

東京大学大学院新領域創成科学研究科
環境学研究系自然環境学専攻
自然環境循環学分野

平成 27 年度 修士論文

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

2016 年 1 月 21 日提出
2015 年度 3 月修了

指導教員 鑪迫 典久 教授
47-146631 藤川 直人

目次

1. 序論	4
1.1. 背景	4
1.2. 目的	5
1.3. 論文構成	6
2. 可搬型蛍光 X 線分析計 (XRF) による金属含有量のスクリーニング	7
2.1. 目的	7
2.2. 試料および方法	7
2.2.1. 試料	7
2.2.2. 測定方法	7
2.3. 結果および考察	9
2.3.1. 標準試料の測定	9
2.3.2. プリント基板中のはんだ周辺の Pb 含有量の測定	10
2.3.3. 液晶パネル中の As、Sb 含有量の測定	11
3. プリント基板および液晶パネル中金属含有量の定量	12
3.1. 目的	12
3.2. 試料および方法	12
3.2.1. 試料	12
3.2.2. 分析方法	13
3.3. 結果および考察	15
4. 室内溶出試験による溶出挙動の把握	18
4.1. 目的	18
4.2. 試料および方法	18
4.2.1. 試料	18
4.2.2. 方法	19
4.2.2.1. 昭和 48 年環境庁告示 13 号 (環告 13 号) 試験	19
4.2.2.2. 酸性条件下での環告 13 号試験	19
4.2.2.3. シリアルバッチ試験	20
4.3. 結果および考察	20
4.3.1. 昭和 48 年環境庁告示 13 号 (環告 13 号) 試験	20
4.3.2. 酸性条件下での環告 13 号試験	24
4.3.3. シリアルバッチ試験	27
4.3.4. 水生生物への影響の可能性の確認	30
5. 降雨曝露試験による溶出挙動の把握	32

5.1. 目的	32
5.2. 方法	32
5.3. 結果および考察	33
6. 結論	40
謝辞	41
引用文献	42
Appendix	46

1. 序論

1.1. 背景

われわれの身近にある携帯やパソコン等の電気・電子機器廃棄物（E-waste）には様々な金属が使用されており、そ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 のリサイクルと適正処理は重要な課題となっている。しかしながら、先進国で発生した使用済み製品の一部が途上国に輸出され、それらを含む E-waste については Cu の回収を目的としたケーブルの野焼き、酸を用いた貴金属回収等のリサイクル活動に伴う環境汚染が報告されており（Leung et al., 2008; Tang et al., 2010; Wong et al., 2007a,b）、既に多くの報告で問題視されている。このような問題を受けて、バーゼル条約（有害廃棄物等の越境移動およびその処分の規制に関する条約）による有害廃棄物の先進国から途上国への越境移動の規制がより強化されているものの、途上国内で E-waste の発生量が急激に増加しており、2018 年以降の使用済みパソコンの発生量は途上国で先進国よりも多くなることが予測されている（Yu et al., 2010）。そのため、E-waste の解体や屋外を保管場所とする野積み等、リサイクル作業の中でも比較的環境に対する影響が少ないと考えられている作業は、引き続き行われる可能性がある。

野積みや投棄された E-waste 周辺の土壌において Cu 等の重金属類が検出されている（Leung et al., 2006）。野積み等の屋外にある E-waste 中金属類の放出経路の一つとして、降雨との接触による金属の溶出が考えられている。先行研究では、はんだを降雨に曝露させた際には Cu、Zn、Pb 等の金属の溶出が報告されている（高松ら, 2004）。よって、降雨による E-waste 中金属類の溶出挙動を把握することは重要である。

