

# 水俣病原因工場の産業史・技術史 (3)

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 …… (以上前号)
- 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
  - 1. 運転条件の総括
  - 2. 原単位の検討
  - 3. 五十嵐のプロセスの理論的研究
- V 水俣病の時系列的検討
  - 1. 年度別患者発生数
  - 2. 水俣病と疑われる初期死亡例
  - 3. 臍帯中のメチル水銀量
  - 4. 環境異変と動物の水俣病
  - 5. 小 括 …… (以上本号)
- VI メチル水銀生成機序の研究について
- 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
- VIII プロセス系外へのメチル水銀の流出と水俣病との相関

## 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

チッソ水俣工場アセトアルデヒドプロセスの技術史的検討のまとめとして、本章では、まず、運転条件の総括と原単位の検討を行う。次に、1956年頃以降の化学工学的な運転理論がどのようなものであったかを見るために、前述した五十嵐のプロセスの理論的研究を概観する。

# 1. 運転条件の総括

## (1) 工場資料の総括

チッソ水俣工場アセトアルデヒドプラントの全稼働期間にわたる運転条件を総括しておくことは、第VII章でメチル水銀の生成を考察するために不可欠の作業である。まず、基礎作業として、筆者らが入手し得た運転条件が記載されている主要な工場資料等を整理し列挙すると、次のとおりである。

### ① 「第4期ニ就テ」 1939年頃

7月1日	出来高	CH <sub>3</sub> CHO	200 kg/H		
		温度	CH <sub>3</sub> CHO	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	比重
母液	分留器入口	56°C	1.454%	17.8%	1.28
	分留器出口	102°C	0.037%	—	—
母液循環量	14,119 kg/H				
	(CH <sub>3</sub> CHO 出来高と母液中 CH <sub>3</sub> CHO 濃度より算出)				
精留器ドレン	CH <sub>3</sub> CHO	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	量		
	0.547%	0.710%	696 kg/H		
7月25日	出来高	CH <sub>3</sub> CHO	200 kg/H		
		温度	CH <sub>3</sub> CHO	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	比重
母液	分留器入口	55°C	1.317%	17.7%	1.28
	分留器出口	103°C	0.045%	—	—
母液循環量	15,083 kg/H (同)				
精留器ドレン	CH <sub>3</sub> CHO	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	量		
	1.154%	0.710%	696 kg/H		

### ② 「アセトアルデヒド工場フローシート」の記載 1949年頃

母液	Sput	1.23 位
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	13%
	MnSO <sub>4</sub>	10.5%
	HgSO <sub>4</sub>	0.15%
	CH <sub>3</sub> CHO	1.30%
	60°C	7~9 m/m Hg
第一精留塔下部温度	99°C	

### ③ 「アセトアルデヒド製造編」 1947.5.10 四宮重夫編

註) 朝鮮竜興工場 ND 工場 (水俣工場旧5期と同一設計) 設備を基礎として述べたもの

反応温度	65°C を基準
運転条件	

アセチレン吹込圧力 700 m/m Hg

反応圧力 300 m/m Hg

反応母液量 8 m<sup>3</sup>

攪拌能力 400 m<sup>3</sup>/H

循環能力 40 t/H

反応母液組成 硫酸 (遊離) 15%

MnSO<sub>4</sub> 10%

Fe<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 3%

HgSO<sub>4</sub> 0.145%

CH<sub>3</sub>CHO 1.25%

排気量 1~2 m<sup>3</sup>/H (N.T.P)

アセチレン吹込量 10 t/D に対し 238 m<sup>3</sup>/H

分留温度 100°C

分留後の母液 CH<sub>3</sub>CHO 含有量 0.2%

酸化法 二酸化マンガ 50% 粉末を 20 kg/H の割合で約 5~10 倍の水と混和したものを連続的に添加

④ 「アルデヒド五期分留装置改良計画」 1950.5 酢酸課

現在実施中のアルデヒド製造方法は、アルデヒド生成器母液に 60~80°C でアセチレンガスを吹込みアルデヒド濃度 1.5~2.3% としたるものを (分留器にて) 98~100°C に加熱してアルデヒドを得る。分留後の母液アルデヒド濃度 0.3~0.6%

改造設備要綱 (真空蒸発・加圧蒸留方式)

生成器温度 60°C

分留圧力 160 m/m Hg

生成器母液アルデヒド濃度 2.12%

真空分留残アルデヒド濃度 1.28%

⑤ 「アルデヒド母液硝酸酸化現場試験に就て考察」 1951.3 酢酸課長 中村 清

水銀濃度は従来どおり 0.1~0.15% で行う。

酸化母液中の残存硝酸 HNO<sub>3</sub> 0.1 g/母液 l 以下

NO ガス 10 cc/CH<sub>3</sub>CHO l 以下とすることが必要

⑥ 「アルデヒド製造設備の現状と生産確保対策」 1953.3 水俣工場製造部

6 期 (真空蒸発・真空蒸留方式) フローシート (計画)

母液温度 67°C

母液組成 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 16%

アルデヒド 1.5%

真空蒸発器 220 m/m Hg

蒸発後母液 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 16%

アルデヒド 0.486%

精留塔ドレン 860 kg/H

(H<sub>2</sub>O 837 kg/H, アルデヒド 23 kg/H)

現在までの真空分留方式 (真空蒸発・加圧蒸留方式) の生成器の運転に於いて、母液温度を 65°C 以下に下げると、反応速度に押さえられてアセチレンの吸収は著

しく低下する実績があり、また、技術部の研究によっても 60°C 以下の母液温度では、吸収の低下することが明らかにされている

⑦ 「新 5 期（真空蒸発・加圧精留方式）40 t/日 標準操作書」 1955. 9

註） 真空蒸発・真空蒸留方式に改造する以前のもの。数カ月のみ稼働。

圧 力	蒸発器出口	235 m/m Hg	
温 度	生成器温度	±69°C	
	還液温度	65°C	
	蒸発器出口	±67°C	
取 扱 量		冬	夏
	アセチレン	935 m <sup>3</sup> (15°C)	770 m <sup>3</sup>
	送液量	220 m <sup>3</sup>	180 m <sup>3</sup>
	アルデヒド	40 t/日	33 t/日
標準母液組成	T.Fe 2.5%	Fe <sup>+++</sup> 0.25%	
	遊離硫酸	25%	

特に Fe<sup>+++</sup> を上記規定内に維持するために、生成器より 1 時間 1 回 400 l の廃液を廃液タンクに行い、同時に酸化再生母液を略同量 6 期と同じ要領で補給する

⑧ 「5 期配管系統図」 1956. 12 書き込み

註） 真空蒸発・真空蒸留方式

生成器	temp. 78°C	Pres. -500~560 m/m Hg
真空蒸発器	” 78°C	” -500 m/m Hg
サンクションボックス	temp. 70~75°C	
第一精留塔	Pres. -555~560 m/m Hg	
第二 ”	temp. 塔頂 -12°C	

⑨ 「5 期アルデヒド能力試験」 1956 年頃と思われるもの

酸化温度 酸化 90°C 脱硝 100°C

全鉄の濃度を 3.0~3.5% に維持する

常に一定に保つ条件

- イ. 母液組成 T.Fe 3.0~3.5%  
比重 1.290±0.01
- ロ. 循環量 130 m<sup>3</sup>/H
- ハ. 真空度 真空蒸発器第二出口 -550 m/m Hg  
(6 期 -580 m/m Hg)
- ニ. 水銀濃度 5, 6 期共  
溶解水銀 0.09~0.07%

他に次の書き込みあり

5 期	温度	75°C
	比	1.29±0.01
	量	3.7~3.0%
	二鉄	0.22~0.01%

⑩ 「アルデヒド工場の排出物」 1959. 11 頃 有機第一部酢酸課  
母液酸化装置母液



硫酸	25%
水	65%
硫酸鉄	10%
水銀	0.3%

クロトン, 酢酸その他アルデヒド, レジン

⑪ 「6期標準操作法」 1960年頃

蒸発器圧力	-550 m/m Hg
母液温度	74~77°C
母液組成	硫酸 20~22%
	全鉄 3.0~3.5%
	二鉄 0.1~0.3%
	水銀 0.5~1.0%

酸化液の入替量 1回 1,000~1,500 l

⑫ 「特許公報」 チッソ出願 1962

母液中のアルデヒド濃度 1.0~2.5% に保持 (1.0% 以下にすると設備能力を低下し, 2.5% 以上にすると樹脂変化が起こる)

触媒母液組成	硫酸濃度	20~25%
	水銀濃度	0.08~0.15%
	鉄イオン濃度	2.5~3.5%

母液温度 70°C~80°C

蒸発器真空度 200~220 m/m Hg

蒸発器から反応器に返送される循環母液の一部 0.7~1% を連続的に酸化槽に送る

実施例 1

硫酸 22%, 水銀 0.08%, 鉄イオン 3.5% 組成の母液 20 m<sup>3</sup> を反応器に入れ, 温度を 77°C に保持し, アセチレンガスを 1,270 m<sup>3</sup>/H 連続的に吹込む。生成アルデヒド (濃度 1.5%) を含む母液を 200 m<sup>3</sup>/H の割合で真空度 220 m/m Hg に保持された真空蒸発器に送る。

アルデヒド生産量 2.4 t/H (57.6 t/日)

実施例 2

硫酸 25%, 水銀 0.10%, 鉄イオン 3.0% 組成の母液 20 m<sup>3</sup>, 温度 77°C, アルデヒド濃度 2.0% 以下同じ

アルデヒド生産量 2.2 t/H (52.8 t/日)

資料①~⑪は工場資料, ⑫は特許公報である。⑫の数値は, 資料の性質上注意を要する。しかし, この特許公報は, 真空蒸発・真空蒸留方式を総括したものと見られるので, 引用した。

## (2) 運転条件の総合検討

表 18 は、以上により得られた運転条件の変遷を示す。入手資料が断片的であるため、経時的に正確に把握できないが、検討に必要な最低限の製法別運転条件データは得られたと見てよいであろう。そこで、常圧蒸発方式及び真空蒸発・真空蒸留方式の運転条件を、反応器母液量及び循環母液量、母液組成、反応温度の順に見ていくことにしよう。なお、真空蒸発・加圧蒸留方式はごく短期間の運転に終わったので、その運転条件は参考とするにとどめた。

### 1) 反応器母液量及び循環母液量

反応器母液量は、5期(10t/日)約 $8\text{ m}^3$ 、6期(20t/日)約 $12\text{ m}^3$ 、新5期(40t/日)約 $15\text{ m}^3$ 、7期(60t/日)約 $20\text{ m}^3$ であった。

循環母液量は、資料があまりなく詳しくはわからないが、5期(10t/日) $40\text{ m}^3/\text{H}$ 、6期(20t/日) $120\text{ m}^3/\text{H}$ 、新5期(40t/日) $130\text{ m}^3/\text{H}$ 、7期(60t/日) $200\text{ m}^3/\text{H}$ 。

循環ポンプ能力は、5期(10t/日) $50\text{ m}^3/\text{H}\times 1$ 、6期(20t/日) $150\text{ m}^3/\text{H}\times 1$ 、増強6期(35t/日)、新5期(40t/日)、7期(60t/日)とも $150\text{ m}^3/\text{H}\times 2$ であった。

反応器母液量及び循環母液量は、当然のことながら、各期の生産能力アップに伴い増大した。

なお、反応器内母液自己循環方式は、1期から5期までは、攪拌ポンプを設置して反応器下部から母液を抜き出して上部に送り、気泡に接する循環母液量を多くとるようにし、あわせて器内に設置した攪拌機で気泡の接触をはかった。また、戦後になると、軸流ポンプを設置し、自己循環量を多くとるようにした。

