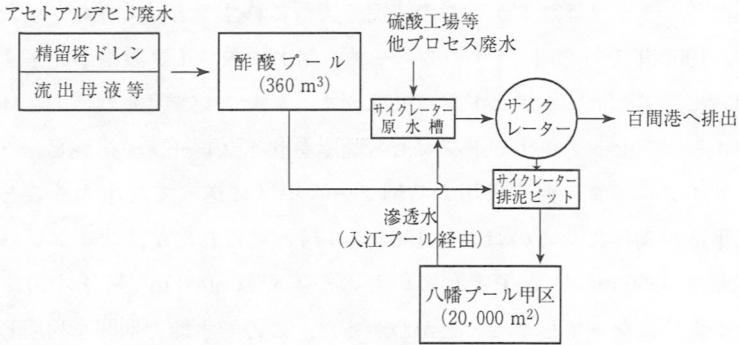
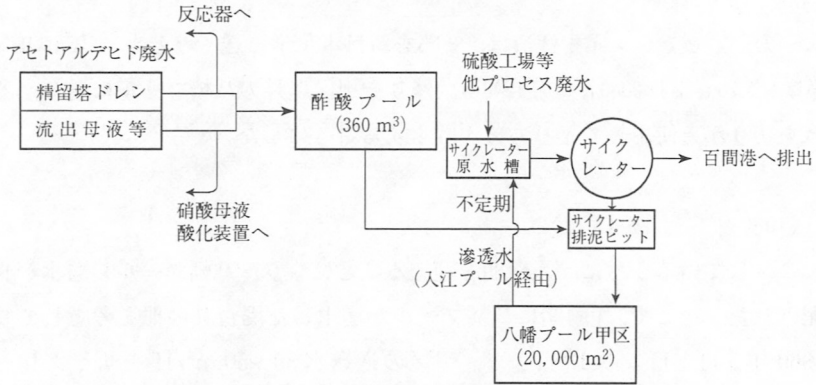


図 27 アセトアルデヒド廃水処理系統図 (1960年8月~1966年5月)



4) 第4期——サイクレーター経由百間港排出期
(1960年6月11日~1966年5月)

〈1960年6月11日~8月〉

チッソはこれらの結果を見て、精留塔ドレンの循環工事の完成を待たずに、八幡プール廃水を次のように処理することにした。1960年6月分排水管理月報を引用する。

「サイクレーター泥水用甲区プールの滲透水とアセチレン残渣用プールの

表 49 アセトアルデヒドプロセス廃水処理及び
排出経路の変遷 (1932年5月～1966年5月)

時 期 区 分	期 間	廃水処理及び排出経路
第1期 (百間港無処理排出)	1932.5～1958.8	水俣湾内百間港へ無処理排出
第2期 (八幡プール經由水俣川河口排出)	1958.9～1959.10.18	八幡プール→水俣川河口に排出
	1959.10.19～10.30	酢酸プール→八幡プール→水俣川河口に排出
第3期 (工場内循環及び八幡プール甲区貯水)	1959.11.1～1960.1.21	酢酸プール→八幡プール→アセチレン発生設備
	1960.1.22～1.24	酢酸プール→八幡プール→サイクリーター→水俣湾内百間港へ排出(テスト)
	1960.1.25～4.30	酢酸プール→八幡プール甲区(貯水)
	1960.5.1～5.13	酢酸プール→八幡プール甲区→サイクリーター→水俣湾内百間港へ排出(テスト)
	1960.5.14～6.10	酢酸プール→八幡プール甲区(貯水)
第4期 (サイクリーター經由百間港排出)	1960.6.11～8 (精留塔ドレン系内循環)	酢酸プール→八幡プール甲区→サイクリーター→水俣湾内百間港へ排出
	1960.9～1966.5 (廃水系内完全循環)	酢酸プール(廃水の一部)→八幡プール甲区→サイクリーター(不定期)→水俣湾内百間港へ排出

註 1962.7～1963.1は長期争議によりアセトアルデヒドは生産されなかった。

滲透水は各々区分して処理する方針に決定し、其の実施方法は下記の通りである。

- ① サイクリーター泥水は甲区に輸送し、その滲透水は入江プール(一部仕切る)を経て逆送し、サイクリーターで処理する。
- ② アセチレン残渣プール滲透水は逆送してアセチレン発生に循環使用する。

