

排ガス中水銀濃度測定方法の検討状況

中央環境審議会 大気・騒音振動部会
第10回大気排出基準等専門委員会
令和3年3月25日（木）

背景

平成29年8月26日 水銀に関する水俣条約の発効

平成30年4月1日 改正大防法の施行

⇒ 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義務付け



排出ガス中の水銀測定法（平成28年環境省告示第94号）

ガス状と粒子状水銀のそれぞれのノズルを用いて、一方から試料ガスを等速吸引して粒子状水銀を採取し、他方から試料ガスを吸引して、ガス状水銀を採取する方法



全水銀を一括で試料採取する方法や、金アマルガム捕集法等の湿式吸収法以外の測定方法等について検討すべき（中央環境審議会答申（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：平成28年6月14日））

【メインストリームサンプリング】

1つのノズルを用いて排出ガスを等速吸引で採取し、粒子状水銀を捕集した後、同じ流量でガス状水銀を捕集する方法

【サイドストリームサンプリング】

1つのノズルを用いて排出ガスを等速吸引で採取し、粒子状水銀を捕集した後、試料ガスの一部を分岐し、ガス状水銀を捕集する方法

これまでの検討内容

メインストリームサンプリング

- 粒子状水銀を採取するために等速吸引した後に、そのままガス状水銀を採取することになるため、器具等の検討が必要
 - 試料採取に使用する吸収瓶の検討
 - 吸収液の組成の検討
 - 試料ガスの吸引速度の検討

ラボ試験により適切な条件を確定

サイドストリームサンプリング

- 試料ガスを分岐させること以外は告示法と変わらないため、告示法と同様の器具等で試料採取が可能であり、器具等の検討は不要



試料採取の条件を確定し、水銀排出施設での実地試験を実施。

時期	H29	H30	R1	R2
検討内容	文献調査・課題整理		ラボ試験	実地試験

実地試験

- 実地試験は、水銀排出施設の全5業種を対象に全19施設での調査を実施

実地試験の対象施設

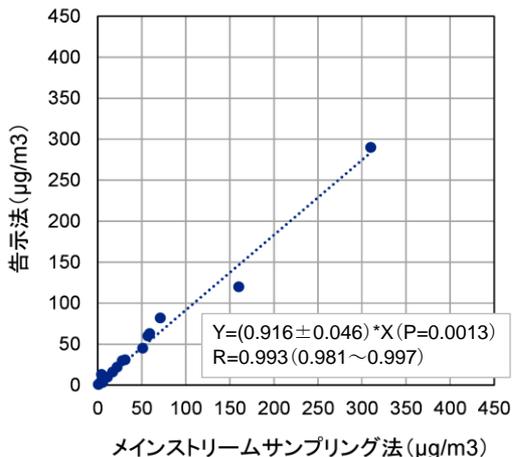
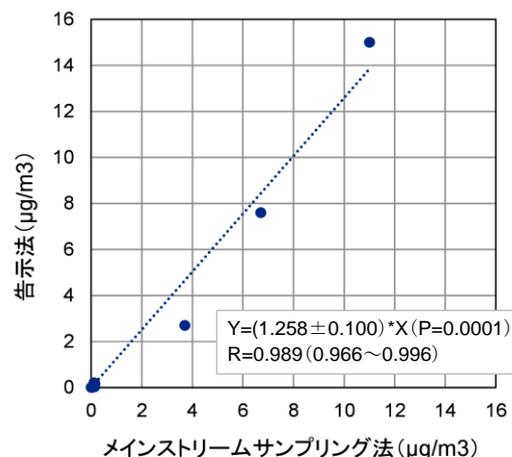
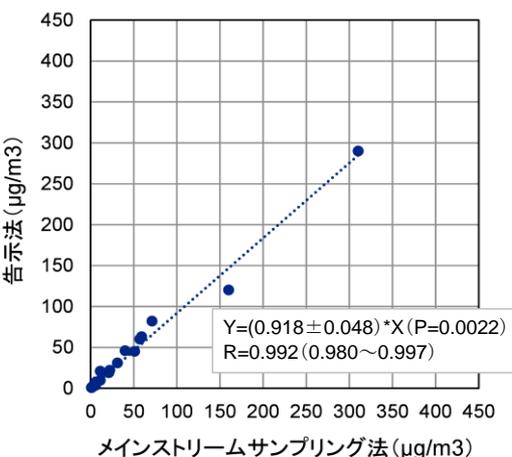
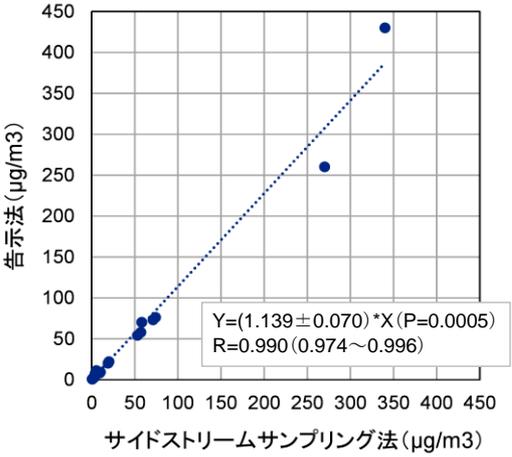
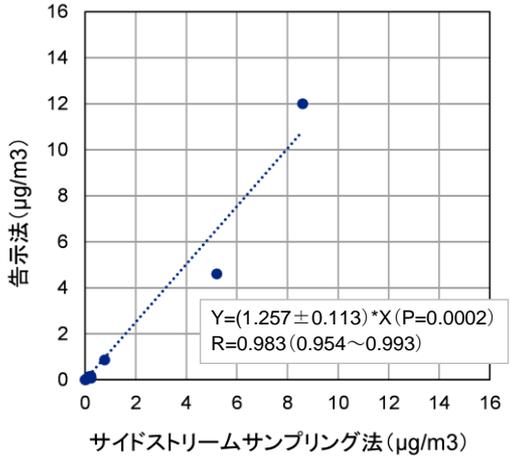
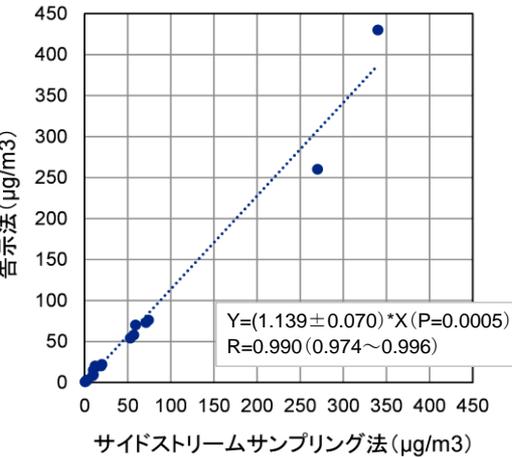
業種分類	調査施設数	
	メインストリーム サンプリング	サイドストリーム サンプリング
石炭火力発電所	3	3
産業用石炭燃焼ボイラー	2	2
非鉄金属製造施設	5	5
セメントクリンカー製造設備	4	4
廃棄物焼却施設	5	5
合計	19	19