1953年の6期では、従来反応器に付設されていた内部攪拌機をやめ、攪

表18 運 転 条 件 の 変 遷

製 造 方 式	常 圧 蒸 発 方 式		真 空 蒸 発 ・ 加 圧 蒸 留 方 式		真 空 蒸 発 ・ 真 空 蒸 留 方 式				
期	1 ～ 5 期		第 1 次 1951. 8～1953. 1	第 2 次 (40 t/日) 1955. 9～数ヵ月	6 期		新 5 期	7 期	
年 月	1932～1955 年		断 続 延 べ 1718 時 間 (計 画 値)	(標 準 操 作)	1953. 8 (計 画 値)	1960 年 頃 (標 準 操 作)	1956 年 頃	1959～1962 年 頃	
助 触 媒	二 酸 化 マンガン	硫 酸 第 二 鉄	硫 酸 第 二 鉄						
反 応 器 母 液 量	5 期 約 8 m <sup>3</sup>			約 15 m <sup>3</sup>	約 12 m <sup>3</sup>		約 15 m <sup>3</sup>	<約 20 m <sup>3</sup> >	
循 環 母 液 量	5 期 40 m <sup>3</sup> /H			220 m <sup>3</sup> /H			130 m <sup>3</sup> /H	<200 m <sup>3</sup> /H>	
蒸 発 器 圧 力	常 圧		(-600 m/m Hg)	-235 m/m Hg	(-540 m/m Hg)	-550 m/m Hg	-550 m/m Hg		
反 応 温 度	60°C		(60°C)	69°C	(67°C)	74～77°C	75～78°C		
母 液 組 成	硫 酸	15%			25%	(16%)	20～22%	25%	
	水 銀	0.15%	0.1～0.15%				0.5～1.0%	0.3%	
	全 鉄	二 酸 化 マンガン	(5%)		2.5%		3.0～3.5%	3.0～3.5%	<3.0～3.5%>
	二 鉄		10%	(1.25%)		0.25%		0.1～0.3%	0.01～0.22%
	アセト アルデヒド	1.3%	1.5～2.3%	(2.12%)		(1.5%)			<1.5～2.0%>
蒸 発 後 母 液 アセト アルデヒド 残	0.2%	0.3～0.6%	(1.28%)		(0.486%)				

註 ( )内は計画値

< >内は特許公報の数値

拌ポンプにアセチレンガスを入れ、気・液を混合させて反応器に送った。1956年の新5期、同年の6期増強では、攪拌ポンプの液出口に攪拌機を設置し、ここにガスを送入し、気・液を接触させながら反応器に送るように改めた。7期も同様である。

## 2) 母液組成

### ① 硫酸

常圧蒸発方式・助触媒＝二酸化マンガンにおける硫酸濃度は15%であった(資料②③)。助触媒が硫酸第二鉄に変更された後も同様と思われる。真空蒸発・真空蒸留方式では20～25%となり、常圧蒸発方式と比べ5～10%アップした(資料⑩⑪⑫)。第II章で見たように、常圧蒸発方式では約100°Cに蒸気加熱するため、硫酸濃度を上げると母液中にクロトン及び樹脂状物が生成しやすく、この点から硫酸濃度に制約があった。蒸発温度の低い真空蒸発・真空蒸留方式において、初めて硫酸濃度を上げることが可能になったわけである。

### ② 水銀

常圧蒸発方式・助触媒＝二酸化マンガンにおける水銀濃度は0.15%であった(資料②③⑤)。助触媒が硫酸第二鉄に変更された後は、変化があったであろうか。資料⑤によれば、水銀濃度は「従来どおり」で実験が進められており、断定はできないものの、あまり変化はなかったと見てよいであろう。

真空蒸発・真空蒸留方式になると、資料によりばらつきがあり、⑨は5、6期0.09～0.07%、⑩は0.3%、⑪は6期0.5～1.0%、⑫は0.08～0.15%と記載している。ただし、⑨⑫は目標値であり、⑩は実測値、⑪は標準操作法の数値であるので、実際の運転においては、0.3～1.0%の範囲内であったと見てよいであろう。結局、真空蒸発・真空蒸留方式においては、常圧蒸発方式に比べ、水銀濃度は0.15～0.85%もアップしたことになる。

### ③ 助触媒

二酸化マンガンは約10%であった(資料②③)。硫酸第二鉄は、常圧蒸発方式での確かな資料はない。真空蒸発・真空蒸留方式では、全鉄3.0%~3.5%、硫酸第二鉄0.1~0.3%であった(資料⑨⑩⑪)。真空蒸発・真空蒸留方式では、常圧蒸発方式より水銀濃度が高いのであるから、当然、硫酸第二鉄濃度も高いはずであるが、資料不足からこの点を明らかにすることはできなかった。

### ④ アセトアルデヒド

常圧蒸発方式では、1950年頃までは蒸発前約1.3%、蒸発後約0.2%であった(資料②③)。1951年8月、真空蒸発・加圧蒸留方式に変更する前の実測値は、蒸発前1.5~2.3%、蒸発後0.3~0.6%であった(資料④)。この頃は、アセトアルデヒド生成効率が主に問題とされ、アセトアルデヒド濃度を上げる努力がなされた。

真空蒸発・真空蒸留方式のもとでの数値を見ると、1953年8月6期計画値では蒸発前1.5%、蒸発後0.48%、1962年の特許公報では蒸発前1.5~2.0%であった(資料⑥⑫)。

結局、母液中の蒸発前アセトアルデヒド濃度は、常圧蒸発方式、真空蒸発・真空蒸留方式ともあまり差がないと見られる。蒸発後アセトアルデヒド濃度は真空蒸発・真空蒸留方式での実運転資料が得られていないので、比較することが難しい。

### 3) 反応温度

反応温度は、常圧蒸発方式では約60°Cであった(資料②)。ただし、その温度制御は±5°Cぐらいの幅が必要であった。真空蒸発・真空蒸留方式では、74~78°Cとなった(資料⑧⑨⑩)。温度制御は±2~3°Cでなされた。真空蒸発・真空蒸留方式での反応温度は、真空度により規定されており、その真空度は-500~-560 m/m Hgであった(資料⑧⑩⑫)。



結局、真空蒸発・真空蒸留方式での反応温度は、常圧蒸発方式に比べ14～18℃アップしたことになる。

## 2. 原単位の検討

次に、入手し得た資料の範囲で原単位の変遷を検討しよう。原単位とは、アセトアルデヒド1tを生産するに要した原料、触媒、助触媒等の数値である。原単位は、原価計算上の必要から算出されるが、運転成績を知る上でも重要である。表19は、1938～1966年の通年原単位を、表20は、1953年1月～1955年12月の間の常圧蒸発方式と真空蒸発・真空蒸留方式の原単位を月単位で示す。以下、主要項目を分析しよう。

### ① アセチレン

常圧蒸発方式での原単位(1944～1950年)は、助触媒二酸化マンガンのおときは、ほぼ565 m<sup>3</sup>であった。助触媒が硫酸第二鉄に変更された1951年は570 m<sup>3</sup>と若干増加した。1953年に591 m<sup>3</sup>とさらに増加しているのは、真空蒸発・真空蒸留方式の6期の新設や常圧蒸発方式の旧設備の老朽化等により、操作条件が安定しなかったためであろう。表20により、常圧蒸発方式と真空蒸発・真空蒸留方式を比較すると、常圧蒸発方式の1953年1～11月の原単位は568～645 m<sup>3</sup>(平均597 m<sup>3</sup>)であるのに対し、真空蒸発・真空蒸留方式の1954年1月～1955年12月の原単位は546～571 m<sup>3</sup>(平均561 m<sup>3</sup>)に改善された。

次に、アセチレン吸収効率を見ると、1949年91.4%、1953年91.0%であったが、真空蒸発・真空蒸留方式になって次第に向上し、1954年94.0%、1959年95.3%、1961年96.1%となった。

### ② 硫 酸

硫酸原単位は、100%硫酸に換算された数値で示されており、1938～1963



年の間に著しく変動している。まず、1938～1950年の常圧蒸発方式・助触媒二酸化マンガンでの原単位が、1938年の93 kgから1949年143 kg、1950年154 kgと増加しているのは、1949年のマンガン回収装置の廃止や設備の老朽化による母液廃棄量の増大のためであろう。助触媒を硫酸第二鉄に変更した1951年の原単位がさらに240 kgと著増しているのは、新設した硝酸母液酸化装置の運転が順調にいかずに、同装置から多量の母液が流出したためと考えられる。

次に、真空蒸発・真空蒸留方式が採用された1953年以降の原単位は、1953年95 kg、1955年28 kgと著減した。表20により、判明する範囲で1953年の常圧蒸発方式と1954年及び1955年の真空蒸発・真空蒸留方式の硫酸原単位を比較すると、前者が49～202 kg (平均108 kg)、後者が9.6～27 kg (平均20 kg)であり、真空蒸発・真空蒸留方式になっていかに硫酸原単位が改善されたかがわかる。このことは、母液廃棄量が大幅に減少したことを意味している。真空蒸発・真空蒸留方式により、アセトアルデヒドレジンの生成を抑えられたこと、装置の故障が減って稼働率が向上したこと、硝酸酸化装置の運転がスタート時より順調にいくようになったこと等がその原因であろう。なお、母液の硫酸濃度は、常圧蒸発方式では15%であったが、真空蒸発・真空蒸留方式では約25%となったのであるから、100%硫酸からつくられる母液量は、前者は後者の約1.7倍であることも注意しておく必要がある。

そして、1959年にはさらに8.4 kgに低下し、1963年には1.8 kgまで減少した。1963年の原単位は、最も高かった1951年の100分の1となったわけである。ここまで減少させることができた原因は必ずしも明らかでないが、1958年3月、硝酸母液酸化装置が従来のバッチ式から連続式に改良され、同装置からの母液の流出が減少したことが、その一因として挙げられるであろう。

表19 通年原単位

年	アセトアルデヒド 生産量	アセチレン		水 銀 (Hgとして)				
		原単位	効 率	使 用	使 用 原単位	回 収	損 失	損 失 原単位
	t	m <sup>3</sup>	%	kg	kg	kg	kg	kg
1938	7,386			73,669	10.0	53,158	20,511	2.8
39	9,063			90,395	10.0	65,227	25,168	2.8
44	7,296	560		34,581	4.8	22,766	11,815	1.6
46	2,253			10,678	4.7	7,247	3,431	1.5
	〈標準原単位〉	(566)	(90)					(1.2)
47	2,363			11,199	4.7	7,601	3,598	1.5
	〈標準原単位〉							(1.28)
48	3,326							
49	4,391	565	91.4				5,096	1.2
	〈標準原単位〉							(1.2)
50	4,484	565					6,367	1.4
	〈標準原単位〉	(566)						(1.2)
51	6,249	570					11,716	1.9
53	5,089	591	91.0	21,700	4.3	12,037	9,667	1.9
54	9,059	573	94.0	38,058	4.2	28,269	9,789	1.1
55	10,633	572	94.1	51,717	4.9	39,701	12,016	1.1
59	31,921	564	95.3	131,908	4.1	100,069	31,839	1.0
60	45,245	573	93.8					
61	42,288	559	96.1					
62	26,500	556	97.1	21,545	0.8	11,634	9,911	0.4
63	41,027*	562	95.6	31,266	0.8	9,954	21,312	0.5
64	26,581*			18,959	0.7	11,339	7,620	0.3
65	17,960*			12,817	0.7	6,969	5,848	0.3
66	16,115*			13,213	0.8	7,394	5,819	0.4

資料 工場資料

- ・1951年以前は水俣工場原単位資料(1951年は4, 8, 10, 11月の平均)
- ・1953~1962年は製造日報ほか(1953年は12月3日までの累計)

## ③ 水 銀

水銀原単位は損失原単位であらわされるが、水銀は重要であるので、表19及び20には参考までに使用原単位を付記した。

まず、表19で使用原単位について見ると、1938年と1939年は10.0kgであり、1944~1947年は4.7~4.8kgであった。1953~1959年は4.1~4.9kgで推移し、1962年度以降は0.7~0.8kgと著減している。ただし、

(1938~1966年)