注 アセチレン発生に使用する逆送水量は当分 $50 \text{ m}^3/\text{H}$ 程度使用し、結果により増加する」

この決定は6月11日より実施に移された。その廃水処理系統を図26に示す。この結果、アセトアルデヒドプロセス廃水は、甲区泥土を透過した後、

甲区→サイクレーター→百間港という経路で再び百間港へ排出されることになった。甲区からサイクレーターへの逆送水量は、排水管理月報によると、6月11～30日50～160 m³/H、7月25～80 m³/H（水量少なく間歇的に逆送）であった。

〈1960年8月～1966年5月〉

精留塔ドレン系内循環工事は、1960年8月に完成した。しかし、すでに述べたように、精留塔ドレンの全量が循環再使用されたわけではなかった。また、減少したとは言え、1962年を例にとると847tの母液が依然として実装置外へ流出した。これらの廃水は、従前どおりサイクレーター泥水とともに八幡プール甲区へ送られ、甲区泥土を透過した後、サイクレーターを経て百間港へ排出された。1960年8月以降の甲区からサイクレーターへの逆送水量を、排水管理月報により判明する範囲で記すと、9月40～50 m³/H、10月35～40 m³/H、1961年2月数量少なく停止、3月数量少なくほとんど停止、4月降雨期を除き停止、5月40 m³/H、6月40 m³/Hであった。アセトアルデヒドプロセス廃水の減少に伴い逆送水量も減少し、1961年は雨期のみサイクレーターへ逆送したことがうかがえる。チッソ70年文書によると、1960年8月以降、甲区から「不定期」にサイクレーターに逆送して処理したとされている。その廃水処理系統を図27に示す。

先に見たように、1966年5月、チッソは新たに地下タンクを設置し、アセトアルデヒドプロセス廃水をほぼ完全にプロセス系内に循環させるようにした。1966年にはアセトアルデヒド生産量は1万6115t（会計年度）にまで減少しており、これに伴って廃水量も減少していた。ここに至ってようやく海域への廃水排出もほぼやんだことになる。アセトアルデヒドプロセスは1968年5月製造を停止した。

表49は、これまで述べてきた1932～1966年5月のチッソのアセトアルデヒドプロセス廃水処理と排出先の変遷をまとめたものである。

(2) 海域への塩化メチル水銀の排出

1) チッソの行った廃水処理は塩化メチル水銀 排出減少に効果があったか

すでに明らかにしたように、チッソが廃水処理として行った ① 鉄屑投入、② 八幡プール経由排水、③ サイクレーター処理は、いずれも塩化メチル水銀の除去を目的として行われたものではなかった。これらの処理が、結果的に塩化メチル水銀の排出減少に効果があったか否かを検討しよう。

入鹿山らは、1969年、チッソと共同して塩化ビニル廃水中の水銀の除去研究を行った。その報文は、チッソのアセトアルデヒドプロセス廃水処理に言及して、水俣工場では1960年以降アセトアルデヒドプロセス廃水中の水銀を凝集沈澱法によって除く試みを行ったが特に有機水銀に対しては全く効果はなく、プールに貯えると硫化物による有機水銀の無機化で沈澱の効果はある程度認められたと述べている⁷³⁾。鉄屑投入の効果については全く触れられていない。

① 鉄屑の投入が塩化メチル水銀濃度の減少に効果があれば、チッソは入鹿山らとの共同研究でその事実を述べたはずであるが、報文で全く無視されているところを見ると、その効果はなかったと考えてよいであろう。

ただし、矢嶋らは、53.9 mg/l の有機水銀を含む溶液に鉄屑を加える実験を行った結果、有機水銀が顕著に減少したことを報告している⁷⁴⁾。上述の理由からこの実験結果には疑問が残る。

② 八幡プール経由排水

入鹿山が言及している硫化物による有機水銀の無機化効果は、ある程度というだけでは実体不明である。むしろ、プール残渣(泥土)の物理的吸着効果が重要であると思われる。プール残渣(泥土)ではないが、水俣湾泥土にはメチル水銀を吸着する性質があることが明らかにされている(次章で述べる)し、入鹿山は、1968年5月、八幡プール甲区の泥土(湿潤)から総水銀0.115 ppm、メチル水銀0.019 ppmを検出している⁷⁵⁾からである。上澄液

排出と浸透水排出のケースに分けて検討しよう。

アセトアルデヒドプロセス廃水をアセチレン残渣とともに八幡プールに入れ、単に上澄液として排出したケースでは、塩化メチル水銀は残渣にあまり吸着することなく、かつ、プール内に滞留する時間は短く、そのほぼ全量が海域に排出されたと推定される。