E-waste の中でも液晶ディスプレイは、従来主流であったブラウン管式ディスプレイと入れ替わって生産量が増大しており、2012 年には液晶テレビの世界生産台数が 2 億台を超えたことが報告されている（Gartner, 2013）。そのため、2023 年以降の中国では液晶テレビがブラウン管テレビの廃棄量よりも多くなることが予測されているように（Habuer et al. 2014）、今後液晶ディスプレイの廃棄量の増加が見込まれている。これまで使用されていたブラウン管式ディスプレイには、特にファンネルガラス部分に高濃度の Pb（PbO₂ として 20~28 %程度）が使用されているため、使用済みブラウン管ディスプレイが不適切に処理された場合、ヒト健康や環境への有害性が懸念されている（Nnorom et al., 2011）。一方、液晶ディスプレイでは、鉛ガラスは使用されていないが、Cu、As、Sb 等の金属は使用されているため、ヒト健康（発がん性）や環境（水環境等）への悪影響を及ぼす可能性が懸念されている（Lim and Schoenung, 2010）。特に、液晶ディスプレイの中でも主要部材であるプリント基板では Ni、Cu、Zn、Pb 等、液晶パネルでは As、In、Sb 等の金属が使用されており、既存する報告例の中には、溶出試験によりプリント基板では Ni、Cu、Zn、Pb 等、液晶パネルでは As、Sb 等の溶出が確認されている（California Department of Toxic

Substances Control, 2004; Savviliotidou et al., 2014; 環境省, 2008)。ただし、その他のレアメタル等の溶出に関するデータはきわめて限られている。それらの金属の中には、液晶パネルに使用されているインジウム・スズ酸化物 (ITO) では、強い肺毒性 (発がん性) があり、ヒト健康への有害性が知られている (Homma et al., 2003; Lison et al., 2009)。また、In は水生生物に対しても強い毒性を持つ可能性が報告されている (岡本, 鎌迫, 2015)。以上を踏まえると、レアメタル等に関する金属についても溶出挙動を確認することは重要であると考えられる。

欧州連合 (EU) では、有害物質による環境汚染の防止等を目的として電気・電子機器への特定有害物質 (Pb、Cd、Hg、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は EU 市場への上市が禁止された (The European Parliament and the Council, 2003)。また、液晶パネルでは、大型テレビの登場および生産効率の面から液晶パネル用ガラス基板を切断して複数枚の液晶パネルを製造するため、1990 年代から 10 年の間にガラス基板の大きさが拡大されてきた (Ishikawa, 2004)。そして、大型化の高品質を保つためにはガラス基板を製造するプロセスにおいて含まれる気泡を取り除くことは不可欠なので、破泡させるために清澄剤を用いるのが一般的である。この清澄剤には As や Sb 等の酸化物が使用されていることが報告されている (Atkarskaya and Bykov, 2003)。しかしながら、As は古くから毒性が指摘されているので、As から Sb 等へ代替化が進んでいる。ところが、Sb についても有害性が懸念されるようになったため、ガラス製造会社の大企業であるコーニング社では、清澄剤に SnO₂ を使用した As、Sb フリーの液晶パネルが開発された (Ellison and Cornejo, 2010)。以上を踏まえると、製品中の特定有害物質やその代替物質の含有量は時代とともに著しい変化があったため、既存の報告例がある有害金属類についても含有量および溶出挙動を確認する必要があると考えられる。

1.2. 目的

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について金属含有量と溶出挙動の基礎的知見を取得することにした。

まず、プリント基板では 2006 年の RoHS 指令施行により、EU 圏外においても特定有害物質である Pb 含有量が増加していることが考えられる。液晶パネルでは As、Sb のヒト健康 (発がん性等) および生態系 (水生生物等) に対する悪影響が指摘されているため (Birge, 1978; Gebel, 1997)、As、Sb のフリー化が進行している可能性がある。そこで、プリント基板および液晶パネル中の金属含有量について経年的な変化を調査する。

次に、降雨との接触により、野積み等の屋外にある製品では Cu、Zn、Pb 等に加えて、レアメタル等の金属も溶出し、水環境等に対して悪影響の可能性が懸念される。そこで、

製品部材に対して溶出試験を行い、様々な金属について溶出挙動の解明を行う。

1.3. 論文構成

本研究では、プリント基板および液晶パネルについて金属含有量および溶出挙動の基礎的知見を取得するために、図1に示す研究を行った。最初に、可搬型蛍光X線分析計(XRF)による製品部材中金属含有量のスクリーニングを行い、この結果を元にプリント基板および液晶パネルについてのコンポジット試料を作製した。次に、各コンポジット試料について金属含有量の定量および室内溶出試験により溶出挙動の確認を行った。また、各コンポジット試料について約半年間に渡り屋外降雨曝露試験を行い、室内溶出試験の結果と比較し、実際に降雨曝露された場合による溶出挙動の解明を試みた。