硫酸 (100%)	二酸化 マンガン (60%)	硫酸鉄	硝酸 (40%)	蒸気	クロトン	製法	助触媒
kg	kg	kg	kg	kg	kg		
93	27.7			8,881		↑ 常圧蒸発方式	↑ 二酸化マンガン
93	24			9,407			
(80)	(50)			(10,000)			
(106)	44.6 (51)			(6,850 ~7,100)			
143	38.7 71			5,385			
(130)	(65)			(4,500)			
154	76.7			4,185			
(130)	(65)			(1,000)			
240	89		(11月) 1.3				
95							
25		18			32.8	↓ 真空蒸発・真空蒸留方式	↓ 硫酸第二鉄
28		24			43.7		
8.4		6.9	16.5		47.8		
1.9		5.9	16.2		19.0		
1.8			18.2		28.14		

・1963年は製造日報及び水俣工場水銀台帳  
 ・1964~1966年は水俣工場水銀台帳よりそれぞれ作成  
 ※は会計年度の集計

使用量の算出方法が、1959年以前と1962年以降は異なっており、1959年以前は実使用量で算出していたのを、1962年度以降は、触媒が酸化水銀から金属水銀に変更されたことに伴い、運転中に回収された金属水銀を再使用し、日報の使用水銀量にはこの再使用分を計上せず新規受入分のみ記載するようになった。したがって、1962年度以降の実使用量は不明であり、1959年以前の使用原単位と単純比較することはできない。

表 20 常圧蒸発方式と真空蒸発・真空蒸留方式の原単位 (1953年1月～1955年12月)

## 常 圧 蒸 発 方 式

年・月	アセト アルデヒド 生産量	アセチレン			水 銀 (Hgとして)					硫酸 (100%)		硫 酸 鉄		備 考
		使用量	原 単 位	効率	投入量	使 用 原 単 位	回収量	損失量	損 失 原 単 位	使用量	原 単 位	使用量	原 単 位	
1953.1	kg 466,987	m <sup>3</sup> 273,911	m <sup>3</sup> 587	% 92	kg 2,564	kg 5.5	kg 1,282	kg 1,282	kg 2.7	kg 71,300	kg 153	kg	kg	30日までの累計
2	日報欠													
3	538,682	316,192	587	91	2,934	5.4	1,467	1,467	2.7	70,527	137			14日までの累計 29日までの累計
4	586,800	338,347	577	93	2,472	4.2	1,236	1,236	2.1	50,800	87			
5	602,992	342,792	568	95	2,173.5	3.6	1,493.1	680.4	1.1	29,527	49			
6	254,738	152,235	598	90	879.0	3.5	662.4	216.6	0.9	14,300	56			
7	551,340	355,781	645	83	2,052.8	3.7	1,855.3	197.5	0.4	40,700	74			
11	61,862	38,063	615	87	340.8	5.6	153.2	187.6	3.0	12,500	202			26～30日の累計

## 真 空 蒸 発 ・ 真 空 蒸 留 方 式

1954.1	780,750	425,993	546	98	2,955.0	3.8	876.3	2,078.7	2.7	18,000	23			真空蒸発・加圧 蒸留方式の生産 を一部含む
2	720,910	398,749	553	97	2,655.1	3.7	1,578.2	1,076.9	1.5	7,615	11			
4	782,760	438,993	561	96	2,853.4	3.6	1,316.5	1,536.9	2.0	14,800	22			
9	721,771	410,315	568	94.4	3,123.1	4.3	1,455.2	1,667.9	2.3	15,895	22	10,740	15	
11	470,585	268,502	571	94.1	1,927.3	4.1	1,602.8	324.5	0.7	7,520	16	5,460	12	
12	417,047	232,327	557	96.4	1,908.4	4.6	1,964.0	-55.6	—	10,360	25	5,450	13	
1955.1	437,456	245,547	561	95.7	1,629.3	3.7	1,246.0	383.3	0.5	4,183	9.6	2,180	5.0	
2	511,138	284,743	557	96.4	2,256.2	4.4	1,677.0	579.2	1.1	6,770	13	4,360	8.5	
3	723,764	406,568	562	95.5	2,768.8	3.8	5,010.0	-2,241.2	—	16,120	22	16,800	23	
11	1,158,943	657,344	567	94.7	4,786.2	4.1	2,682.3	2,103.9	1.8	29,100	25	27,100	23	
12	1,151,989	656,093	570	94.3	5,188.9	4.5	2,620.4	5,968.5	2.2	30,810	27	26,000	30	

資料 製造日報より作成。

註 水銀損失量は、1953年5月17日以前は実際使用の50%を製造日報に計上しており、同年5月18日以降は実際回収量を計上するように改められた。

結局、戦前初期の1938年と1939年を別とし、1944～1947年の4.7～4.8 kgが常圧蒸発方式の標準的な使用原単位と見てよいであろう。これに対し、常圧蒸発方式と真空蒸発・真空蒸留方式が併用された1953年と1954年は4.3～4.2 kgであった。真空蒸発・真空蒸留方式に完全に移行した1955年は4.9 kgと高くなり、1959年は4.1 kgまで低下している。

すでに見たように、真空蒸発・真空蒸留方式になって、母液中の水銀濃度が0.15～0.85%アップしたことと、この使用原単位の推移との関係はどのように考えたらいいであろうか。硫酸原単位の分析から明らかなように、真空蒸発・真空蒸留方式になると、母液廃棄量は大幅に減少した。母液が廃棄されれば、その母液中に含まれている水銀はすべて失われる。したがって、母液廃棄量が大幅に減少すれば、その分、水銀の使用原単位もまた減少するはずである。にもかかわらず、真空蒸発・真空蒸留方式になっても使用原単位にあまり変化がないことは、母液中の水銀濃度がアップしたことを傍証するものであろう。

次に、損失原単位を見ると、1938～1939年は2.8 kgであり、1944～1950年は1.2～1.6 kgであった。1951年と1953年は1.9 kgと高く、1954～1959年は1.0～1.1 kgに低下し、さらに1962年以降は0.3～0.5 kgと著減している。

1962年以降は、運転中回収の水銀量を使用量に計上しないのに伴い、これを回収量にも計上せず、回収量として定期解体時等に回収した水銀量のみを計上し、損失水銀量を算出している。損失量＝使用量－回収量であり、運転中回収の水銀量は使用量、回収量とも含まれていないので、1962年度以降の損失原単位は、1959年以前のそれと比較してよいであろう。

しかし、我々が必要としているのは原価計算上の損失原単位ではなく、運転の結果実際に損失した水銀量である。金属水銀は運転中に日々回収されるとともに、定期解体時に装置内から多量に回収される。したがって、損失水銀量は、年単位で算出するのではなく、定期修理完了時から次の定期修理まで



の一運転期間をとり、それも、各期プロセスごとに算出しなければ、正確な数値はわからない。かかる工場資料は入手することができなかった。したがって、先に見た損失原単位の推移は、一応の参考に過ぎない。

このような限定を付した上で、損失原単位の推移を検討してみよう。1938～1939年を別として、1944～1950年の1.2～1.6 kgが常圧蒸発方式の標準的な損失原単位と考えてよいであろう。1951年が1.9 kgと高いのは、硫酸原単位の分析で述べたように、設備の老朽化と硝酸母液酸化装置の稼働によって流出母液量が増大し、母液中の水銀が失われたことによると思われる。また、1953年も同じく1.9 kgと高いのは、この年のアセトアルデヒド生産量の4分の3が常圧蒸発方式によるものであったことが原因であろう。1954～1959年の1.0～1.1 kgが、真空蒸発・真空蒸留方式・触媒＝酸化水銀での標準的な損失原単位と見られる。1962年以降0.3～0.5 kgに著減したのは、水銀を含有している精留塔ドレンを再使用したことによると思われる。

最後に、プロセス内の損失水銀は、全量プロセス系外へ排出された。全運転期間の損失水銀量はどれほどであろうか。この点については、有馬の詳細な研究がある。チッソが1959年に通産省及び熊本県議会へ提出した報告によると、1946～1958年のアセトアルデヒドプロセスの損失水銀量合計は64.9 t、海域への流出水銀量合計は23.1 tであった。1972年にチッソが改めて熊本県議会に提出した全期間についての報告では、207 tの損失、81.3 tの流出とした。その計算は実測値に基づいての試算となっているが、残存する6カ年分の製造日報と比較しても、その数字は信憑性がない。有馬は、表19に記載した工場資料による損失原単位を基礎とし、資料が得られない期間については技術史的検討による推定値を算出し、全期間の損失水銀量を488 tと推定した<sup>37)</sup>。有馬の推定数値が、今日において最も信頼性の高いものである。驚くべき多量の損失水銀量といわざるを得ない。



## ④ 助触媒

二酸化マンガン(100%)の原単位は、戦前は20kg台であった。1947～1948年は38.7～44.6kgとなり、1949～1950年は71～76.7kg、1951年は89kgまで上昇した。1948年に二酸化マンガン回収装置が停止されたこと及び設備の老朽化による母液廃棄量の増大がその原因であろう。

硫酸鉄(硫酸第一鉄。これを硝酸で酸化して硫酸第二鉄にした)の原単位は、1951年8月から1954年8月までの間は、第II章で述べたように、硫酸第一鉄を成分中に含有する硫酸工場の硫化鉱石焼滓が代用されたため、計上されていない。1954年9月以降購入硫酸鉄を使用するようになり、初めて原単位が計上された。その数値は、1954年18kg、1955年24kgであった。1959年以降は、1959年6.9kg、1962年5.9kgと大幅に減少した。このことは、1959年以降硫酸原単位が同じく大幅に減少したことに符合している。

なお、硝酸(40%)の原単位が、1959年16.5kg、1962年16.2kg、1963年18.8kgと意外に大きいことが注目される。これを絶対量に直すと、例えば1959年の硝酸(40%)使用量は527tであったことになる。

## 3. 五十嵐のプロセスの理論的研究

五十嵐の研究は、前章で述べたように、アセトアルデヒド工業反応速度の解析という形をとって行われた。アセトアルデヒド工業反応速度は、アセチレンの吸収速度の影響を受ける。五十嵐は、そのアセチレン吸収速度式として、戦前の1941年に、上野、織戸が『東工試法』(3, No.4)に発表した下記式を選んだ。そして、この速度式中の各因子の具体的数値を実験によって測定し、反応吸収液の組成条件及び反応装置との関係等を明らかにした。

$$\frac{\Delta V}{\Delta t} = C_0 \left\{ \frac{1}{V_l \cdot K_0 \cdot C_{Hg} + S \cdot K_l} \right\}$$

$\frac{\Delta V}{\Delta t}$	: アセチレンの吸収速度	cm <sup>3</sup> /min
$C_0$	: 反応吸収液に対する アセチレンの溶解度	cm <sup>3</sup> /cm <sup>3</sup>
$V_l$	: 反応吸収液の容積	cm <sup>3</sup>
$C_{Hg}$	: 触媒濃度	g(HgO)/100 cm <sup>3</sup>
$S$	: 気液接触面積	cm <sup>2</sup>
$K_l$	: $D_l/d$	
	$D_l$ : アセチレンの液中拡散速度定数	cm <sup>2</sup> /min
	$d$ : 液境膜の厚さ	cm
$K_0$	: 水和反応速度定数	1/(min·g/100 cm <sup>3</sup> )

五十嵐は、アセトアルデヒドの吸収速度は、反応吸収液に対するアセチレンの物理吸収の速度抵抗（拡散抵抗）と反応吸収液内の反応速度（水和反応）の抵抗の両方を考慮すべきであると考察した。そこで、アセチレンの反応吸収に対する触媒や反応吸収液の濃度、温度などの影響を調べた。研究結果は、今日の観点から見ると、吸収と反応が別々の場所で行われるという仮定に立っており、したがって、この場合のように、反応と吸収が同時に行われる場合に適用すべき反応吸収の式を用いていないという点で基本的な誤りがあるが、反応装置の設計や運転の実用の面ではさしつかえなかった。特に、触媒の劣化、助触媒、気液接触に果たす反応液の循環量、攪拌効果について実用上みるべきものがあった。

#### (1) 助触媒の働きについて

助触媒は、還元された水銀触媒を再酸化し、触媒の有効濃度を適当に維持するために使用されるが、その効果のあらわれ方や消費量の基準となる考え方が不明確であった。

五十嵐は、攪拌機つきの実験装置を用い、硫酸濃度 15%，反応温度 70°C で連続的にアセチレンを吹き込み、次の五つのケースについてアセチレン吸収速度の時間変化を測定し、多くの知見を得た。

