

排出ガス中の水銀測定方法への 一括採取方法の追加等について

目次

I. 検討の経緯.....	1
II. 排出ガス中の水銀の測定方法への一括採取方法の追加の検討.....	2
III. その他の改正の検討.....	9
IV. 今後の課題.....	11

I. 検討の経緯

水銀に関する水俣条約を踏まえて改正された大気汚染防止法（平成 30 年 4 月 1 日施行）では、水銀排出施設の設置者に対して排出ガス中の水銀濃度測定を義務付けている。排出ガス中の水銀測定方法は、平成 28 年環境省告示第 94 号（平成 28 年 9 月 26 日）（以下「水銀測定法告示」という）で定めており、ガス状水銀と粒子状水銀を別々に採取する方法（以下「個別採取法」という）を採用している。水銀測定法告示は、平成 27 年度の中央環境審議会大気・騒音振動部会大気排出基準等専門委員会の議論を経て、平成 28 年 6 月に「水銀に関する水俣条約を踏まえた水銀大気排出対策の実施について（中央環境審議会答申第一次答申）」（以下「第一次答申」という。）をもとに制定されたものであるが、同答申では、「メインストリームサンプリング又はサイドストリームサンプリング等の一括で試料採取する方法について、今後、測定方法として取り入れることを検討すべきである。また、金アマルガム法等のような湿式吸収法以外の方法についても、本測定法との等価性が確認された場合、取り入れるべきである」とされている。

これを受けて、排出ガス中の水銀測定方法調査ワーキンググループにおいて、水銀の測定方法への一括採取方法の追加等について検討を行った。

II. 排出ガス中の水銀の測定方法への一括採取方法の追加の検討

全水銀を測定する場合、試料採取方法については、水銀測定法告示では、ガス状水銀と粒子状水銀が規定されている。一方、第一次答申では、「メインストリームサンプリング又はサイドストリームサンプリング等の一括で試料採取する方法について、今後、測定方法として取り入れることを検討すべきである。」とされていることから、一括で試料採取する方法であるメインストリームサンプリング及びサイドストリームサンプリングについて検討した。