- 実地試験の実施方法

メインストリームサンプリングと告示法を同時に試料採取した。同様に、サイドストリームサンプリングと告示法を同時に試料採取した。
(※メインストリームサンプリングとサイドストリームサンプリングは同時に測定していない)

試験結果 (1)

(全 19 施設)

	ガス状水銀	粒子状水銀	全水銀
メインストリーム	<p>ガス状水銀 (n=20)</p>  <p>告示法 (µg/m3)</p> <p>Y=(0.916±0.046)*X (P=0.0013) R=0.993 (0.981~0.997)</p> <p>メインストリームサンプリング法 (µg/m3)</p>	<p>粒子状水銀 (n=16)</p>  <p>告示法 (µg/m3)</p> <p>Y=(1.258±0.100)*X (P=0.0001) R=0.989 (0.966~0.996)</p> <p>メインストリームサンプリング法 (µg/m3)</p>	<p>全水銀 (n=20)</p>  <p>告示法 (µg/m3)</p> <p>Y=(0.918±0.048)*X (P=0.0022) R=0.992 (0.980~0.997)</p> <p>メインストリームサンプリング法 (µg/m3)</p>
サイドストリーム	<p>ガス状水銀 (n=20)</p>  <p>告示法 (µg/m3)</p> <p>Y=(1.139±0.070)*X (P=0.0005) R=0.990 (0.974~0.996)</p> <p>サイドストリームサンプリング法 (µg/m3)</p>	<p>粒子状水銀 (n=19)</p>  <p>告示法 (µg/m3)</p> <p>Y=(1.257±0.113)*X (P=0.0002) R=0.983 (0.954~0.993)</p> <p>サイドストリームサンプリング法 (µg/m3)</p>	<p>全水銀 (n=20)</p>  <p>告示法 (µg/m3)</p> <p>Y=(1.139±0.070)*X (P=0.0005) R=0.990 (0.974~0.996)</p> <p>サイドストリームサンプリング法 (µg/m3)</p>

試験結果（2）

- ◆ 実地試験で得られたデータは、告示法との相関は良いものであったが、等価性を統計的に評価するには不十分であった。一部、告示法と差のある施設がみられた。



本年度は告示法への採用を見送り、次年度に追加の実地試験を実施する。

（等価性をどの程度まで求めるか。）

（参考1）「PERFORMANCE SPECIFICATION 12A—SPECIFICATIONS AND TEST PROCEDURES FOR TOTAL VAPOR PHASE MERCURY CONTINUOUS EMISSION MONITORING SYSTEMS IN STATIONARY SOURCES（固定発生源における連続排出モニタリングシステムの仕様と試験手順）」（USEPA）

【外れ値の判定】

Relative deviation（相对偏差）= $| \text{公示法} - \text{他手法} | / (\text{公示法} + \text{他手法})$

これが0.2以上であれば、外れ値として除外する。

【相対精度の計算】

Relative accuracy（相对精度）= $(\text{公示法} - \text{他手法}) / \text{公示法の平均値}$

これが0.2以下であれば、良い精度と判定する。

（参考2）「有害大気汚染物質測定方法マニュアル」（測定対象物質として水銀及びその化合物がある）では、二重測定における判断基準を「差が30%以下であること」としている。

課題及び追加調査の計画

- ① 統計的な判断をするために、特に高濃度域のデータを増やす必要がある。
- ② 告示法と差のあった施設における原因を調査する必要がある。
- ③ メインストリームサンプリングにおいて、水銀が後段の吸収瓶まで到達することがある。ラボ試験では30L/分まで試料採取に問題ないことが確認されているが、実地試験での検証が必要である。

<次年度追加調査の数量>

調査目的	対象施設数	調査方法	繰返し回数
高濃度域の確認	5	・ MSと公定法 ・ SSと公定法	2
公定法との差の検証	2	・ MSと公定法(2) ・ SSと公定法(1)	2
高吸引流量の確認	3	・ MSのみ	1