

電気・電子機器廃棄物（E-waste）中金属類の自然環境下での溶出挙動

2016 年 3 月 自然環境循環学分野 47-146631 藤川 直人

指導教員 教授 鑑迫 典久

キーワード：プリント基板、液晶パネル、金属含有量、溶出試験

1. はじめに

われわれの身近にあるパソコン等の電気・電子機器廃棄物（E-waste）には様々な金属が使用されている。その金属の中には、貴金属やレアメタル等の有用な金属を含む一方で、Pb 等のヒト健康や生態系に悪影響を及ぼしうる金属も含まれている。そのため、これら E-waste の適正な処理とリサイクルは重要な課題である。世界の E-waste 発生量は年々増加傾向にあり、2018 年以降の使用済みパソコンの発生量は先進国よりも途上国で上回ると予測されている（Yu et al., 2010）。また、先進国で発生した使用済み製品の一部は途上国に輸出され、途上国内においてそれらを含む E-waste の野積みや野焼きなど不適正な処理・リサイクルに伴う環境汚染は国際的に問題視されている。欧州連合（EU）では、有害物質によるヒト健康および環境の保護等を目的として電気・電子機器への特定有害物質（Pb、Hg、Cd、Cr（VI）、ポリ臭素化ビフェニルおよびポリ臭素化ジフェニルエーテル）の使用制限（RoHS 指令）が 2006 年 7 月に施行され、最大許容濃度を超過する製品の EU 市場への上市が禁止された。この影響は EU 圏外にも及び、製品中の特定有害物質やその代替物質の含有量が RoHS 指令施行前後で変化していることが予測される。

本研究では、E-waste 中金属類の環境排出調査の一環として、今後、廃棄量の増加が見込まれる液晶ディスプレイに着目し、主要部材であるプリント基板および液晶パネルを対象に金属の含有量および溶出挙動の基礎的知見を取得することを目的とした。

2. 試料と方法

1998 年～2013 年に日本国内外で製造された使用済み液晶ディスプレイ 52 台からプリント基板および液晶パネルを取り出し、可搬型蛍光 X 線分析計（XRF）を用いて部材中金属含有量のスクリーニングを実施した。

次に、プリント基板および液晶パネルを RoHS 指令施行前の製品 15 台（2000～2005 年製）から取り出したもの／RoHS 指令施行後の製品 15 台（2009～2013 年製）から取り出したものの計 4 種類に分類し、それぞれ部材全量を 5 mm 以下に破碎してコンボジット試料を作製した。各コンボジット試料について、金属含有量の定量および各種溶出試験を行った。室内溶出試験として、日本の廃棄物の公定法である環境庁告示 13 号試験（環告 13 号試験）、酸性条件下での環告 13 号試験、シリアルバッチ試験を行った。また、野積み等の現場により近い環境下での金属の溶出挙動を調査するため、半年間に渡り屋外降雨曝露試験も行った。

3. 結果および考察

可搬型 XRF による部材中金属含有量をスクリーニングした結果、製造メーカーに関わらずプリント基板中の Pb 含有量は 2006 年以降（RoHS 指令施行以降）、液晶パネル中の As、Sb 含有量は 2009 年以降に明らかに減少していた。次に、各コンポジット試料中の金属含有量を定量した結果、プリント基板では Pb 含有量が 6500 mg/kg から 160 mg/kg、液晶パネルでは As 含有量が 1600 mg/kg から 1 mg/kg 以下、Sb 含有量が 740 mg/kg から 4.0 mg/kg へと RoHS 指令施行後の試料で含有量が明らかに減少していた。また、プリント基板では Sn 含有量が 10000 mg/kg から 28000 mg/kg へと RoHS 指令施行後の試料で含有量が増加した。以上のことから、特定有害物質（Pb）とその代替物質である Snに加え、As、Sb 等についても RoHS 指令施行に伴って含有量に変化したことが明らかになった。