○ガス状水銀（個別採取法）

試料ガスをガス状水銀の採取に適した流量で吸引しガス状水銀を採取する方法

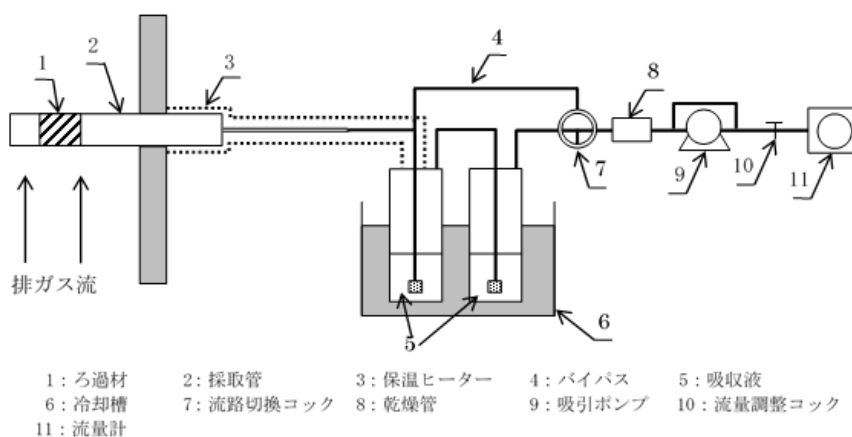


図 2-1 ガス状水銀（個別採取法）の試料採取装置の構成（一例）

○粒子状水銀（個別採取法）

試料ガスを等速吸引して粒子状水銀を採取する方法

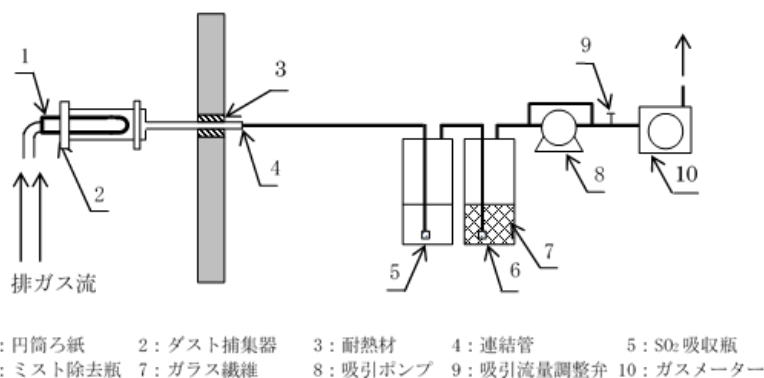


図 2-2 粒子状水銀（個別採取法）の試料採取装置の構成（一例）

○メインストリームサンプリング

一つのノズルを用いて排出ガスを等速吸引して、同じ流量で粒子状水銀及びガス状水銀を同時に捕集する方法

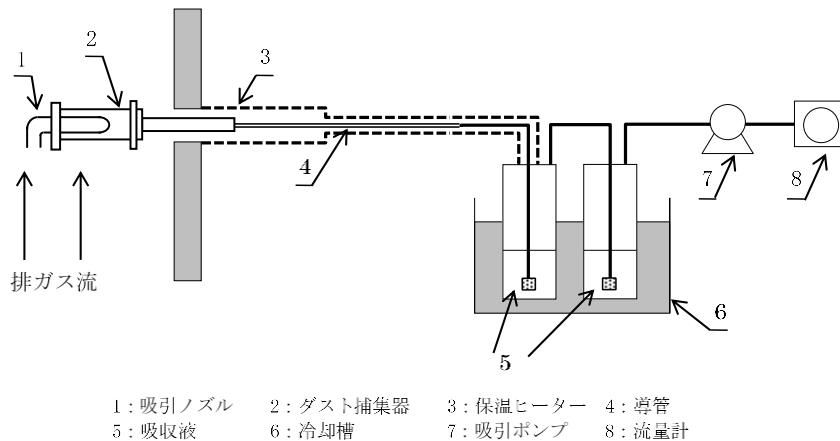


図 2-3 メインストリームサンプリングの試料採取装置の構成 (一例)

○サイドストリームサンプリング

一つのノズルを用いて排出ガスを等速吸引で採取して粒子状水銀を捕集し、試料ガスの一部を分岐してガス状水銀を同時に捕集する方法

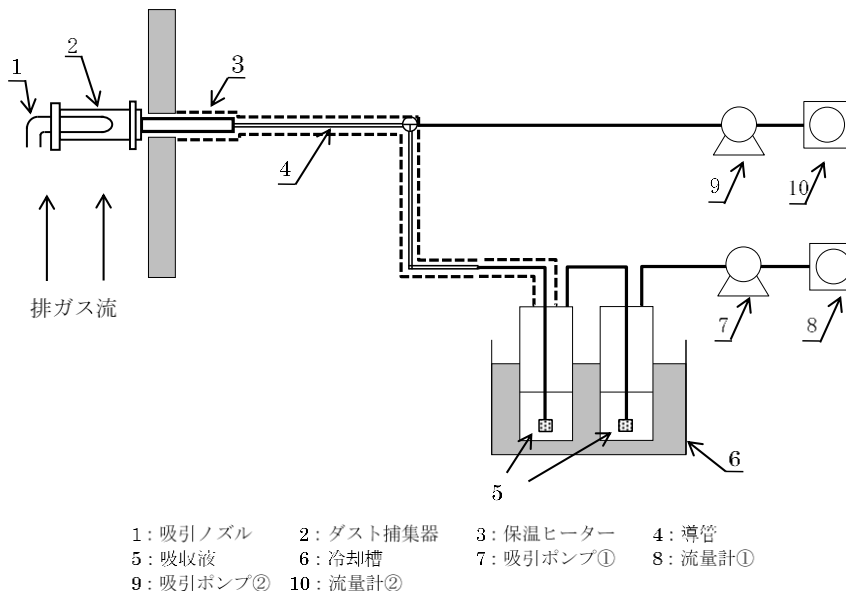


図 2-4 サイドストリームサンプリングの試料採取装置の構成 (一例)