論文構成

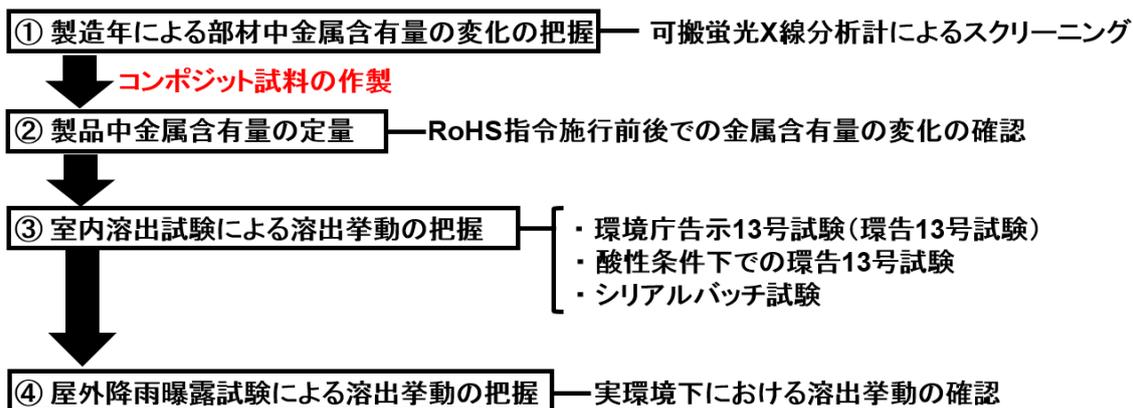


図1. 論文構成

2. 可搬型蛍光 X 線分析計 (XRF) による金属含有量のスクリーニング

2.1. 目的

EU では RoHS 指令が 2006 年 7 月に施行され、電気・電子機器への Pb を含む特定有害物質の使用が制限された。この影響は EU 圏外にも及び、プリント基板中の Pb 含有量が変化していることが予測される。また、液晶パネルでは清澄剤として使用されていた As、Sb のヒト健康および生態系に対する悪影響が懸念されているため、製品中 As、Sb のフリー化が進んでいる可能性がある。本研究では、製品部材中の有害金属類の含有量の経年的な変化を明らかにすることを目的として、家庭ごみに排出されるレジ袋に含まれる Pb 量の実態把握 (酒井ら, 2009)、電気・電子機器の各部材中の RoHS 指令対象物質についてのスクリーニング調査 (梶原ら, 2011) および屋外のフィールド現場での元素分析 (Fujimori and Takigami, 2014) 等に使用されている、試料表面の金属含有量を非破壊で迅速に測定可能な可搬型 XRF を用いて製品部材中の金属含有量を調査する。

2.2. 試料および方法

2.2.1. 試料

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 台を調査対象とした (表 1)。これら使用済み製品は、製造年やメーカーに偏りがでないように国立環境研究所内および茨城県内のリサイクルショップで入手し、各製品からプリント基板および液晶パネルを取り出して対象試料とした。

2.2.2. 測定方法

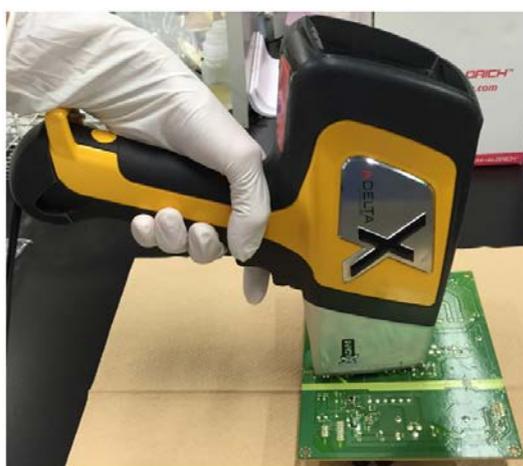
可搬型 XRF (delta DP-2000C, Olympus 社製および innovx α 6500, Innov-X System 社製) による金属含有量分析の分析精度・真度を確保するため、認証標準試料 NMIJ CRM 8203-a 鉛フリーはんだチップ、ERM-EC 681k 低濃度 PE (ポリエチレン) および NIST SRM 611 ガラスについてそれぞれ 5 回測定を行い、As、Sb、Pb の認証値と可搬型 XRF による測定値の比較を行った。なお、今回使用した可搬型 XRF は、散乱線の大きさにより試料の素材を自動判断した上で、Polymer (プラスチック) モードあるいは Alloy (合金) モードを選択する機能が備わっている。認証標準試料の材質から、上記の PE 標準試料では Polymer モード、鉛フリーはんだチップ標準試料では Alloy モードで測定した。また、ガラス標準試料は、RoHS モードではなく測定法が同じ検量線法であり、よりガラスの材質に適していると考えられる Soil (土壌) モードで測定した。