各コンポジット試料について室内溶出試験を行ったところ、環告 13 号試験では、RoHS 指令施行後の試料でプリント基板からの Pb の溶出濃度は 9200 µg/L から 80 µg/L、液晶パネルからの As の溶出濃度は 38 µg/L から定量下限値以下（< 0.5 µg/L）、Sb の溶出濃度は 5.9 µg/L から定量下限値以下（< 0.3µg/L）まで低減し、RoHS 指令施行後の試料中含有量の減少を反映した結果と考えられた。また、プリント基板および液晶パネルの RoHS 指令施行前後の試料で Co、Ni、In 等の未規制の金属についても溶出が認められ、その溶出濃度はミジンコ等の水生生物への悪影響の可能性が示唆されるレベルであった。次に、環告 13 号試験を酸性条件下で実施した結果、プリント基板では Cu、Pb 等、液晶パネルでは Al、Cu の溶出濃度が純水時よりも増加した。また、シリアルバッチ試験からは Cu、Mo、Ba 等で部材ごとに溶出挙動に差異が認められた。接触水量が多い場合、プリント基板より RoHS 指令施行後の液晶パネルから Cu が溶出しやすくなる傾向が認められ、長期的に溶出する可能性が考えられた。以上を踏まえると、酸性雨および接触水量の多い環境下では、水生生物への影響が大きくなる可能性が懸念された。

半年間の屋外降雨曝露試験で得られた累積溶出量は、大半の金属で環告 13 号試験の溶出量と概ね桁数が一致したが、プリント基板からの Cu、Ba、Pb、液晶パネルからの Cu、Mo、Nd の累積溶出量は環告 13 号試験の溶出量よりも明らかに大きい結果となった。これらの金属は、酸性条件下での環告 13 号溶出試験およびシリアルバッチ試験で環告 13 号試験より明らかに溶出量が大きかったことから、屋外にある製品中金属類の溶出にも酸性雨および接触水量が影響することが示唆された。

本研究により、ヒト健康や生態系に悪影響を及ぼしうるプリント基板中の Pb、液晶パネル中の As、Sb は RoHS 指令施行後に含有量および溶出量が明らかに減少したことが確認された。一方で、Co、Ni、In 等の未規制の金属についても溶出が認められ、環告 13 号試験で得られた溶出濃度は水生生物への悪影響が懸念されるレベルであった。また、酸性雨や接触水量が多い曝露条件下では、製品中金属類の溶出量が増える可能性が示唆されたことから、プリント基板および液晶パネル等の金属含有製品を屋外で管理する場合、雨水に直接曝露させないように留意する必要があることが分かった。

引用文献

Yu J., Williams E., Ju M., Yang Y. (2010): Forecasting global generation of obsolete personal computers. *Environmental Science & Technology*. 44: 3232-3237.

Leaching behavior of metals from electronic waste (E-waste) during outdoor exposure

Mar. 2016 Material Cycling in the Environment 47-146631 Naoto Fujikawa

Supervisor Professor Norihisa Tatarazako

Keywords: printed circuit board, liquid crystal panel, metal content, leaching test

1. Introduction

Electronic waste (E-waste) such as personal computers contain various metals such as precious metals and rare metals, as well as metals with adverse effects to human and environment such as Pb. Consequently, proper disposal and recycling of E-waste is important. The world's E-waste generation is growing every year and the volume of end-of-life personal computers in developing regions will exceed those in developed regions by 2018 (Yu et al., 2010). Some end-of-life electronics generated in developed countries are shipped to developing countries and causing environmental contamination there due to low tech disposal and recycling such as storing outside and open burning. Directive on the restriction of use of certain hazardous substances (Pb, Hg, Cd, Cr(VI), polybrominated biphenyls, and polybrominated diphenyl ethers) in electrical and electronic equipment (EEE) (RoHS Directive) entered into force in 2006 in the European Union (EU) to prevent the adverse effects on human and the surrounding environment from hazardous substances in EEE. Under the directive, new EEE containing more than agreed-upon levels of certain hazardous substances are banned from the EU market. Since the directive has an effect outside the EU by necessity, it is expected that contents of certain hazardous and substitute metals in EEE available in Japan have changed before and after the RoHS enforcement.

