



中環審第915号
平成28年6月14日

環境大臣
大塚 珠代 殿

中央環境審議会
会長 浅野 直人



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（第一次答申）

平成27年12月18日付け諮問第427号により中央環境審議会に対してなされた「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（諮問）」については、別添のとおりとすることが適当であるとの結論を得たので、答申する。

別添

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
(第一次答申)

平成 28 年 6 月

中央環境審議会

目 次

I. これまでの経緯	1
II. 水銀排出規制について	
1. 水銀排出規制に関する全般的事項	
1.1. 水銀排出施設の分類	3
1.2. 水銀排出施設の規模等の要件	5
1.3. 排出基準の設定	5
1.4. 新規施設と既存施設	7
2. 施設分類ごとの検討	
2.1. 石炭火力発電所及び産業用石炭燃焼ボイラー	
2.1.1 対象施設の種類及び規模	8
2.1.2 排出基準の設定	10
2.2. 非鉄金属製造に用いられる精錬及び焙焼の工程（一次施設）	
2.2.1 対象施設の種類及び規模	14
2.2.2 排出基準の設定	15
2.3. 非鉄金属製造に用いられる精錬及び焙焼の工程（二次施設）	
2.3.1 対象施設の種類及び規模	20
2.3.2 排出基準の設定	21
2.4. 廃棄物焼却炉	
2.4.1 対象施設の種類及び規模	25
2.4.2 排出基準の設定	27
2.5. セメントクリンカー製造施設	
2.5.1 対象施設の種類及び規模	31
2.5.2 排出基準の設定	31
3. 排出基準の適用に当たっての留意事項	
3.1. 排出基準についての十分な周知	34
3.2. 諸外国の排出基準との比較	35
3.3. マテリアルフローを踏まえた水銀排出量の管理	35

Ⅲ. 自主的取組の推進	
1. 要排出抑制施設	37
2. 全ての事業者による自主的取組の推進	38
Ⅳ. 排ガス中の水銀測定方法	
1. 測定方法に関する全般的事項	
1.1. 測定対象	39
1.2. 測定方式	40
1.3. 試料採取方法	
1.3.1. ガス状水銀の試料採取方法	41
1.3.2. 粒子状水銀の試料採取方法	42
1.4. 分析方法	
1.4.1. ガス状水銀の分析方法	43
1.4.2. 粒子状水銀の分析方法	43
1.5. 測定に関する具体的内容	43
1.6. 測定結果の補正方法	44
1.7. 測定頻度	45
2. 測定結果の確認方法	45
Ⅴ. 今後の課題	
1. 排出実態を踏まえた更なる対応	48
2. 技術の進歩等への対応	48
3. 測定方法に関する継続的な検討	49
4. 地球規模での水銀削減への貢献	49
別紙 排ガス中の水銀測定方法	
参考資料 1-1 中央環境審議会 大気・騒音振動部会 委員名簿	
参考資料 1-2 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 委員名簿	
参考資料 1-3 審議経過	
参考資料 2 水銀大気排出実態調査の結果	
参考資料 3 水銀大気排出インベントリー	
参考資料 4 各施設分類における水銀排出量のカバー率の推計	
参考資料 5 諸外国の水銀排出基準一覧	

I. これまでの経緯

平成 27 年 1 月 23 日に中央環境審議会からなされた答申「水銀に関する水俣条約を踏まえた今後の水銀の大気排出対策について」（以下「平成 27 年答申」という。）を踏まえ、「大気汚染防止法の一部を改正する法律案」が平成 27 年 3 月、第 189 回国会に提出された。国会での審議を経て、大気汚染防止法の一部を改正する法律（平成 27 年 6 月 19 日法律第 41 号）が成立し、同年 6 月 19 日に公布された。

この法律により改正される大気汚染防止法（以下「改正大気汚染防止法」という。）においては、水銀に関する水俣条約（以下「水俣条約」という。）の的確かつ円滑な実施を確保するために、水銀排出者¹に対し、排出基準の遵守、水銀濃度の測定等を義務付けている。また、排出基準については、「水銀等²の大気中への排出の削減に関する技術水準及び経済性を勘案し、その排出が可能な限り削減されるよう、水銀排出施設の排出口から大気中に排出される排出物に含まれる水銀等の量（以下「水銀濃度」という。）について、施設の種類及び規模ごとの許容限度として、環境省令で定める。」と規定されている。さらに、水銀排出施設以外で水銀等の排出量が相当程度多い施設であって、その排出を抑制することが適当である施設を要排出抑制施設と位置付け、自主的取組を求めていくことを規定している。

平成 27 年 11 月 11 日には、大気汚染防止法施行令の一部を改正する政令が公布され、水銀排出施設は、「水俣条約附属書 D³に掲げる施設又は同附属書 D に掲げる工程を行う施設のうち、水俣条約第 8 条第 2 項(b)の基準⁴として環境省令で定める基準に該当するもの」とされた。

こうした経緯を経て、水銀排出施設の種類及び規模ごとの具体的な排出基準値、測定方法並びに排出抑制に係る自主的取組の状況の把握・評価の在り方等について定める必要が生じたことから、平成 27 年 12 月 18 日、中央環境審議会に「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」が諮問され、同年 12 月 21 日、大気・騒音振動部会に付議された。このための検討を行うべく、

¹ 水銀排出者とは水銀排出施設から水銀等を大気中に排出する者をいう。(改正大気汚染防止法第 18 条の 28)
² 水銀等とは、水銀及びその化合物をいう。(改正大気汚染防止法第 2 条第 12 項)
³ 水俣条約附属書 D では、5 分類（石炭火力発電所、産業用石炭燃焼ボイラー、非鉄金属製造に用いられる製錬及びばい焼の工程、廃棄物焼却設備、セメントクリンカー製造設備）に該当する施設とされている。
⁴ 水俣条約第 8 条第 2 項(b)の基準とは、「締約国は、選択により、附属書 D に掲げる発生源の分類の対象となる発生源を特定するための基準を定めることができる。ただし、分類に関する基準が当該分類からの排出量の少なくとも 75%を含む場合に限る。」により規定される規制対象施設を定めるに当たって満たすべき水準を示す。

平成 28 年 1 月 6 日、大気・騒音振動部会に大気排出基準等専門委員会が設置された。

今般、大気排出基準等専門委員会における 4 回の検討及び大気・騒音振動部会における審議を経て、水銀排出施設の種類や規模、排出基準、要排出抑制施設の種類、排ガス中の水銀等の測定方法について、第一次答申としてとりまとめた。なお、要排出抑制施設における自主的取組の状況の把握・評価の在り方については、第二次答申として別途とりまとめる予定である。

II. 水銀排出規制について

1. 水銀排出規制に関する全般的事項

1.1 水銀排出施設の種類

水俣条約附属書 D では、排出規制の対象として、石炭火力発電所、産業用石炭燃焼ボイラー、非鉄金属（鉛、亜鉛、銅及び工業金）製造に用いられる精錬及び焙焼の工程、廃棄物焼却炉並びにセメントクリンカーの製造設備を掲げている。これらの施設及び工程を行う施設のうち、一定の規模以上のものについては、大気汚染防止法の「ばい煙発生施設」とされている（表 1 参照）。

水銀等は、ばい煙の発生過程と同様、原料、燃料又は焼却対象物（以下「原料・燃料等」という。）への加熱に伴い大気中に排出される。また、ばい煙排出規制への対応として従来から導入されている排ガス処理設備は、水銀等の大気排出抑制に一定程度の効果があるものと考えられる。したがって、水銀排出施設の種類は、原則として大気汚染防止法のばい煙発生施設のうち水俣条約の対象施設に該当するものの種類を踏襲することが適当である。

なお、大気汚染防止法においては、ばい煙発生施設の種類を幅広く設定している特性から、複数の種類に該当する施設（例、「ボイラー」であって「廃棄物焼却炉」にも該当する施設等）については、事業の主たる目的に照らして届出をすることとされている。水銀排出施設においても、その範囲内において複数の種類に該当する場合は、ばい煙発生施設と同様、事業の主たる目的に照らして届出をすることが適当である。

また、大気汚染防止法以外にも、廃棄物の処理及び清掃に関する法律（昭和 45 年法律第 137 号）（以下「廃棄物処理法」という。）やダイオキシン類対策特別措置法（平成 11 年法律第 105 号）において、水俣条約附属書 D 対象施設を規制対象としている場合がある。例えば、ばい煙発生施設では「製鉄、製鋼又は合金鉄若しくはカーバイドの製造の用に供する電気炉」とされている施設が、廃棄物処理法では焼却施設とされており、水俣条約附属書 D の範囲に含まれる。さらに、ばい煙発生施設では「金属の精錬の用に供する焙焼炉、焼結炉（ペレット焼成炉を含む。）及び煨焼炉」とされている施設のうち製鉄又は製鋼の用に供する施設が、ダイオキシン類対策特別措置法では亜鉛の回収施設とされている。これらの場合に

表1 水俣条約の対象施設と大気汚染防止法のばい煙発生施設

水俣条約の対象 施設	大気汚染防止法のばい煙発生施設	
	分類	対象規模
石炭火力発電所 産業用石炭燃焼 ボイラー	ボイラー（熱風ボイラーを含 み、熱源として電気又は廃熱 のみを使用するものを除く。）	伝熱面積が 10 m ² 以上であるか、又はバー ナーの燃料の燃焼能力が重油換算一時間 当たり 50 L 以上のもの。
非鉄金属（銅、鉛、 亜鉛及び工業金） 製造に用いられ る精錬 ^{注1} 及び焙 焼 ^{注2} の工程	金属の精錬の用に供する焙焼 炉、焼結炉（ペレット焼成炉 を含む。）及び煨焼炉	一時間当たりの原料処理能力が 1 トン以 上のもの。
	金属の精錬の用に供する溶鋳 炉（溶鋳用反射炉を含む。）、 転炉及び平炉	
	金属の精製の用に供する溶解 炉（こしき炉を除く。）	火格子面積が 1 m ² 以上であるか、羽口面 断面積が 0.5 m ² 以上であるか、一時間当 たりのバーナー燃焼能力が重油換算 50 L 以上であるか、変圧器定格容量 200 kVA 以 上のもの。
	銅、鉛又は亜鉛の精錬の用に 供する焙焼炉、焼結炉（ペレ ット焼成炉を含む。）、溶鋳炉 （溶鋳用反射炉を含む。）、転 炉、溶解炉及び乾燥炉	一時間当たりの原料処理能力が 0.5 トン 以上であるか、火格子面積が 0.5 m ² 以上 であるか、羽口面断面積が 0.2 m ² 以上で あるか、一時間当たりのバーナー燃焼能力 が重油換算 20 L 以上のもの。
	鉛の二次施設の用に供する溶 解炉	一時間当たりの燃焼能力が 10 L 以上であ るか、変圧器定格容量 40 kVA 以上のもの。
廃棄物焼却炉 ^{注3}	廃棄物焼却炉	火格子面積が 2 m ² 以上であるか、又は焼 却能力が一時間当たり 200 kg 以上のもの。
セメントクリン カーの製造設備	窯業製品の製造の用に供する 焼成炉	火格子面積が 1 m ² 以上であるか、バー ナーの燃料の燃焼能力が重油換算一時間当 たり 50 L 以上であるか、又は変圧器の定 格容量が 200 kVA 以上であるもの。

注1 水俣条約附属書Dでは、「製錬」とされているが、本答申においては、大気汚染防止法の「金属の精錬の用に供する焙焼炉（ペレット焼成炉を含む。）、煨焼炉、溶鋳炉（溶鋳用反射炉を含む。）、転炉、平炉、溶解炉及び乾燥炉」（大気汚染防止法施行令別表第1の3、4、14又は24の項）で用いられている「精錬」に用語を統一する。

注2 水俣条約附属書D及び廃棄物処理法では、「ばい焼」とされているが、本答申においては、大気汚染防止法の「金属の精錬の用に供する焙焼炉（ペレット焼成炉を含む。）」（大気汚染防止法施行令別表第1の3又は14の項）で用いられている「焙焼」に用語を統一する。

注3 水俣条約附属書Dでは、「廃棄物の焼却設備」とされているが、本答申においては、大気汚染防止法の「廃棄物焼却炉」（大気汚染防止法施行令別表第1の13の項）に名称を統一する。同様に、廃棄物処理法で「焼却施設」又は「ばい焼施設」とされているものについても、「廃棄物焼却炉」に名称を統一する。

は、水俣条約附属書 D の対象施設を幅広くカバーする観点から、水銀排出施設の分類を廃棄物処理法やダイオキシン類対策特別措置法に沿ったものとするのが適当である。

1.2 水銀排出施設の規模等の要件

水俣条約第 8 条第 2 項 (b) は、各施設分類に関し、当該分類における総排出量の 75% を含む水準であれば、発生源を特定するための基準を設けてよいとしており、施設の規模による基準、いわゆる裾切り基準もこれに含まれる。裾切り基準を設ける場合、その設定値によっては、今後の活動量の増加等により排出量のカバー率が 75% を割り込むような場合も考えられることから、このような事態を避けるべく法的安定性のある値を設定する必要がある。

大気汚染防止法においては、ばい煙発生施設について、施設ごとに対象規模（例、原料の処理能力、火格子面積、バーナーの燃料の燃焼能力）を定めている（表 1 参照）。

水銀排出施設は、原則として大気汚染防止法のばい煙発生施設（水俣条約の対象施設に該当するもの）の分類を踏襲することが適当としたが、その規模要件についても、75% のカバー率が法的安定性をもって満たされることを確認の上、原則として、ばい煙排出規制の対象規模を適用することが適当である。これにより、事業者及び行政の双方の負担軽減と、改正大気汚染防止法の円滑かつ効率的な施行が期待できる。

ただし、施設規模に関わらず、水銀等を確実に扱う施設については水銀排出施設とし、水銀等を基本的に扱わない施設については対象外とすることが適当である。特に、規制対象外とする施設の設定に当たっては、「水銀を基本的に取り扱い」ことが、制度上、施設の構造上又は現実的に担保されるものに限定することが適当である。

1.3 排出基準の設定

平成 27 年答申では、水銀排出施設の排出基準に関し、

- 濃度による排出限度値規制を行うに当たっては、水銀濃度には、一定の変動があること及び水俣条約の趣旨を踏まえ、平常時における排出口からの水銀等の平均的な排出状況を捉えた規制とする必要がある

- 排出基準は、ばい煙排出規制における排出基準のように環境基準等の環境上の目標の維持達成を目指す観点から設定されるものではなく、水俣条約第8条第4項を踏まえ「利用可能な最良の技術に適合」した値とする必要がある
- 排出基準は、経済的かつ技術的考慮を払いつつ、排出源分類ごとの排出状況について十分に調査・検討を行い、これらを勘案した上で、現実的に排出抑制が可能なレベルで定めることとする
- 排出基準の値については、平常時に対象施設において達成されるべき値として設定することが適当である

としている。排出基準の設定に当たっては、これらの考え方を踏まえたものとする必要がある。

また、水俣条約は、第1回締約国会議において、「新規の発生源と既存の発生源との相違及び複数の環境媒体にまたがる影響を最小限にする必要性を考慮に入れた利用可能な最良の技術（Best Available Techniques：BAT）及び環境のための最良の慣行（Best Environmental Practices：BEP）に関する手引」を採択することとしており（水俣条約第8条第8項）、締約国は大気排出規制に当たり、この手引を考慮することとしている（水俣条約第8条第10項）。

この手引の案（以下「BAT/BEP ガイダンス案」という。）については、国際連合の各地域から推薦された専門家によって構成される専門家グループにおいてとりまとめられたところである。なお、BATには、排ガス処理設備の設置のみならず、水銀含有量が低い原料・燃料等を用いることや水銀の排出抑制に関する施設の稼働条件の最適化等の措置も含まれている。

さらに、排出基準の検討に先立ち、環境省では、排出源分類ごとの排ガス処理設備の導入状況及び水銀等の排出状況等の実態調査（本答申の参考資料2参照。以下「実態調査」という。）を実施した。実態調査に当たっては、統一の測定方法（以下「環境省法⁵」という。）を用いることを原則としたが、事業者から提供された調査結果の中には、環境省法以外の測定法が用いられているものもあった。

⁵ 平成26年度に専門家による検討を経て作成されたものであり、ガス状水銀の測定について、JIS K 0222 4(1) 湿式吸収-還元気化原子吸光分析法を基本としつつ、サンプリングの量（流速は未変更）を5倍に増量させる等の改良（※）をした他、粒子状水銀の測定方法及び原料・燃料等や排出物の水銀含有量の測定方法も定めたものである。水銀濃度の測定結果は、ガス状水銀と粒子状水銀とそれぞれの測定結果を合算し、必要に応じて標準酸素補正方式による酸素濃度換算したものとなる。

（※）サンプリング量の増加による定量下限値の低減化及びサンプリング時間の延長による水銀濃度の平準化が期待される。

排出基準の検討に当たっては、BAT/BEP ガイダンス案等を参考にして一定の排ガス処理技術を BAT と想定し、これらが導入されている施設の水銀濃度を実態調査等によって把握し、排出基準値の検討に用いることが適当である。具体的な検討に当たっては、施設の分類ごとに統一した設定方法を採用することとし、以下の点を考慮する必要がある。

- 原料・燃料等の水銀含有量及びその変動並びに水銀濃度及びその変動の程度
- BAT/BEP ガイダンス案における BAT に適合する水銀濃度と比較した排出状況
- 諸外国の排出基準と比較した排出状況

水銀濃度は原料・燃料等の水銀含有量に影響されるが、原料・燃料等の水銀含有量の抑制が困難な場合には、これを考慮することが適当である。

また、諸外国の排出基準を参照する際には、基準値だけでなく、規制の対象や測定方法、基準遵守の判定方法などについても考慮する必要がある。

加えて、技術水準や経済性を勘案して現状以上の排出抑制が困難な施設分類や、水銀濃度の変動幅が小さいことから現状においても原料・燃料等の管理及び施設の安定稼働が行われていると考えられる施設分類については、その特徴に応じて排出抑制が可能なレベルとすることが適当である。

このほか、水銀濃度の測定方法については、事業者の負担軽減等の観点から、週単位又は月単位の排出状況を平準化することが可能な連続測定ではなく、数時間の排出状況を平準化するバッチ測定が適当であるとしている（本答申のⅣ.を参照）。その場合には、測定結果に、一定の濃度変動が内在することに留意する必要がある。

1.4 新規施設と既存施設

水俣条約第 8 条第 4 項は、新規施設について、BAT/BEP の利用を義務付けている（BAT に適合する排出限度値の使用をもってこれらの履行をしたとみなすこともできる。）。一方、水俣条約第 8 条第 5 項は、既存施設について、①排出規制目標、②排出限度値、③BAT/BEP、④水銀の排出規制に相互に効果のある複数汚染物質規制戦略又は⑤代替的措置から 1 つ以上の措置を義務付けている。