認証標準試料による可搬型 XRF の金属含有量分析の分析精度・真度の確認後、部材中金属含有量のスクリーニングを実施した。各装置の概要を図 2 および図 3 に示す。プリント基板については、Pb をスクリーニング対象とし、先行研究においてプリント基板全体の

Pb 含有量ははんだに由来することが報告されているため（白波瀬，貴田，2009）、製品中の主要な基板についてプリント基板内で Pb が多く存在するはんだ周辺を 1 試料につき計 15 箇所（2013 年製造の LG 社製 23EA53VQ、23EN43V-B および DELL 社製 S2240LC では基板が 2 種類のみのため 12 箇所）を測定した。液晶パネルについては、As および Sb をスクリーニング対象とし、試料毎に 3 箇所を測定した（図 4）。

表 1. 使用済み液晶ディスプレイ試料の一覧

製造年	製品モデル	メーカー	製造年	製品モデル	メーカー
1998	AM173Y01	Silicon Graphics	2006	2007FPb	DELL
1998	Apple Stdio Display	Apple	2006	Model L1706	HP
1999	MDT151X	MITUBISHI	2006	LCD1504M	NEC
2000	Apple cinema Display	Apple	2006	E177FPc	DELL
2001	Flex Scan L461	EIZO	2006	AL1916A	ACER
2001	LL-T1811W	SHARP	2007	SE177FP	DELL
2001	RDT172M	MITSUBISHI	2007	FlexScan S1701	EIZO
2001	TFT5015	COMPAQ	2007	LP1965	HP
2002	VL-1710SS	FUJITSU	2007	E157FPb	DELL
2002	F17W22	NEC	2008	EF-227A	HP
2002	SyncMaster 151s	SAMSUNG	2008	FlexScan S2001W	EIZO
2002	LL-E15G3	SHARP	2009	RDT1711L	MITUBISHI
2002	Flex Scan L685EX	EIZO	2009	PLB2712HDS	iiyama
2002	RDT176S	MITSUBISHI	2009	LCD191VXM	NEC
2002	E151FP	DELL	2010	F23W19	NEC
2003	1702FP	DELL	2010	RDT271WM0	MITUBISHI
2003	AL1714	ACER	2011	RDT1712L	MITUBISHI
2003	SDM-S73	SONY	2011	RDT233WX	MITUBISHI
2004	LCD-TV194CWR	IODATA	2011	RDT197L	MITUBISHI
2004	LCD-A153GB	IODATA	2012	G225HQL	ACER
2005	RDT1711S	MITSUBISHI	2012	ST2220Lb	DELL
2005	2001FP	DELL	2013	LCD-AD171EB	IODATA
2005	PTFWVT-17	Princeton	2013	S2240LC	DELL
2005	VL-19DS3	FUJITSU	2013	23EA53VQ	LG
2005	HP 1755	HP	2013	L1742SE	LG
2005	LCD-A174G	IODATA	2013	23EN43V-B	LG



delta DP-2000C

励起源: X-ray tube, 40 kV, 100 μ A

ターゲット: Rh

検出器: 高性能シリコンドリフト(SDD)検出器

RoHS/WEEE Mode

測定条件: Polymer, Alloy

測定法:

-Polymer: 検量線法

-Alloy: FP法

検出下限値

-Polymer: Pb: 2 mg/kg

As: 2 mg/kg

Sb: 20 mg/kg

-Alloy: Pb: 70 mg/kg

図 2. 可搬型 XRF (delta DP-2000C) の概要



innovx α 6500
励起源: X-ray tube, 40 kV, 36 μA
ターゲット: Ta
検出器: シリコンピンダイオード(Si PIN diode) 検出器
RoHS/WEEE Mode
測定条件: Polymer, Alloy
測定法:
-Polymer: 検量線法
-Alloy: FP法
検出下限値
-Polymer: Pb: 10 mg/kg
Sb: 45 mg/kg
-Alloy: Pb: 200 mg/kg