The purpose of this study is to examine contents and leaching behavior of metals in printed circuit boards (P-CBs) and liquid crystal panels (LCPs) taken from end-of-life liquid crystal displays (LCDs).

2. Materials and Methods

A screening survey of metal contents in P-CBs and LCPs taken from 52 end-of-life LCD manufactured in Japan and abroad during 1998 and 2013 were conducted by using a handheld X-ray fluorescence analyzer (XRF). Then, four type of the composite samples were prepared, P-CBs and LCPs taken from each of 15 end-of-life LCDs manufactured before (between 2000 and 2005) and after RoHS enforcement (between 2009 and 2013), then cut into particles <5 mm. Metal contents in each composite sample were determined and they were employed for the subsequent leaching tests. Leaching tests include Japan's compliance leaching test for industrial wastes (JLT-13), JLT-13 under acidic condition and serial batch test. In addition, to examine leaching behavior of metals under outdoor condition such as storing outside, the composite samples were kept outside and exposed to rainfall for half a year. Leachate were

collected every two weeks and employed for chemical analysis.

3. Results and Discussion

The XRF screening showed apparent decreases in Pb contents in P-CBs manufactured after 2006 and As and Sb in LCPs after 2009. Subsequent chemical analysis revealed that Pb and Sn contents in composite sample of P-CB after RoHS enforcement decreased from 6500 mg/kg to 160 mg/kg and increased from 10000 mg/kg to 28000 mg/kg, and As and Sb contents in composite sample of LCP after RoHS enforcement decreased from 1600 mg/kg to < 1 mg/kg and from 740 mg/kg to 4 mg/kg, respectively. These results indicate that the contents of certain hazardous substance (Pb), substitute metal (Sn) and also some metals including As and Sb in P-CB and LCP have changed after the RoHS enforcement.

Results of JLT-13 revealed that the leaching concentration of Pb in composite sample of P-CB after RoHS enforcement decreased from 9200 µg/L to 80 µg/L, and the leaching concentration of As and Sb concentrations in composite sample of LCP after RoHS enforcement decreased from 38 µg/L to < 0.5 µg/L and 5.9 µg/L to < 0.3 µg/L, respectively. It is assumed the results that reflect on the decrease in metal contents in composite samples of P-CB and LCP after RoHS enforcement. It was demonstrated that non-regulated metals including Co, Ni, and In were also leached out from the composite samples by the JLT-13, and their concentrations in leachate were comparable to the levels which lead a negative impact on aquatic organisms such as daphnia. The leaching concentrations of metals including Cu and Pb from P-CBs, and Al and Cu from LCPs under acidic condition were higher than those obtained by standard JLT-13 using pure water without pH control. By serial batch test, leaching behavior of metals such as Cu, Mo, and Ba varied between P-CBs and LCPs. Leachability of Cu in composite sample of LCD after RoHS enforcement were higher than Cu in P-CBs under heavy rainfall and may leach in long term. These observations imply that the potential to induce a negative impact on aquatic organisms by EEE leachate may increase under acid rain and heavy rainfall.

Total leaching amounts of most metals from the composite samples by exposing to rainfall outside are of the same order of magnitude with those obtained by JLT-13. However, the total leaching amounts of Cu, Ba and Pb from P-CBs, and Cu, Mo and Nd from LCPs during rainfall exposure were apparently higher than those obtained by JLT-13. Combined with the observation that the leaching amounts of these metals by JLT-13 under acidic condition and serial batch test were also higher than the standard JLT-13, it was suggested that acid rain and ratio of E-waste to rain volumes have influences on metal leaching behavior from E-waste during outdoor exposure. Therefore, we need to pay more attention to avoid rainfall exposure to EEE such as P-CBs and LCPs during open storage of E-waste.

Reference

Yu J., Williams E., Ju M., Yang Y. (2010): Forecasting global generation of obsolete personal computers. *Environmental Science & Technology*. 44: 3232-3237.