- ① 助触媒なし 水銀触媒濃度 1.0 g(HgO)/100 cm<sup>3</sup> のとき

- ② 助触媒なし 水銀触媒濃度  $0.24 \text{ g(HgO)}/100 \text{ cm}^3$  のとき
- ③ ②に助触媒として二酸化マンガンを  $0.5 \text{ g}$  を加えたとき
- ④ ②に鉄系助触媒—全鉄濃度  $1.55\%$  ( $\text{Fe}^{+++} 0.70\%$ ,  $\text{Fe}^{++} 0.85\%$ ,  $\text{Fe}^{+++}/\text{Fe}^{++}=0.82\%$ ) を加えたとき
- ⑤ ②に鉄系助触媒—全鉄濃度  $3.57\%$  ( $\text{Fe}^{+++} 0.66\%$ ,  $\text{Fe}^{++} 2.91\%$ ,  $\text{Fe}^{+++}/\text{Fe}^{++}=0.23\%$ ) を加えたとき

④と⑤は、 $\text{Fe}^{+++}$  と  $\text{Fe}^{++}$  濃度に差を設けて、全鉄濃度を変えてある。その結果は図 11~13 のとおりであった。

助触媒なしの場合、水銀触媒濃度が比較的大きい①では (図 11 A 曲線)、初期に急激なアセチレンの吸収速度の低下があるが、次に吸収速度一定の期間があり、その後急速に吸収速度が低下する。この吸収速度一定のときも、金属水銀が析出することが観察され、触媒が劣化していることがわかった。五十嵐は、A 曲線より触媒濃度の変化曲線を求め、これに基づいて触媒濃度の低下速度を算出した結果、触媒劣化速度恒数  $0.03 \text{ (l/min)}$  を得た。これに対し、水銀触媒濃度が小さい②では (図 11 B 曲線)、初期の急激な吸収の段階が終わった後も吸収速度の低下が続き、吸収速度一定の段階が見られない。両者を比較すると、水銀触媒濃度の高い①の方が、明らかにアセチレン吸収速度が高い。

②に二酸化マンガンを加えた③では (図 12 C 曲線)、初期の急激な吸収段階の後に、吸収速度一定の期間がかなり長い時間続き、以降吸収速度は低下していく。二酸化マンガンの効果は明らかである。

鉄系助触媒を用いた④と⑤を見ると (図 13 D, E 曲線)、 $\text{Fe}^{+++}/\text{Fe}^{++}$  比の低い⑤のほうが初期の吸収速度が低い。④及び⑤を③と比較すると、助触媒としては、二酸化マンガンの方が鉄系助触媒より優れていることが明らかである。

①~⑤を通し、水銀触媒を含んだ反応吸収液にアセチレンを吹き込むと、VI 章で後述するように、 $\text{Hg}^{++}$  とアセチレンが反応し有効触媒物質が形成

図 11 アセチレン吸収速度の時間変化 (助触媒なし)

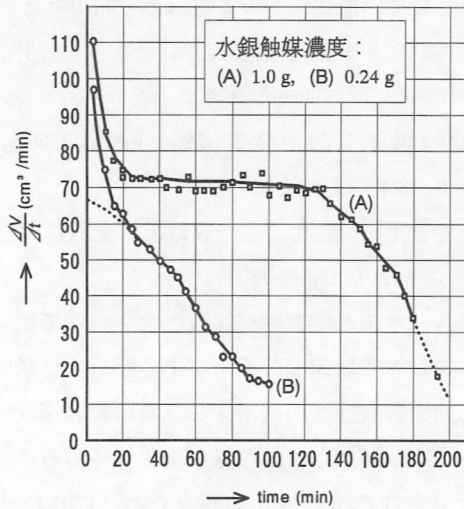
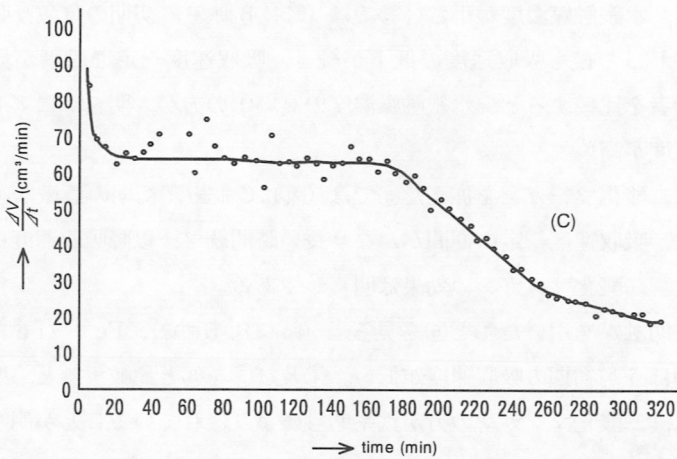
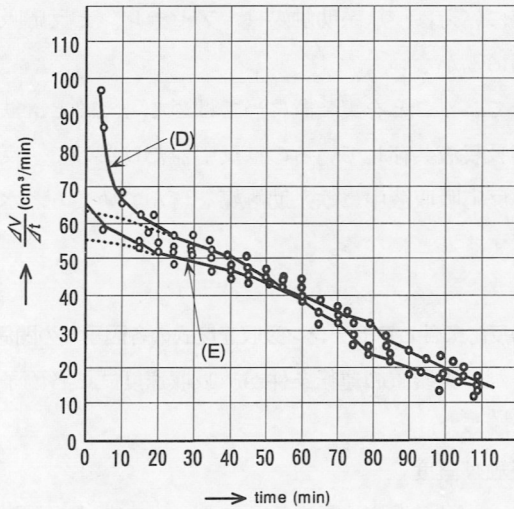


図 12 アセチレン吸収速度の時間変化 (助触媒=二酸化マンガン)



される。初期のアセチレンの急激な吸収は、この反応によるものである。かくして形成された有効触媒物質の働きによって、アセチレンの水和反応が進

図 13 アセチレン吸収速度の時間変化 (鉄系助触媒)



行する。初期の急激な吸収段階に続く吸収速度カーブは、この正規の触媒反応に対応している。

以上の実験から、五十嵐が鉄系助触媒について次のように考察した。

まず、実験④と⑤の差を、次のように説明している。反応液に水銀触媒  $\text{HgO}$  と鉄系助触媒を入れた場合、 $\text{HgO}$  は鉄系助触媒と酸化還元反応を起こす。 $\text{Fe}^{+++}/\text{Fe}^{++}$  の低い⑤のほうが  $\text{HgO}$  を多く還元するであろう (標準酸化還元電位は  $\text{Fe}^{+++}/\text{Fe}^{++}$  0.771 V,  $\text{Hg}_2^{++}/\text{Hg}^{++}$  0.799 V,  $\text{Hg}^{++}/\text{Hg}$  0.920 V)。実験の初めに加えた  $\text{HgO}$  量、したがって  $\text{Hg}^{++}$  濃度は④⑤とも同一であるにもかかわらず、⑤が④に比べ初期吸収速度が著しく低いのは、還元量の差によるものである。また、その後の正規の触媒反応において、⑤が④に比べ吸収速度が低いのは、初期還元量の差によって⑤の有効触媒物質濃度が④より低くなっているためであると考えられる。

それでは、酸化還元電位の低い鉄系助触媒が有効に働くのは、なぜだろうか。五十嵐によれば、アセチレンと共存する状態では、 $\text{Hg}^{++}$  はアセチレ



ンと反応して有効触媒物質となり、 $Hg^{++}$  イオン濃度が極端に低下しているためである。逆にいえば、鉄系助触媒は、アセチレンと反応吸収液共存する状態でしか有効に働かない。

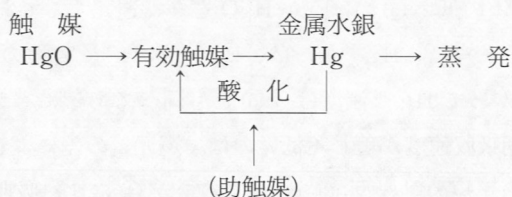
五十嵐が述べていることを実装置に当てはめて考えると、鉄系助触媒がアセチレンと反応吸収液共存しているのは反応器だけなので、反応器以外の装置においては、反応吸収液中に鉄系助触媒を含んでいても、水銀触媒の還元反応のみが進行することになる。

## (2) 実装置の反応条件とアセチレン吸収速度式の各因子との関係

五十嵐は、また、実装置の運転条件が、吸収速度式の各因子とどのような関係を持つかを論じた。

### ① 有効水銀触媒濃度

実装置の運転上、触媒濃度は最も重要である。有効水銀触媒濃度の値が高くなるほど、実装置の能力増大に働く。ただし、有効水銀触媒濃度は、触媒の劣化速度と触媒補給速度と助触媒の消費速度が均衡してある実効濃度を示すものであり、この濃度をある限界以上に上げることは、いたずらに助触媒を多量に必要とする結果となり、実用的でなくなる。この関係を図示すると、次のとおりである。



五十嵐は、実験の結果、標準運転条件として有効水銀触媒濃度が0.1～0.2%の範囲内にあることを示した。

### ② 硫酸濃度

反応吸収液に対するアセチレン溶解度に対してマイナスに働き、その効果



は、直接アセチレン吸収速度に影響する。有効水銀触媒濃度に対しては、触媒の還元速度が低下するためプラスに働く。

### ③ アセトアルデヒド濃度

アセチレン水和反応で生成した反応吸収液中のアセトアルデヒド濃度は、アセチレン溶解度に対しマイナスに働く。五十嵐の実験によれば、反応温度が高温になるほど顕著に影響し、例えば70°Cでアセトアルデヒドが2%に達すると、アセトアルデヒドを含まぬ場合に比べ、反応吸収液中のアセチレン溶解度は1/3近くも低下する。そこで、反応器内に生成したアセトアルデヒドをいかに早く除去し、反応器内のアセトアルデヒド濃度を低く保つかが、製造上重要ポイントになる。そのための手段として、次の方法がある。

- a) 母液の温度を上げ、アセトアルデヒドの分圧を上げて分離を容易にする。
- b) 母液の循環量を増し、反応器内において維持されるアセトアルデヒドの濃度を下げる。
- c) 真空度を増して、アセトアルデヒド分離能力を増大する。

### ④ 反応温度

アセチレン溶解度に対しマイナスに働く。有効水銀触媒濃度に対しては、触媒の還元速度が温度上昇により増加するはずであるからマイナスに働くように考えられるが、実験の結果は必ずしもそうならない。温度の上昇は硫酸の活性を増し、硫酸の濃度を増したのと同様の効果があり、この二つの効果が重なるので複雑である。

- ### ⑤ 母液循環量及び反応器母液の自己循環量
- 気液接触面積を大きくする効果がある。

五十嵐は、自分の研究結果が実装置の「運転事情もよく説明し得る」と述べている。研究の出発点とした速度式の基本的な不十分さにもかかわらず、五十嵐の研究はプロセス全体を定量的な目で見ることが可能にしたもので、

その結果得られた結論は、実際の運転経験とよく合致したと見られる。

なお、五十嵐は、実装置の重要な管理項目として、次の諸点を挙げている。

母液、原料ガス、水等について

- ① 有効水銀触媒濃度
- ② 第二鉄塩の濃度
- ③ 全鉄塩濃度
- ④ 硫酸濃度
- ⑤ アセトアルデヒドの濃度、分離器前後の濃度
- ⑥ 塩素濃度
- ⑦ 原料ガス中の還元性物質、不活性ガス量
- ⑧ 原料水中の塩素分

運転条件について

- ① 母液の温度
- ② 母液循環量及び自己循環量
- ③ アセトアルデヒドの分離器の真空度
- ④ 反応器内の圧力
- ⑤ 排ガス量（排ガスの組成も含む）
- ⑥ 製品量、精留塔ドレン量

