

# 水俣条約を踏まえた大気排出規制に係る 水銀の分析方法について

2016年9月27日 長浜 智子

# 水銀に関する大気排出規制

## □ 目的

吸入暴露による人健康への影響のみならず、環境中を循環する水銀による人及び環境への影響全般に着目

⇒日本全体としての水銀排出量をできる限り削減

## □ 規制対象

条約の対象施設(石炭火力発電所、産業用石炭ボイラー、非鉄金属製造施設、廃棄物焼却設備、セメントクリンカー製造施設)

## □ 規制内容

測定義務、対象施設の設置届出、排出基準の遵守義務、改善命令、罰則等の所要の制度を整備

特に、排出基準は、利用可能な最良の技術(BAT)に適合する水準で設定

## 測定法に求められる事項

- ① 平常時における平均的な排出状況を捉えること
- ② 事業者・行政の双方にとって過度な負担にならないこと
- ③ 多種多様な排ガスに対応できること
- ④ BATに適合する濃度水準を定量できること

# 排ガス中の水銀測定法の種類

## (1) 湿式法

- 過マンガン酸カリウム溶液等に水銀を吸収させ、分析
- 幅広い施設種類で測定実績あり

## (2) 乾式法

- 活性炭等の吸着剤に水銀を吸収させ、分析
- 乾式法の1つである金アマルガム法は、一般大気の測定法  
(有害大気汚染物質測定方法マニュアル 環境省 水・大気環境局 大気環境課)

## (3) 連続測定法

- 手分析でなく、計器測定
- 現在も、廃棄物焼却施設などの一部の施設で使用実績あり

# 日本工業規格 (JIS) における排ガス中の水銀測定法

分析方法	湿式吸収—還元気 化原子吸光分析法 JIS K 0222(1)	金アマルガム補修 —加熱気化原子吸 光分析法 JIS K 0222(2)	連続測定法 JIS K 0222(3)
測定方式	湿式	乾式	連続測定
測定対象	ガス状水銀 (Hg(0)、Hg(2+))	ガス状水銀のうち、 金属水銀 (Hg(0))	ガス状水銀 (Hg(0)、Hg(2+))
適用範囲	<u>全ての排ガス</u>	処理後の排ガス	都市ごみ清掃工場 からの排ガス
試料採取 時間	20～40分 (0.5～1.0 L/minで 20L採取) 非等速吸引	規定なし  非等速吸引	瞬時

※JISでは、粒子状水銀(ダストに含まれる水銀)の分析方法がない。

(平成28年9月16日時点)

# 欧米における排ガス中の水銀測定法

分析方法	EN13211	Method29	ASTM D 678 (Ontario Hydro法)	Method30B (Sorbent Trap法)	Method 30A
測定方式	湿式	湿式	湿式	乾式	連続測定
測定対象	ガス状水銀及び粒子状水銀 (全水銀)	全水銀 (Hgを含む16元素)	全水銀	ガス状水銀	ガス状水銀
適用範囲	全ての排ガス	全ての排ガス	石炭燃焼施設からの排ガス	低ダスト排ガス	固定発生源からの排ガス
試料採取時間	規定なし	規定なし	規定なし	規定なし (数週間の連続サンプリング可能)	瞬時

# 水銀測定法(答申)の概要 —測定対象—

測定対象は、全水銀(ガス状水銀及び粒子状水銀)とすることが適当

## (1) 理由

- 諸外国のデータと比較検証可能
- 全水銀に占める粒子状水銀の質量比(質量比)が低いという確証がない

## (2) 事業者負担に対する考慮

### <考え方>

- 質量比が十分低いことを確認できた場合は、ガス状水銀のみの測定結果をもって全水銀の測定結果に代えることができることを今後検討すべき  
⇒現状でも、質量比が測定結果の誤差の範囲に収まることが確認できた場合に限は代替可能とすることが適当

### <誤差範囲に収まることを確認する方法>

- 法施行から3年間は、全水銀の測定が必要
- 法施行から3年後は、以下のいずれかの状態を3年間継続して確認できた場合に限り、代替可能

年平均50 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ 未満の施設	年平均50 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ 以上の施設
粒子状水銀の濃度 < ガス状水銀の定量下限	
粒子状水銀の割合 < 全水銀の5%	粒子状水銀の濃度 < 2.5 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$

※その後も、3年に1回状況確認が必要(施設変更又は投入物の大幅な変更があれば、その都度確認が必要)

# 水銀測定法(答申)の概要 —測定方式—

## 測定方式は、バッチ測定とすることが適当

### 連続測定を採用しない主な理由

- 測定機器の導入・維持管理にかかる負担が大きい
  - 粒子状水銀が測定対象外
  - 測定範囲の下限値が $1\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ 程度であり、低濃度域の水銀濃度の測定に不向き
- ※ JIS K 0222(3)では、適用範囲が都市ごみ清掃工場からの排ガスとなっている