図 3. 可搬型 XRF (innovx α 6500) の概要

プリント基板(計15箇所)

液晶パネル(計3箇所)

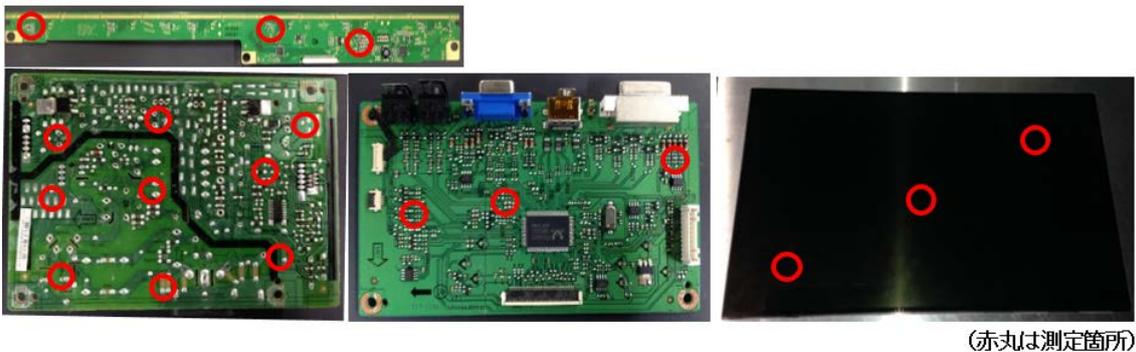


図 4. プリント基板および液晶パネルの測定箇所の例

2.3. 結果および考察

2.3.1. 標準試料の測定

可搬型 XRF による各標準試料の測定結果および各標準試料の認証値を表 2 に示す。可搬型 XRF (delta DP-2000C) による測定では、いずれの標準試料中の As、Sb、Pb 含有量において 5 回測定して得られた併行精度は 0~10 % と良好であり、As、Sb、Pb 含有量の測定値は認証値とほぼ一致する結果が得られた。以上の結果から、可搬型 XRF (delta DP-2000C) によるはんだ中の Pb、ポリマー中の As、Sb、Pb およびガラス中の As、Sb、Pb 含有量の測定は精度、真度ともに良好であると判断した。

可搬型 XRF (innovx α 6500) による測定では、いずれの標準試料中の As、Sb、Pb 含有量において 5 回測定して得られた併行精度は 3~20 % と良好であり、As、Pb 含有量の測定値は認証値とほぼ一致する結果が得られた。また、ガラス標準試料中の Sb 含有量の測

測定値は、認証値に対して約40%の値であった。以上の結果から、可搬型XRF (innovx α 6500) によるはんだ中のPb、ポリマー中のAs、Sb、Pbおよびガラス中のAs、Pb含有量の測定は精度、真度ともに良好であると判断した。一方、ガラス中のSb含有量については、実試料の測定結果を解釈する際には注意が必要であると考えられた。なお、本研究において可搬型XRFによる測定では、実試料中含有量のスクリーニングとしての位置づけであるため、Sbについても定性的な評価を行う上では問題ないと判断した。

表2. 可搬型XRFによる標準試料中金属含有量の測定結果 (mg/kg)

	鉛フリーはんだ標準試料			PE標準試料			ガラス標準試料		
	測定値1	測定値2	認証値	測定値1	測定値2	認証値	測定値1	測定値2	認証値
As	-	-	-	23±0	24±1	29±2	330±4	330±9	340±20
Sb	-	-	-	100±10	120±20	99±6	360±6	170±9	415±4
Pb	1100±40	880±100	949±13	98±4	81±2	98±6	520±4	510±20	426±1

測定値1: 可搬型XRF (delta DP-2000C)、測定値2: 可搬型XRF (innovx α 6500)