## V 水俣病の時系列的検討

### 1. 年度別患者発生数

#### (1) 水俣病の発見

水俣病は、1956年5月1日に発見された。同月末には、保健所、市役所、チッソ水俣工場附属病院等による「水俣奇病対策委員会」が結成され、同委

員会の調査により 33 名の患者がいることが確認された。その調査方法は、① 患家の聞き込み、② 学童検診、③ 市内開業医からの類似症状カルテの提出によった。公式の第 1 号患者とされたのは、4 歳 10 カ月の女兒（水俣市出月、漁家）で、死後認定であった。主治医（開業医）のカルテの記載内容は次のとおりであり<sup>38)</sup>、これによって、水俣病は 1953 年 12 月に初発したとされた。

生年月日 昭. 23. 1. 11 生

初診年月日 昭. 28. 12. 3 (発病. 昭. 28. 12. 1)

初診時所見

昭. 28. 12. 1 頃より歩行障碍、言語不明瞭、唾涎あり。意識障碍を伴い来院するも平温、平脈にして自宅にて対症療法を続行。昭. 28. 12. 5、無熱のまま全身の硬直性痙攣発作あり。翌日は痙攣は消失するも歩行不能。それから時々軽度の硬直性痙攣あるも放置。昭. 29. 4. 10 頃より症状軽快し辛じて千鳥足状態にて歩行可能。昭. 29. 10 末頃より再び痙攣甚しくなり狂躁状態を呈し再来、昭和 31. 3. 15 死亡まで症状一進一退。全身衰弱加わり其の間に激しい硬直性痙攣発作約 5 回あり。

死亡年月日 昭. 31. 3. 15

## (2) 発病年度別公式認定患者数

1970 年 7 月までに水俣病と認定された患者は 121 名であり、いずれも発病年度が判明している。これらの患者は、急性・亜急性であった。その年次別発生数を表 21 に示す。すなわち、1954 年より急増を始め、1956 年にピークの 53 名に達し、いったん減少した後、1959 年には再び 23 名が発病した。発病年度は、1953 年から 1960 年までの 8 年間に限定されている。

## (3) 10 年後の水俣病研究班の住民調査による発病年度別患者数

1973～1975 年、熊本大学医学部 10 年後の水俣病研究班（立津ら）は、最も

表 21 水俣病認定患者年次別発生数 (1953~1960年)

年	後天性	先天性	計
1953	1	0	1
1954	12	0	12
1955	9	5	14
1956	46	7	53
1957	2	6	8
1958	4	2	6
1959	20	3	23
1960	4	0	4
計	98	23	121

(註) 後天性：小児，大人の水俣病で，直接魚貝類を摂取したことによる。

先天性：胎盤経由の中毒で胎児性とも呼ばれる。

資料 『水俣病にたいする企業の責任』 p.4, 1970年

濃厚な汚染地域である水俣市出月・月ノ浦・湯堂及び水俣市より海上16.5 kmの距離にある天草御所浦島嵐口・越地・外平部落の徹底した住民調査を行い(対照として有明海南岸の天草郡有明町の住民調査も行われた)，水俣地区275名，御所浦地区34名，計309名を新たに水俣病と診断した<sup>39)</sup>。これらの患者の多くは，慢性型であった。その推定発病年次別分布を表22に，水俣市略図を図14に示す。この調査結果から，次の点が注目される。

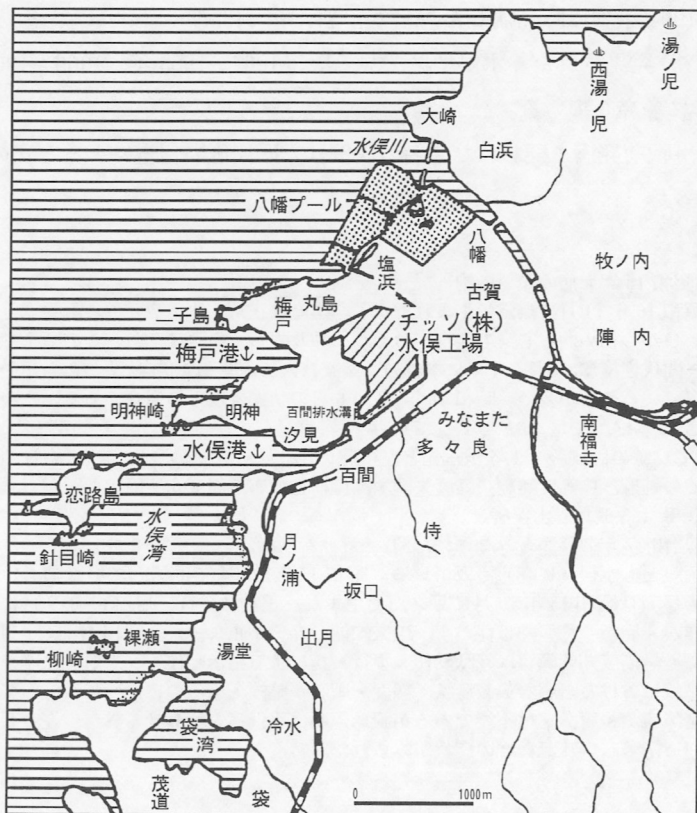
表 22 水俣病診断患者推定発病年次別分布 (1941~1972年)

	1941	42	—	46	—	48	49	—	51	52	53	54	55	56	57	58
水俣地区	1	1		3		1	1		3	4	4	3	21 (1)	39 (2)	25 (1)	6 (1)
御所浦地区	—	—		—		—	—		—	2	—	1	1	—	1	—
	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	不明	
水俣地区	12	22	6	30 (1)	12	7	9	16	12	4	13	9	3	2	6	
御所浦地区	3	1	1	4	—	5	2	—	3	—	1	2	—	2	4	

註 ( )内は先天性患者数

資料 熊本大学医学部10年後の水俣病研究班：10年後の水俣病に関する疫学的，臨床医学的ならびに病理学的研究(第2年度)，p.54, 1973年

図14 水俣市略図



① 公式発生年とされた1953年以前の発病患者が、16名(水俣地区14名, 御所浦地区2名)発見された。その内訳は、戦前に発病の疑い2名, 戦後1946年より1952年の間の発病14名である。さらに、年次別発病数は、1951年より増加している。

② 1954年より1960年の間の発病患者は、計139名(水俣地区132名, 御所浦地区7名)であった。最も多いのは1956年の39名であり、1958年にいったん減少した後、1960年に再び23名が発病している。この間の年次別発



病傾向は、前述した公式認定患者の場合とほぼ同一である。

③ 1961年度以降発病した患者が、新たに143名（水俣地区123名、御所浦地区20名）発見された。水俣地区で見ると、1962～1963年、1966～1967年、1969年に多発している。

なお、戦前発病を疑われた2名の症例は、研究班の報告によると次のとおりであった。

〈昭和16年発病の疑いの例〉

昭和16年11月に湯堂で生まれた女子。出産は正常、体重700匁。誕生過ぎまで母乳。しかし初めから心身の発育がおくれ、独り立ち・発語は7歳。この頃まで、強直—間代性痙攣。昭和44年に本渡の荅南寮に入る。昭和47年秋頃から右足先がつって寝ていることが多い。昭和47年12月6日の状態は以下の通りである。すなわち、小さな体格、左足をひきずっての歩行障害、左の手足における筋萎縮、痛・温(40°C)覚の両側腕の1/5から先と左下腿の1/3から先での脱失、触・冷覚の四肢末端での鈍麻、中等度難聴、軽度失調、高度構音障害、高度知能障害などがみられている。母(55歳)も水俣病。

〈昭和17年の発病とみなされた例〉

両親とも水俣病に認定されている。昭和46年7月まで同居していた姉も水俣病。この患者は昭和13年10月に月ノ浦で生まれ、正常に発育。昭和17年2月に、痙攣発作が4回あり、発熱は伴わず、以来知能の発達に止まった。昭和47年11月の検診時にも、高度知能障害、起臥動作・歩行・指による指示動作・ジアドコキネーゼ・指鼻試験における著明な失調症状、態度・服装が整っているのに比べて目立って高度の構音障害、視野測定は不能であるが眼球運動に水俣病を疑わせる異常、左手足のアテトーゼ、著しい流涎などの症状がみられた。

これで見ると、この2例の発症当時の症状は詳しく報告されていない。

水俣地方における水俣病患者の発病年度が把握・報告されているのは、1970年度までに公式認定された121名と、10年後の水俣病研究班が水俣病と診断した309名（発病年度不明10名を含む）の計430名のみである。この309名はその多くがその後公式認定された。公式認定患者総数は、1993年現在約2200名である。



#### (4) 細川一医師ノート記載の1症例

このほか、水俣工場附属病院長・細川一医師の研究ノートに、「発病昭和20年8月」と明記された症例1例がある。これは水俣市八窪、1929年10月9日生まれの男子で、その症状は、「昭和32年3月12日初診（三島先生）。終戦頃手がしびれたり、体が振えたりして手足が殆ど動かなくなかった。其の当時より現在は幾分快方に向かったと云ふ。言語障害は、発病当時は相当あったが、現在では殆ど快くなっている」というものであった。この男子は、昭和20年8月発病が問題となって長らく認定保留とされ、ようやく1971年公式認定された。

## 2. 水俣病と疑われる初期死亡例

10年後の水俣病研究班の住民調査は、生存者を対象にしたものであった。もし、水俣病の発病が戦前もしくは戦後早くにさかのぼるとすると、初期死亡者は存在しなかったのであろうか。伊東は、水俣市出月・月ノ浦・湯堂などの濃厚汚染地区を対象に聞き取り調査を行い、疑わしい症例5例を報告した<sup>40)</sup>。

### 〈症例1〉

1914年7月18日月ノ浦で生まれた男子。工員勤務のかたわら、水俣湾でほこ突き、夜漁を行い、タコとりの名人と言われた。水俣湾のカキも採取していた。1940年9月頃発病。手足、体全体がしびれる、目がかすむなどの症状を訴えた。水俣町徳永病院に受診、初め脚気と診断された。その後、流涎、物が握れない、歩行不能と症状が進み、さらにワアワアと叫び声をあげ、あばれるようになり、1941年1月7日死亡。残存している死亡診断書には、脳髄毒と記入されている。

### 〈症例2〉

1926年、湯堂で生まれた男子。水俣工場の鉛工であった。勤務のかたわら、湯堂のイワシ網元の網子として働く。漁のないときは水俣湾でほこ突きを行い、タコ、アナゴなどをとった。夜半に帰宅しても、その日にとったものを食べないと気がすまないほどの魚好きだった。1943年頃発病。しびれ、目が見えにくいなどの症状を訴えた。水俣町岩本眼科に受診、目に異常はないと言われた。さらに水俣工場附属病院や徳永医院にも受診した。医師は脳の病気と言った。その後、言葉がわからない、流涎、難聴と症状が進み、一人でいると縁から落ちるので、いつも介護が必要であった。敗戦直前に令状が来たが、病気のため応召できなかった。兵役拒否を疑われ、憲

兵が何度も自宅まで来た。母親が苦にして、医師に鉛中毒という診断書を書いてもらった。ついには、手足が変形し、寝たきりとなり、アーアー言うのみ、目は全く見えなかった。食事は飲み込めないで、御飯を小さく握り、喉の奥に指で押し込み、お湯で流し込んだ。1947年12月31日死亡。

〈症例 3~5〉

同居家族内発病・死亡の疑いの事例。両親と6人の子供の内、父親と第4子(男子)、第6子(男子)が発病、いずれも死亡した。

父親は1900年5月5日生まれ、出月で菓子業を営む。戦争で家業が思わしくなくなり、漁好きだったので、伝馬船を購入し、水俣湾でほこ突きを行い、タコ、ナマコ、チヌ、ガラカブ、キス、カレイ、アワビなどをとり、名人と言われた。また、黒貝、ピナ、カキなどの貝類もとった。とれたものは、ほとんど自家で食し、たまには人にも売った。

最初、1940年12月11日生まれの第6子が発病。転びやすい、はしを落とす、言葉がわかりにくいなどの異常に気づき、水俣町尾田病院に入院、さらに深水病院に転院したが予後不良であり、自宅に連れ帰った。その後、言葉が出なくなり、流涎がひどくなり、手足が変形して歩行不能となった。食事は飲み込めないで、丸めて口に押し込んで食べさせていた。1946年4月23日5歳で死亡。