#### <測定法に求められる事項>

- ① 平常時における平均的な排出状況の把握
- ② 事業者・行政の負担軽減
- ③ 多種多様な排ガスへの対応
- ④ BAT水準での定量

なお、連続測定については、設置後の機器の性能維持をどのように担保するか検討が必要

# 水銀測定法（答申）の概要 —サンプリング方法①—

ガス状水銀と粒子状水銀を別々にサンプリング（可能な限り、同時開始が望ましい）

	メインストリーム	サイドストリーム	別々サンプリング
サンプリング流量	ガス状と粒子状と同流量 ・ガス状：等速吸引 ・粒子状：等速吸引	ガス状と粒子状とで別設定可能 ・ガス状：非等速吸引 ・粒子状：等速吸引	ガス状と粒子状とで別設定可能 ・ガス状：非等速吸引 ・粒子状：等速吸引
国内における測定実績	乏しい	乏しい	<u>多い</u>

なお、粒子状水銀の測定を省略できない施設の場合、メインストリーム又はサイドストリームのサンプリングの方が効率的となる可能性があるため、今後も検討が必要。



# 水銀測定法（答申）の概要 —サンプリング方法②—

ガス状水銀のサンプリングは、0.5～1.0L/minで100L程度<sup>注</sup>（KMnO<sub>4</sub>aq）、  
粒子状水銀のサンプリングは、等速吸引で1m<sup>3</sup>程度<sup>注</sup>とすることが適当

（注）規定量の連続吸引が不可能な場合は、連続吸引可能な最大量

## ポイント

### <ガス状水銀>

- 吸引量をJIS K 0222(1)の20Lから100Lへ5倍に増加  
⇒ 定量下限値の低減化  
⇒ 排出状況の平準化（平均的な排出状況の把握）
- 吸収液の水銀吸収能力が保持できるか  
⇒ ほとんどの施設の排ガスで、吸収能力の保持を確認  
（平成27年環境省 水銀大気排出実態調査結果）

※最終吸収液中の水銀濃度が、直前の吸収液中の水銀濃度の5%以下であることを確認

### <粒子状水銀>

- 原則として、JIS Z 8808に準拠  
（2型の場合は、採取管及び捕集管の温度を煙道の排ガス温度と同じにすること）
- 採取位置は、可能な限り平均流速に近い地点

### <測定法に求められる事項>

- ① 平常時における平均的な排出状況の把握
- ② 事業者・行政の負担軽減
- ③ 多種多様な排ガスへの対応
- ④ BAT水準での定量

# 水銀測定法(答申)の概要 —分析方法—

ガス状水銀の分析は、原子吸光分析、  
粒子状水銀の分析(ろ紙全量を分析)は、次のいずれかとするのが適当

- ・湿式酸分解法—還元気化—原子吸光法(注)
- ・加熱気化—原子吸光法

(注)底質調査法(平成24年8月環境省 水・大気環境局)に準じて分析

## ポイント

- 実績のある分析法を活用
- 原子蛍光分析は、諸外国の実績があるものの、国内の使用実績が少ないため、不採用

# 水銀測定法(答申)の概要 —測定結果の補正—

## 測定結果は、標準酸素濃度補正方式により補正

- ・石炭火力発電所、産業用石炭ボイラー :  $O_n=6$
- ・セメントクリンカー製造施設 :  $O_n=10$
- ・廃棄物焼却設備(電気炉を除く) :  $O_n=12$

※非鉄金属製造施設及び電気炉は、標準酸素濃度補正しない

## ポイント

- 水銀排出施設は、ばい煙発生施設であるところ、基本的に、ばい煙の補正方式と同様

# 水銀測定法(答申)の概要 —測定頻度—

測定頻度は、次のとおりとすることが適当

- ・4ヶ月を超えない作業期間ごとに1回以上(排ガス量4万Nm<sup>3</sup>/h以上)
- ・6ヶ月を超えない作業期間ごとに1回以上(排ガス量4万Nm<sup>3</sup>/h未満)
- ・年1回(水銀排出がほぼ確認されない施設)