平成 27 年答申において、新規施設、既存施設ともに、濃度による排出限度値規制が規制手法として適当とされた。ただし、既存施設の排出基準については「施設の大幅な改変が必要な場合等技術的な制約もあり得ることから、既存施設の種類ごとに講じられている水銀除去の対策の実態を調査・把握し、水銀の排出削減

に有効と評価される対策を踏まえ、新規施設とは別に、既存施設としての「利用可能な最良の技術に適合」した値を設けることが適当である。」とされている。また、諸外国の排出基準においても、既存施設については、新規施設とは別の基準を設定している例が多い。このため、本検討においても、既存施設については、新規施設とは異なる基準を設定した。

なお、水俣条約第 8 条第 2 項 (c) の規定により、実質的な改修をした既存施設は、水俣条約上新規施設として扱われるため、改正大気汚染防止法においても新規施設に係る排出基準を適用する必要がある。実質的な改修とは、水俣条約第 8 条第 2 項 (d) の規定により、関係する発生源（附属書 D に掲げる発生源の分類の一に該当する発生源をいう。）であって排出の実質的な増加（副産物の回収から生ずる排出に関する変化を除く。）をもたらすものとされている。

一般的に、水銀排出量は施設規模と相関があると考えられるため、「実質的な改修」とは、施設の基本構造（面積、形状又は施設本体の材質）の変更により、施設規模（裾切り基準の指標と同一）が 5 割以上増加する場合とすることが適当である（ただし、水銀排出施設からの水銀排出量の増加を伴うものに限る。）。

このほか、既存施設において、施設の大幅な改変が行われる場合には、排出基準の遵守にかかる猶予期間（改変にかかる期間に限る⁶。）を設けることが適当である。

2. 施設分類ごとの検討

本項では、前項で示した水銀排出規制の考え方に沿って、施設分類ごとに対象施設の種類及び規模並びに排出基準について検討した。その結果は、以下のとおりである。

2.1 石炭火力発電所及び産業用石炭燃焼ボイラー

2.1.1 対象施設の種類及び規模

水俣条約附属書 D では、「石炭火力発電所」と「産業用石炭燃焼ボイラー」を別の分類としている。一般的に、石炭火力発電所と産業用石炭燃焼ボイラーとの違

⁶ 関連法令において、施設の大幅な改変にかかる変更の許可等を受けるために期間を要する場合は、その手続き期間を含む。

いは、発電を目的にボイラーを稼働させているか否かによるものと考えられるが、産業用石炭燃焼ボイラーを自家発電用に使用している事業所も多く、石炭火力発電所と産業用石炭燃焼ボイラーを明確に区別することは困難な面がある。また、ばい煙発生施設では、「ボイラー（熱風ボイラーを含み、熱源として電気又は廃熱のみを使用するものを除く。）」として一括りの区分にしている。

これらのことから、水俣条約附属書 D に掲げる「石炭火力発電所」及び「産業用石炭燃焼ボイラー」に該当するものは、「石炭を燃料とするボイラー（熱風ボイラーを含む。）」とし、一つの施設分類として扱うことが適当である。

また、ボイラーには、専ら石炭を燃料とするもの（以下「石炭専焼ボイラー」という。）、石炭を燃料としつつ石炭以外のものも燃料とするボイラー（以下「石炭混焼ボイラー」という。）及び専ら石炭以外を燃料とするものがある。このうち、石炭混焼ボイラーについては、全てのボイラーというわけではないものの、事業系ボイラーでは、カロリー管理している場合もあり、燃料に占める石炭の割合（以下「石炭比」という。）が大きく変動することが知られている。このため、規制対象施設を石炭比が一定以上のものに限定した場合、日々変動し得る石炭比について、その確認作業が繁雑になることが想定される。加えて、実態調査の結果によると、石炭混焼ボイラーにおける石炭以外の燃料としては、木片チップ・木くず、ガス（メタンガス、改質ガス、水素ガス、高炉ガス等）、固形燃料、廃タイヤ、廃プラスチック等が該当し、石炭比が低い施設であっても、石炭専焼ボイラーと同等程度以上の水銀濃度が検出されていた。

これらのことから、石炭混焼ボイラーについて、燃料に占める石炭比によらず規制対象とすることが適当である。

なお、ボイラーの中には、石炭を通常の燃料としないものの、施設の立ち上げ時に石炭を燃焼する場合があるが、燃料の種類は、制度上、施設の構造上又は現実的に制限されるものでないことから、規制対象とすることが適当である。

実態調査の結果によると、石炭混焼ボイラーの規模については、ほぼバーナーの燃焼能力（重油換算）が 10 万 L/時未満であった。以降、バーナーの燃焼能力（重油換算）が 10 万 L/時未満である石炭混焼ボイラーを「小型石炭混焼ボイラー」という。

このほか、石炭をガス化してガスタービンで発電する石炭ガス化複合発電については、実用化されて間もない発電技術であることから、現時点では規制対象とはせず、今後、排出実態を把握した上で、水銀排出施設としての追加について検討すべきである。

対象とする施設の規模に関しては、ばい煙発生施設と同様、「伝熱面積が 10 m² 以上であるか、又はバーナーの燃料の燃焼能力が重油換算一時間当たり 50 L 以上のもの。」とすることが適当である。これらを規制対象とした場合、経済産業省資源エネルギー庁電力調査統計及び総合エネルギー需給バランス表における電力用及び事業用の石炭消費量から推測すると、石炭発電所からの水銀排出量のほぼ 100%、産業用石炭燃焼ボイラーのほぼ 100%をカバーできる（参考資料 4 の表 1 参照）。

2.1.2 排出基準の設定

(1) 排出基準の設定に当たり考慮した事項

<原料・燃料等の水銀含有量>

石炭中の水銀が硫化水銀の形態をとると考えられるところ、我が国においては、ばい煙排出規制における硫黄酸化物排出対策等により、硫黄分が少ない石炭を使用する傾向があり、比較的水銀含有量も少ない傾向がある（参考資料 2 の表 II-1-9 参照）。

一方、実態調査の結果によると、石炭混焼ボイラーで使用されている石炭以外の燃料の水銀含有量（平均値）は、石炭と比べて 2 倍以上のものもあった。

<BAT と想定する排ガス処理技術>

これまで実施されてきたばい煙対策は、相乗便益として高い水銀排出抑制効果があるとされている。BAT/BEP ガイダンス案では、無煙炭を燃焼させる場合、「脱硝設備、除じん設備及び脱硫設備」で、水銀除去率最大 95%、水銀濃度 1 µg/Nm³ を達成できるとしている⁷。また、「高温電気集じん機及び脱硫設備」⁸、「低温電気集じん機」又は「バグフィルター」等については、相乗便益としての水銀排出抑制効果が概ね良好とされている。

実態調査結果によると、排ガス処理設備の設置状況が把握できた 150 施設のうち、約 50%の施設において「脱硝設備、除じん設備及び脱硫設備」が設置されており、それ以外の施設においては「高温電気集じん機及び脱硫設備」、「低温電気

⁷ この水銀濃度が常時達成可能な値なのか、年平均値等として達成可能なのかについては記載されていない。

⁸ BAT/BEP ガイダンス案では、「低品位炭に対しては水銀の捕集率が比較的低いが、塩化物が多い石炭に対しては良好な捕集率」とされている。

集じん機」又は「バグフィルター」と同等以上の排ガス処理設備が設置されていた。

以上を踏まえ、新規施設に対するBAT⁹は、水銀の排出抑制にも効果がある「脱硝設備、除じん設備及び脱硫設備」を想定した。また、既存施設に対するBATは、「脱硝設備、除じん設備及び脱硫設備」以外の排ガス処理設備を想定した。

<水銀等の排出状況>

実態調査結果によると、小型石炭混焼ボイラーの水銀濃度¹⁰は、それ以外の石炭燃焼ボイラーに比べ高い傾向がみられた(表 2-1-1 及び表 2-1-2 参照)。一方、施設規模と水銀濃度との相関はみられなかった(参考資料 2 の図 II-1-6、図 II-1-7 参照)。なお、この分野の水銀濃度の対数値は、一定程度の正規性を示すと考えられる(参考資料 2 の別添 5 参照)。また、環境省法のデータは全て標準酸素補正方式による 6%酸素換算値であり、環境省法以外のデータは、ガス状水銀のみを測定したものや酸素換算をしていないものも含まれる。

石炭燃焼ボイラー(小型石炭混焼ボイラーを除く。)においては、表 2-1-1 のとおり、水銀濃度は他の施設分類と比較して低い。なお、環境省法以外の測定結果において、「脱硝設備、除じん設備及び脱硫設備」が設置されている 44 施設 435 データ中水銀濃度の高い方から上位 2%にあたる 8 施設 9 データは、上から 13、8.0、7.9、7.0、7.0、6.5、6.4、5.7、5.5 µg/Nm³であった。また、「脱硝設備、除じん設備及び脱硫設備」以外が設置されている 21 施設 82 データ中 1 施設で他の施設よりも高い水銀濃度が検出されていた。この施設は、高温電気集じん機及び脱硫設備が設置されており、その水銀濃度は、時系列順に、6.9、5.8、7.6、2.2 µg/Nm³であった。

小型石炭混焼ボイラーにおいては、表 2-1-2 のとおり、水銀濃度は他の施設分類と比較して低いが、それ以外の石炭燃焼ボイラーよりも高い値が検出される例があった。なお、環境省法の測定結果において、「脱硝設備、除じん設備及び脱硫設備」が設置されている 18 施設 40 データ中 1 施設 3 データで 10 µg/Nm³を超える水銀濃度(12、12、16 µg/Nm³)が検出されていた。また、測定法の種類によらず、「脱硝設備、除じん設備及び脱硫設備」以外が設置されている施設の水

⁹ BAT には、処理設備の他にも原料・燃料等の管理や施設管理が含まれるが、「BAT と想定する排ガス処理技術」及び「水銀等の排出状況」では、処理設備にのみ着目する。以降、セメント製造施設を除く全ての施設分類についても同じ。

¹⁰ 同一施設について複数の測定結果が得られている場合もあるが、施設平均等の処理をせず、独立したデータとして取り扱った。以降、全ての分野について同じ。

銀濃度は、全て 10 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ 未満であった。このほか、「脱硝設備、除じん設備及び脱硫設備」が設置されている施設の水銀の排出状況が、上述の 1 施設の水銀濃度 (5.8~16 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ 、6 データ) の影響により、これら以外の処理設備が設置された施設の対数標準偏差を上回る結果となっているが、全体的にデータ数が少なく、この施設が他の施設よりも有意に高い水銀濃度を排出しているのか否かについては不明であった。

表 2-1-1 石炭燃焼ボイラー (小型石炭混焼ボイラーを除く。) の水銀濃度

排ガス処理設備の種類	測定法の種類	施設数 (データ数)	水銀濃度 ($\mu\text{g}/\text{Nm}^3$)		
			範囲(算術平均)	幾何 平均値	対数 標準偏差
脱硝設備、除じん設備及び脱硫設備	環境省法	14(29)	0.2~3.7(1.4)	1.0	2.3
	環境省法以外	44(435)	0.1~13(1.1)	0.7	2.6
上記以外	環境省法	17(22)	0.1~4.4(0.8)	0.6	2.3
	環境省法以外	21(82)	0.1~7.6(1.4)	1.0	2.6
全施設	環境省法	31(51)	0.1~4.4(1.2)	0.8	2.4
	環境省法以外	65(517)	0.1~13(1.2)	0.7	2.6

表 2-1-2 小型石炭混焼ボイラーの水銀濃度

排ガス処理設備の種類	測定法の種類	施設数 (データ数)	水銀濃度 ($\mu\text{g}/\text{Nm}^3$)		
			範囲(算術平均)	幾何 平均値	対数 標準偏差
脱硝設備、除じん設備及び脱硫設備	環境省法	18(40)	<0.1~16(2.3)	0.6	5.2
	環境省法以外	5(16)	0.1~1.9(0.5)	0.3	2.5
上記以外	環境省法	26(47)	<0.1~7.5(1.5)	0.8	3.2
	環境省法以外	17(32)	0.2~6.2(1.7)	1.0	2.7
全施設	環境省法	44(87)	<0.1~16(1.9)	0.7	4.1
	環境省法以外	22(48)	0.1~6.2(1.3)	0.7	3.1

なお、現在使用されている石炭は、概ね瀝青炭であったことから、石炭の種類による水銀濃度の違いは、解析できなかった。

<諸外国の排出基準>

諸外国の排出基準は石炭種や燃料使用量によって基準値を区別している例が多い。基準値に関しては、測定値の対象期間（例、年平均値か日平均値か）や測定法の違いなどを考慮すると、我が国の石炭燃焼ボイラーからの水銀濃度は、ほとんどの国の排出基準の値を下回るものであった（参考資料5参照）。

<上記を踏まえた評価>

これらのことから、我が国において、石炭使用量当たりの水銀排出量は、諸外国と比べて低いものと考えられる。また、石炭の燃焼効率が高水準であることから、発熱量当たりの水銀排出量も諸外国に比べて低い。さらに、水銀濃度が他の施設分類と比較して低いことを考慮すると、平均的な排出状況において現状以上の排出抑制は相当困難と考えられる。

加えて、水銀濃度の変動幅が小さいことから、水銀の排出抑制にかかる燃料管理並びに水銀排出施設及び排ガス処理設備の稼働条件の最適化についても、安定的に行われていると考えられる。

(2) 排出基準の値

(1)で記された事項を考慮して基準値を設定するに当たり、小型石炭混焼ボイラーについては、それ以外の石炭燃焼ボイラーに比べ水銀濃度が高い傾向が見られたことや、廃棄物処理法の廃棄物焼却炉とされている施設もあり、燃料の水銀含有量が比較的変動することを想定し、小型石炭混焼ボイラーに限り、廃棄物焼却炉に対する排出基準値のレベルも勘案した水準とした。

また、排出濃度のレベルが低いため、基準値の設定によっては測定値の変動が無視できなくなることも考慮した。

具体的な検討結果は、表 2-1-3 のとおりである。

表 2-1-3 石炭燃焼ボイラーの排出基準

(標準酸素補正方式による 6%酸素換算値)

対象施設	対象規模	排出基準 (µg/Nm ³)	
		新規	既存
①石炭ボイラー(この表の②に掲げるものを除く。)	伝熱面積が 10 m ² 以上であるか、又はバーナーの燃料の燃焼能力が重油換算一時間当たり 50 L 以上のもの。	8	10
②小型石炭混焼ボイラー	伝熱面積が 10 m ² 以上であるか又はバーナーの燃料の燃焼能力が重油換算一時間当たり 50 L 以上であるもののうち、バーナーの燃料の燃焼能力が重油換算一時間当たり 100,000 L 未満のもの。	10	15

2.2 非鉄金属製造に用いられる精錬及び焙焼の工程（一次施設）

2.2.1 対象施設の種類及び規模

水俣条約附属書 D では、規制の対象として、非鉄金属（銅、鉛、亜鉛及び工業金）製造に用いられる精錬及び焙焼の工程を掲げている。我が国においては、非鉄金属の精錬について、原料として、主として鉱石を用いる一次施設と、リサイクル原料等を用いる二次施設があり、原料や工程の違いにより水銀の排出実態が大きく異なるため、表 2-2-1 のとおり区別して検討した。

表 2-2-1 一次施設と二次施設の区分

一次施設	鉱石及び精鉱を主な原料（銅、鉛又は亜鉛については、原料に占める硫化鉱の重量比が 50%以上、工業金については、原料に占める精鉱の重量比が 50%以上）とする炉並びにその炉の前後の工程に位置する一連施設と考えられる炉
二次施設	鉱滓等を主な原料（銅、鉛又は亜鉛については、原料に占める硫化鉱の重量比が 50%未満、工業金については、原料に占める精鉱の重量比が 50%未満）とする炉並びにその炉の前後の工程に位置する一連施設と考えられる炉

一次施設では、原料鉱石から粗製品（粗銅、粗鉛、亜鉛焼鉱）を得るまでに、金属の種類や製法によって焼結炉、焙焼炉、溶解炉、転炉等が単一で又は組み合わせて使用されている。また、我が国では、一次施設における工業金の生産につ

いて、薬液に溶解させ回収する方法が用いられているが、溶解前の工程において精鉱等（リサイクル原料を含む。）を乾燥炉で水分調整している。

表 1 に示すとおり、非鉄金属（鉛、亜鉛、銅及び工業金）の製造に用いられる精錬及び焙焼の工程は、大気汚染防止法のばい煙発生施設として指定されており、施設規模に関する裾切り基準も設定されている。

施設の種類及び規模に関しては、ばい煙発生施設のとおりとすることが適当である（表 1 参照）。この裾切り基準とした場合、日本鉱業協会へヒアリングした結果、銅、鉛、亜鉛又は工業金の生産を行う一次施設（精錬及び焙焼の工程を行うものに限る。）のほぼ全ての施設が該当することから、当該分類からの水銀排出量のほぼ 100%をカバーできる（参考資料 4 参照）。なお、精製のための溶解炉の原料となる粗銅、粗鉛、蒸留亜鉛、粗銀又は粗金は、一般的に水銀を含まないと考えられる。実態調査の結果においても、精製のための溶解炉の水銀濃度は $0.1\sim 0.4\ \mu\text{g}/\text{Nm}^3$ （3 箇所、9 データ）、排ガス処理前であっても $0.2\sim 0.5\ \mu\text{g}/\text{Nm}^3$ （1 箇所、2 データ）と低い値であった。また、専ら粗銅、粗鉛、蒸留亜鉛、粗銀又は粗金を原料とする精製のための溶解炉は、原料の種類が現実的に制限されると考えられる。これらのことから、粗銅、粗鉛、蒸留亜鉛、粗銀又は粗金を原料とする精製のための溶解炉については規制対象外とすることが適当である。

一方、硫化鉱中の水銀の形態は、概ね硫化水銀であると考えられることから、乾燥炉のように炉内温度が $200\sim 300\ ^\circ\text{C}$ 程度であれば、水銀の大気への排出は多くないと考えられるが、原料について何ら制限されるものではないことから、規制対象とすることが適当である。

2.2.2 排出基準の設定

(1) 排出基準の設定に当たり考慮した事項

<原料・燃料等の水銀含有量>

実態調査では、精鉱の水銀含有量を得られなかったが、日本鉱業協会へのヒアリングにより、銅精鉱では、複数の精鉱（数～数百 $\text{mgHg}/\text{ore}\text{-kg}$ ）を $1\ \text{mgHg}/\text{ore}_{(\text{mix})}\text{-kg}$ 程度になるように混合し、原料としている一方、亜鉛精鉱や鉛精鉱では、複数の精鉱（数～数百 $\text{mgHg}/\text{ore}\text{-kg}$ ）を $10\sim 40\ \text{mgHg}/\text{ore}_{(\text{mix})}\text{-kg}$ 程度になるように混合し、原料としていることがわかった。なお、工業金については、溶鉱炉等を用いて生産しておらず、乾燥炉での水分調整を行うのみであり、原料の水銀含有量が水銀濃度に大きく影響するとは考えにくい。