これに対し、アセトアルデヒドプロセス廃水をサイクレーター泥水とともに八幡プール甲区に入れ、沈澱泥土を透過して下部から排出したケースでは、廃水中の塩化メチル水銀の多くは一たん泥土に吸着されたと考えられる。1960年9月分及び10月分排水管理月報は、1960年中に甲区が満杯になることへの対策として、甲区周辺に2万5000m³のドライングベッドを設けて沈澱泥を掘り上げて乾燥させ、乾燥残渣は市内埋立地に使用することにしたと述べている。この計画が実施されたとすると、市内埋立地に汚染が移されたことになる。

次に、1960年8月に行われた精留塔ドレン系内循環により塩化メチル水銀生成速度は低下したと推定され（次章で述べる）、アセトアルデヒド生産量もまた1961年以降次第に減少した。したがって、サイクレーター泥水とともに甲区に入れられた廃水中の塩化メチル水銀量は減少した。この際、甲区に入れられた全体の廃水量が変化しなかったとすると、平均した塩化メチル水銀濃度は低下したことになる。廃水中及び泥土中の塩化メチル水銀濃度は平衡していると考えられるので、甲区廃水中の塩化メチル水銀濃度が低下したとすると、以前、高濃度で泥土に吸着していた塩化メチル水銀がゆるやかに再溶出を始めた可能性がある。甲区プールからの塩化メチル水銀排出状況は、水俣湾魚介類水銀含有量推移により検証することができるので、次章で改めて検討することにする。

③ 凝集沈澱法すなわちサイクレーター処理が廃水中に溶存している塩化メチル水銀の除去に全く効果がなかったことは、入鹿山らの報文に記されているとおりチツソ自身認めるところである。水俣病刑事裁判における荏原イ

ンフィルコ社井出証言も、廃水中に溶けたメチル水銀はサイクレーターを通しても取れないと断言している。

以上を総合すれば、チッソの行った廃水処理は、甲区泥土透過排出処理以外は、塩化メチル水銀の排出減少効果はほとんどなかったと結論してよいであろう。また、甲区泥土透過排出処理も、満杯になった泥土の掘り上げを別にすれば、甲区への塩化メチル水銀の流入と排出の間にタイム・ラグが生じたにすぎないと見られる。

2) 廃水処理の変遷と海域への塩化メチル水銀の排出

次に、表 49 の時期区分に従って海域への塩化メチル水銀の排出について検討しよう。

① 第1期——百間港無処理排出期 (1932年製造開始——1958年8月)

この約26年間は、実装置外へ流出した塩化メチル水銀のほぼ全量が百間港へ排出されたことは明らかである。

② 第2期——八幡プール経由水俣川河口排出期

(1958年9月～1959年10月30日)

この約1年2カ月の間は、アセトアルデヒドプロセス廃水は八幡プールの上澄液として排出された。したがって、その実態は無処理排出に近く、廃水中の塩化メチル水銀は第1期と同様、ほぼ全量が水俣川河口海域へ排出されたと考えてよいであろう。

③ 第3期——工場内循環及び八幡プール甲区貯水期

(1959年11月1日～1960年6月10日)

この約7カ月間は、アセトアルデヒドプロセス廃水を海域へ排出しない処置がとられたので、塩化メチル水銀の海域への排出は一応なかったと考えられる(八幡プール逆送水をサイクレーターに入れるテストを行った計17日間を除く)。ここに一応というのは、1960年6月分排水管理月報によると、プールの底基礎部の損壊により入江プール漏水の記載があり、一部水俣川河口海域へ

表 50 各チェックポイントの廃水水銀濃度の変化 (1960年1月～1961年6月)

(単位: ppm)