(1) メインストリームサンプリングの検討

メインストリームサンプリングは、等速吸引により粒子状水銀をろ紙に捕集した後、ガス状水銀についても同吸引流量により試料採取する方法である。吸引量は、個別採取法と合わせて 1000L 程度以上とすることが適当である。粒子状水銀と同じ吸引流量でかつ、同量の試料採取量となるため、ガス状水銀の吸収液の水銀吸収量を大幅に増加させることが必要となることから、吸収液の濃度及び量並びに吸収瓶の容量を上げること等による作業効率の低下等の課題が考えられた。これらについて条件を検討した後に、実地試験によって等価性の確認を行った。具体的な条件の検討は以下のとおりである。

1) 吸収液の濃度及び液量並びに吸収瓶の容量の検討

メインストリームサンプリングでは、個別採取法のガス状水銀の 10~20 倍程度の吸引量となるため、十分に水銀を吸収できる吸収液濃度及び吸収液量を検討した。欧米では欧州規格 (EN13211) でメインストリームサンプリングが採用されているため、EN13211 を参考とした試験を実施した。

EN13211 と水銀測定法告示で規定される吸収液に対して、それぞれ水銀濃度 $600\mu\text{g}/\text{m}^3$ のガスを吸引流量 20L/分で 100 分間通気し、回収率を比較した。吸収液量は、日本で市販されている容量 500mL の吸収瓶を用いた場合にバブラー部が完全に浸る 150mL とした。吸収液の比較試験結果を表 2-1 に示す。EN13211 吸収液 (吸収液中の KMnO_4 濃度は 22 g/L) での回収率の平均は約 97%、水銀測定法告示吸収液 (吸収液中の KMnO_4 濃度は 1.5 g/L) の回収率の平均は約 92% だった。EN13211 吸収液では一連目でほぼ吸収できている点で優れているため、メインストリームサンプリングでは、EN13211 で規定される吸収液濃度とすることとした。

なお、吸収液量は、100mL でも十分な回収率が得られることが確認されたが、その場合は、液量 100mL でバブラー部が完全に浸るように改良した容量 500mL の吸収瓶を使用する必要がある。市販の容量 500mL の吸収瓶を用いる場合は、吸収液量を 150mL とする等してバブラー部が完全に浸るようにする必要がある。

また、室内実験では吸収瓶の数は 2 本で十分であったが、後述の実地実験では 4 施設に 1 施設は吸収瓶が 2 本では足りないという状況であった。実際の試料採取に当たっては、排出ガスの組成による吸収液の劣化の可能性があるため、最終の吸収液中の水銀量が全吸収液中の水銀量の 5% を超過する場合は吸収瓶の本数を増やす等の対策が必要である。

表 2-1 吸収液の比較試験結果

水銀ガス濃度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	吸引流量 (L/分)	吸収液	吸収瓶	1 回目 (%)	2 回目 (%)	3 回目 (%)	平均 (%)	標準 偏差	変動 係数 (%)
600	20	EN13211 吸収液	一連目	96.6	96.7	96.4	96.6	0.2	0.2
			二連目	0.3	0.2	0.2	0.2	0.0	-
			三連目	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	-
			合計	96.9	96.9	96.6	96.8	-	-
		水銀測定 法告示 吸収液	一連目	85.6	84.1	91.4	87.0	3.9	4.4
			二連目	5.4	6.3	2.6	4.8	2.0	-
			三連目	0.2	0.1	0.2	0.2	0.1	-
			合計	91.2	90.6	94.2	92.0	-	-

水銀ガス：水銀標準液（塩化水銀（II）・硝酸溶液）を塩化すず（II）溶液に添加して発生させた模擬ガス。

EN13211 吸収液：(2%KMnO₄/10%H₂SO₄)。吸収液中の KMnO₄ 濃度は 22 g/L)

水銀測定法告示吸収液：(0.3%KMnO₄と 10%H₂SO₄を等量混合。吸収液中の KMnO₄ 濃度は 1.5 g/L)