<BAT と想定する排ガス処理技術>

BAT/BEP ガイダンス案では、Boliden-Norzink プロセス、セレンフィルター、活性炭フィルターベッド、DOWA、Jerrit といった排出削減技術についての削減率 (71~99.97%) が示されている。また、排ガス処理技術及び硫酸プラントの相乗便益も受容可能な水銀排出レベルを達成できるとしており、日本の事例 (水銀濃度 1.7~6.1 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$) が紹介されている。

実態調査結果によると、排ガス処理設備の設置状況が把握できた 11 事業所、22 箇所のうち 13 箇所において、排ガス洗浄設備及び硫酸製造設備が設置されていた。また、1 事業所については、Boliden-Norzink プロセスも併用されていた。

新規施設及び既存施設に対する BAT は、現在の一般的な原料を使用する場合には、水銀の排出抑制にも効果がある「排ガス洗浄設備及び硫酸製造設備」を、高い水銀含有物を原料とする場合には、「排ガス洗浄設備及び硫酸製造設備並びに Boliden-Norzink プロセス等」を想定した。

<水銀等の排出状況>

実態調査結果によると、この分野の水銀濃度の対数値は、亜鉛の環境省法以外のデータを除き、一定程度の正規性を示すと考えられる (参考資料 2 の別添 5 参照)。また、データについては、測定法によらず酸素換算をしていない。

規制対象施設のうち、精鉱を主原料とする乾燥炉には「排ガス洗浄設備及び硫酸製造設備」が設置されていない¹¹ものの、水銀濃度は 20 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ 未満 (3 データ、2 施設) であった。その他の炉については、全て「排ガス洗浄設備及び硫酸製造設備」が設置されている。

銅及び亜鉛については、表 2-2-2 のとおりである。なお、鉛及び工業金については、施設が特定されているため、詳細を記載しないが、全て 20 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ 未満 (2 施設 3 データ) であることを確認している。水銀濃度は、金属の種類による差はあるものの、他の施設分類と比較して低い傾向がある。ただし、亜鉛については、環境省法の測定結果において、4 施設中 1 施設で 30 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ 以上の水銀濃度 (31~39 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$) が検出されていたが、粒子状水銀の濃度が、ガス状水銀の濃度の 10 倍程度の値であり、排ガス中の水銀の形態が他の施設と異なるデータであっ

¹¹ 「バグフィルター及びスクラパー」又は「電気集じん機及びスクラパー」が設置されている。

た（同施設における環境省法以外の過去の測定結果では、全て 20 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ 未満（4 データ）であった）。この他、環境省法以外の測定結果においても、3 施設中 2 施設（前述とは別の施設）で 30 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ 以上の水銀濃度（33～150 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ ）が検出されていたが、これらも粒子状水銀の濃度がガス状水銀の濃度を上回る値であり、特異的なデータであった。これらの特異的なデータを除くと、亜鉛の一次施設の平均的な排出状況としては、50 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ 未満であると考えられる。

表 2-2-2 銅及び亜鉛の一次施設の水銀濃度^{注1}

金属の種類	測定法の種類	施設数 (データ数)	水銀濃度 ($\mu\text{g}/\text{Nm}^3$)		
			範囲(算術平均)	幾何 平均値	対数 標準偏差
銅	環境省法	10(28)	<0.1～1.2(0.5)	0.4	2.0
	環境省法 以外	2(29)	<0.1～18(2.4)	1.1	3.7
亜鉛	環境省法	4(20)	0.1～39(9.4)	—注2	—注2
	環境省法 以外	3(27)	0.4～150(26)	12	3.9

注1 全ての施設に BAT と想定する排ガス処理設備が設置されているため、排ガス処理の種類ごとの区分をしていない。

注2 水銀濃度の対数値が正規分布に従わないため、幾何平均及び対数標準偏差は記載していない。

< 諸外国の排出基準 >

諸外国の排出基準では、金属種によって異なる値を設定している例が見られた。我が国の施設の水銀濃度と諸外国の排出基準の値と比較すると、ほとんどの国の基準値を下回る濃度であった。なお、我が国の非鉄金属生産量当たりの水銀排出量は、諸外国に比べて低い。

< 上記を踏まえた評価 >

これらのことから、銅、鉛、亜鉛又は工業金の一次施設から排出される水銀濃度が他の施設分類に比較して低濃度であり、原料当たりの水銀排出量が諸外国に比較して低いことから、平均的な排出状況において現状以上の排出抑制は相当難しいと考えられる。

加えて、水銀濃度の変動幅が小さいことから、水銀の排出抑制にかかる原料管理並びに水銀排出施設及び排ガス処理設備の稼働条件の最適化が、安定的に行われていると考えられる。

(2) 排出基準の値

(1) で記された事項に加え、原料の水銀含有量も考慮して、金属の種類に応じて基準値を設定した。また、新規施設、既存施設ともに、我が国における水銀回収フローの一環（低含有量のものから、水銀含有ばいじん等の含有量以上に濃縮）を担う施設分類と位置付け、水銀含有量が多い鉍滓も扱う場合があることを想定した。

具体的には、銅及び工業金について、排出状況として比較的低い水銀濃度であり、精鉍及びリサイクル原料の水銀含有量も比較的低いことが想定されることから、一律の基準を設定することとした。また、亜鉛については、銅及び工業金と比較すると高い水銀濃度が検出されており、精鉍及びリサイクル原料の水銀含有量が比較的高いことから、銅及び工業金とは異なる基準を設定した。鉛については、実態調査結果が 1 データのみであり、その水銀濃度は、銅及び工業金と同等程度であったものの、精鉍及びリサイクル原料の水銀含有量が亜鉛と同等程度であることから、亜鉛と同一の基準とすることとした。

この他、新規施設と既存施設に対し同じ処理設備を BAT と想定したが、実態調査の結果（環境省法以外のものも含む。）において、比較的高い水銀濃度が確認されていること、水銀含有量が多い原料を取り扱う場合には施設の運転管理技術の蓄積が必要であること等を勘案し、既存施設に対する排出基準は、新規施設とは別の水準とした。具体的な検討結果は、表 2-2-3 のとおりである。

表 2-2-3 非鉄金属製造に用いられる精錬及び焙焼の工程(一次施設)の排出基準

(標準酸素補正方式による酸素換算は行わない)

対象施設	対象規模	排出基準 (µg/Nm ³)	
		新規	既存
①金属の精錬(銅又は金を精錬するものに限る。)の用に供する焙焼炉、焼結炉(ペレット焼成炉を含む。)、煨焼炉、溶鋳炉(溶鋳用反射炉を含む。)、転炉及び平炉(この表の⑤に掲げるものを除く。)	原料の処理能力が一時間当たり1トン以上であるもの。	15	30
②金属の精錬(鉛又は亜鉛を精錬するものに限る。)の用に供する焙焼炉、焼結炉(ペレット焼成炉を含む。)、煨焼炉、溶鋳炉(溶鋳用反射炉を含む。)、転炉及び平炉(この表の⑥に掲げるものを除く。)	原料の処理能力が一時間当たり1トン以上であるもの。	30	50
③金属の精錬(銅又は金を精錬するものに限る。)の用に供する溶解炉(専ら粗銀又は粗金を原料とするもの、こしき炉及びこの表の⑤に掲げるものを除く。)	火格子面積が1m ² 以上であるか、羽口面断面積が0.5m ² 以上であるか、バーナーの燃料の燃焼能力が重油換算一時間当たり50L以上であるか、又は変圧器の定格容量が200kVA以上であるもの。	15	30
④金属の精錬(鉛又は亜鉛を精錬するものに限る。)の用に供する溶解炉(専ら粗鉛又は蒸留亜鉛を原料とするもの、こしき炉及びこの表の⑥に掲げるものを除く。)	火格子面積が1m ² 以上であるか、羽口面断面積が0.5m ² 以上であるか、バーナーの燃料の燃焼能力が重油換算一時間当たり50L以上であるか、又は変圧器の定格容量が200kVA以上であるもの。	30	50
⑤銅の精錬の用に供する焙焼炉、焼結炉(ペレット焼成炉を含む。)、溶鋳炉(溶鋳用反射炉を含む。)、転炉、溶解炉(専ら粗銅を原料とするものを除く。)及び乾燥炉	原料の処理能力が一時間当たり0.5トン以上であるか、火格子面積が0.5m ² 以上であるか、羽口面断面積が0.2m ² 以上であるか、又はバーナーの燃料の燃焼能力が重油換算一時間当たり20L以上であるもの。	15	30
⑥鉛又は亜鉛の精錬の用に供する焙焼炉、焼結炉(ペレット焼成炉を含む。)、溶鋳炉(溶鋳用反射炉を含む。)、転炉、溶解炉(専ら粗鉛又は蒸留亜鉛を原料とするものを除く。)及び乾燥炉	原料の処理能力が一時間当たり0.5トン以上であるか、火格子面積が0.5m ² 以上であるか、羽口面断面積が0.2m ² 以上であるか、又はバーナーの燃料の燃焼能力が重油換算一時間当たり20L以上であるもの。	30	50

2.3 非鉄金属製造に用いられる精錬及び焙焼の工程（二次施設）

2.3.1 対象施設の種類及び規模

非鉄金属の精錬及び焙焼の工程のうち、リサイクル原料等を用いる二次施設について、鉛バッテリーやハンダくず等のリサイクルプロセスや、銅線等のリサイクルプロセスでは、溶鋳炉又は溶解炉から粗製品（粗鉛・粗銅）が排出され、排ガスは主に集じん機（バグフィルター）で処理される。集じん機にスクラバーや脱硫設備を組み合わせる施設もある。なお、鉛バッテリー、ハンダくず又はハンダクリームのように、一般的に水銀を含まないと考えられるものも原料として用いられている場合があるが、これらの原料のみを使用することについて、制度上、施設の構造上又は現実的に制限されるものではないことから、原料の種類によらず規制対象とすることが適当である。

水俣条約附属書 D の対象施設に該当する施設としては、鉛、亜鉛、銅又は工業金の製造に用いられる炉として、ばい煙発生施設とされている施設（表 1 参照）のほか、「亜鉛の回収（鉄鋼の用に供する電気炉から発生するばいじんであって、集じん機により集められたものからの亜鉛の回収に限る。）の用に供する焙焼炉、焼結炉、溶鋳炉、溶解炉及び乾燥炉」（ダイオキシン類対策特別措置法施行令別表第 1 第 3 号）がある。これは、製鋼煙灰からの亜鉛を回収するプロセスにおいて、精錬炉（焙焼炉）内で亜鉛は還元揮発し、排ガス中で再酸化して集じん機で半製品（粗酸化亜鉛）が回収されるものである。大気汚染防止法のばい煙発生施設に該当するものに加え、この施設についても規制対象とすることが適当である。

施設の種類及び規模に関しては、ばい煙発生施設又はダイオキシン類対策特別措置法の特定施設（ともに水俣条約の対象施設に限る。）のとおりとすることが適当である（表 1 参照）。

また、これらを規制対象とした場合、日本鋳業協会及び日本鉄鋼連盟へのヒアリング、実態調査の結果並びに経済産業省資源エネルギー庁非鉄金属等需給動態統計における金属別生産量から推測すると、非鉄二次施設からの水銀排出量のほぼ 100%をカバーすると考えられる（参考資料 4 参照）。

2.3.2 排出基準の設定

(1) 排出基準の設定に当たり考慮した事項

<原料・燃料等の水銀含有量>

我が国では、廃棄物等の再資源化が進んでおり、非意図的に水銀が濃縮された鉍滓が二次施設の原料に用いられている場合がある。実態調査の結果によると、リサイクル原料の水銀含有量は、精錬二次原料が 1.7～4.3 mg/kg、シュレッターダストが 0.28～0.6 mg/kg、電子基板が 0.006～0.3 mg/kg と様々であった（参考資料 2 の表 II-2-7 参照）。

<BAT と想定する排ガス処理技術>

BAT/BEP ガイダンス案では、二次施設について記載されていない。ただし、一次施設を念頭に置いたとみられる「非鉄金属製造に用いられる精錬及び焙焼の工程」の章では、バグフィルター、電気集じん機、スクラバーについては、相乗便益のある水銀排出抑制技術とされている。実態調査結果によると、排ガス処理設備の設置状況が把握できた全ての施設で「除じん設備」又は「排ガス洗浄設備」が設置されていたが、Boliden-Norzink プロセスといった高度な排ガス洗浄設備や特殊な活性炭を使用する高度な活性炭処理設備は設置されていない。

廃棄物等の再資源化が進んでいる我が国の実態を踏まえ、水銀含有量が多い鉍滓を主な原料とする場合には、新規施設、既存施設に対する BAT はともに、「除じん設備及び高度な排ガス洗浄設備等」を想定した。それ以外の場合には、新規施設に対する BAT は、「除じん設備及び排ガス洗浄設備」とし、既存施設に対する BAT は、「除じん設備」又は「排ガス洗浄設備」を想定した。

<水銀等の排出状況>

実態調査結果（表 2-3-1）によると、製造する金属の種類により水銀濃度が他の施設分類に比較して同等程度である場合や、著しく高い場合があった。測定法によらず水銀濃度を収集できた 34 箇所、188 データについて、10 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ 以下のものが全体の約 4 割を占める一方 1,000 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ を超えるデータもあり、水銀濃度に大きな差があった（参考資料 2 の図 II-3-4 参照）。これは原料の水銀含有量に起因すると考えられる。なお、この分野の水銀濃度の対数値は、正規性を示さ

ないと考えられる（参考資料 2 の別添 5 参照）。また、施設規模と水銀濃度との相関はみられなかった（参考資料 2 の図 II-3-9～11 参照）。データについては、測定法によらず酸素換算をしていない。

水銀含有量が多い鉱滓等を扱わない施設においては、概ね 400 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ 以下であった。また、現状において水銀含有量が多い原料を取り扱う施設（5 施設）では、「除じん設備及び高度な排ガス洗浄設備等」が設置されていないものの、その他の全ての施設（33 施設）については、「除じん設備」又は「排ガス洗浄設備」が設置されている。

表 2-3-1 銅、鉛、亜鉛及び工業金の二次施設の水銀濃度^{注1、注2}

金属の種類	測定法の種類	施設数 (データ数)		水銀濃度の範囲 ($\mu\text{g}/\text{Nm}^3$)
		全体	うち、400 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ を超えるもの	全体 (算術平均)
銅	環境省法	5 (23)	—	0.1～360 (66)
	環境省法以外	3 (7)	3 (2)	33～710 (370)
鉛	環境省法	7 (36)	2 (9)	<0.1～2300 (290)
	環境省法以外	3 (10)	2 (6)	1.8～2000 (563)
亜鉛	環境省法	12 (49)	1 (1)	<0.1～1100 (90)
	環境省法以外	5 (48)	3 (9)	0.5～1600 (280)
工業金	環境省法	2 (6)	—	<0.1～11 (2.0)
	環境省法以外	1 (1)	1 (1)	430

注1 新規施設に対する BAT が設置されている施設はなく、既存施設に対する BAT は全ての施設に設置されているため、排ガス処理の種類ごとの区分をしていない。

注2 水銀濃度の対数値が正規分布に従わないため、幾何平均及び対数標準偏差は記載していない。

<諸外国の排出基準>

我が国の施設からの水銀濃度と諸外国の排出基準の値と比較すると、基準値を下回るデータも多数ある一方、大幅に上回るデータもあった。ただし、諸外国では、一次施設と二次施設を区別せず、一律の排出基準を設定している場合が多く、廃棄物等の再資源化が進んでいる我が国の排出実態と諸外国の基準値を比較する場合には注意が必要である。なお、リサイクル原料等を主な原料とする二次施設については、諸外国の非鉄金属生産量が把握できないため、非鉄金属生産量当たりの水銀排出量の国際的な比較は困難である。

<上記を踏まえた評価>

これらのことから、水銀濃度が高い場合については、原料の安定的な調達を妨げない範囲において、水銀含有量が一定以下のものに制限することや、水銀含有量が多い原料を扱う場合は、水銀排出抑制効果の高い処理設備を設置する等、更なる排出削減の余地が考えられる。

(2) 排出基準の値

(1) で記された事項を考慮して基準値を設定するに当たり、銅、鉛及び亜鉛については、同一施設において複数の金属（例．銅と亜鉛）を製造する施設があることから、一律の基準とした。金については、水銀含有量が多い鉱滓を扱わないと想定されるため、排出実態に応じた水準とした。具体的な検討結果は、表 2-3-2 のとおりである。

銅、鉛及び亜鉛の新規施設のうち、水銀含有量が多い鉱滓等も扱うものについては、我が国における水銀回収フローの一環を担う施設分類と位置付け、高度な排出抑制技術を求めつつ、達成可能な基準値とした。特に、1)施設の老朽化が進んでいる分野であることから、法施行後直ちに、既存施設の建て替えなどによって、新規施設に該当する施設が現実的に予想されること、2)実態調査の結果（環境省法以外のもも含む。）において、高い水銀濃度が確認されていること、3)水銀含有量が多い原料を取り扱う場合には施設の運転管理技術の蓄積が必要であること等を勘案した。その他の新規施設については、水銀含有量が多い原料を扱わないことを前提として、同程度の水準まで達成できると考えられる。

銅、鉛及び亜鉛の既存施設においても、水銀含有量が著しく多い鉱滓等も扱うものについては、我が国における水銀回収フローの一環を担う施設分類と位置付けて、高度な排出抑制技術を求めつつ、資源のリサイクルを妨げない水準とした。その他の既存施設については、原料の安定的な調達及び資源リサイクルを妨げない観点から、水銀含有量が著しく多くはないものの、比較的多い原料を扱うことを想定した水準とした。

工業金については、実態調査では、1 データを除き低濃度であったため、排出状況に応じた水準とした。

表 2-3-2 非鉄金属製造に用いられる精錬及び焙焼の工程(二次施設)の排出基準

(標準酸素補正方式による酸素換算値は行わない)