## ポイント

□ ばい煙など、他の大気排出規制物質の測定頻度を考慮

<排ガス量4万Nm<sup>3</sup>/h以上の施設の測定イメージ>

	1月	2月	3月	4月	5月	6月	7月	8月	9月	10月	11月	12月
ばい煙		○		○		○		○		○		○
水銀		○				○				○		

# 水銀測定法（答申）の概要 —結果の確認方法①—

測定結果の評価方法は、測定のと度、排出基準に照らして評価することが適當  
測定結果が、平常時における平均的な排出状況を捉えたものか確認必要

## ポイント

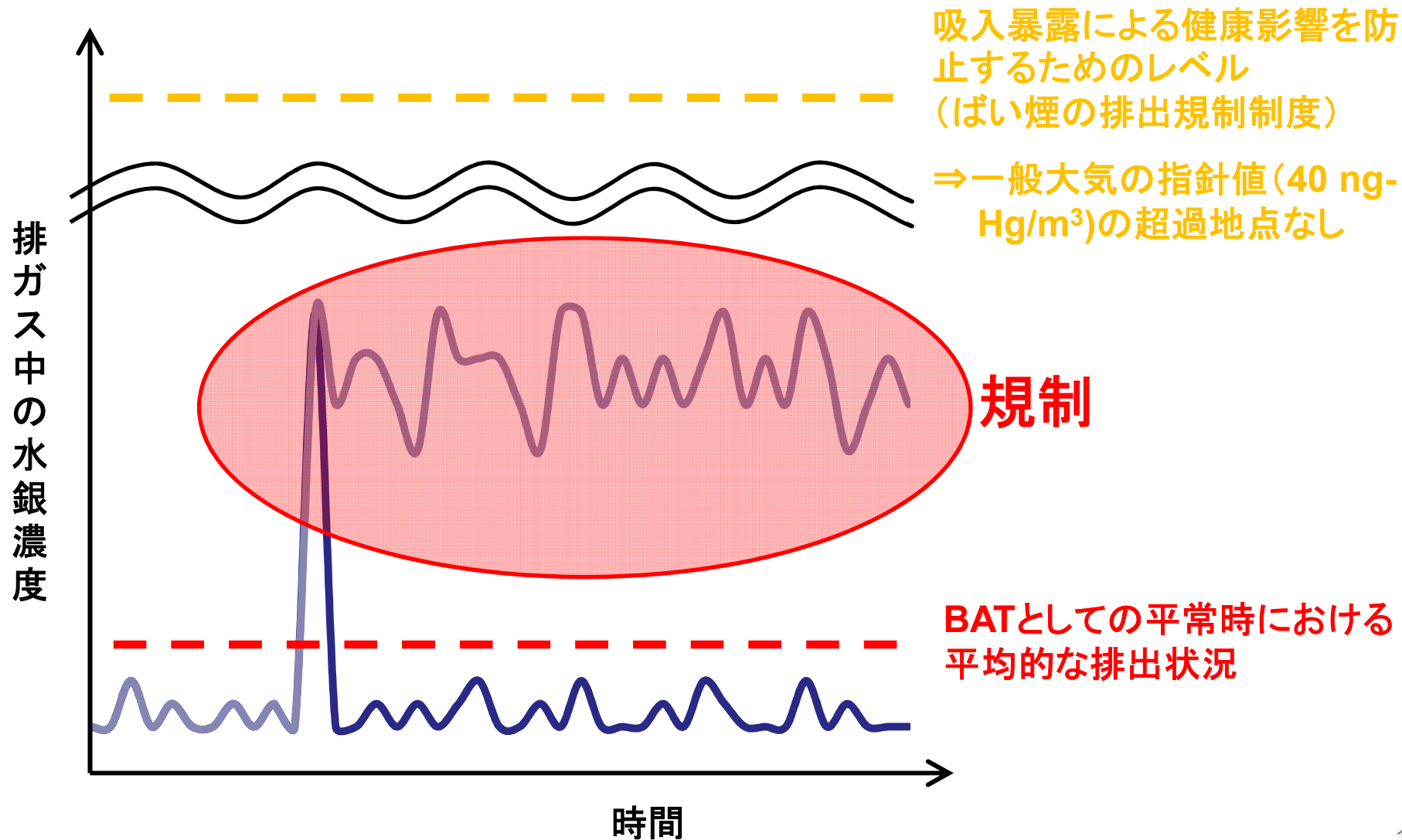
- 排出基準違反の継続性を改善勧告の要件としているため、長期間を要しない評価が適當
- 排出基準は、一度でも超えてはならない水準として設定するものではなく、平常時における平均的な排出状況として達成し得る水準として設定しているため、一時的な高濃度を捉える規制ではないことを踏まえた制度