2.3.2. プリント基板中のはんだ周辺のPb含有量の測定

可搬型XRFによるプリント基板中のはんだ周辺のPb含有量の測定結果を図5に示す。はんだ周辺のPb含有量は同一プリント基板中であっても大きなばらつきが確認された。この理由としては、本研究ではスクリーニング調査として製品から取り出したプリント基板を粉砕せずにそのままプリント基板中のはんだ周辺のPb含有量を可搬型XRFで測定していることによる影響が考えられた。また、可搬型XRFの照射口がはんだよりも大きいいため、Pb含有量は測定したはんだの大きさに影響されたことが考えられた。プリント基板内でPbが多く存在するはんだ周辺のPb含有量は、製造会社に関わらず2006年以降 (RoHS指令施行以降) に明らかに減少していた。この結果から、2006年以降に製造された製品内のプリント基板中のPb含有量についても減少していることが示唆された。

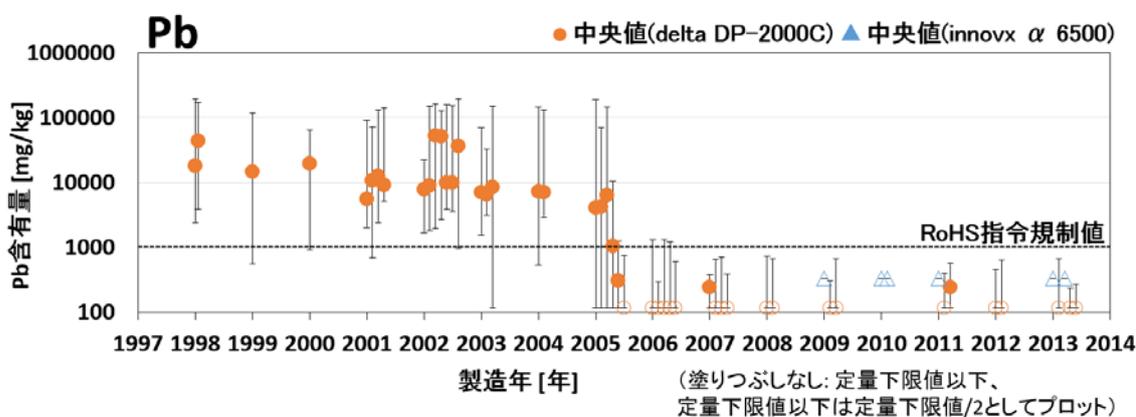


図5. 可搬型XRFによるプリント基板中のはんだ周辺のPb含有量

2.3.3. 液晶パネル中の As、Sb 含有量の測定

可搬型 XRF による液晶パネル中の As、Sb 含有量の測定結果を図 6 および図 7 に示す。全ての試料においてそれぞれ異なる 3 箇所から得られた繰り返し精度は As では 0.2~8.7 %、Sb では 0.1~3.8 % と良好であり、測定箇所による濃度差は無視できるものと考えられた。測定された製品全体の約 52 % (27/52 台) で As が 1500~2500 mg/kg の範囲で検出された。製造会社に関わらず 2000~2008 年製の製品から As が 1500~2500 mg/kg の範囲で検出され、2009 年以降に製造された液晶ディスプレイ内の液晶パネルでは、As 含有量は 100 mg/kg 以下となり、As 含有量が明らかに減少していた。また、測定された製品全体の約 23 % (12/52 台) で Sb が 2000~5500 mg/kg の範囲で検出され、2009 年以降に製造された液晶ディスプレイ内の液晶パネルでは、Sb 含有量は定量下限値以下であった。従来、As および Sb は液晶パネルに清澄剤として使用されていたが、近年の製品では製造会社に関わらず液晶パネル中 As、Sb のフリー化が進んでいることが実試料の測定により確認された。