対象施設	施設規模	排出基準 ($\mu\text{g}/\text{Nm}^3$)	
		新規	既存
①金属の精錬(鉛、亜鉛又は銅を精錬するものに限る。)の用に供する焙焼炉、焼結炉(ペレット焼成炉を含む。)、煨焼炉、溶鋳炉(溶鋳用反射炉を含む。)、転炉及び平炉(この表の⑤及び⑦に掲げるものを除く。)	原料の処理能力が一時間当たり1トン以上であるもの。	100	400
②金属の精錬(金を精錬するものに限る。)の用に供する焙焼炉、焼結炉(ペレット焼成炉を含む。)、煨焼炉、溶鋳炉(溶鋳用反射炉を含む。)、転炉及び平炉(この表の④に掲げるものを除く。)	原料の処理能力が一時間当たり1トン以上であるもの。	30	50
③金属の精錬(鉛、亜鉛又は銅を精錬するものに限る。)の用に供する溶解炉(専ら粗銅、粗鉛又は蒸留亜鉛を原料とするもの、こしき炉並びにこの表の⑤、⑥及び⑦に掲げるものを除く。)	火格子面積が 1 m^2 以上であるか、羽口面断面積が 0.5 m^2 以上であるか、バーナーの燃料の燃焼能力が重油換算一時間当たり50L以上であるか、又は変圧器の定格容量が200 kVA以上であるもの。	100	400
④金属の精錬(金を精錬するものに限る。)の用に供する溶解炉(専ら粗銀又は粗金を原料とするもの及びこしき炉を除く。)	火格子面積が 1 m^2 以上であるか、羽口面断面積が 0.5 m^2 以上であるか、バーナーの燃料の燃焼能力が重油換算一時間当たり50L以上であるか、又は変圧器の定格容量が200 kVA以上であるもの。	30	50
⑤銅、鉛又は亜鉛の精錬の用に供する焙焼炉、焼結炉(ペレット焼成炉を含む。)、溶鋳炉(溶鋳用反射炉を含む。)、転炉、溶解炉(専ら粗銅、粗鉛又は蒸留亜鉛を原料とするものを除く。)及び乾燥炉(この表の⑦に掲げるものを除く。)	原料の処理能力が一時間当たり0.5トン以上であるか、火格子面積が 0.5 m^2 以上であるか、羽口面断面積が 0.2 m^2 以上であるか、又はバーナーの燃料の燃焼能力が重油換算一時間当たり20L以上であるもの。	100	400
⑥鉛の二次精錬(鉛合金の製造を含まない。)の用に供する溶解炉	バーナーの燃料の燃焼能力が重油換算一時間当たり10L以上であるか、又は変圧器の定格容量が40 kVA以上であるもの。	100	400
⑦亜鉛の回収(製鋼の用に供する電気炉から発生するばいじんであって、集じん機により集められたものからの亜鉛の回収に限る。)の用に供する焙焼炉、焼結炉、溶鋳炉、溶解炉及び乾燥炉	原料の処理能力が一時間当たり0.5トン以上	100	400

2.4 廃棄物焼却炉

2.4.1 対象施設の種類及び規模

廃棄物焼却炉は、一般廃棄物焼却炉、産業廃棄物焼却炉及び下水汚泥焼却炉に大別される。これらの施設は、焼却対象物がそれぞれ異なるものの、後述の確実に水銀が含有するものを除き、焼却対象物の水銀含有量が大幅に異なるとは考え難いこと、ばい煙発生施設では、「廃棄物焼却炉」として一括りの区分にしていることから、水銀排出施設としても「廃棄物焼却炉」とし、一つの施設分類として扱うことが適当である。

また、水俣条約第 11 条第 1 項は、「廃棄物」の定義について、有害廃棄物の国境を越える移動及びその処分の規制に関するバーゼル条約（以下「バーゼル条約」という。）の関連する定義をこの水俣条約の対象となる廃棄物に適用するとしている（図 1 参照）。このため、ばい煙発生施設である廃棄物焼却炉並びに廃棄物処理法において焼却炉及び焙焼施設に該当する施設のほか、水銀含有再生資源の加熱処理をする炉を規制対象とすることが適当である。

また、廃棄物のうち廃油に関して、原油を原料とする精製工程から排出される場合には、水銀が濃縮された廃油が発生する可能性が否定できないが、一般の化学品を製造する施設から水銀が濃縮された廃油が排出されることは想定しにくい。実態調査の結果においても、専ら廃油のみを焼却する廃棄物焼却炉の水銀濃度は、 $<0.1\sim 1.4\ \mu\text{g}/\text{Nm}^3$ （7 施設、23 データ）と低い値であった。このため、専ら自ら産業廃棄物の処分を行う場合であって、廃棄物処理法施行令第 7 条第 5 号に規定する廃油の焼却炉の許可のみを有し、かつその廃油は、原油を原料とする精製工程から排出された廃油以外のものである場合には、規制対象外とすることが適当である。

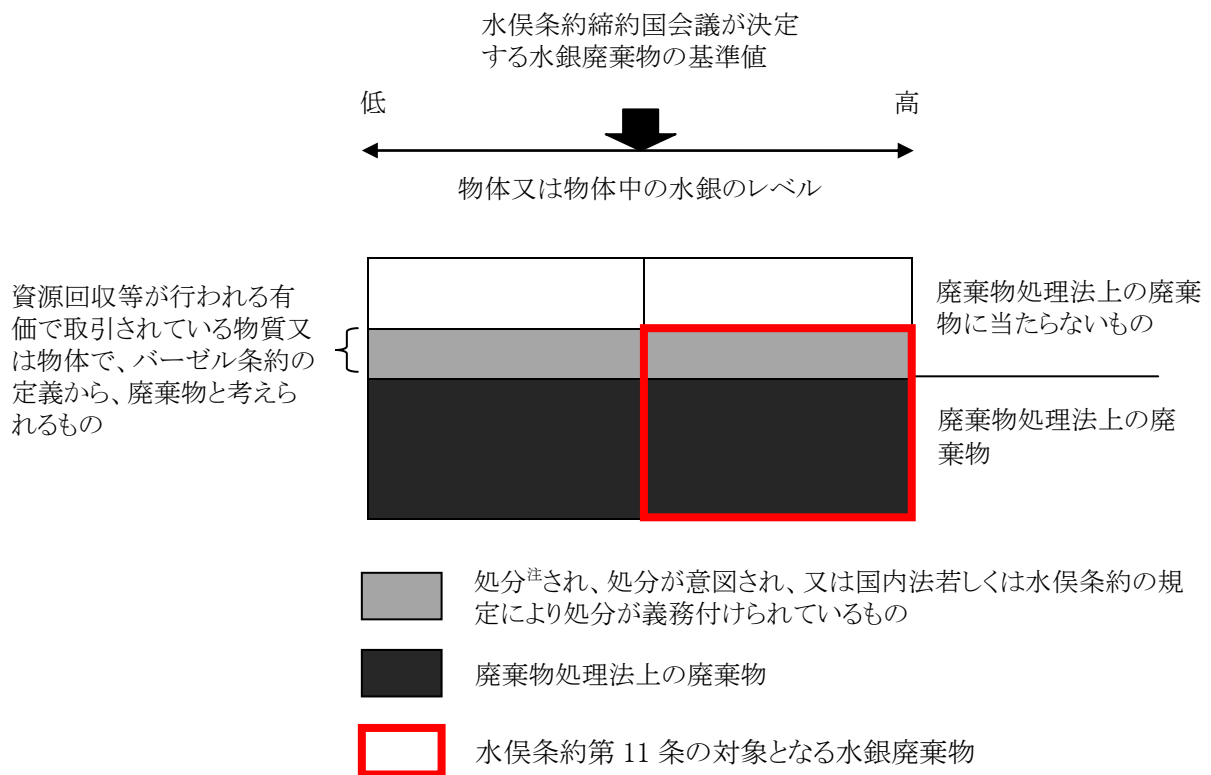
施設規模に関しては、ばい煙発生施設と同様（表 1 参照）、「火格子面積が $2\ \text{m}^2$ 以上であるか、又は焼却能力が一時間当たり $200\ \text{kg}$ 以上であるもの」とすることが適当である。

ただし、水俣条約の対象となる廃棄物のうち、水銀回収義務付け産業廃棄物¹²のほか、「水銀含有再生資源」（水銀による環境の汚染の防止に関する法律第 2 条第 2 項）については、確実に水銀を含有するものとされていることから、これらを取

¹² 平成 29 年 10 月 1 日以降は、廃棄物処理法において、「水銀使用製品産業廃棄物」、「水銀含有ばいじん等」及び特別管理産業廃棄物のうち、高濃度に水銀を含有するものは、水銀回収が義務付けされる。対象範囲については、現在関係部局において検討中である。

り扱う廃棄物焼却炉は、水銀を確実に扱う施設として、裾切り基準を設けないことが適当である。

上記の裾切り基準を用いた場合、産業廃棄物焼却施設におけるダイオキシン類対策特別措置法施行状況、一般廃棄物処理実態調査、下水道統計等の調査における年間焼却量から推測すると、廃棄物焼却炉からの水銀排出量の約98%以上をカバーできる（参考資料4参照）。



注：バーゼル条約締約国に対しては、バーゼル条約における定義が水俣条約の対象となる廃棄物に適用される。バーゼル条約における「処分」は、中間処理、最終処分のみならず、有害廃棄物と考えられる物で資源回収、再生利用、回収利用、直接再利用、代替的利用（以下、「資源回収等」という。）が行われなかった場合、中間処理、最終処分が行われていたであろう物については、資源回収等も処分に含まれる。

（出典：平成26年12月22日中央環境審議会「水銀に関する水俣条約を踏まえた今後の水銀対策について（第一次答申）」図7）

図1 水俣条約と廃棄物処理法における廃棄物の定義

2.4.2 排出基準の設定

(1) 排出基準の設定に当たり考慮した事項

<原料・燃料等の水銀含有量>

実態調査において把握した焼却対象物の水銀含有量は、 $<0.0005\sim 410$ mg/kg であり、広い範囲に及んだ。平成 29 年 10 月 1 日以降は、水銀を一定程度含有する産業廃棄物¹³については、「水銀使用製品産業廃棄物」又は「水銀含有ばいじん等」としてマニフェストで排出経路が管理され、更にこれらのうち、高濃度に水銀又は水銀化合物を含むものについては、水銀回収が義務付けられることにより、高濃度に水銀を含有する焼却対象物は減少することが見込まれる。

我が国の特徴として、焼却処理により埋め立て処分量を削減する必要があることから、諸外国で埋め立て処分する水銀含有廃棄物であっても、我が国では場合によっては焼却処理されている。

<BAT と想定する排ガス処理技術>

BAT/BEP ガイダンス案では、ダイオキシン対策により普及したバグフィルターは、揮発性物質を抑制する乾式・湿式システムとの組合せにより、高い水銀排出抑制効果があるとされている。また、BAT により、年平均値として水銀濃度を $10\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ 以下に達成可能とされている¹⁴。

ダイオキシン類排出状況等調査¹⁵によると、9 割以上の施設において、バグフィルター又はスクラバーが設置されていた。また、水銀含有汚泥を取り扱う施設においては、「バグフィルター、スクラバー（キレート剤添加）及び高度な活性炭処理等」が設置されていた。

これらを踏まえ、水銀回収義務付け産業廃棄物や水銀含有再生資源を取り扱う場合、新規施設に対する BAT は、「バグフィルター、スクラバー（キレート剤添加）及び高度な活性炭処理等」を、既存施設に対する BAT は、「バグフィルター、スクラバー（キレート剤添加）及び活性炭処理等」を想定した。それ以外の場合、

¹³ 対象範囲については、現在関係部局において検討中である。

¹⁴ 我が国から、重金属議定書（Protocol on Heavy Metals (United Nations Economic Commission for Europe) 24 July, 2013）や排出実態を踏まえ、「日平均値として、 $20\ \mu\text{g}/\text{Nm}^3$ 以下に達成可能」に変更すべきではないかという意見を提出している。

¹⁵ 「平成 27 年度産業廃棄物焼却施設におけるダイオキシン類排出状況等調査（H27 年度実績）」、「平成 26 年度一般廃棄物処理に伴うダイオキシン類排出状況等調査報告書（H25 年度実績）」及び下水汚泥処理施設における排ガス処理設備の設置状況（国土交通省提供）

新規施設に対する BAT は、「バグフィルター及び活性炭処理又はスクラバー及び活性炭処理」¹⁶を、既存施設に対する BAT は、「バグフィルター又はスクラバー」を想定した。

<水銀等の排出状況>

実態調査結果によると、環境省法以外の測定結果ではあるものの、水銀含有量が多い汚泥（1,000 mgHg/kg-sludge 以上の含有量のものもある）を取り扱っており、現在、水銀回収を行っている施設（以下「水銀回収施設」という。）の水銀濃度が、その他の廃棄物焼却炉の水銀濃度に比べ高い傾向がみられた。その他の施設においては、平常時において焼却対象物の水銀含有量の差が、非鉄金属の二次施設ほど大きくなかった。一方、施設規模と水銀濃度との相関はみられなかった（参考資料 2 の図Ⅱ-4-1-16、図Ⅱ-4-2-6、図Ⅱ-4-3-7 参照）。なお、この分野の水銀濃度の対数値は、一定程度の正規性を示すと考えられる（参考資料 2 の別添 5 参照）。また、鉄鋼用電気炉（廃棄物を取扱う施設に限る。）を除き環境省法のデータは全て標準酸素補正方式による 12%酸素換算値であり、環境省法以外のデータは、酸素換算をしていないものも含まれる。鉄鋼用電気炉（廃棄物を取扱う施設に限る。）については、全て酸素換算をしていない。

廃棄物焼却炉（水銀回収施設を除く。）については、表 2-4-1 のとおり、環境省法の測定結果において、「バグフィルター及び活性炭処理又はスクラバー及び活性炭処理」が設置されている 25 施設 83 データ中 3 施設 8 データで、30 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ を超える水銀濃度が検出されていた。この 3 施設は、複数の測定結果（1 施設あたり 5 データ）が得られており、2 施設では、平均的な排出状況としては 30 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ 未満であると考えられるが、残りの 1 施設では、比較的高い水銀濃度（47、69、79、80、87 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ ）が検出されていた。環境省法以外の測定結果においては、11 施設 16 データ中、1 施設 2 データで 30 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ を超える水銀濃度が検出されていた。この施設は、一般的な廃棄物焼却炉で取り扱う廃棄物に比べると水銀含有量が多いものを取り扱う施設であった。また、「バグフィルター又はスクラバー」が設置されている施設の平均的な排出状況としては、50 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ 未満であると考えられる。

水銀回収施設¹⁷については、表 2-4-2 のとおり、一般的な廃棄物焼却炉と比較すると、高めの水銀濃度であった。

¹⁶ 実態調査結果において一般的な廃棄物焼却炉の中では比較的高い水銀濃度が検出された施設に対する BAT として想定した。ただし、焼却対象物によっては、「バグフィルターのみ、スクラバーのみ、バグフィルター及びスクラバー」でも同等の水銀濃度に抑制できると考えられる。

表 2-4-1 廃棄物焼却炉（水銀回収施設を除く。）の水銀濃度

排ガス処理設備の種類	測定法の種類	施設数 (データ数)	水銀濃度 (µg/Nm ³)		
			範囲 (算術平均)	幾何 平均値	対数 標準偏差
バグフィルター及び活性炭処理又はスクラバー及び活性炭処理	環境省法	25(83)	<0.1~87(8.2)	1.6	5.8
	環境省法以外	11(16)	<0.1~49(9.2)	2.1	6.9
バグフィルター又はスクラバー	環境省法	99(341)	<0.1~380(11)	2.7	6.9
	環境省法以外	70(117)	<0.1~300(20)	2.0	13
全施設	環境省法	124(424)	<0.1~380(11)	2.4	6.7
	環境省法以外	81(133)	<0.1~300(19)	1.9	12

表 2-4-2 水銀回収施設の水銀濃度

排ガス処理設備の種類	測定法の種類	施設数 (データ数)	水銀濃度 (µg/Nm ³)		
			範囲 (算術平均)	幾何 平均値	対数 標準偏差
バグフィルター、スクラバー(キレート剤添加)及び高度な活性炭処理	環境省法以外	2(7)	12~76(32)	27	1.8
バグフィルター、スクラバー(キレート剤添加)及び活性炭処理	環境省法以外	3(10)	31~200(120)	110	1.7
全施設	環境省法以外	5(17)	12~200(84)	61	2.4

<諸外国の排出基準>

諸外国においては、医療廃棄物の排出基準をその他の廃棄物とは別に設定している例が多いが、我が国の場合、実態調査の結果から、医療系廃棄物を取り扱う施設とそれ以外の施設とで水銀の排出状況に大きな差は見られなかった。我が国の施設からの水銀濃度と諸外国の排出基準の値と比較すると、施設分類の平均的

¹⁷ 水銀含有再生資源を取り扱う廃棄物焼却炉（1施設）についても、水銀含有量が多い廃棄物を取り扱うと考えられ、環境省法により調査を行ったが、調査期間に水銀含有再生資源等の取り扱いがなかったため、今回の実態調査で得た当該施設のデータは、廃棄物焼却炉（水銀回収施設を除く。）のものとした。

な排出状況としては、ほとんどの国の基準値を下回る濃度であった（参考資料 5 参照）。なお、諸外国の焼却量が把握できないため、焼却量当たりの水銀排出量の国際比較はできないが、我が国の特徴として、焼却処理により埋め立て処分量を削減する必要がある、焼却量が諸外国に比較して多いと想定される。

<上記を踏まえた評価>

これらのことから、平均的な排出状況において排出抑制はされているものの、一部の施設については、更なる排出抑制の余地が考えられる。

(2) 排出基準の値

(1) で記された事項を考慮して基準値を設定するに当たり、水銀回収義務付け産業廃棄物及び水銀含有再生資源を取り扱う施設については、1) 実態調査結果において、高い水銀排出抑制技術が導入されている水銀回収施設であっても、比較的高い水銀濃度が検出されていたこと、2) 非鉄金属製造の二次施設との類似性等、その事業実態を勘案した排出基準を設定した。

その他の施設については、廃棄物の水銀含有量に応じて活性炭吹き込み量を増量させる等、処理の最適化を行う必要があるものの、実態調査結果において、水銀濃度に大幅な差がなかったことから、一律の排出基準を設定した。

具体的な検討結果は、表 2-4-3 のとおりである。

表 2-4-3 廃棄物焼却炉の排出基準

(標準酸素補正方式による 12%酸素換算値)

対象施設	対象規模	排出基準 (µg/Nm ³)	
		新規	既存
①廃棄物焼却炉（専ら自ら産業廃棄物の処分を行う場合であって、廃棄物処理法施行令第 7 条第 5 号に規定する廃油の焼却炉の許可のみを有し、原油を原料とする精製工程から排出された廃油以外のものを取り扱うもの及びこの表の②に掲げるものを除く。）	火格子面積が 2 m ² 以上であるか、又は焼却能力が一時間当たり 200 kg 以上のもの。	30	50
②廃棄物焼却炉のうち、水銀回収義務付け産業廃棄物又は水銀含有再生資源を取り扱うもの	裾切りなし	50	100

2.5 セメントクリンカー製造施設

2.5.1 対象施設の種類及び規模

セメントクリンカーは、セメントの原料をキルン等で焼成して製造され、その後の仕上げ工程を経てセメントとなる。大気汚染防止法では、セメントクリンカー製造施設について「窯業製品の製造の用に供する焼成炉」としてばい煙発生施設の一つとしており、施設規模に関する裾切り基準も設けている（表1参照）。

水俣条約附属書Dに掲げる「セメントクリンカー製造設備」は、「セメントの製造の用に供する焼成炉」とし、その規模は、ばい煙発生施設のとおりとすることが適当である。

また、これらを規制対象とした場合、セメント協会へのヒアリングによると、セメントクリンカー製造設備のほぼ全ての施設が該当することから、当該分類からの水銀排出量のほぼ100%をカバーできる（参考資料4参照）。