### <測定法に求められる事項>

- ① 平常時における平均的な排出状況の把握
- ② 事業者・行政の負担軽減
- ③ 多種多様な排ガスへの対応
- ④ BAT水準での定量

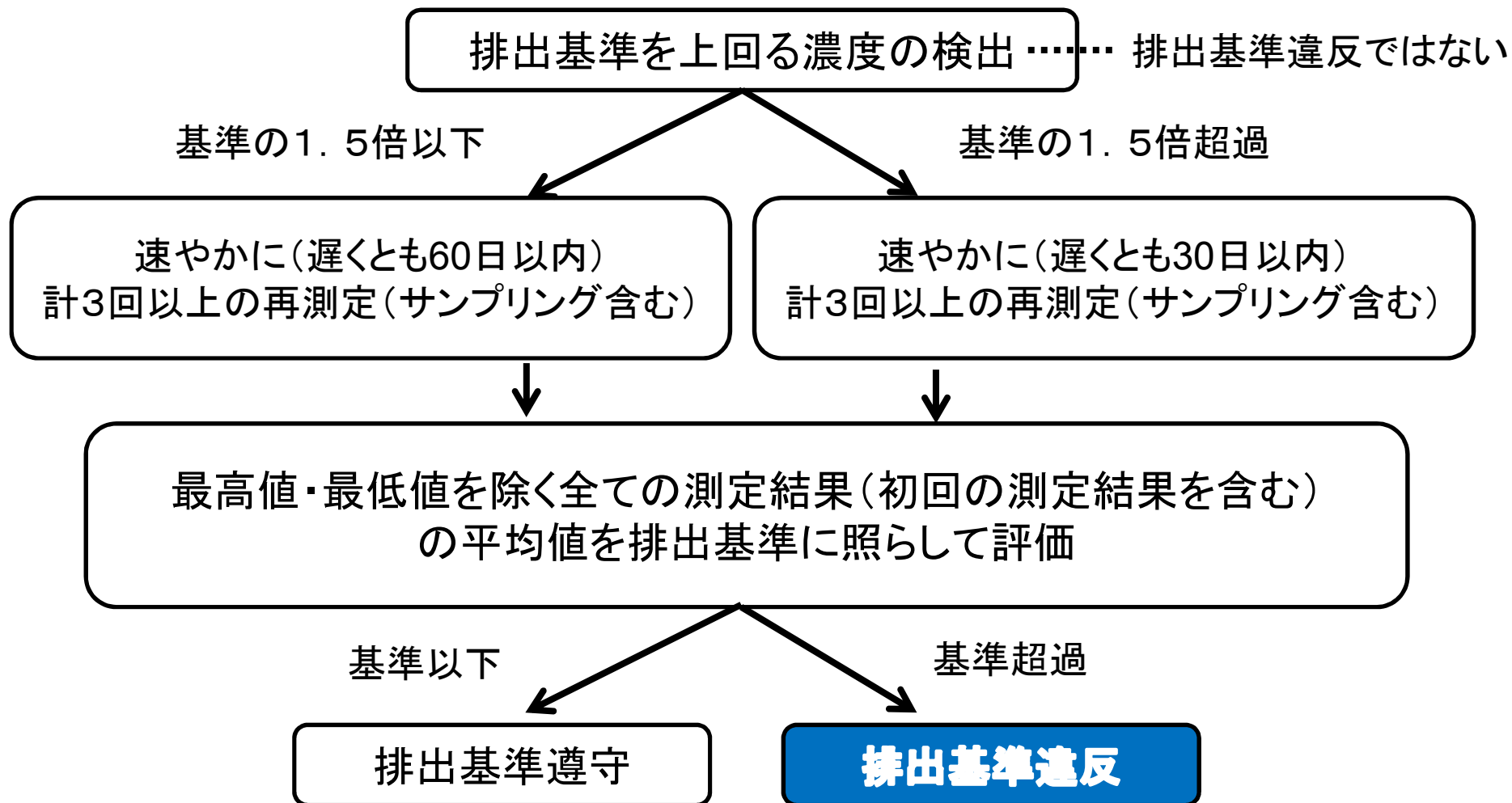
# 水銀測定法(答申)の概要 —結果の確認方法②—

結果の確認方法にあたり、これまでの規制と異なる点(イメージ図)



# 水銀測定法(答申)の概要 —結果の確認方法③—

## 排出基準を上回る濃度が検出された場合の確認方法



※ 再測定にあたっては、施設の稼動条件を一定に保った上で実施

# 今後の検討事項

施行後5年を目処に、測定方法等の見直しを行うことが適当

## 今後の課題

<5年を目処に検討>

- 粒子状水銀の測定省略の考え方
- 測定結果の確認方法の考え方
- 測定方法の見直し

<恒久的に検討>

- 測定方法(サンプリング方法、分析方法等)の複数化  
⇒ 等価性評価が必要
- 制度管理の充実  
⇒ 国内だけでなく、国際的に比較検証できるデータが必要



ご清聴ありがとうございました