2) 吸引流量の検討

メインストリームサンプリングでは個別採取法のガス状水銀の吸引流量（0.5～1L/分）より高い吸引流量となるため、吸収効率や後段への吸収液の飛び跳ねについて検討した。水銀濃度 600 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ と 6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ のガスを吸引流量 10～30L/分の条件で 100 分間通気し、EN13211 の吸収液 150mL での回収率を比較した。吸引流量の比較試験結果を表 2-2 に示す。吸引流量 20L/分までの回収率は約 93～99%と良好であり、1 本目の吸収瓶で水銀が吸収できていることが確認された。吸引流量 30L/分では、600 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ で回収率が約 90%とやや低かったものの、精度としては許容範囲であると考えられた。ただし、吸収瓶後段への液跳ねの発生等が生じることもあるため、吸引流量が 20L/分を超過する場合は、個別試料採取方法又はサイドストリームサンプリングでの採取を選択することが望ましい。

表 2-2 吸引流量の比較試験結果

吸引流量 (L/分)	水銀ガス濃度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	吸収瓶	1 回目 (%)	2 回目 (%)	3 回目 (%)	平均 (%)	標準偏差	変動係数 (%)
10	6	一連目	92.4	98.0	92.0	94.1	3.3	3.5
		二連目	0.3	0.2	0.2	0.2	0.1	-
		三連目	0.2	0.1	0.1	0.2	0.1	-
		合計	92.9	98.2	92.3	94.5	-	-
	600	一連目	91.2	92.0	95.5	92.9	2.3	2.4
		二連目	0.1	0.1	0.3	0.2	0.1	-
		三連目	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	-
		合計	91.3	92.1	95.8	93.1	-	-
15	6	一連目	97.7	97.9	98.2	97.9	0.2	0.3
		二連目	0.6	0.4	1.0	0.7	0.3	-
		三連目	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	-
		合計	98.3	98.3	99.2	98.6	-	-
	600	一連目	90.2	97.5	95.1	94.3	3.7	3.9
		二連目	0.2	0.2	0.2	0.2	0.0	-
		三連目	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	-
		合計	90.4	97.7	95.2	94.5	-	-
20	6	一連目	92.0	96.3	93.2	93.8	2.2	2.4
		二連目	1.0	0.7	0.6	0.8	0.2	-
		三連目	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	-
		合計	93.1	97.1	93.9	94.7	-	-
	600	一連目	96.6	96.7	96.4	96.6	0.2	0.2
		二連目	0.3	0.2	0.2	0.2	0.0	-
		三連目	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	-
		合計	96.9	96.9	96.6	96.8	-	-
30	6	一連目	100.4	98.7	100.0	99.7	0.9	0.9
		二連目	2.0	1.7	1.7	1.8	0.2	-
		合計	102.4	100.4	101.7	101.5	-	-
	600	一連目	90.2	91.0	87.4	89.6	1.9	2.1
		二連目	0.8	0.3	0.8	0.6	0.3	-
		合計	91.0	91.3	88.2	90.2	-	-

水銀ガス：水銀標準液（塩化水銀（Ⅱ）・硝酸溶液）を塩化すず（Ⅱ）溶液に添加して発生させた模擬ガス。

吸収液は、EN13211 の吸収液(2%KMnO₄/10%H₂SO₄)。吸収液中の KMnO₄濃度は 22 g/L)

(2) サイドストリームサンプリングの検討

サイドストリームサンプリングは、等速吸引により粒子状水銀をろ紙に捕集した後、ガスラインを分岐することにより吸収量を減少させてガス状水銀を試料採取する方法である。吸引量は、個別採取法と同様に、平均的な排出状況を捉え、かつ定量下限値を確保するために、ガス状水銀は 100L 以上、粒子状水銀は 1000L 以上とすることが適当である。試料ガスを分岐させること以外は個別採取法と変わらないため、個別採取法と同様の吸引流量、器具等で試料採取が可能であり、室内実験による検討は行わなかった。