2.5.2 排出基準の設定

(1) 排出基準の設定に当たり考慮した事項

<原料・燃料等の水銀含有量>

セメントクリンカーを生産するに当たり、天然原料である石灰石や粘土等の他、代替原料として、石炭灰や汚泥等も用いられている。我が国においては、原料に占める代替原料の割合が、諸外国に比較して高い傾向がある。一般的に、天然原料の水銀含有量に比べ、石炭灰等の代替原料の水銀含有量は多い傾向がある（参考資料2の表II-5-3参照）。

<BATと想定する排ガス処理技術>

BAT/BEP ガイダンス案では、水銀含有量の低い原料を選択する方法、排ガス処理設備により捕集したダスト（以下「セメントキルンダスト」という。水銀が含まれる。）を製品であるセメントに添加する方法（以下「ダストシャトリング」という。）、ばいじん排出抑制対策による方法、相乗便益としての排ガス処理対策（脱硫設備又は脱硝設備）による方法がBATとして紹介されている。また、BATにより、年平均値として水銀濃度を $30 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$ 以下に達成可能とされているが、

石灰石中の水銀濃度が高い場合はその数値の達成が困難な場合もあるとの記載がある。

国内のセメントの生産工程では、ばい煙の排ガス処理のため、集じん設備が設置されているが、セメントの品質を確保するため、ダストシャットリングをしていない。また、セメントキルンダストを外部に処理委託せず、内部で循環させているため、既存の排ガス処理設備による水銀の大気排出抑制の効果が期待できない。

これらを踏まえ、新規施設に対する BAT は、「BAT/BEP ガイダンスにおいて水銀の排出抑制に有効とされる複数の技術」を想定した。

既存施設に対する BAT は、「水銀含有量が少ない原料・燃料等を選択すること」を想定した。ただし、既存施設については、主原料である石灰石の採掘場所の近傍に立地しており、石灰石の水銀含有量が低い原料に変更することが困難な場合が想定される。このような特殊事情が認められる場合には、「可能な限り水銀含有量の低い原料・燃料等を選択すること」を想定した。

<水銀等の排出状況>

実態調査結果によると、水銀濃度は 50 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ 以下のものが全体の 75% を占める一方、200 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ を超えるものもあった。セメントクリンカー製造施設は、製造工程が施設間で類似しているものの、原料の種類や配合、原料の水銀含有量が異なるため、水銀濃度が異なると考えられる。また、施設規模と水銀濃度との相関はみられなかった（参考資料 2 の図 II-5-9 参照）。なお、この分野の水銀濃度の対数値は、一定程度の正規性を示すと考えられる（参考資料 2 の別添 5 参照）。また、環境省法のデータは全て標準酸素補正方式による 10%酸素換算値であり、環境省法以外のデータは、酸素換算をしていないものも含まれる。

表 2-5-1 セメントクリンカー製造施設の水銀濃度

石灰石の水銀含有量	測定法の種類	施設数 (データ数)	水銀濃度 ($\mu\text{g}/\text{Nm}^3$)		
			範囲(算術平均)	幾何 平均値	対数 標準偏差
0.05 mg/kg 未満	環境省法	33(57)	0.9~200(34)	19	3.1
	環境省法以外	33(200)	0.2~220(30)	16	4.2
0.05 mg/kg 以上	環境省法	15(41)	2.1~260(63)	42	2.7
	環境省法以外	17(80)	1.4~200(61)	47	2.3
全体	環境省法	48(98)	0.9~260(46)	27	3.1
	環境省法以外	50(280)	0.2~220(39)	21	4.0

<諸外国の排出基準>

我が国の施設からの水銀濃度と諸外国の排出基準の値と比較すると、ほとんどの国の基準値を下回るデータがある一方、大幅に上回るデータもあった(参考資料5参照)。

なお、Renzoni et al. (2010)の報告書によると、62カ国における1,681の排ガス濃度(乾ガス、酸素濃度10%)データを分析し、算術平均 $12 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$ 、幾何平均 $5 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$ と記載があるとおり、上述の日本のデータを比較した場合、諸外国と比べ高めの傾向がある。原料に占める代替原料の割合が、諸外国に比較して高い傾向があること、ダストシャットリングを行っていないこと、セメントキルンダストを外部に処理委託せず、内部で循環させていることが、日本の水銀濃度が諸外国より高い原因の一つと考えられる。

<上記を踏まえた評価>

これらのことから、水銀濃度が他の施設分類に比較して高濃度であること、現状のセメントクリンカー製造設備に設置されている排ガス処理設備には水銀の排出抑制効果がないこと等を考慮すれば、何らかの排出抑制を検討する必要があるものと考えられる。

(2) 排出基準の値

(1)で示された事項を考慮して基準値を設定するに当たり、新規施設については、原料の水銀含有量が比較的多いことが想定される場合には、「スクラバー及びダストシャットリング」などのように「BAT/BEP ガイダンスにおいて水銀の排出抑制に有効とされる複数の技術」によって達成可能な水準とした。

既存施設については、水銀含有量が少ない原料・燃料等を選択することにより達成可能な基準とした。ただし、主原料である石灰石の水銀含有量が低い原料に変更することが困難であると認められる場合には、特例として緩和した基準を適用することが考えられる。

具体的な検討結果は、表2-5-2のとおりである。

表 2-5-2 セメントクリンカー製造施設の排出基準

(標準酸素補正方式による 10%酸素換算値)

対象施設	対象規模	排出基準 (µg/Nm ³)	
		新規	既存
セメントの製造の用に供する焼成炉	火格子面積が 1 m ² 以上であるか、バーナーの燃料の燃焼能力が重油換算一時間当たり 50 L 以上であるか、又は変圧器の定格容量が 200 kVA 以上であるもの。	50	80 注1

注1 原料とする石灰石の水銀含有量が 0.05 mgHg/kg-Limestone (重量比) 以上であるものについては、140 µg/Nm³

3. 排出基準の適用に当たっての留意事項

3.1 排出基準についての十分な周知

今般の規制は、環境中を循環する水銀の総量を地球規模で削減するという水俣条約の趣旨に沿って、水銀の大気排出量をできる限り抑制することを目的としている。したがって、排出基準の性格や測定値の評価等については、大気汚染防止法における従来の大気汚染物質の規制とは異なった取扱いが求められる。このことは、水銀規制の目的や制度を地方自治体や事業者等の関係者に説明する際に、誤解されないように十分に周知していく必要がある。

また、本答申でとりまとめた排出基準は、大気中に排出された水銀等を直接吸入することによる健康被害を防止するというよりも、環境中を循環する水銀の総量を地球規模で削減するという観点から水銀の大気排出量をできる限り抑制すべく設定しており、排出基準を超える水銀等が排出されたとしても直ちに地域住民に健康被害を生じるものではないことに留意が必要である。

なお、一般環境における大気中の水銀濃度をみると、国及び地方公共団体が実施しているモニタリング（平成 26 年度は規制対象施設周辺を含む全国約 300 地点で実施）の結果、全ての測定地点において「環境中の有害大気汚染物質による健康リスクの低減を図るための指針となる数値（指針値）¹⁸」の年平均値 40 ng/m³

¹⁸ 中央環境審議会の答申「今後の有害大気汚染物質対策のあり方について（第七次答申）」（平成 15 年 7 月 31 日）で指針値が示されているが、その際の検討資料である「別添 2-3 水銀に係る健康リスク評価について」において、水銀蒸気の吸入曝露による慢性影響に関するデータを総合的に判断し、LOAEL(最小毒性量)に相当する気中濃度は 20 µg/m³前後とされており、指針値として年平均 40 ng/m³が提案されている。

を大きく下回っており（最大 4.9 ng/m³）、現状においても直接吸入することにより健康に影響がある濃度レベルではないと考えられている。

また、排出基準の設定にあたり、BAT を想定したが、規制手法としては、構造・設備規制ではなく、濃度規制であることに留意する必要がある。事業者は、排出基準を遵守するための方策として、原料・燃料等の選択、施設の稼働条件の最適化、排ガス処理設備の設置等について、自ら判断してその事業活動に応じ最適な組合せを選択できる。

3.2 諸外国の排出基準との比較

本答申でとりまとめた水銀排出施設の排出基準は、諸外国の水銀排出基準も考慮して設定しており、概ね国際的に遜色のない水準である。先に述べたように、諸外国の排出基準と比較する際には、基準値だけでなく、規制の対象や測定方法、基準遵守の判定方法などについても考慮する必要がある。例えば、今般の規制は、バッチ測定の結果を基準値と照らし合わせ基準値を超える値が検出された場合には再測定を行うという方式が適当であるとしているが、こうした方式による基準値は、年間を通して排出量の変動が平準化される年平均値での基準値と値の大小での単純な比較はできない。

また、例えば、米国の石炭火力発電所の排出基準は本答申でとりまとめた排出基準よりも値自体は厳しいものであるが、石炭火力発電所からの水銀排出量が米国では全体の半分を占めるのに対し我が国では7%程度であること、米国では事業者が複数の施設を有している場合に一つのグループとして水銀濃度の平準化が認められていること、施設の不具合により排出基準値を超えた場合には基準値違反の取り扱いをケースバイケースで判断する裁量の余地が与えられていることなど、我が国の状況とは異なることに留意する必要がある。

3.3 マテリアルフローを踏まえた水銀排出量の管理

本答申では水銀の大気排出抑制対策についてとりまとめたが、環境中を循環する水銀の総量を削減するという水俣条約の趣旨に沿えば、大気中に排出される水銀等の抑制によって水銀等が水や土壌、廃棄物などに移行するだけでは本質的な解決策とはならない。したがって、大気のみでなく水銀等のマテリアルフローを踏まえた排出量の管理が必要である。

特に、大気中への水銀等の排出量は原料・燃料等の水銀含有量にも影響されることから、原料・燃料等の燃焼前の時点での水銀管理が重要であり、こうした措置はBAT/BEP ガイダンス案にも記載されている。今後、水銀による環境の汚染の防止に

関する法律や廃棄物処理法による措置と今般の大気排出規制が相俟って、水銀の総量の削減が進むことが期待される。

III. 自主的取組の推進

1. 要排出抑制施設

平成 27 年答申において、「水俣条約附属書 D には掲げられていない施設のうち、鉄鋼製造施設のような我が国において附属書 D 対象施設と同等に水銀を相当程度排出している施設については、水俣条約では対応を求められていないが、水俣病経験国として水俣条約の趣旨を積極的に捉える観点から、附属書 D 対象施設に準じた排出抑制取組を求めることが適当である」とされている。

これを踏まえ、改正大気汚染防止法において、要排出抑制施設とは、「工場又は事業場に設置される水銀等を大気中に排出する施設（水銀排出施設を除く。）のうち、水銀等の排出量が相当程度多い施設であって、その排出を抑制することが適当であるもの」としている。

今回、実態調査結果を踏まえ、大気排出インベントリーを更新して 2014 年度ベースとした（参考資料 3 参照）。更新後の大気排出インベントリーにおける規制対象施設分類別排出量のうち、廃棄物焼却施設を一般廃棄物、産業廃棄物、下水汚泥に区分したとしても、最小の排出量は、産業用石炭燃焼ボイラーの 0.24 トン/年となった。

更新後の大気排出インベントリーにおいて、これまでの施設区分に従った規制対象施設以外の施設分類のうち、大気排出量が 0.24 トン/年以上となる施設分類は、鉄鋼製造施設のみであった。このうち、焼結炉（ペレット焼成炉を含む。）と電気炉（廃棄物を処理する炉を除く。）からの水銀排出量は、鉄鋼製造施設全体の排出量の 94%を占める（図 2 参照）。

このため、「要排出抑制施設」は、水銀排出施設とされる施設種類以外の施設であって、「製鉄又は製鋼の用に供する焼結炉（ペレット焼成炉を含む。）及び電気炉」とすることが適当である。

今後、要排出抑制施設を有する事業者においては、自主管理基準の設定や、施設の新増設時における水銀を除去する設備の設置等の排出抑制措置の実施、排出状況の測定、自主管理基準達成状況について評価・公表の実施、インベントリー策定への協力等が行われることになるが、こうした自主的取組のフォローアップの在り方について検討を進めるべきである。

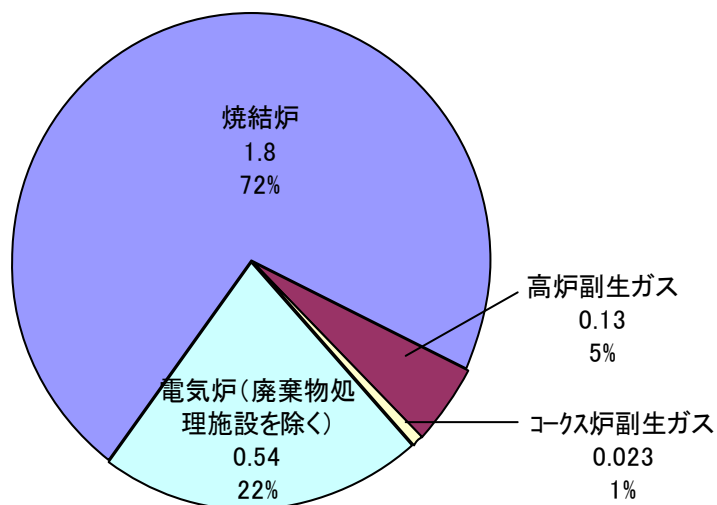


図2 鉄鋼製造施設における水銀排出量（トン/年）の内訳（施設種類ごと）

2. 全ての事業者による自主的取組の推進

改正大気汚染防止法では、「事業者は、その事業活動に伴う水銀等の大気中への排出の状況を把握し、当該排出を抑制するために必要な措置を講ずるとともに、国が実施する水銀等の大気中への排出の抑制に関する施策に協力しなければならない。」としている（第18条の33）。

全ての事業者は、自主的な取組として、水銀濃度の測定や測定結果の国への提供、水銀を含有する原料又は廃棄物の搬出者（廃棄物にあっては排出者）である場合には水銀含有量を把握し引き渡し先への情報提供等に努めることが適当である。

IV. 排ガス中の水銀測定方法

1. 測定方法に関する全般的事項

排ガス中の水銀測定方法は、別紙のとおり、ガス状水銀及び粒子状水銀（以下「全水銀」という。）を測定対象とし、ガス状水銀については、原子吸光分析装置により、粒子状水銀については、湿式酸分解法-還元気化-原子吸光法又は加熱気化-原子吸光法により測定する方法とすることが適当である。具体的には、以下のとおりである。

1.1 測定対象

測定対象については、欧米の測定方法（EN13211、EPA method 29 等の湿式吸収法）が全水銀を対象としており、諸外国の水銀排出データと比較検証可能な測定対象となることが望ましいこと、平成 27 年度に環境省及び事業者が実施した水銀排出実態調査の結果において一部の施設で粒子状水銀がガス状水銀と同程度検出されていることから、全水銀とすることが適当である。

ただし、事業者の負担を軽減する観点から、排ガス中の全水銀に占める粒子状水銀の質量比が十分に低いことが確認できた場合¹⁹には、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である。加えて、本測定法による全水銀の排出状況が十分に把握されていない現状においても、各施設において全水銀に占める粒子状水銀の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り、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適当である。

具体的には、事業者が、粒子状水銀の濃度について、ガス状水銀の試料ガスにおける定量下限値未満又は全水銀に占める粒子状水銀の割合が 5%未満であることを、法施行後 3 年間、本測定法により定められた測定頻度と同回数測定によって確認することが必要である。ただし、水銀濃度の測定結果の年平均値が 50 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ 以上の施設にあっては、粒子状水銀の濃度について、ガス状水銀の試料ガスにおける定量下限値未満又は 2.5 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ 未満であることを同様に確認することとする。

¹⁹ EN13211 では「If the sum of the mercury content in the dust phase and droplets to less than 1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, then gaseous mercury can be sampled non-isokinetically.」との記載があり、粒子状水銀の試料採取を省略できるわけではないが、定量するために必要となる等速吸引を実施しなくてもよいという規定がある（The European Standard EN 13211(2001)）。

さらに、その後少なくとも水銀濃度の測定結果の保存義務期間（3年）を超えない期間に1回の頻度で、その排出状況が継続していることを確認することとし、水銀排出施設若しくは排ガス処理設備に変更があった場合又は水銀排出施設への投入物に大幅な変更があった場合には、その都度確認することが必要である。

また、規制主体である都道府県等においても、排ガス中の水銀測定について適切な運用がされているか立入検査等によって確認することが必要である。

1.2 測定方式

連続測定は、水銀濃度の変動をとらえて年間排出総量を把握できる点において優れているものの、測定機の導入・維持管理にかかる事業者の負担が大きいこと、現在の測定機では粒子状水銀が測定対象外であること、及び測定範囲の下限値が $1 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$ （JIS K 0222(3)）程度であるため石炭火力発電所等から排出される低濃度域²⁰の水銀濃度の測定には不向きであること等の難点がある。このため、水銀の測定方式としては、バッチ測定が適当である。

なお、今後、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とした施設においては、連続測定を水銀濃度の測定方法に追加することも考えられるが、その場合にも連続測定にかかる事業者負担が過大でないこと及び定量下限値又は指示誤差が十分に低いことが前提となる。このことは、将来的に連続測定においても粒子状水銀の測定が可能となり、連続測定の測定対象が全水銀となった場合も同様である。

また、連続測定については、測定機の納入後も保守点検等による性能維持が必要となるところ、一定の測定精度を確保する観点から、保守点検等にかかる体制や実施項目（特に、二価水銀の還元装置の還元効率の性能確認）等を検討する必要がある。

1.3 試料採取方法

全水銀を測定する場合、試料採取方法については、ガス状水銀と粒子状水銀を一括で試料採取することが望ましいことから、「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速により試料採取する方法（以下「メインストリームサンプリング」という。）」が基本となる。ただし、適切な試料採取量が、一部の施設を除き、ガス状水銀と粒子状水銀とで大きく異なること

²⁰ 水銀大気排出実態調査結果によると、石炭火力発電所及び産業用石炭燃焼ボイラーの排ガス中水銀濃度は、概ね $1 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$ 程度と考えられる。

から、ガス状水銀の吸収液について、水銀吸収量を大幅に増加させることが必要となり、吸収液の濃度及び量並びに容器の容量を上げる事等による作業効率の低下等の様々な課題が考えられる。

一方、一括で試料採取する場合、「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引量を減少させてガス状水銀を試料採取する方法（以下「サイドストリームサンプリング」という。）」も考えられる。しかしながら、サイドストリームサンプリングは国内で広く普及した試料採取方法ではないことから、測定実績に乏しいという課題がある。

したがって、現時点では、全水銀を測定する場合に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を用いて一括で試料採取する方法を義務付けることは時期尚早と考えられ、ガス状水銀と粒子状水銀は別々に試料採取することが適当である。ただし、可能な限り、それぞれの試料採取の開始を同時にすることが望ましい。