1933年12月生まれの子は、母親と新物とりに行き、「母さん、目が見えん、手がかかわん」と言った。そのときは歩行もふらふらしていた。その後、第6子と同じ経過をたどり、1947年11月2日13歳で死亡。

父親は、第4子が死亡したとき、手を思うように動かすことができず、ひつぎを担うための縄をなうのもやっとならなかつた。深水病院に受診したが、何もわからなかつた。子供たちと同様に症状が進み、1949年5月1日死亡。

これを見ると、発病当時の症状はより詳しく報告されている。特に、症例3~5は水俣病の疑いが極めて強いといえよう。

### 3. 臍帯中のメチル水銀量

藤木らは、1947~1970年生まれの水俣地方住民57名の臍帯を集め、これに含まれるメチル水銀を抽出し、ガスクロマトグラフィーによって定量分析を行い、その結果を報告した<sup>41)</sup>。その検体別メチル水銀量及び生年月による年度別変化を表23及び図15に示す。年代を①1949~1952年、②1953~1963年、③1964~1970年に分けると、メチル水銀量の平均値と標準誤差は、①  $0.335 \pm 0.115$  ppm、②  $0.536 \pm 0.106$  ppm、③  $0.246 \pm 0.078$  ppmであり、標準偏差値は、① 0.345、② 0.626、③ 0.282であった。ま

表 23 水俣地方住民の臍帯中のメチル水銀量

(乾重量 ppm)

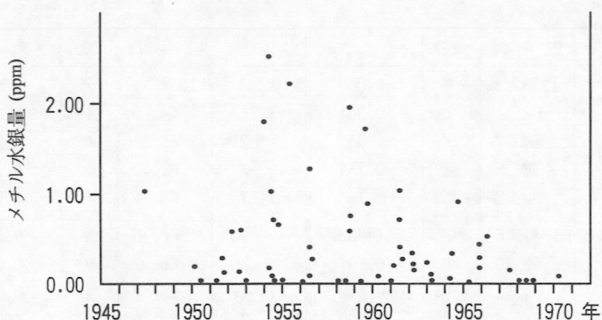
検体番号	生年月	性	メチル水銀	検体番号	生年月	性	メチル水銀
1-1	1958. 3	男	0.000	12-3	1954. 1	男	1.808
2	62. 1	女	0.361	13-1	64. 5	女	0.376
2-1	54.	〃	1.053	2	65. 11	〃	0.302
2	52. 8	男	0.154	3	67. 7	〃	0.188
3	50. 3	〃	0.180	14-1	64. 9	男	0.930
4	47. 6	女	1.032	2	66. 6	〃	0.546
3-1	52. 10	〃	0.604	3	68. 2	〃	0.000
2	54. 12	男	0.672	15-1	68. 7	女	0.000
3	58. 6	〃	0.000	2	70. 6	男	0.074
4	65. 10	〃	0.510	16-1	54. 8	〃	0.736
4-1	61. 7	女	1.069	2	51. 3	〃	0.000
2	68. 11	〃	0.000	17-1	65. 2	〃	0.000
3	59. 5	〃	0.000	2	61. 7	女	0.708
5-1	56. 11	女	0.000	18-1	56. 8	〃	0.076
6-1	50. 7	〃	0.000	2	53. 1	〃	0.029
7-1	56. 8	〃	1.301	3	58. 11	〃	0.777
2	52. 2	〃	0.605	19-1	54. 8	〃	0.068
3	54. 3	男	0.187	2	55. 2	男	0.035
4	59. 10	〃	0.905	3	60. 12	〃	0.037
8-1	64. 4	女	0.072	20-1	62. 3	女	0.253
2	59. 8	〃	1.776	2	51. 10	〃	0.131
3	61. 6	〃	0.413	3	54. 7	〃	0.094
9-1	58. 10	男	1.962	4	56. 10	〃	0.282
2	60. 4	〃	0.106	5	58. 10	男	0.618
3	62. 5	〃	0.185	21-1	63. 5	〃	0.049
10-1	62. 12	女	0.283	22-1	63. 4	〃	0.073
11-1	65. 11	〃	0.200	2	56. 8	〃	0.409
12-1	55. 8	男	2.258	3	61. 2	女	0.232
2	51. 9	〃	0.308				

資料 藤木ら：日衛誌，27(1)，p. 115，1972年

た、57名中に4名の胎児性水俣病患者が含まれており、そのメチル水銀量は、2.26、1.07、1.05、0.91 ppmであった。0.90 ppmを著しく超えた人は、57名中10名であった。

表23及び図15を見ると、まず、ただ1例ではあるが、1947年6月生ま

図 15 水俣地方住民の臍帯中のメチル水銀の生年月による年次変化



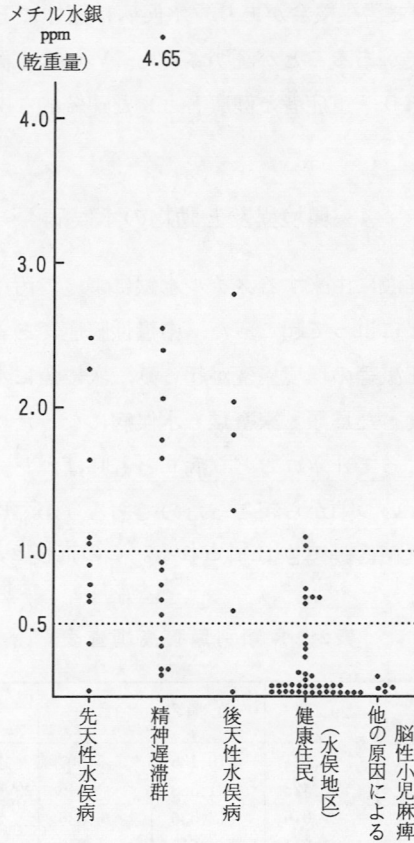
資料 藤木ら：日衛誌，27(1)，p. 115，1972年

れの女子のメチル水銀量が胎児性水俣病患者と同じレベルの 1.032 ppm であること、次に、残りの 56 名のメチル水銀量は、1950～1952 年より増加が始まり、1955～1956 年にピークに達し、以降徐々に減少して 1967～1968 年にゼロに近づいていることが注目される。この推移と、先に見た熊本大学 10 年後の水俣病研究班の住民調査を対比してみると、1951 年より患者数が増加し始め、1953～1960 年の間に多数の患者が発生した等の事実とほぼ合致している。

また、原田らは、1935～1971 年生まれの水俣地方住民 97 名の臍帯中に含まれるメチル水銀の定量分析を行い、97 例中 1950～1965 年生まれの 79 例について臨床症状を調べた<sup>42)</sup>。

それによると、97 例中 0.51～0.99 ppm のものが 16 例、1.0～1.99 ppm のものが 9 例、2.0 ppm 以上のものが 12 例で、最高は 5.28 ppm であった。これに対し、東京で 1974 年に集めた臍帯のメチル水銀値は  $0.11 \pm 0.03$  ppm であり、水俣地区の臍帯のメチル水銀値は高値を示すものが多い。最高の 5.28 ppm の検体は 1939 年生まれであり、このほかにも 1937 年生まれの 1 例が約 3.6 ppm の高値を示した。1950 年以降の検体の年度別メチル水銀量の変化は、先に述べた藤木らの報告とほぼ同様の結果であった。

図 16 臍帯メチル水銀量と臨床症状



資料 原田ら：脳と発達，9(1)，p. 81，1977年

次に、1950～1965年生まれの79例の臍帯メチル水銀量と臨床症状の関係は、図16に示すとおりであった。この結果、臍帯のメチル水銀値だけでは、発病閾値を決定することはできないことがわかった。すなわち、低い値だからといって否定することはできず、高くても粗大な臨床症状が見られない場合もある。図16の精神遅滞群は、先天性水俣病の不全型と考えられるもの



で、先天性水俣病群とほぼ同じパターンを示した。後天性水俣病（小児水俣病）も、すでに体内で汚染機会があり、水俣病は個体にとって継続的・連続的な長い汚染の歴史があることが証明された。いわゆる健康者の中にも、高い値を示すものがあり、重症者と健康者もまた連続的な関係にあることがわかった。

#### 4. 環境異変と動物の水俣病

水俣病は、工場廃液に由来するメチル水銀によって汚染された魚介類を、多量に摂取することによって起こった、中毒性脳症である。ヒトの水俣病に先立ち、まず貝類死滅等の環境異変が起こり、次に魚に水俣病が発生し、汚染された魚介類を食べた鳥類・家畜類も水俣病になった。水俣病は、発見された当時、住民によって「ネコおどり病」とも呼ばれた。これらの環境異変や動物の水俣病は、いつ頃から起こったのであろうか。以下、その調査・研究を、行われた年次順に概観しよう。

表 24 魚類別漁獲高調査表

(単位：貫)

年度 魚種	昭和 25, 26, 27, 28 年平均	29 年	30 年	31 年	摘 要
ぼら	16,000	14,521	10,136	5,901	以上の外 28 年は 4~5 月の調査で、当地先一円に 10 数年振りに鳥貝が育って金額にして 6~7 千万円位の水揚げが予想されたのが 7, 8 月後に沿岸から 1000 m 以内のものは殆んど死滅しその採取は見られなかった。 海藻類にも地先干潟面で甚だしくその被害と思われる点が見受けられる。
えび	4,727	2,425	1,558	945	
片口いわし	44,514	27,076	12,536	6,926	
このしろ	8,457	1,811	1,615	318	
たら	13,851	7,931	6,535	5,354	
たこ	3,896	2,430	2,033	1,179	
いか	3,293	2,517	1,480	1,043	
かき	2,659	1,973	1,427	429	
なまこ	2,750	2,302	1,630	535	
はも	2,083	1,726	1,243	603	
かに	1,441	1,702	1,024	600	
その他	18,789	8,102	4,731	1,660	
計	122,460	74,516	45,948	25,493	

資料 水俣市漁獲高調

① 水俣市が調査した 1950～1956 年の同市の魚類別漁獲高は表 24 のとおりであった。1950～1953 年の 4 年間の年平均漁獲高を 100% とすると、1954 年は 61%、1955 年は 48%、1956 年は 21% と激減している。また、同表には、1953 年 7～8 月に沿岸から 1000 m 以内のカラス貝が死滅し、地先干潟において海草類の被害が著しいと付記されている。

② 徳臣らの調査によると、1956 年頃の貝類 (アサリ、カキ、ヒバリガイモドキ等) は工場の排水口に近いところでは多くは死滅、魚類 (コノシロ、カタクチイワシ、スズキ、イカ、タコ、エビ、カニ等) は、全般的にやせて光沢がなく、著しく活動力が減じ、ゆっくり遊泳し、岸辺に近く寄ったものは、子供でも素手で捕まえ得るほどであった<sup>43)</sup>。

③ 武内は、水俣湾及び水俣川川口で、海上に浮上して弱っていた病魚を剖検し、病魚の外見はいずれも著明に痩せて扁平となっており、中枢神経系に神経細胞障害と血管変化があること、目に白内障が認められることを報告した。また、鳥類 (カラス・水鳥) が水俣病になると、運動障害が飛翔不能の形であられ、重症になると方位がとれないし、また翼を動かし得ず、脚も屈曲して十分伸ばし得ないこと、主要病変はやはり中枢神経系にあり、その神経細胞の退行と血管の病変が認められることを報告した<sup>44)</sup>。

④ 水俣病の発見者ともいわれる水俣工場附属病院長・細川一医師は、ネコ等の動物の異常にいち早く注目し、調査を行った。同氏の研究ノートに次のとおり記載されている。部落名については、図 14 を参照されたい。

ききこみ 31 11/7 調

1. 茂道 (坂本氏宅)

昭 29. 11 月より昭 30. 5 月迄殆ど凡て死んだ (猫)

湯道の方から猫の病気が移って来た様だ

近頃は猫は死なない (こゝ 1 年位)

猫は発情すると死亡し易い

昭 29 頃からボラがよくとれた 昭 30 はあまりとれなかった

昭 29 から四季を通じて大きい魚がよく浮んだ

昭 30 は黒魚がよく浮んだ

その魚をしばしば食べたが何ともない

茂道からは湯道湾内へ魚取りに来ない  
今年正月から茂道で鳥が何十羽も飛べなくなった。

2. 湯 堂 (坂本宅)