年 月	精留塔ドレン	酢酸プール 出 口	サイクレーター入口 ()内は逆送水量を示す	百 間 港 出 口	備 考
1960年1月	18～52 (2.6～10.9 m ³ /H) 普通 25～30	1.5～8	1月 22～24日 0.38～0.75 (70～80 m ³ /H)	0.004～0.015 普通 0.006～0.009	1月 22～24日 甲区→ サイクレーター逆送テ スト
2	15～45 (2.7～9.6) 普通 20～28	2～36 普通 3～10		0.004～0.05	
3	11.3～35 (5.8～8.2)	1.5～39		3月 23日 0.004～0.009 24日 0.008～0.01	
4	16～45 (5～10)	6～65		0.003～0.029	
5	17～43 (4.5～11.9)	11～42	5月 1～13日 0.1～1.12 (30～50)	0.004～0.018	5月 1～13日 甲区→サイ クレーター逆送テス ト
6	23～68 (4.5～7.7)	8.3～32.5		0.005～0.029	6月 11日 甲区→サイ クレーター逆送開始
7	13.8～53.0 (4.4～8.4)	6.0～65.0	0.03～2.0 (25～80, 間歇)	0.002～0.02	
8	(資料欠)				精留塔ドレン循環工事 完成
9	35～140 (0.1～8)	19～56	0.02～2.5 (40～50)	0.006～0.02	
10	20～150 (0～7)	10～32	0.3～0.45 (35～40)	0.004～0.097	
11	(資料欠)				
12	(//)				
1961年1月	(//)				
2	100～290 (0～3)	23～81	水量少なく逆送中止	0.004～0.006	
3	171 (0～0.8)	22～87	// ほとんど中止	0.011～0.024	
4	230～310 (0～0.8)	19～65	水量少なく降雨期を除き中止	0.006～0.012	
5	120～360 (0～5.7)	8.5～140	不明 (40)	0.004～0.009	
6	130～250 (間歇的に 0.1～2.9)	7～53	不明 (40)	0.003～0.058	

註① 酢酸プールに入れた廃水は塩化ビニル廃水 8 m³/Hを含む。 ② 百間港総廃水量 3800 m³/H

資料 水俣工場排水管理月報より作成

の排出が認められるからである。

④ 第4期——八幡プール甲区及びサイクレーター経由百間港排出期
(1960年6月11日～1966年5月)

この間は、アセトアルデヒドプロセス廃水は、甲区泥土を透過させ、サイクレーターを経由して排出された。サイクレーターには塩化メチル水銀の除去効果は全くなかったが、甲区泥土の塩化メチル水銀吸着を考慮する必要があることは既述したとおりである。

3) 廃水中の金属水銀濃度の推移

水俣工場廃水管理委員会は、排水溝主要地点における水銀濃度のチェックを行っている。最後に、廃水処理の変遷に伴い廃水の水銀濃度がどのように変化したかを参考までに見ておこう。定常的チェックポイントとされたのは、精留塔ドレン排出口、酢酸プール出口、百間港出口であり、必要に応じてサイクレーター入り口もとられた。

表50は、排水管理月報が記載する1960～1961年6月の各チェックポイントの廃水水銀濃度を示す。精留塔ドレンと酢酸プール出口の水銀濃度は、1960年8月以降顕著に上昇している。これは、精留塔ドレン系内循環が行われた結果である。

次に、1962～1966年については、『分析関係ノート』に百間港排出廃水の水銀濃度を分析したデータがある。これによると、月2回水銀濃度の測定が行われ、表50とほぼ同じように千分の1台のppmオーダーを示すことが多かった。しかし、時折0.01ppm以上に上昇した。0.01ppm以上を示した分析年月日とその水銀濃度を示すと次のとおりである(単位ppm)。

1962年	4月4日	0.012,	4月24日	0.011,	6月6日	0.012,
	12月5日	0.010			(分析回数24回中4回)	
1963	1月2日	0.017,	3月6日	0.026,	3月20日	0.026,
	5月15日	0.019,	9月4日	0.011,	10月16日	0.014,
	11月6日	0.011,	12月4日	0.011	(分析回数24回中8回)	
1964	1月3日	0.025,	1月16日	0.025,	2月7日	0.051,

	3月4日	0.018,	6月17日	0.038,	8月21日	0.016,
	9月2日	0.015,	9月10日	0.016,	11月4日	0.029
	(分析回数24回中9回)					
1965	1月20日	0.019,	2月4日	0.182,	2月7日	0.039,
	3月3日	0.021,	3月17日	0.029,	7月7日	0.010,
	7月21日	0.014,	9月16日	0.010	(分析回数24回中8回)	
1966	0.01 ppm 以上なし					

これを見ると、1962年以降減少するどころか、1963～1965年は分析を行った3回に1回は0.01 ppm以上の濃度となっている。

〔註〕

72) 43), pp. 425-426

73) 入鹿山ら：熊本医学会誌, 43(12), 1969年, p. 988

74) 矢嶋ら：労働衛生, 2, 1961年, p. 30

75) 66), 入鹿山ら：p. 951