1.3.1 ガス状水銀の試料採取方法

ガス状水銀については、JIS K 0222（排ガス中の水銀分析方法）の（1）湿式吸引-還元気化原子吸光分析法（以下「JIS法」という。）と同様、硫酸酸性過マンガン酸カリウム溶液（1.5 g-KMnO₄/L）に吸収させることとし、吸引流速は 0.5～1.0 L/min とすることが適当である。

また、吸引量は、平均的な排出状況を捉えるため、JIS法の 20 L 程度から増量させ、100 L 程度とすることが適当である。ただし、水銀排出施設を 1 時間間隔でバッチ稼働させている場合など、100 L 程度の連続吸引が不可能な場合は、連続吸引可能な最大吸引量とすることが適当である。

100 L 程度の吸引量であれば、ほとんどの施設の排ガスでは、吸収液量が JIS 法と同様の 100 mL でもガス状水銀の吸収能力を維持できると考えられる（一部の施設の排ガスでは、吸収液の増量又は吸収瓶（吸収液を入れた容器）の増加が必要な場合も想定される。）²¹。ただし、吸収能力が維持できていることを確認するため、吸収瓶を 2 本以上直列に連結し、最終の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することが適当である。

また、吸引流速が 0.5～1.0 L/min であれば、100 mL の吸収液の容器として、国内で一般的な容量である 250 mL 容器（ろ過型又は円筒ろ過型のバブラー付きのも

²¹ 水銀大気排出実態調査結果によると、302 施設中 6 施設の排ガスで、硫酸性過マンガン酸カリウム溶液の色が消失したが、それ以外の施設の排ガスでは溶液の色の消失が確認されなかった。

のが望ましい) を用いても、下流に設置している吸収瓶の吸収液に飛沫することはないと考えられる。

この他、JIS 法において、「鉱石などのばい焼ガスなど二酸化硫黄の濃度の高い排ガスや有機物の多い排ガスでは、水酸化カリウムなどの吸収液による洗浄を行う。」とされているものの、硫黄分を多く含む排ガスでは、水酸化カリウム溶液による排ガス洗浄を行った場合に疑似ピークが検出されることに加え、欧米の規格では、洗浄に過酸化水素を採用²²している。したがって、排ガスの洗浄が必要な場合は、過酸化水素などを用いることとし、洗浄に用いた溶液の下流の吸収液への飛沫を防ぐこと及び下流にある装置を保護するため、洗浄に用いた溶液と過マンガン酸カリウム溶液との間に空瓶を置くことが適当である。更に、洗浄に用いた溶液及び空瓶に捕集された溶液についても、水銀濃度の定量を行うことが必要である。

排ガスの洗浄を行う場合、実際の排ガス中に含まれる夾雑物の種類や濃度は様々であると考えられることから、一律に規定しないが、試料採取中に過マンガン酸カリウム溶液の変色が生じないように、それぞれの排ガスの特徴に応じて、事業者が適切に洗浄の方法を判断することが望ましい。

1.3.2 粒子状水銀の試料採取方法

粒子状水銀の試料採取については、JIS Z 8808 (排ガス中のダスト濃度の測定方法) に準拠してフィルターに粒子状水銀を含むダストを等速吸引により捕集し、試料ガス採取量は 1000 L 程度を目安とすることが適当である。ただし、水銀排出施設を 1 時間間隔でバッチ稼働させている場合など、1000 L 程度の連続吸引が不可能な場合は、連続吸引可能な最大吸引量とすることが適当である。

なお、試料採取にあたっては、原則として JIS Z 8808 の 9.2 (ダスト試料採取装置の構造) の 1 形とし、採取管及びダスト捕集器の温度を煙道の排ガスの温度と同じにすることが可能な場合には、2 形でもよいとすることが適当である。

²² EPA method 29 では、10% H_2O_2 /5% HNO_3 を用いている。

1.4 分析方法

1.4.1 ガス状水銀の分析方法

ガス状水銀の分析については、JIS 法と同様、原子吸光分析装置を用いることが適当である。

諸外国においては、原子蛍光分析装置による分析も行われているが、我が国においては使用実績が少なく、JIS 規格やその他の水銀にかかる規制の測定法においても、原子吸光分析装置のみが用いられている。このため、原子吸光分析装置による分析以外の方法については、JIS 規格等において取り入れられた時点で、追加を検討すべきである。

1.4.2 粒子状水銀の分析方法

粒子状水銀の分析については、湿式酸分解法-還元気化-原子吸光法又は加熱気化-原子吸光法を用いて分析することとし、湿式酸分解法-還元気化-原子吸光法を用いる場合は、底質調査法（平成 24 年 8 月 環境省水・大気環境局）に準じて分析することが適当である。

その他の分析方法については、研究機関において用いられているものが多く、一般的な事業者が用いる測定方法としては、習熟が必要な分析方法であると考えられる。

1.5 測定に関する具体的内容

測定に関する具体的な内容について、ガス状水銀は JIS 法を基本とし、粒子状水銀は JIS Z 8808（排ガス中のダスト濃度の測定方法）及び底質調査法（平成 24 年 8 月 環境省水・大気環境局）又は加熱気化-原子吸光法を基本とすることが適当である。

ただし、排ガスの洗浄方法や試料調製時の配管（採取管及び導管を含む。）等の洗浄方法については、個々の施設の特徴が様々であることから、一律に規定しないが、それぞれの施設の特徴に応じて事業者が適切に対応することが適当である²³。

²³ EN13211 では「The amount of mercury collected in the second absorber shall correspond to less than 5% of total amount of mercury in both absorbers or less than 2 µg/m³, whichever is the greatest.」との記載がある（The European Standard EN 13211(2001)）。

1.6 測定結果の補正方法

補正方法については、水銀等の大気排出規制が濃度規制を採用していることから、原則として標準酸素濃度補正方式を採用することが適当である。

また、標準酸素濃度については、他の大気排出規制物質の排出基準において設定されている値とすることが適当である。具体的な補正方法を式1に示す。

$$C = (21 - O_n) / (21 - O_s) \times C_s \quad \dots \dots \dots \text{式1}$$

C : 酸素濃度 O_n における濃度

O_n : 水銀排出施設の種類ごとに定められた標準酸素濃度 (%)

O_s : 排ガス中の酸素濃度 (20%を超える場合にあっては20%とする。)

C_s : 排ガス中の実測水銀濃度

表3 水銀排出施設の種類ごとに定められた標準酸素濃度

施設の種類	O_n
石炭を燃焼するボイラー	6
セメントの製造の用に供する焼成炉	10
廃棄物焼却炉(廃棄物焼却炉でもある製鋼用電気炉を除く。)	12

ただし、非鉄金属の精錬(二次精錬を含む。)又は精製の用に供する焙焼炉、焼結炉(ペレット焼成炉を含む。)、煨焼炉、溶鋇炉(溶鋇用反射炉を含む。)、転炉、平炉、溶解炉、及び乾燥炉については、個別の工程や施設ごとに燃焼温度、空気比等の燃焼条件が異なり、排ガス中の残存酸素により評価することが困難であると認められること等から、標準酸素濃度補正を行わないことが適当である。

同様に、廃棄物焼却炉でもある製鋼用電気炉についても、排ガス中酸素濃度が一般大気程度²⁴の比率であることから、標準酸素濃度補正を行わないことが適当である。

²⁴ 水銀大気排出実態調査結果によると、廃棄物焼却炉でもある製鋼用電気炉の排ガス中酸素濃度は、18.4～21.0% (5施設、21データ)であった。

1.7 測定頻度

測定頻度については、規制対象となる事業者及び規制を実施する行政の双方に対して過度な負担を強いることのない、合理的なものとするため、水銀排出施設における他の大気排出規制物質の測定頻度²⁵及び後述する再測定を含めた水銀濃度の測定にかかる時間を考慮し、排ガス量が4万Nm³/時以上の施設にあっては、4ヶ月を超えない作業期間ごとに1回以上とし、排ガス量が4万Nm³/時未満の施設にあっては、6ヶ月を超えない作業期間ごとに1回以上することが適当である。

なお、水銀大気排出実態調査結果において、水銀排出がほぼ確認されなかった「専ら硫化鋳を原料とする乾燥炉」及び「専ら鉛バッテリー、ハンダ層又はハンダクリームを原料とする溶解炉」については、排ガス量に関わらず、年1回以上とすることが適当である。

また、ばい煙規制における排出基準は、「規制対象物質の量が著しく変動する施設にあっては、一工程の平均の量」とされている。一方、排ガス中の水銀濃度は、全ての施設において投入物の水銀含有量による変動があると考えられるため、その排出基準は全ての施設に対し「平常時における一工程の平均の量」とすることが適当である。

2. 測定結果の確認方法

水銀等の大気排出を抑制するためには、投入物の水銀含有量の低減化や排ガス処理を実施することが有効である。投入物については、その水銀含有量を管理することが利用可能な最良の技術の一つとされ、事業者が取り組むべき重要な措置であるものの、突発的に高い水銀含有量のものが混入する可能性がある。

このため、排ガス中の水銀濃度は、水銀排出施設及び排ガス処理設備が安定的に稼働しており、かつ排ガス処理設備として水銀等の大気への排出の削減に関する利用可能な最良の技術が導入されている場合であっても、投入物の水銀含有量によっては、突発的に高濃度となる可能性がある。

平成27年答申では、水俣条約第8条第4項が認める「利用可能な最良の技術に適合する」排出限度値による規制が適当とされ、その規制を行うに当たって、水銀濃度は一定の変動があるところ、平常時における平均的な排出状況を捉えた規

²⁵ ばい煙規制では、排ガス量が4万Nm³/時以上の施設にあっては、2ヶ月を超えない作業期間ごとに1回以上、排ガス量が4万Nm³/時未満の施設にあっては、6ヶ月を超えない作業期間ごとに1回以上の測定頻度となっている。

制とする必要があるとされている。また、水銀の測定方法について、排出状況を適切に代表する試料を測定できるサンプリング時間、方法及び頻度とすることに留意しつつ定めるべきとされているが、改正大気汚染防止法では、排出基準違反の継続性を改善勧告の要件²⁶としているため、排出基準の評価方法について、年平均値や移動平均のような評価に長期間を要する方法ではなく、測定の都度、排出基準に照らして評価する方法が適当である。加えて、事業者負担等の観点から一定の割り切りの下に試料採取時間及び測定頻度を設定するため、十分に変動を平準化する測定方法とすることが困難である。

このため、排出基準については、測定結果に一定の濃度変動が内在することに留意し、対象施設において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される。また、測定結果には水銀濃度の変動が内在することを踏まえれば、測定結果について平常における平均的な排出状況を捉えたものか適切に確認する必要がある。

とりわけ、個々の水銀排出施設について、排出基準値を上回る水銀濃度が検出された場合、複数回の再測定を速やかに行い、平均的な排出状況において排出基準値を上回っているのか一時的な高濃度を検出したのかについて可能な限り早く確認することが適切である。

具体的には、排出基準を上回る水銀濃度が検出された場合には、水銀排出施設の稼働条件を一定に保った上で、速やかに計3回以上の再測定（試料採取を含む。）を実施し、初回の測定結果を含めた計4つ以上の測定結果のうち、最大値及び最小値を除く全ての測定結果の平均値により評価することが適当である。なお、速やかな再測定とは、初回の測定結果が排出基準の値の1.5倍を超過していた場合は、初回の測定結果が得られた後から遅くとも30日までの間に実施すること、それ以外の場合は初回測定結果が得られた後から遅くとも60日までの間に実施することを原則とする。加えて、測定結果は、初回のものを含め、全て記録・保管しておく必要がある。再測定後の評価においても排出基準値を上回る水銀濃度が検出された場合には、関係自治体にその旨を連絡するとともに、原因究明を行い、再発防止の措置をとることが必要である。

²⁶ 都道府県知事は、水銀排出者が排出する水銀等の排出口における水銀濃度が排出基準に適合しない水銀等を継続して大気中に排出すると認めるときは、当該水銀排出者に対し、期限を定めて、当該水銀排出施設の構造若しくは使用の方法若しくは水銀等の処理の方法の改善又は当該排出施設の使用の一時停止その他水銀等の大気への排出を減少させるための措置をとるべきことを勧告することができる（改正大気汚染防止法第18条の29）。

また、規制主体である都道府県等においても、水銀濃度の測定や結果の記録・保管について適切な運用がされているか立入検査等によって確認することが必要である。

V. 今後の課題

1. 排出実態を踏まえた更なる対応

改正大気汚染防止法の施行後は、全ての水銀排出施設において、水銀濃度の測定が行われることから、今回の実態調査よりも詳細な排出実態が把握できる。また、今後は、測定結果に基づき水銀等の大気排出インベントリーも定期的に更新されることになる。こうした詳細かつ最新の排出実態を踏まえて、施行後 5 年を目途に、必要に応じて制度の見直しを行うことが適当である。

例えば、今回は、石炭ガス化発電については、新しい技術ということもあって排出実態が十分に把握できなかつたことから、水銀排出施設には含めなかつたが、今後、排出実態を把握し、水銀排出施設としての追加について検討を進めるべきである。

2. 技術の進歩等への対応

今般とりまとめた排出基準の特徴は、可能な限り BAT に適合した値としたことである。このため、水銀排出抑制技術の進歩に対応して、排出基準についても見直していく必要がある。

特に、改正大気汚染防止法の施行により、水銀等に着目した排出抑制対策が全国的に行われることとなり、水銀排出抑制技術（施設の稼働条件の最適化等を含む。）のノウハウが今後蓄積されていくと考えられる。また、国際的にも、水俣条約の発効を経て各国の取組が本格化することで、技術が進歩し、BAT/BEP ガイダンスが更新されていくことになる。一方で、将来的に原料・燃料等の水銀含有量が変動し、水銀濃度に影響を与えることも想定される。

こうした国内外の技術の進歩や原料・燃料等の動向を把握し、規制対象施設や排出基準等について見直していくことが適当である。

3. 測定方法に関する継続的な検討

試料採取方法に関して、「メインストリームサンプリング」は、吸収液の増量や過マンガン酸カリウム濃度を上げることに伴う作業効率の低下等の懸念が考えられる。一方、「サイドストリームサンプリング」は、ガス状水銀と粒子状水銀を別々に試料採取する方法に比べ、流量制御システムが必要となり、試料採取にかかる装置が複雑となる欠点がある。

これらの方法は、全水銀の測定を前提としているため、排ガス中の全水銀に占める粒子状水銀の質量比が十分に低い施設の場合、過剰な事業者負担となる可能性がある。ただし、排ガス中の全水銀に占める粒子状水銀の質量比が十分に低くない施設の場合、別々に採取する方法よりも一括で試料採取できることから、効率的となる可能性がある。例えば、試料採取孔の内径の制約により、粒子状水銀とガス状水銀の試料採取の開始を同時にできない場合には、「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」が試料採取にかかる時間の短縮につながり、事業者負担の軽減につながる可能性がある。したがって、「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。

さらに、改正大気汚染防止法の施行後は、全ての水銀排出施設において、水銀濃度の測定が行われることから、今回の実態調査よりも詳細な排出実態が把握できる上、今後は、水銀等の大気排出量のインベントリーも定期的に更新されていくことになる。こうした詳細かつ最新の排出実態を踏まえて、施行後 5 年を目途に、必要に応じて、粒子状水銀についての測定の省略の考え方をはじめ、測定頻度、測定結果の確認方法等、測定方法の見直しを行うことが適当である。

加えて、諸外国の水銀排出データと比較検証するため、精度管理等について、引き続き検討すべきである。

4. 地球規模での水銀削減への貢献

水銀等の大気排出を抑制した上で、資源リサイクルを促進していくという我が国の取組が、諸外国にとって先進的な事例となるよう、事業者による排出抑制の

取組、国民による適切な製品選択及び廃棄行動、行政による技術等の普及啓発等について、それぞれが取り組むことが適当である。

また、地球全体での水銀排出量を削減していくために、国内に限らず、開発途上国に対し、先進的な取組の紹介等も含めた能力形成及び技術援助等の支援を行うことが適当である。

排ガス中の水銀測定方法

1 用語の定義

(1) 排ガス

燃料、その他のものの燃焼・合成・分解、熱源としての電気の使用、機械的処理などに伴って発生する固体粒子を含むガス。水分を含まないガスを乾き排ガスといい、水分を含むガスを湿り排ガスという。

(2) ガス状水銀

排ガス中に気体として存在する水銀及びその化合物の総称

(3) 粒子状水銀

排ガス中のダストに含まれる水銀及びその化合物の総称

2 試料採取

ガス状水銀及び粒子状水銀の試料採取は、可能な限り同じ開始時間とする。

なお、試料採取に当たっては、事前の調査及び準備を十分に行うこと（参考1. 参照のこと）。

また、試料採取時の状況は、異常値や特異値が検出された際の測定結果の検証に必要な情報であるため、必ず記録すること（参考2. 参照のこと）。

2. 1 ガス状水銀

(1) 試薬

試薬は必要に応じ、有害金属分析用又は精密分析用を用いる。試料採取に当たっては、次に掲げる試薬を用いる。

ア 水

JIS K 0557 に規定する A4（又は A3）の水

イ 硫酸（1+15）

水 15 容をビーカーにとり、これを冷却し、かき混ぜながら JIS K 8951 に規定する硫酸 1 容を徐々に加える。

ウ 過マンガン酸カリウム溶液（3 g/L）

JIS K 8247 に規定する過マンガン酸カリウム 3 g を水に溶かし、ガラスろ過器（G4）でろ過後、水を加えて 1 L とする。着色ガラスに保存する。

エ 吸収液

等量の過マンガン酸カリウム溶液（3 g/L）と硫酸（1+15）とを混合し、着色ガラス瓶に保存する。

オ 硝酸（5%）（洗浄用）

JIS K 8541 に規定する硝酸を水で調製する。

カ 硝酸（10%）

JIS K 8541 に規定する硝酸を水で調製する。

キ 過酸化水素水（20%）

JIS K 8230 に規定する過酸化水素を水で調製する。

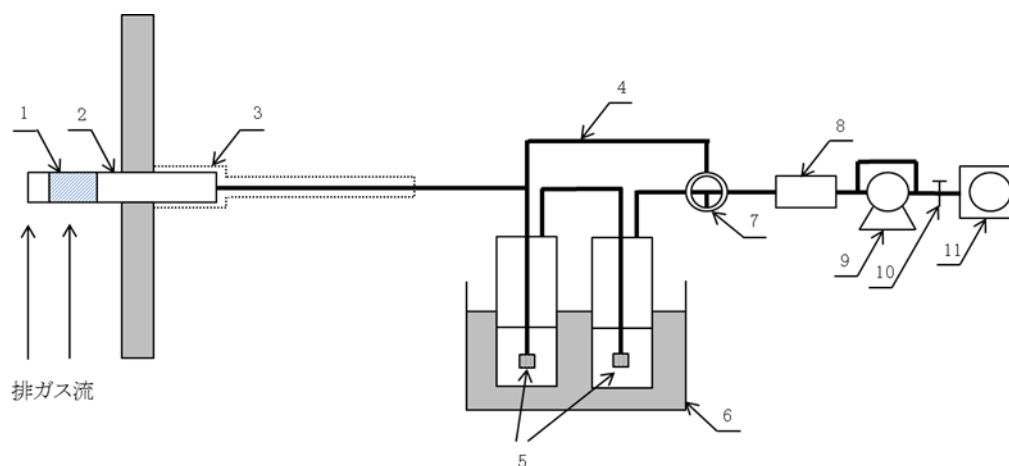
ク 硝酸（5%）/過酸化水素水（10%）

硝酸（10%）と過酸化水素水（20%）を等量混合し、調製する。

（2）器具及び装置

試料採取に当たっては、次に掲げる器具及び装置を用いる。

また、JIS K 0095 の 6.（試料採取装置）に規定するほか、次のとおりとする。試料採取装置の構成の一例を図 1 に示す。なお、器具及び装置は、5%硝酸で十分洗浄し、空試験によって測定に支障がないことを確認する。