昭 29. 11 月頃多数の猫が死んだ

昨年も少数死亡した

子猫は死なぬ

坂本宅では昨年死亡した。

3. 出 月

田上・武田宅では猫は死んでいない

附近の猫も死んでいない

4. 月ノ浦 (石原宅)

昭 29 春頃 石原及び田中宅の猫が殆ど死んでしまった。

昨年と今年は死んでいない

5. 百 間

昭 29, 30, 31 年と各々一匹宛猫が発作をおこして死亡している

6. 恋路島

昨年と今年 猫が発病した

昨年 犬も同様な病気で死んだ

7. まてがた (中岡宅)

一昨年夏 猫 2 匹死亡す

昨年夏も 1 匹死んだ

昨年 10 月にも 2 カ月飼った猫が死んだ

昨年夏 子犬が半年位 (発病してから) して後死亡した

猫, 犬, 人間の症状が非常によく似ていると。

8. 明 神

昨年 5 月 附近の猫 5~6 匹死んだ

本年 10 月 16 日 金子宅猫発病す

9. 梅 戸

昨年少数の猫が死んだ

山下宅では本年 3 月より 7 月までの間に殆ど全部死んだ

又本年 4 月 1 匹発病しない

子猫は死なぬ

今年 8 月以後猫を飼っているが病氣しない

近所の猫も死なぬ

10. 二子島

本年 6~7 月頃附近の猫が殆ど凡て死んだ

同一期間中に多数死亡する様だ。

⑤ 喜多村は、1956 年に行った疫学調査で、水俣病発生地区 (月ノ浦・出月・湯堂等計 9 部落) の患者世帯 40 戸とその近隣の患者のいない世帯 68 戸、

表 25 猫 の 斃 死 数

		月ノ浦	出月	湯堂	明神	また かた	百間	梅戸	丸島	多々良	計
患 家 (40 戸)	飼った数	14	15	18	4	4	2	3		1	61
	死亡数	13	10	15	4	4	1	2		1	50
	昭和28年									0	0
	29年	3		6	1	3		1		1	15
	30年	4	5	3	2	1					15
	31年	6	5	6	1		1	1			20
対 照 (68 戸)	飼った数	12	23	13	2	1	2	3	2	2	60
	死亡数	3	5	10	2	1	1	2			24
	昭和28年		1								1
	29年		1		1	1					3
	30年	2	2	4			1	1			10
	31年	1	1	6	1		1				10

資料 熊本大学医学部水俣病研究班『水俣病』p. 27, 1966年

表 26 家畜飼育状態と斃死数

	患 家		対 照	
	現在飼育している数	最近数年間の死亡数	現在飼育している数	最近数年間の死亡数
兎	8	0	29	2
犬	10	3	6	1
山 羊	3	1	3	1
馬	1	0	1	0
牛	0	0	3	0
豚	26	5	53	3
鶏	85	2	313	0

資料 熊本大学医学部水俣病研究班『水俣病』p. 28, 1966年

計 108 戸の動物の斃死状況を調べ、ネコ 121 匹中 74、イヌ 16 匹中 4、ブタ 79 頭中 8、ウマ 2 頭中 0、ウシ 3 頭中 0、ヤギ 6 匹中 2、ニワトリ 398 羽中 2 が斃死していることを報告した<sup>45)</sup>。それらのうちで肉食動物が最も被害を蒙り易く、特にネコの斃死数が高いことが注目された。ネコの死亡時期は、その世帯の患者発生に 1~2 カ月先行すると見られた。その詳細を表 25 及び 26 に示す。これによると、最も早いネコの死亡は 1953 年であり、1954 年か

ら 1956 年にかけて急増している。この最も初期の疫学調査において、1952 年以前のネコ死亡は報告されていない。

⑥ また、喜田村は、水俣市の東北約 10 km の津奈木地区において、1957 年 2～4 月に 15 匹のネコの死亡、1959 年 4 月に 20 余匹のネコの発症があり、御所浦島に隣接する獅子島の幣串、片側部落等において、1959 年 2～5 月にネコの発症があり、特に人口 300 の幣串部落では約 20 匹のネコが海に飛び込んで死亡、八代海沿岸の福良部落において、1959 年 4 月に 20 数匹以上のネコの発症があったことを報告した<sup>46)</sup>。

⑦ 1959 年 7 月、水俣市南方の鹿児島県出水市米ノ津町の漁家でない一家が行商人から求めた魚を与えていた飼ネコ 5 匹中 1 匹が発症、病理組織学的検索の結果、水俣病であることが確認された<sup>47)</sup>。

ネコの発症は、1959 年以降漸次消滅の方向をたどったが、1961 年 5 月 12 日に水俣市内のネコ 1 匹が発症している。

⑧ 熊本大学 10 年後の水俣病研究班の立津らは、前述の水俣地区及び御所浦地区の住民検診において、家畜に見られた異常をも調査し、その結果を報告した<sup>48)</sup>。

それによると、水俣地区では、水俣病と診断された 216 名中、自家の家畜が狂死したもの 144 名、隣家の家畜の狂死が 16 名、不明が 26 名、そのようなことがなかったもの 30 名であった。なお、自家の家畜に狂死があったものが、水俣病の疑い 19 名中 9 名に、診断保留となったもの 16 名中 3 名に、他患者 6 名のうち 3 名に見られた。狂死した家畜は、水俣病と診断されたもの 131 名ではネコ、15 名ではブタ、13 名ではイヌ、9 名ではニワトリ、それぞれ 1 名ではヤギとウサギであった。

御所浦地区では、134 名について調査がなされ、自家のネコ (11 匹) やニワトリ (2 羽) に、死 (ネコが 5 匹)、ふらふら歩き、きりきり舞い、流涎などの異常が見られたものが、水俣病と診断されたもの 5 名に、水俣病の疑い 5 名に診断保留となったもの 3 名の家で経験されていた。



以上の家畜の異常発生年度は報告されていない。

⑨ 水俣病研究会は、1969～1970年に水俣地区の漁家の聞き取りを中心とした魚介類、動物などの異常発生状態調査を行い、その結果を報告した<sup>49)</sup>。主要内容を表27に示す。要約すると、次のとおりである。

- 1) 漁獲高の減少は、魚類によっては1949年より始まり、1951年には顕著になった。
- 2) 海藻類の被害は、1949～1950年に始まり、1952～1954年にピークに達した。
- 3) 貝類の死滅は、1952年の夏頃から顕著になった。
- 4) 魚類が弱って浮上する異常現象は、水俣湾内で1951年夏頃から、水俣湾南方の海面で1953年から、水俣川川口付近の海面で1955年夏頃から、いずれも顕著になった。
- 5) 鳥類の落下等の異常は、1952年頃から始まった。
- 6) ネコの異常・狂死は1953年に始まり、以降1957年にかけて急速に増加した。

この調査では、1951～1952年以前の魚類、動物の異常は報告されていない。

⑩ 入鹿山らによって測定された、水俣湾及びその周辺の魚介類中の水銀量は、表28及び29のとおりであった<sup>50)</sup>。すなわち、魚介類中の水銀濃度は、1960年以降徐々に低下してきたが、水俣湾アサリで1966年に、水俣湾魚類で1965年に増加が見られたことが注目される。1967年以降は再び低下し横這い状態を示した。なお、1962～1963年の減少は、この間長期争議で工場の運転が約半年間停止したことによるものと見られる。

## 5. 小 括

以上の研究・調査を検討してみよう。

表 27 魚介類, 鳥, 猫などの異常状態

年度	魚 類	貝 類	海 草	鳥 類	猫・豚など
1949 ∪ 1950	“まてがた”でカルワ、タコ、スズキが浮き出し手で拾えるようになった。	百間港の工場排水口附近に舟をつなぐとカキ附着せず。	水俣湾内の海草が白味をおびだし、しだいに海面にうきだすようになった。		
1951 ∪ 1952	とくに水俣湾内で、クロダイ、グチ、タイ、スズキ、ガラカブ、クサビなどが浮上する。	水俣湾内でアサリ、カキ、カラス貝、マキ貝(ピナ)などの空殻が目立って増加。	水俣湾内のアオサ、テングサ、アオノリ、ワカメなど色があせてきだし根切れで漂流し出す。海草は以前の約1/3に減少。	湯堂、出月、月ノ浦などでカラスが落下したり、アメドリを水竿でたたき捕獲できるようになる。	
1953 ∪ 1954	魚の浮上は水俣湾内より南の壺谷、赤鼻、新網代、裸瀬、湯堂湾へとひろがる。 ボラ、タイ、タチ、イカ、グチなど。 また湯堂湾内でアジ子が狂い廻るのがみられた。	水俣湾内より月ノ浦海岸方面へ貝の死滅がひろがる。1953年には地先一円に10数年ぶりにトリ貝が育っても岸から1000m以内のものは死滅。	海草漂流増加、被害著し。	恋路島、出月、湯堂、茂道で落下などの異常状態を示すものふえる。 群がるカラスが方向を誤り海中に突入したり岩に激突するのを見受けるようになった。	猫：1953年に出月で1匹狂死。54年には“まてがた”、明神、月ノ浦、出月、湯堂などで狂い死に続出。 豚：出月、月ノ浦で狂死。
1955 ∪ 1957	魚の浮上は水俣川下流、大崎等、西湯ノ見方面へも拡大。 タイ、スズキ、チヌ、ボラなど。	死滅した貝類の腐敗臭で海岸は鼻をつくようになった。	食用海草は水俣湾一帯にかけ全滅。	数はさらに増加。	同地区で猫狂い病はさらに増加。 飼猫、野良猫とも狂死。また行方不明多数。

資料 水俣病研究会『水俣病にたいする企業の責任』p.193, 1970年

表 28 水俣湾及び水俣川川口の貝中水銀量

(μg/g 乾燥重量当たり)

採集地点	貝の種類	1960年			1961			1962	1963	1965	1966	
		1月	4	8	1	4	12	1	10	5	10	12
緑(月ノ浦)	イ 貝*	85	50	31	56	30	9	12	12			8
緑(月ノ浦)	アサリ								28	33	84	
明 神	アサリ							28	12	16	21	
恋 路 島	アサリ							43	40		81	
大 崎	アサリ							5	5	5		

採集地点	貝の種類	1967年					1968				1969	
		4月	6	8	10	12	3	6	7	8	2	6
緑(月ノ浦)	イ 貝*											
緑(月ノ浦)	アサリ	8	15	26	24	20	12	8	9	4	4	2
明 神	アサリ	7	8	3	16	13	9	10	12	2	6	7
恋 路 島	アサリ	60	19	48	32	14	45	30		5	2	12
大 崎	アサリ	6	3	6	5	9	4	3	1	0.7	1	0.6

採集地点	貝の種類	1969年			1970				1971	
		8月	10	12	2	6	8	12	2	3
緑(月ノ浦)	イ 貝*									
緑(月ノ浦)	アサリ	1	1	1	2	1	16	3	18	3
明 神	アサリ	3	4	6	5	14	2	6	3	4
恋 路 島	アサリ	16	4	2	10	7	7	4	4	4
大 崎	アサリ	0.3	0.4	0.5	0.4	0.3	0.4	0.6	0.3	0.7

\* ヒバリガイモドキ

## (1) 水俣病の時期的広がりと病像

10年後の水俣病研究班の調査によれば、水俣病の発病時期は、1941年より調査時点の1972年まで実に約30年に及んでいる。

水俣病の正式発見後の公式認定で、初発年が1953年12月以前にさかのぼらなかったのは、原因物質のわり出しが困難を極めた中で、ハンター・ラッセル症候群を基礎として水俣病の病像が狭くとらえられたことによると指摘されている<sup>51)</sup>。1953年12月以前及び1961年以降の時期的広がりには、軽症水俣病や不全水俣病の発見など、その全体像がようやく把握されてきたことと関係している。水俣病の病像について定説はないが、武内による水俣病病