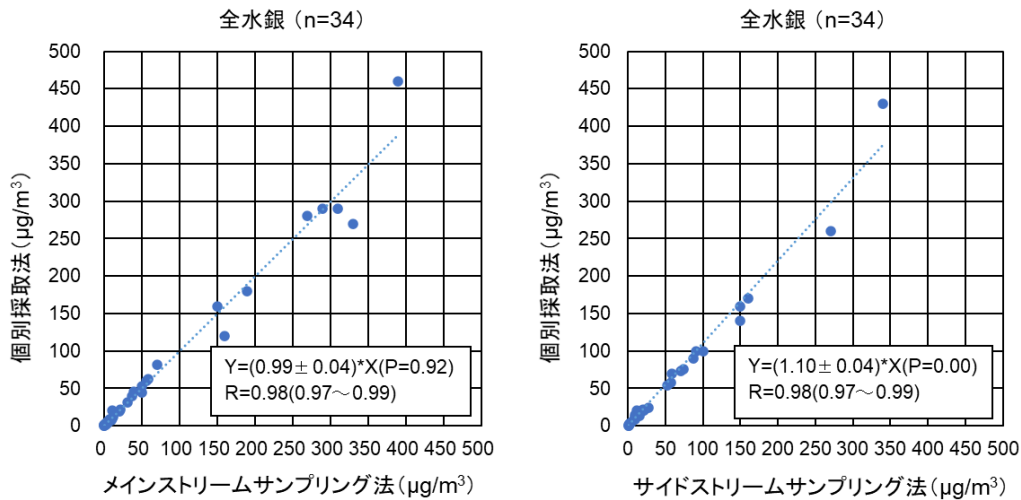
(3) メインストリームサンプリング及びサイドストリームサンプリングの個別採取法との等価性について

メインストリームサンプリング及びサイドストリームサンプリングの個別採取法との等価性を確認するため、実地で個別採取法とメインストリームサンプリング、又は個別採取法とサイドストリームサンプリングをそれぞれ同時に試料採取し、結果を比較した。対象施設は、水銀排出規制対象施設の 5 業種として、21 施設で測定を行った。実地試験の対象施設数を表 2-3 に示す。

表 2-3 実地試験の対象施設数

業種分類	施設数 (データ数)	
石炭火力発電所	3	(3)
産業用石炭燃焼ボイラー	2	(2)
非鉄金属製造施設	7	(18)
セメントクリンカー製造設備	4	(4)
廃棄物焼却施設	5	(7)
合計	21	(34)

個別採取法とメインストリームサンプリング、個別採取法とサイドストリームサンプリングの測定結果を図 2-5 に、相関等の解析結果を表 2-4 に示す。メインストリーム、サイドストリームサンプリングともに、傾きは 1 に近く、相関係数は 0.98 と良好であり、個別採取法との等価性が確認された。



(1) メインストリームサンプリング (2) サイドストリームサンプリング

図 2-5 個別採取法と一括採取方法の全水銀の相関図

表 2-4 個別採取法と一括採取方法の全水銀の相関

測定方法	データ数	傾き	95%信頼区間		相関係数 (R)
			(下側)	(上側)	
メインストリームサンプリング	34	0.99	0.95	1.04	0.98
サイドストリームサンプリング	34	1.10	1.05	1.15	0.98

(4) 試料採取方法へのメインストリームサンプリング、サイドストリームサンプリングの追加について

室内実験や実地試験を実施し、試料採取装置、試料採取手順等の試料採取方法について検討した。検討した方法をもとにした実地試験で個別採取法とメインストリームサンプリング、又は個別採取法とサイドストリームサンプリングの等価性が確認されたので、試料採取方法にメインストリームサンプリング、サイドストリームサンプリングを追加することが適当である。

(5) 日本産業規格 K0222（排ガス中の水銀分析方法）の引用について

メインストリームサンプリング及びサイドストリームサンプリングの試料採取方法については、日本産業規格（以下「規格」という。）K0222（排ガス中の水銀分析方法）でも同時期に一括採取方法の追加を検討しており、令和4年3月22日付けで水銀測定法告

示とある程度整合をとった形で改定された。そのため、メインストリームサンプリング及びサイドストリームサンプリングの試料採取方法については、規格 K0222 を引用することが適当である。その上で、規制基準と照合する測定方法として次の事項を規定する必要がある。

○メインストリームサンプリング

- ① 吸引量は、個別採取法の粒子状水銀に合わせて 1000L 程度以上とする。
- ② 吸収流量が 20L/分を超過する場合は、吸収液後段への液はねの発生等が生じることがあるので、個別試料採取方法又はサイドストリームサンプリングでの採取を選択することが望ましい。
- ③ 最終の吸収液中の水銀量が全吸収液中の水銀量の 5%を超過する場合は吸収瓶の本数を増やす。
- ④ 吸収瓶は、バブラー部が十分に吸収液に浸るものを用いる。