- | | | | |
|---------|------------|------------|--------|
| 1:ろ過材 | 2:試料ガス採取管 | 3:保温ヒーター | 4:バイパス |
| 5:吸収液 | 6:冷却槽 | 7:流路切換コック | 8:乾燥管 |
| 9:吸引ポンプ | 10:流量調整コック | 11:湿式ガスメータ | |

図 1 試料採取装置の構成（一例）

ア 採取管

採取管は、排ガス温度に応じてほうけい酸ガラス、石英ガラス、チタン、セラミック又は四ふつ化エチレン樹脂製のものを用いる。

イ 導管

四ふつ化エチレン樹脂製のものを用いる。加熱が必要ない場合には、特殊塩化ビニル樹脂製の導管を用いることができる。接続部にグリースは使用しない。

ウ 吸収瓶

吸収瓶は容量 250 mL のものを用いる。

エ 吸引ポンプ

ア～ウまでの器具を装着した状態において 0.5～1 L/min の流量でガスを吸引することができるもの(流量調整機能を有するものに限る。)を用いる。

オ 流量計

湿式または乾式ガスメーターを用いる。また、当該ガスの流量を 0.1 L/min の単位まで測定できるものを用いる。

(3) 採取方法

試料採取方法の一般的事項は、JIS K 0095 による。

また、試料採取に当たっては、JIS K 0095 の 6.8 吸収瓶法(試料ガス量をガスメーターで計測する場合) [図 2 a)] によるほか、次のとおりとする(注1)。

(注1) 鉍石などのばい焼ガスなど二酸化硫黄の濃度の高い排ガスや有機物の多い排ガスでは、5%硝酸/10%過酸化水素溶液などによる洗浄を行う。なお、排ガスの洗浄を行う場合は、JIS K 8230 に規定する過酸化水素を用いるなど試薬の品質に留意する。また、洗浄に用いた溶液についても、水銀の定量を行う。

ア 試料採取位置

流速の分布が均一な位置を選ぶ。

イ 吸収瓶

吸収瓶は、あらかじめ 5%硝酸 (1+9) 及び水で洗浄し乾燥したもの。吸収液を 100 mL 入れ、冷却槽に入れて冷却する。吸収瓶は、ろ過型又は円筒ろ過型のバブラー付きのものが望ましい。

また、採取に当たっては、吸収瓶は 2 本以上(注2)を直列に連結する。

なお、試料採取に当たって排ガスの洗浄を行う場合は、洗浄のための瓶と吸収瓶との間に空瓶を 1 個置く。

(注2) 最終の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。また、2 本超の吸収瓶が必要な場合、1 本目の吸収瓶の交換によって、吸収液の水銀吸収能力を維持してもよい。

ウ 吸引量

吸収流速を 0.5～1.0 L/min とし、吸引量は 100 L 程度とする。ただし、吸収液の過マンガン酸カリウムの色が消失するまで吸引してはならない。

2. 2 粒子状水銀

(1) 器具及び装置

測定点の排ガス流速に対して相対誤差-5～+10%の範囲内で等速吸引による試料ガスの採取が可能であり、採取装置のダストなどによる汚染及び試料採取中に現場の大気の混入などがない器具及び装置を用いる。なお、器具及び装置は、5%硝酸で十分洗浄し、空試験によって測定に支障がないことを確認する。

また、ダスト捕集器の位置は、JIS Z 8808 の 9.2 (ダスト試料採取装置の構成) の 1 形とする (注 3) ことその他、次のとおりとする。

(注 3) 採取管及びダスト捕集器の温度を煙道の排ガスの温度と同じにすることが可能な場合には、2 形でもよい。

ア 採取管

採取管は、排ガス温度に応じてほうけい酸ガラス、石英ガラス、チタン、セラミック又は四ふつ化エチレン樹脂製のものを用いる。また、採取管内外のガスの流れが乱れないようにする。

吸引ノズルの内径は 4 mm 以上とし、これを 0.1 mm の単位まで正確に求めておく。先端は、30° 以下の鋭角に仕上げるか、滑らかな半球状とし、内外面は滑らかになっていなければならない。採取管のノズルから捕集部までの管内は滑らかで、急激な断面の変化があってはならない。また、材質は JIS K 0095 の 6.2 (材質) に、構造は JIS Z 8808 の 9.3.1.2a) (吸引ノズル) によることとし、あらかじめ 5%硝酸で洗浄し、乾燥して保存する。

イ ダスト捕集器

ダスト捕集器は、JIS Z 8808 の 9.3.1.2b) (ダスト捕集器) に規定するろ紙を用いるダスト捕集器とする。ただし、ろ紙は、JIS K 0901 に規定する気体中のダスト試料捕集用ろ過材の性能試験方法によって捕集率、圧力損失、吸湿率、加圧強度及び JIS K 0901 の 5.6 において規定された金属の含有量が明らかかなものを選定する。

ウ 吸引ポンプ

アからウまでの器具を装着した状態において 10～40 L/min の流量で排ガスを吸引することができるもの。

エ 流量調整部

湿式または乾式ガスメーターを用いる。また、排ガスの流量が 10～40 L/min の範囲を 0.1 L/min まで測定できるものを用いる。

(2) 採取方法

試料採取方法の一般的事項は、JIS K 0095 による。

また、試料の採取方法は、JIS Z 8808 の 10. (ダスト試料の採取方法) の規定によることとし、1000 L 程度以上採取する。

なお、試料ガスの採取の準備や試料ガスの採取の記録にあたっては、それぞれ参考 1. 及び参考 2. を参照のこと。

ア 測定位置

試料の採取位置は代表的な性状のガスが採取できる位置とし、JIS Z 8808 の 5. (測定位置、測定孔及び測定点) に規定する測定点のうち、可能な限り平均流速に近い地点 (等速吸引が可能な地点) とする。

イ JIS Z 8808 に準じて、排ガスの温度、流速、圧力、水分量などを測定し、測定点における排ガス流速を計算する (注 4)。

(注 4) 一酸化炭素、酸素などの連続測定を同時に行う場合には、特に断らない限り試料採取時間帯の 1 時間以上前から終了まで連続して行い、運転状態の同時確認を行う。

ウ 試料ガスの採取量、採取時間を考慮して吸引流量を算出し、等速吸引となるようにノズルの内径を決定する。

エ 採取装置を組み立て、漏れ試験を行う。漏れ試験は、採取管のノズルの口をふさいで吸引ポンプを作動させ、ガスメーターの指針が停止していればよい。この試験結果を記録しておく。

オ 採取管のノズルを、排ガスの流れと逆向きにして測定孔から測定点まで挿入し、ガスメーターの指示値を読み取っておく。吸引ポンプの作動とともに採取管のノズル方向を排ガスの流れに正しく直面させ、等速吸引によって排ガスを吸引する。そのときの注意点は次による。

(ア) 採取管のノズルから吸引するガスの流速は、測定点の排ガス流速に対して相対誤差-5～+10%の範囲内とする。排ガスの流速を 60 分間ごとに測定し、等速吸引量を調節することが望ましい。また、等速吸引を行っているうちに吸引流量が低下し、等速吸引が困難な場合には、吸引を一時停止し、捕集部のろ過材などを交換する。

(イ) 試料採取中少なくとも1回は採取装置の漏れ試験を行う。この場合は、試料採取点の酸素の濃度と採取装置のポンプ出口の酸素の濃度とに差がないことで漏れないことを確認する(注5)。この試験結果は記録しておく。また、フィルター捕集部のろ過材の交換などでラインが外された場合には、復帰後に必ず行う。

(注5) 酸素の濃度の測定は、JIS K 0301による。

カ ガスメーターの温度及び圧力を記録しておく。

キ 試料ガスの必要量を吸引採取したならば、採取管のノズルを再び逆向きにし、吸引ポンプを停止し、ガスメーターの指示を読み取った後、採取管を取り出す。なお、ダクト内が負圧の場合は、吸引ポンプを作動させたまま速やかに採取管をダクト外に取り出し、ポンプを停止する。

3 分析試料の調製

3.1 ガス状水銀

(1) 試薬

試薬は必要に応じ、有害金属分析用又は精密分析用を用いる。試料採取に当たっては、次に掲げる試薬を用いる。

ア 水

JIS K 0557に規定するA4(又はA3)の水

イ 硫酸(1+1)

水1容をビーカーにとり、これを冷却し、かき混ぜながらJIS K 8951に規定する硫酸1容を徐々に加える。

ウ 過マンガン酸カリウム溶液(50 g/L)

JIS K 8247に規定する過マンガン酸カリウム50gを水に溶かし、ガラスろ過器(G4)でろ過後、水を加えて1 Lとする。着色ガラスに保存する。

エ 塩化ヒドロキシルアンモニウム溶液(200 g/L)

JIS K 8201に規定する塩化ヒドロキシルアンモニウム20gを水に溶かして100 mLにする。

オ 塩化ヒドロキシルアンモニウム溶液(20 g/L)

塩化ヒドロキシルアンモニウム溶液(200 g/L) 10 mLに硫酸(1+1)数滴を加え、水で100 mLとする。

カ 硝酸(5%)

JIS K 8541に規定する硝酸を水で調製する。

(2) 器具及び装置

分析試料の調製に当たっては、次に掲げる器具及び装置を用いる。なお、器具及び装置は、5%硝酸で十分洗浄し、空試験によって測定に支障がないことを確認する。

- ア フラスコ
ガラス製。500 mL フラスコで、還流冷却器をすり合わせて装着できるもの。
- イ 還流冷却器
長さが約 30 cm のもの。

(3) 操作

ア 試料ガスを通じた吸収液（2. 1 (3) イで空瓶を置いた場合は、空瓶に溜まった水分を含む。）をフラスコに移す。その際、吸収瓶（空瓶を含む。以下、同じ。）ごとにフラスコを分ける。吸収瓶を少量の塩化ヒドロキシルアンモニウム溶液（20 g/L）及び水で洗い、それぞれのフラスコに加える（注6）。試料採取に用いた採取管、導管及び吸収瓶について、5%硝酸で洗い、それぞれのフラスコに加える。以下、フラスコごとに操作を行う。

（注6）試料ガス中に有機物を含まない場合には、イの操作は省略できる。この場合には、アの吸収液を適当なビーカーに移し、ウの操作を行う。

イ 還流冷却器を取り付け、突沸を避けながら静かに加熱し、1時間煮沸する。この間に、過マンガン酸カリウムの色が消失する場合（注7）には、温度を約60℃に下げ、過マンガン酸カリウム溶液（50 g/L）2 mLを加え、再び煮沸し、過マンガン酸カリウムの色が約10分間残るまでこの操作を繰り返す。温度を40℃以下に冷却する。

（注7）過マンガン酸カリウムの色が消失しても、二酸化マンガンが生成しているときは過マンガン酸カリウム溶液の追加は行わない。

ウ 溶液を振り混ぜながら塩化ヒドロキシルアンモニウム溶液（200 g/L）を滴加し、過剰の過マンガン酸カリウムを分解する（注8）

（注8）過剰の塩化ヒドロキシルアンモニウム溶液の添加は避ける。

エ 冷却後、溶液を全量フラスコ 300 mLに移し、水を標線まで加え、試料溶液とする。

オ 試料溶液に用いたものと同量の吸収液について、ア～エと同様な操作を行い、空試験用溶液とする。

3. 2 粒子状水銀

ろ紙に付着した粒子状水銀を以下の方法により、ろ紙全量を湿式酸分解して試料溶液とする。なお、試薬等は「3. 1 ガス状水銀」と同等のものとする。ただし、加熱気化-原子吸光法を用いる場合は、分析試料の調製を省略できる。

- ア ろ紙を分解フラスコに入れ、水を加えて約 50 mL とする。
 - イ 分解フラスコを冷水で冷やししながら、硝酸 20 mL を少しずつ加え、静かに混合した後、硫酸(1+1)20 mL を少しずつ加える。
 - ウ フラスコ内の反応が止むまで冷水中で放置した後、過マンガン酸カリウム溶液(30 g/L)20 mL を加えて振り混ぜ、室温で約 15 分間放置する。
 - エ 過マンガン酸カリウムの色が消えたときは、溶液の赤紫色が 15 分間持続するまで、過マンガン酸カリウム溶液(30 g/L)を少量ずつ加える。
 - オ ペルオキシ二硫酸カリウム溶液(50 g/L) (注9) 10 mL を加え、約 95 °C 以上の水浴中に分解フラスコ溶液部分を浸して 2 時間加熱する (注10)。
- (注9) JIS K8253 に規定するペルオキシ二硫酸カリウム 50g を水に溶かして 1L とする。なお、JIS K 8252 に規定するペルオキシ二硫酸アンモニウムを用いてもよい。いずれも溶液中の水銀は 1.0 µg/L 以下とする。
- (注10) この加熱操作中に過マンガン酸の色が消えた場合は過マンガン酸カリウム溶液(30 g/L)を追加してもよい。
- カ 液温を約 40 °C とし、尿素溶液(10 g/L) 10 mL を加え、溶液を振り混ぜながら、塩化ヒドロキシルアンモニウム溶液(20 g/L)を滴加し、過剰の過マンガン酸カリウムを分解する。
 - キ これをガラス繊維またはガラス繊維ろ紙でろ過し、全量フラスコ 200 mL に入れ、水を標線まで加え、これを試験溶液とする。

4 濃度測定

4. 1 ガス状水銀

(1) 試薬

試薬は必要に応じ、有害金属分析用又は精密分析用を用いる。また、濃度の測定に当たっては、次に掲げる試薬を用いる。

- ア 水
JIS K 0557 に規定する A4 (又は A3) の水

イ 硫酸

測定装置に定められた硫酸濃度になるように、定量の水をビーカーにとり、これを冷却し、かき混ぜながら JIS K 8951 に規定する硫酸を徐々に加える。

ウ 塩化すず（Ⅱ）溶液

JIS K 8136 に規定する塩化すず（Ⅱ）二水和物 10 g に硫酸（1+20）60 mL を加え、かき混ぜながら加熱して溶かす。冷却後、水を加えて 100 mL とする。この溶液は調製後 1 週間以内に使用する。

エ 水銀希釈用溶液

L-システイン 10 mg を全量フラスコ 1000 mL に入れ、水を加えて振り混ぜて溶かし、JIS K 8541 に規定する硝酸 2 mL を加え、水を標線まで加える。

オ 水銀標準液（100 mgHg/L）

JIS K 8139 に規定する塩化水銀（Ⅱ）67.7 mg を全量フラスコ 500 mL に入れ、水銀希釈溶液に溶かし、さらに、水銀希釈液を標線まで加え、原液とする。原液は冷蔵庫中に保存する。標準溶液は、使用時に、この原液を水銀希釈溶液で希釈して調製する。

（2）器具及び装置

濃度の測定に当たっては、次に掲げる器具及び装置を用いる。

ア 原子吸光分析装置

原子吸光分析装置又は水銀用原子吸光分析装置

イ 還元容器

通気管に気泡発生用フィルターをもつもの。容量は測定装置によって定められた量とする。

ウ 吸収セル

長さ 100～300 mm の石英ガラス、ガラス又はプラスチック（水銀を吸着しないもの。）製の管の両端に石英ガラス窓を付けたもの。

エ 空気ポンプ

0.5～3 L/min の送気能力をもつダイヤフラムポンプ又は同等の性能をもつ空気ポンプ。密閉循環方式の場合、水銀の吸着に注意する必要がある。

オ 流量計

0.5～3 L/min の流速が測定できるもの（注 11）

（注 11）密閉循環方式の場合には、流量計に水銀が吸着するおそれがあるため、流量計は装着しない。流量はあらかじめ空気ポンプの流量を調整し、最適流量とする。

カ 乾燥管

電子冷却式によるもの。又は、直管若しくはU字管に粒状の乾燥剤を充てんしたもの（注12）

（注12）吸収セル内の温度が周囲の温度よりも約10℃高くなるようにすれば乾燥管は用いなくてもよい。

オ 連結管

軟質の塩化ビニル樹脂とする。

（3） 操作手順

ア 試料溶液の適量（注13）を還元容器にとり、硫酸（注14）を試料に添加する。

（注13）試料採取量は、測定装置によって定められた量を採取する。

（注14）硫酸濃度及び添加量は、測定装置によって定められた濃度・量とする。

（備考）塩化物イオンを多量に含む試料では、試料溶液の調製時に、過マンガン酸カリウムによる処理において、塩化物イオンが酸化されて塩素となり、光を吸収して正の誤差を与える。この場合、塩化ヒドロキシルアンモニウム溶液を過量に加え、塩素を還元しておく。また、還元容器中に存在する塩素は、窒素などによってあらかじめ追い出しておく。

イ 塩化すず（Ⅱ）溶液をアの溶液の1/20量を手早く添加し、空気ポンプを作動させてあらかじめ設定した最適流速（注15）で空気を流し、発生した水銀を吸収セルに導く。

（注15）最適流量は装置によって異なるので、あらかじめ最適流量を求めておく。

ウ 波長253.7 nmにおける吸収を測定する（注16）。

（注16）開放送気方式の場合、試料によって反応速度が異なることがあるので、吸収ピークの積分値を測定する。

エ 密閉循環方式の場合、バイパスコックを回してバイパス状態とし、吸収の指示値が元の値になるまで通気を続ける（注17）。

（注17）水銀除去装置を通して大気中に放出する。

オ 空試験溶液について、試料溶液採取量と同量の溶液をとり、ア～エの操作を行って吸収の指示値を求め、試料について得られた指示値を補正する。

カ 検量線を用いて試料中の水銀の質量を求め、試料ガス中の水銀濃度を式1によって算出する。

$$\text{式 1} \quad C = A \times (v/v_1) / V_s$$

ここに、 C ：水銀濃度 ($\mu\text{g}/\text{Nm}^3$)

A ：検量線から求めた水銀の質量 (ng)

v ：試料溶液の体積 (mL)

v_1 ：分取した試料溶液の体積 (mL)

V_s ：試料ガス採取量 (0°C 、101.32 kPa) (L)

キ 検量線の作成は、水銀標準液を段階的に還元容器にとり（注18）、アの試料溶液と同量の水及び硫酸を添加し、ア～エの操作を行う。使用した水及び硫酸について、ア～エの操作を行い、空試験値を求め、指示値を補正する。補正された指示値と水銀の質量との関係線を作成し、検量線とする。検量線の作成は試料測定時に行う。