表 29 水俣湾及びその周辺の

採集場所	1961年 3月	1963年 10月	1965年 5月	1966年 10月	1968年 5月	1968年 6月
	魚種 総水銀	魚種 総水銀	魚種 総水銀	魚種 総水銀	魚種 総水銀	魚種 総水銀
水俣湾内	カマス 23*	ボラ 0.4*	ボラ 0.4*	フグ 0.4*		スズメフグ 0.4
	ハシラ 12*	キス 4*	キス 12*	キス 0.2*	キス 0.5	キス 0.5
	クチゾコ 9*	カニ 4~6*	カニ 5*			
	シジュウゴ 7*	ヒラメ 4*	ヒラメ 3*			ハゼ 0.4
		メバカリ 0.8~3*	メバカリ 2*			トラハゼ 0.4
		エイ 5*	グチ 8*		ガラカブ 2.5	ガラカブ 2.0
		カレイ 4*				
		コノシロ 0.4~1*				
八幡沖			チヌ 47*			
湯ノ見沖			タチウオ 2*		タチウオ 0.5*	

(註) \* 乾燥重量当たり水銀量を1/2.5倍にして湿重量当たり水銀量に換算した。

( )内は魚の検体数、T/M%はメチル水銀の総水銀に対する割合。

像図と原田による水俣病経過図を、図17及び18に示す。また、水俣病認定を行う行政側は、水俣病は1953年12月に初発し、1960年に終えんしたとの立場に長らく固執し、それを打ち破るためには、患者、医学者らの苦闘が

## 魚類中水銀量

(μg/g 湿重量当たり)

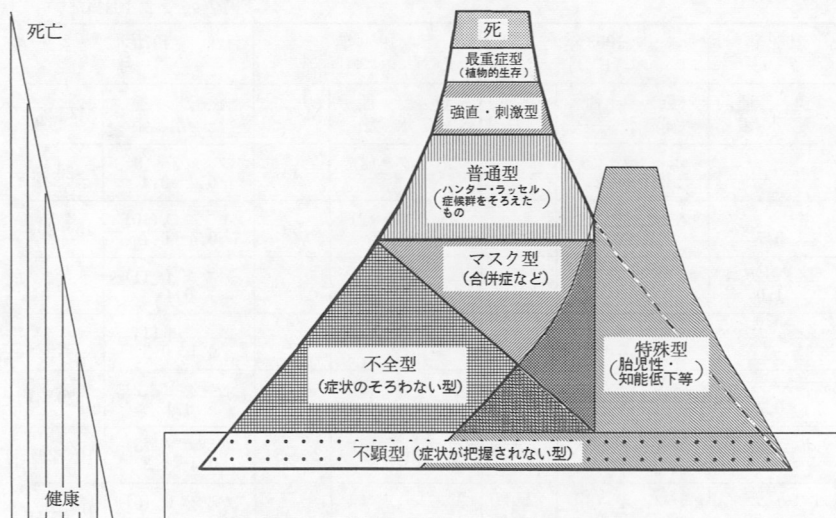
1968年 7月		1968年 11月		1969年 8月		1970年 8月	
魚種 総水銀	魚種 総水銀	M/T%	魚種 総水銀	M/T%	魚種 総水銀	M/T%	魚種 総水銀
	ボラ*(2) 0.1~0.2	5	フグ*(2) 0.1	40	フグ*(8) 0.2~0.4	20	
キス 0.7	キス(10) 0.2~0.7	20	キス(2) 0.3~0.5	50	キス(10) 0.4~0.7	15~20	
ワタリガニ 1.0					アマダイ(1) 0.4	6	
	ウナギ(1) 0.6		カワハギ(2) 0.2	2	タイ(14) 0.1~0.3	5	
トラハゼ 0.2	タイ(3) 0.2~0.5	25	タカバ(7) 0.1~0.4		トラハゼ(2) 0.4	20	
ガラカブ 0.9	フグ(3) 0.3~1.1	6~20	ガラカブ(5) 0.4~1.3	24~54	ガラカブ(3) 0.4~1.3	10~20	
アカエイ 0.4	カワハギ(3) 0.1~0.2	15			カワハギ(6) 0.2	10~15	
クサビ 0.7	クサビ(6) 0.3~0.7	30	クサビ(5) 0.2~0.5	30~40	クサビ(8) 0.2~0.8	5~10	
ウナギ 0.4	チヌ(2) 0.2~0.5	30~60			アオハタ(3) 0.2~0.6	5~10	
タチウオ 0.1	コノシロ(11) 0.1~0.2	1~40			ノミノクチ (1) 0.2	24	
ウニ 1.5	アジ(11) 0.1~0.3	8~40					
ナベギョロ 1.2	タコ 0.1	5	タコ(3) 0.9~1.6	1~2			

資料 表28, 29 — 入鹿山ら：日本公衛誌, 19(1), p.27, 1972年

必要であった。



図17 水俣病病像図 (武内)



## (2) 水俣病の初発時期

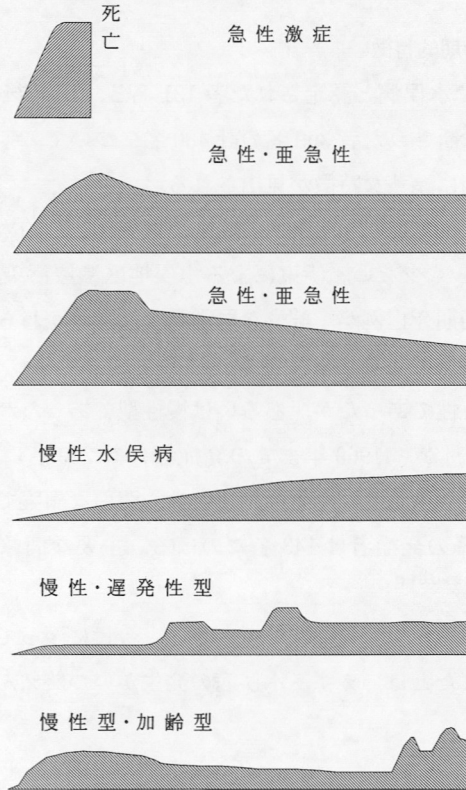
1953年以前の調査・研究は少なく、過去を対象とすることからくる困難性や方法論的な限界も看取することができる。しかしながら、1953年12月以前の水俣病の存在は、次の3点から疑いを入れない。

① 細川研究ノート昭和20年8月発病の記載例の存在

② 熊本大学10年後の水俣病研究班の報告は、その発生年度を被検者の自覚症状の発現年度によっている。そこで、多少の誤差は考慮に入れる必要があるだろうが、ほかに当該患者の発症年度を確かめる方法はないのであって、同班による調査は、水俣地区3部落の住民1120名中924名(82.5%)、御所浦地区3部落1845名中1723名(93.4%)を検診した綿密なものであり、かつ、立津ら長年水俣病にかかわってきた医師団によるものであることから、その信頼性は極めて高い。

③ 藤木ら、原田らの臍帯中のメチル水銀の研究により、個別的には、戦

図18 水俣病の経過 (原田)



前の1937年生まれに約3.6 ppm, 1939年生まれに5.28 ppm, 1947年6月生まれの女子に1.032 ppmの高濃度のメチル水銀が検出され、全体的には、1950~1952年より増加が始まることが明らかにされたこと。臍帯のメチル水銀値は、発病閾値を決定するものではないが、母胎が汚染されたことを示す決定的な証拠である。

以上から、水俣病の初発年度は、戦前にさかのぼる疑いが強いと考えられる。しかし、水俣病はいつ初発したかという疑問は、なお解明されたとはい

えない。

### (3) 水俣病の時期的特徴

1970年7月まで水俣病と認定された者121名と、10年後の水俣病研究班により水俣病と診断された者309名の計430名について、年度別患者発生数を見ると、時期別に顕著な特徴が見出される。

① 1953年11月以前の発症者は、1951年以降増加し始めるものの、僅か16名であり、著しく少ない。伊東による水俣地区濃厚汚染部落における水俣病と疑われる初期死亡例が、綿密な戸別調査にもかかわらず5例しか発見されなかったことも、このことと軌を一にしている。なお、この16名の患者が、急性・亜急性であったか、あるいは慢性型であったかは不明である。

② 1953年12月から1960年までの発症者は計260名に達する。この間に多数の急性・亜急性患者が発生したことは、明白な事実である。

③ 1961年以降の発症者は143名にのぼる。主要な病像は、慢性型へ移行している。

なお、膨大な未認定患者の存在を考えると、今日に至っても水俣病の全体像が十分解明されたとはいえ、水俣病の発生がいつ終えんしたのかも不明である。

### (4) 動物の水俣病の初発時期

環境異変や動物の水俣病は、ヒトの水俣病の先駆をなすものであり、極めて重要である。

先の諸調査・研究により、ネコの水俣病が1953年に始まり1954年以降急激に増加したことが、同様に鳥類、イヌ、ブタも発症したことは明らかである。しかし、1953年以前を対象とした調査・研究は極めて少なく、水俣市の漁獲高調査と水俣病研究会の漁家を中心とした聞き取り調査があるに過ぎない。

まず、漁獲高について検討すると、1954年以降急減しているが、その原因がチッソ水俣工場廃水による複合汚染にあるにせよ、メチル水銀によるものと断定することは困難であろう。

次に、水俣病研究会の調査によると、魚類の浮上は、水俣湾内で1951年夏頃から、貝類の死滅と鳥類の落下は1952年頃から顕著になったことがわかる。細川一医師の1956年の調査で、1954年以降の魚類の浮上は記載されているがそれ以前についてはないこと、調査時点が1969～1970年と遅いことから、その信憑性について問題がないとはいえないものの、水俣病研究会の調査は、1953年以前の動物の水俣病の存在を明らかにした貴重なものである。また、この1951～1952年は、藤木ら、原田らが報告したヒトの臍帯中のメチル水銀が増加を始める時期と合致している。

以上から、動物の水俣病は1951～1952年に初発し、1953年以降ヒトの水俣病と同様の帰結をたどったものと結論することができる。

なお、1951年以前の動物の異変等については一切記録がない。このことと、1951年以前の水俣病患者の存在との関係をどう考えるかは、疑問のまま残されている。

#### (5) 水俣病の時期区分

以上を総合して考えると、水俣病の時期区分は、① 1950年以前、② 1951年～1953年11月、③ 1953年12月～1960年、④ 1961年以降に分けるのが妥当であろう。①は少数の患者が発生した時期で、前期、②は動物の水俣病が始まり、患者が少数ながら増加し始めた時期で、前激発期、③は動物の水俣病が激発し、多数の急性・亜急性患者が発生した時期で、激発期、④は慢性型患者に移行した時期で、後期といえることができよう。

#### 〔註〕

- 37) 有馬澄雄未発表レポート。なお、有馬澄雄「工場の運転実態からみた水俣病」、有馬澄雄編『水俣病』青林舎、1979年、pp.170-171参照のこと。同書では、有馬

は損失水銀量を 380~455 t と推定したが、ここに記載した 488 t はその数値をさらに検討し直したものである。

- 38) このカルテは、チッソ水俣工場附属病院長・細川一医師の研究ノートに記載されている。
- 39) 熊本大学医学部 10 年後の水俣病研究班：10 年後の水俣病に関する疫学的、臨床医学的並びに病理学的研究（第 2 年度），1963 年，p. 54
- 40) 伊東紀美代（水俣病市民会議会員）未発表レポート
- 41) 藤木ら：日衛誌，27(1)，1972 年，p. 115
- 42) 原田ら：脳と発達，9(1)，1977 年，p. 79
- 43) 武内忠男・徳臣晴比古「自然発症の動物水俣病について」，熊本大学医学部水俣病研究班『水俣病』1966 年，p. 297
- 44) 同上，pp. 292-297，299-301
- 45) 野村茂「水俣病の疫学」，43)『水俣病』pp. 27-28
- 46) 喜多村ら：熊本医学会誌 34（補 3），1960 年，p. 477
- 47) 同上
- 48) 39)，p. 55
- 49) 水俣病研究会『水俣病にたいする企業の責任』水俣病を告発する会，1970 年，pp. 193，218-222
- 50) 入鹿山ら：日本公衛誌，19(1)，1972 年，p. 27
- 51) 49)，p. 14