○サイドストリームサンプリング

- ・ ガス状水銀は 100L 程度、粒子状水銀は 1000L 程度以上採取する。

(6) 採取時間の検討

水銀測定法告示では個別採取法での吸引量について、ガス状水銀は 100L 程度、粒子状水銀は 1000L 程度以上と規定されている。さらに、ガス状水銀は吸引流量が 0.5～1L/分と規定されていることから、ガス状水銀の採取には 100～200 分程度の採取時間が必要である。一方で、メインストリームサンプリングの場合は粒子状水銀と同じ吸引流量でガス状水銀を採取することになるため、吸引量のみの規定では、採取時間が極端に短くなる可能性が考えられる（20L/分で吸引した場合は 50 分）。平均的な排出状況を捉え、かつ定量下限値を確保するために、ある程度長い採取時間が必要であることから、採取時間を 100 分以上とすることが適当である。

なお、水銀測定法告示は、規制基準と照合する測定法を定めた告示である。このため採取時間が採取方法ごとに異なるのは好ましくないことから、ガス状水銀、粒子状水銀の個別試料採取方法、メインストリームサンプリング、サイドストリームサンプリングとも 100 分以上とすることが適当である。

III. その他の改正の検討

メインストリームサンプリング及びサイドストリームサンプリングの試料採取方法に規格 K0222 を引用することに伴い、測定方法を全般的に規格 K0222 との整合を図るために改正が必要な部分を検討した。

(1) 試料採取

1) 吸収液の吸収効率の確認

吸収瓶の本数が増えても、最終の吸収液中の水銀濃度が、全吸収液中の水銀濃度の5%以下であれば採取できていると考えられたため、吸収液の吸収効率の確認は、最終の吸収液中の水銀量が、全吸収液中の水銀量の5%以下、又は定量下限以下であるとするのが適当である。

(2) 分析試料の調製

1) 塩化ヒドロキシルアンモニウム溶液添加の留意事項

吸収液中の過マンガン酸カリウムの分解では、過剰の塩化ヒドロキシルアンモニウム溶液の添加を避けることとしていたが、過剰に滴下してしまうことによる水銀損失について更なる注意喚起をすることが適当である。

(3) 濃度測定

1) 試料溶液の希釈

試料溶液の希釈に用いる溶液について規定がなかったが、メインストリームサンプリングでは吸収液中の水銀濃度が高く、高倍率の希釈が必要になるため、その過程での水銀の損失を防ぐ必要がある。このため、従来標準溶液の希釈の際に使用することが定められていた L-システインを加えた水銀希釈用溶液を試料溶液の希釈にも使用することが適当である。

2) 測定回数

より正確な値を得るため、分析は、試料採取ごとに同一分析用試料溶液について2回以上行い、その平均値を求めることとする。

3) 用語

国際単位系 (SI) の導入に伴い、力の単位記号 (ニュートン、 $1\text{N}=1\text{kg}\cdot\text{m}/\text{s}^2$) との混同を避けるため、ノルマル (N) は使用されなくなっている。このことを受け、 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ としていたものを $\mu\text{g}/\text{m}^3$ と改めることとする。

IV. 今後の課題

個別採取法及び今回追加するメインストリームサンプリング及びサイドストリームサンプリングでは、ガス状水銀の捕集方法は湿式吸収法である。第一次答申では、取り扱いの容易さ等から、金アマルガム捕集法のような湿式吸収法以外の方法についても検討すべきであることとされている。

従来の金アマルガム捕集法は二価水銀を対象としていなかったが、全水銀測定用に改良された方法で ISO21741 として規格化されており、規格 K0222 においても全水銀を対象とした試料採取方法に金アマルガム捕集法が採用されている。金アマルガム捕集法では、1本の捕集管の水銀の吸着量の上限が 1000ng 程度であり、高濃度の排出ガスの試料採取には適していないという課題が残っている。

金アマルガム捕集法などの湿式吸収法以外の測定方法等については、引き続き情報収集を行うことが適当である。