（注18）水銀標準液の採取量は装置によって異なるが、検量線の最低濃度が水銀として1 ng 以下となるように採取する。

4. 2 粒子状水銀

粒子状水銀の濃度の測定方法は、「4. 1 ガス状水銀」に準じた方法又は加熱気化－原子吸光法を用いること。ただし、加熱気化－原子吸光法の場合は、粒子状水銀が付着したろ紙全量を用いて測定すること。

5 水銀等の濃度の算出

ア 4で求めたガス状水銀及び粒子状水銀について合算して求める。

イ 酸素の濃度による補正が必要な場合には、アで求めた濃度を式2によって所定の酸素の濃度に換算したものを濃度とする。

$$\text{式 2} \quad C = (21 - O_n) / (21 - O_s) \times C_s$$

ここに、 C ：酸素の濃度 O_n における濃度 (0°C 、101.32 kPa) ($\mu\text{g}/\text{Nm}^3$)

O_n ：施設毎に定める標準酸素濃度 (%)

O_s ：排ガス中の酸素の濃度 (%)。ただし、排ガス中の酸素の濃度が20%を超える場合は、 $O_s = 20$ とする。

C_s ：排ガス中の実測水銀濃度 (0°C 、101.32 kPa) ($\mu\text{g}/\text{Nm}^3$)

表1 施設毎に定める標準酸素濃度

施設の種類	O_2 (%)
石炭を燃焼するボイラー	6
セメントの製造の用に供する焼成炉	10
廃棄物焼却炉	12

ウ 水銀等の実測値は、 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ (0°C、101.32 kPa) で表示する。

エ 濃度の表示における数値の取扱いは、特に指定がない場合には、次による。

(ア) 濃度については、ガス状水銀及び粒子状水銀それぞれについて有効数字下3桁目を切り捨て、有効数字を2桁として表し、検出下限未満の場合には、検出下限未満であったことを表示する。ただし、表示する桁は、試料ガスにおける検出下限の桁までとし、それより下の桁は表示しない。なお、試料ガス採取量については、JIS Z 8401 によって数字を丸め、有効数字3桁とする。

(イ) 検出下限については、ガス状水銀及び粒子状水銀それぞれについて JIS Z 8401 によって数値を丸め、有効数字を1桁として表示する。

6 検出下限及び定量下限

6.1 分析装置の検出下限及び定量下限

最低濃度の検量線作成用標準液を測定し、定量する。この操作を5回以上繰り返し、得られた測定値から式3により標準偏差を求め、その3倍を装置の検出下限、10倍を装置の定量下限とする。ここでは、測定値の丸めを行わずに標準偏差を算出し、得られた検出下限は、有効数字1桁とし、定量下限は検出下限と同じ桁まで丸める。

ここで得られた装置の検出下限が、1 ng より大きいときには、器具、機器などを確認して、この値以下になるよう調節する。

この装置の検出下限及び定量下限は、使用する分析装置の状態などによって変動するため、ある一定の周期で確認し、常に十分な値が得られるように管理する。また、使用する分析装置及び測定条件を変更した場合などには必ず確認する。

$$\text{式 3 } S = \{ \Sigma (X_i - \bar{X})^2 / (n-1) \}^{1/2}$$

ここに、 S ：標準偏差

X_i ：測定値 (ng)

\bar{X} ：測定値の平均値 (ng)

n ：測定回数

6. 2 測定方法の検出下限及び定量下限

試料ガスを通じず 3. 1 (3) までの操作を行った吸収液及び試料ガスを通じず 3. 2 までの操作を行ったろ紙に式 4 によって算出した量の水銀溶液を添加し、測定に用いるのと同量調製し、それぞれ 4 により測定する。この操作を 5 回以上繰り返し、得られた測定値から式 3 により標準偏差をガス状水銀及び粒子状水銀についてそれぞれ求め、その 3 倍を測定方法の検出下限、10 倍を測定方法の定量下限とする。ここでは、測定値の丸めを行わずに標準偏差を算出し、得られた検出下限は有効数字 1 桁とし、定量下限は検出下限と同じ桁まで丸める。

この測定法の検出下限及び定量下限は、前処理操作及び測定条件によって変動するため、ある一定の周期で確認し、常に十分な値が得られるように管理する。また、前処理操作及び測定条件を変更した場合などには必ず確認する。

$$\text{式 4 } Q = QL' \times v / v_i$$

ここで、 Q ：水銀の添加量 (ng)

QL' ：分析装置の定量下限 (ng)

v ：測定用試料の液量 (mL)

v_i ：分析装置への注入量 (mL)

6. 3 試料ガスにおける検出下限及び定量下限

試料ガスにおける検出下限及び定量下限は、試料ガスの採取量などによって異なってくるため、式 5 及び式 6 によってガス状水銀及び粒子状水銀についてそれぞれ試料ごとに求める。

$$\text{式 5 } C_{DL} = DL \times (v / v_i) / V_s$$

$$\text{式 6 } C_{QL} = QL \times (v / v_i) / V_s$$

ここで C_{DL} ：試料ガスにおける検出下限 (0°C、101.32 kPa) ($\mu\text{g}/\text{Nm}^3$)

C_{QL} ：試料ガスにおける定量下限 (0°C、101.32 kPa) ($\mu\text{g}/\text{Nm}^3$)

DL ：測定方法の検出下限 (ng)

QL ：測定方法の定量下限 (ng)

v_i : 分析装置への注入量 (mL)

v : 測定用試料の液量 (mL)

V_s : 試料ガスの採取量 (0°C、101.32 kPa) (L)

7 空試験

空試験は、捕集剤、吸収液、前処理時等に使用する試薬などの汚染のレベルを確認する空試験（以下、操作ブランク試験という。）と試料ガス採取及び試料の運搬における汚染を確認するための空試験（以下、トラベルブランク試験という。）の2種類とする。

ア 操作ブランク試験

操作ブランク試験は、測定用試料の調整又は分析装置への導入操作などに起因する汚染を確認し、測定に支障のない測定環境を設定するために行うものである。試料採取用と同一ロットの捕集剤及び吸収液を用意し、3及び4の操作を試料と同様に行う。

この試験は、試薬のロットが変わるときなど一定の周期で定期的に行い、操作時の汚染などに対して十分に管理をしなければならない。さらに、次の場合には測定に先立って行い、操作ブランク試験の結果が十分低くなるようにしておくことが望ましい。

(ア) 新しい試薬又は機器を使用したり、修理した機器を使用したりするなどの前処理操作に大きな変更があった場合。

(イ) 試料間汚染が予想されるような高い濃度の試料を測定した場合。

イ トラベルブランク試験

トラベルブランク試験は、試料ガス採取準備時から採取試料の運搬までの汚染の有無を確認するためのものであり、採取操作以外は試料と全く同様に扱い、持ち運んだものについて、3及び4の操作を試料と同様に行う。

この試験は、試料採取から採取試料の運搬までに汚染が考えられる場合[電気集じん(塵)機で集められた灰などによる汚染]には必ず行わなければならないが、それ以外の場合には、汚染防止が確実に行われていることが確認できれば毎行わなくてもよい。しかし、試料採取における信頼性を確保するため、あらかじめトラベルブランク試験について十分検討しておき、必要があればそのデータが提示できるようにしておく。

トラベルブランク試験を行う場合には、少なくとも3試料以上行い、その結果の平均値(e)を求めて、次のように測定値の補正を行う。

- (ア) トラベルブランク試験の結果の平均値 (e) (以下、トラベルブランク値という。) が操作ブランク試験の結果 (a) (以下、操作ブランク値という。) と同等 (等しいか、小さい) とみなせる ($e \approx a$) ときには、移送中の汚染は無視できるものとする。
- (イ) トラベルブランク値 (e) が操作ブランク値 (a) より大きい ($e > a$) 場合には、次のようにする。
- (1) トラベルブランク値 (e) が、試料の測定値 (d) 以下であり ($d \geq e$)、測定値 (d) がトラベルブランク試験結果の標準偏差の 10 倍から算出した濃度値 (f) 以上 ($d \geq f$) の場合には、測定値 (d) からトラベルブランク値 (e) を差し引いて濃度を計算する。
 - (2) 測定値 (d) がトラベルブランク試験結果の標準偏差の 10 倍から算出した濃度値 (f) より小さい ($d < f$)、又はトラベルブランク値 (e) が試料の測定値 (d) より大きい ($e > d$) 場合には、測定の信頼性に問題があるため、通常欠測扱いとする。このような場合には、汚染の原因を発見して取り除いた後、再度、試料ガスの採取を行う。

参考 1. 試料ガスの採取の準備

1. 事前調査

測定する施設は、規模、排ガスの処理方法などによって排ガスの性状が異なり、測定場所も作業する上で危険な場合が多い。このため、あらかじめ測定現場を調査して排ガスの性状及び作業場の安全性を確認しておく必要がある。この事前調査には、次の項目が含まれる。

なお、排ガスの採取位置は、代表的な性状のガスが採取できる位置とし、JIS Z 8808 の 5.（測定位置、測定孔及び測定点）に規定する流速点のうち、可能な限り平均流速に近い位置とする。

(1) 排ガスの性状

排ガスの温度、流速、組成、圧力、水分量など。

(2) 測定位置

地上からの高さ、測定孔の状況、送排風機の位置など。

(3) ダクト

ダクトの形状、大きさ（寸法）など。

(4) 作業の安全性

測定ステージの広さ、はしごの状況など。

(5) 電源、水道

電源、水道の有無。

2. 器材の準備

事前調査の結果から、測定現場の実態に合わせて必要な測定器材を選定、整備するとともに、次の準備を行う。

(1) 排ガス中のダスト捕集に必要な器材

(2) 排ガス中の水銀を捕集する吸収瓶、吸収液など

(3) 冷却用の氷又はドライアイス

(4) 採取後の捕集系の洗浄に必要な試薬（硝酸溶液（5%））など

参考 2. 試料ガスの採取の記録

試料ガスの採取を行った場合は、通常、次の項目についてまとめて整理し、記録する。また、必要に応じて現場写真も撮る。

(1) 試料採取の日時

(2) 試料採取場所の状況

発生源の種類、使用状況、採取位置、付近の状況、概略図など。

(3) 採取対象の条件及び状況

温度、水分量、静圧、流速、湿り及び乾き流量、その他採取系の着色状況など。

(4) 試料採取の条件

試料採取装置の構成、漏れ試験の結果、吸引流量、吸引時間、吸引ガス量及び捕集ダスト量など。

参考 3. 精度評価

4 施設の排ガスにおいて、本測定方法と EN13211 規格との並行測定を行った。その結果は、表 2 のとおりであった。

表 2 本測定法と EN13211 規格との並行測定結果 (単位: $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$)

施設種類	RUN	ガス状水銀					粒子状水銀				
		1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
亜鉛の二次精錬施設 C	MOE 法	1000	1000	910	680	880	0.21	0.33	0.32	0.25	0.24
	EN 法	1000	1200	1000	750	690	0.17	0.36	2.1	0.22	4.0
廃棄物焼却炉 (産廃 G)	MOE 法	14	10	7.0	14	19	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
	EN 法	11	8.0	6.0	11	14	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
廃棄物焼却炉 (産廃 I)	MOE 法	4.9	6.8	19	10	4.6	<0.01	0.09	<0.01	<0.01	<0.01
	EN 法	5.3	7.5	20	12	7.3	<0.01	0.10	<0.01	<0.01	<0.01
セメント K	MOE 法	7.6	13	6.8	13	5.9	2.2	1.9	2.0	2.0	5.1
	EN 法	11	13	13	11	8.0	1.9	1.9	1.8	2.0	5.5

MOE 法：本測定方法

EN 法：EN13211 規格

鉛の二次精錬施設 C

排ガス処理設備：バグフィルター＋湿式脱硫

産業廃棄物焼却炉 G

処理能力 50 トン/日以上、廃プラの割合が高い (79.2%)、

排ガス処理設備：バグフィルター＋乾式脱硫＋触媒脱硝

産業廃棄物焼却炉 I

処理能力 50 トン/日以上、廃プラの割合が高い、感染性廃棄物あり、

排ガス処理設備：バグフィルター

セメント製造施設 K

石灰石 58.5%＋その他 (けい石、石炭等) 12.1%／廃棄物 29.4%、

排ガス処理設備：乾式電気集じん機

この他、1 分析機関において、別紙の 6. 2 測定方法の検出下限及び定量下限に従って求めた本測定法の検出下限及び定量下限は、それぞれ表 3 のとおりであった。

表3 ガス状水銀及び粒子状水銀の検出下限及び定量下限 (単位: $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$)

	ガス状水銀	粒子状水銀
検出下限	0.03	0.0003
定量下限	0.11	0.0011

算出に用いたそれぞれの測定結果は、表4～9のとおり。

○ガス状水銀の検出下限及び定量下限

水銀添加量: 0 ng (ブランク) 及び 0.2 ng

吸引量 (流速: 0.5~1.0 L/min): 100 L

吸収液量: 100 mL

測定結果の数: 各 5 回

分析方法: 還元気化原子吸光光度法

分析装置: RA3420 (日本インスツルメンツ社製)

表4 ブランクの測定結果 (n=5)

	1回目	2回目	3回目	4回目	5回目	平均値 (ng)	σ (ng)	3 σ (ng)	10 σ (ng)
応答値	0.0770	0.0415	0.0817	-0.0742	0.0447	-0.0059	0.0186	0.06	0.19

表5 0.2 ng の測定結果 (n=5)

	1回目	2回目	3回目	4回目	5回目	平均値 (ng)	σ (ng)	3 σ (ng)	10 σ (ng)
応答値	0.6863	0.6890	0.7304	0.7456	0.7585	0.20	0.0097	0.03	0.10

表6 ガス状水銀の検出及び定量下限一覧

	分析装置の下限		測定方法の下限* ¹		試料ガスにおける下限(換算値)* ²	
	検出下限	定量下限	検出下限	定量下限	検出下限	定量下限
ブランク (n=5) * ³	0.06 ng	0.19 ng	3 ng	11 ng	0.03 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$	0.11 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$
標準 0.2 ng (n=5)	0.03 ng	0.10 ng	2 ng	6 ng	0.02 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$	0.06 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$

*1…吸収液定容量 300 mL、分取量 5 mL、分析装置の下限より算出

*2…捕集ガス量 100 L_Nで換算、測定方法の下限より算出

*3…数値が高い方を採用

○粒子状水銀の検出下限及び定量下限

水銀添加量：0 ng (ブランク) 及び 2 ng

吸引量 (等速吸引)：1000 L

測定結果の数：各 5 回

分析方法：加熱気化原子吸光光度法

分析装置：MA-2000 (日本インスツルメンツ社製)

表 7 ブランクの測定結果 (n=5)

	1 回目	2 回目	3 回目	4 回目	5 回目	平均値 (ng)	σ (ng)	3σ (ng)	10σ (ng)
応答値	0.0081	0.0070	0.0075	0.0071	0.0069	-0.17	0.0071	0.02	0.07

表 8 2 ng の測定結果 (n=5)

	1 回目	2 回目	3 回目	4 回目	5 回目	平均値 (ng)	σ (ng)	3σ (ng)	10σ (ng)
応答値	0.1609	0.1622	0.1652	0.1650	0.1619	2.0	0.0275	0.08	0.28

表 9 粒子状水銀の検出及び定量下限一覧

	分析装置の下限		測定方法の下限* ⁵		試料ガスにおける下限 (換算値) * ⁶	
	検出下限	定量下限	検出下限	定量下限	検出下限	定量下限
ブランク (n=5)	0.02 ng	0.07 ng	0.086 ng	0.29 ng	0.00009 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$	0.00029 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$
標準 2 ng (n=5) * ⁴	0.08 ng	0.3 ng	0.33 ng	1.1 ng	0.0003 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$	0.0011 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$

*4…数値が高い方を採用

*5…4 回に分けて測定

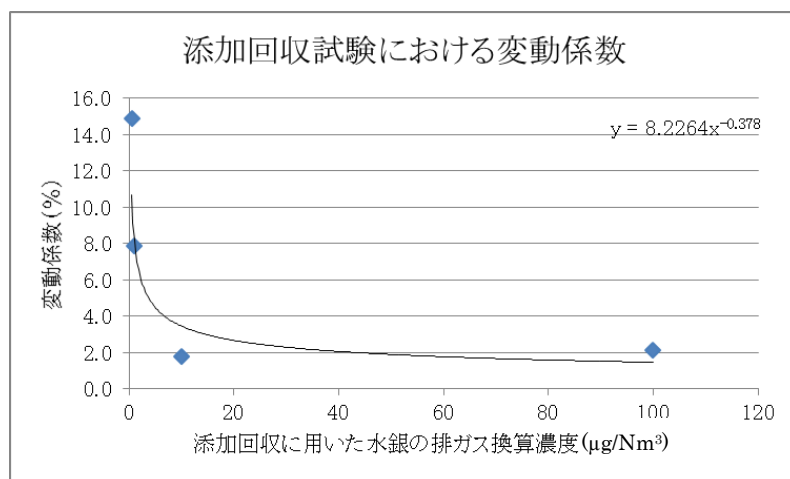
*6…捕集ガス量 1000 L_N で換算、測定方法の下限値より算出

また、測定方法の評価方法として、水銀蒸気を発生後、吸収液で吸引捕集する標準添加回収試験について、発生水銀量別に繰り返し測定を行い、その変動係数 (CV (%)) により、測定方法の精度について評価を行った。その結果は、表 10 のとおり。

表 10 通気水銀量別の添加回収試験結果

通気水銀量	測定回数	1回目	2回目	3回目	4回目	5回目	平均値	標準偏差	CV (%)
10 µg	検出量(ng)	10026	9761	10321	10069	9872	10009	210	2.1
	回収率(%)	100	98	103	101	99	100	2.1	
	換算濃度*7 (µg/Nm ³)	100	97	103	100	98	100	2.1	
1 µg	検出量(ng)	956	958	955	930	923	944	17	1.8
	回収率(%)	96	96	96	93	92	94	1.7	
	換算濃度*7 (µg/Nm ³)	9.5	9.5	9.5	9.3	9.2	9.4	0.17	
0.1 µg	検出量(ng)	109	94	89	99	95	97	7.6	7.9
	回収率(%)	109	94	89	99	95	97	7.6	
	換算濃度*7 (µg/Nm ³)	1.0	0.94	0.88	0.99	0.94	0.97	0.076	
0.05 µg	検出量(ng)	44	50	35	38	49	43	6.4	15
	回収率(%)	87	99	69	77	97	86	13	
	換算濃度*7 (µg/Nm ³)	0.43	0.49	0.34	0.38	0.48	0.42	0.064	

*7…排ガス 100 L 捕集した場合の換算濃度



添加回収試験の全操作によるバラツキから算出した結果、CV10%に相当する排ガス換算濃度は 0.60 µg/Nm³であった。