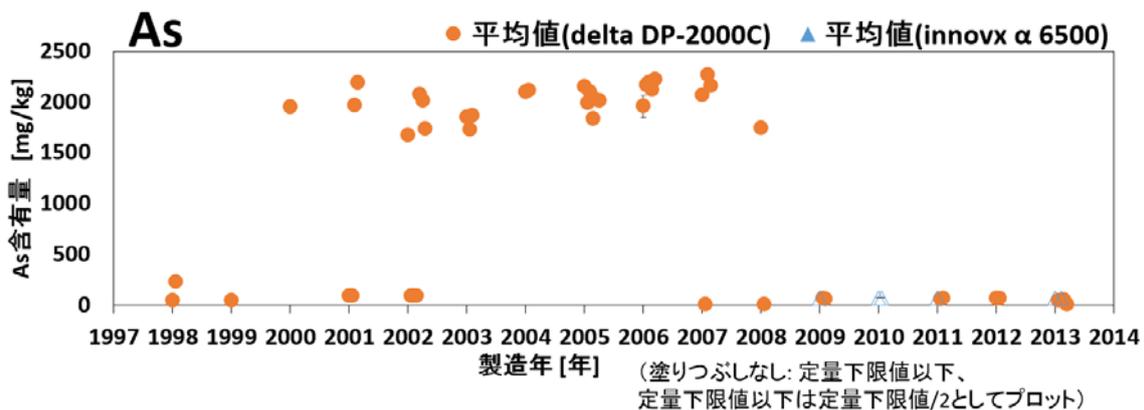


図 6. 可搬型 XRF による液晶パネル中の As 含有量

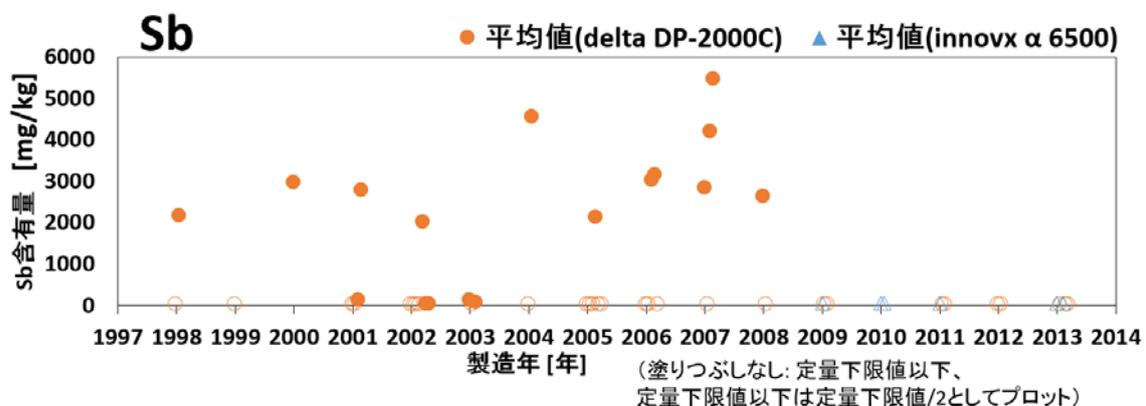


図 7. 可搬型 XRF による液晶パネル中の Sb 含有量

3. プリント基板および液晶パネル中金属含有量の定量

3.1. 目的

プリント基板および液晶パネルについて Pb 等の特定有害金属やその代替物質に加えて、既存知見が少ないレアメタル等を含めた元素に対する基礎的知見の収集および RoHS 指令施行前後における金属含有量の変化を確認するために、試料中の金属含有量を定量する。

3.2. 試料および方法

3.2.1. 試料

可搬型 XRF の測定結果から、2006 年（RoHS 指令施行）以降のプリント基板中の Pb 含有量が減少していることが示唆され、2009 年以降の液晶パネル中の As、Sb 含有量が明らかに減少していることが確認された。これら含有量の変化に伴って溶出傾向も変化する可能性が考えられた。このことから、代表性のある試料として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 以下に粗破碎してコンポジット試料を作成し、縮分した試料を溶出試験に用いた。なお、プリント基板では粗粉碎した際に全体の約 5 %が粉碎化できず残存したため、破碎残留物についてはプレスをかけ、薄くしてからニブラ等を用いて 5 mm 以下にした（図 8）。

化学分析の試料については、縮分した各コンポジット試料を凍結粉碎したものをを用いた。プリント基板に関しては、破碎物と破碎物残留物についてそれぞれ酸分解等を行い、測定結果の合計を全含有量とした。

コンポジット試料の作製に使用した製品の選定条件としては、RoHS 指令施行前の製品では、可搬型 XRF の測定でプリント基板中のはんだ周辺の Pb 含有量が 1000 mg/kg を超過する上、液晶パネル中の As 含有量が 1500~2500 mg/kg である製品を選定した。一方、RoHS 指令施行後の製品では、可搬型 XRF の測定でプリント基板中のはんだ周辺の Pb 含有量が 1000 mg/kg 以下であり、液晶パネル中の As、Sb 含有量が比較的低濃度である製品を選定した（表 3）。

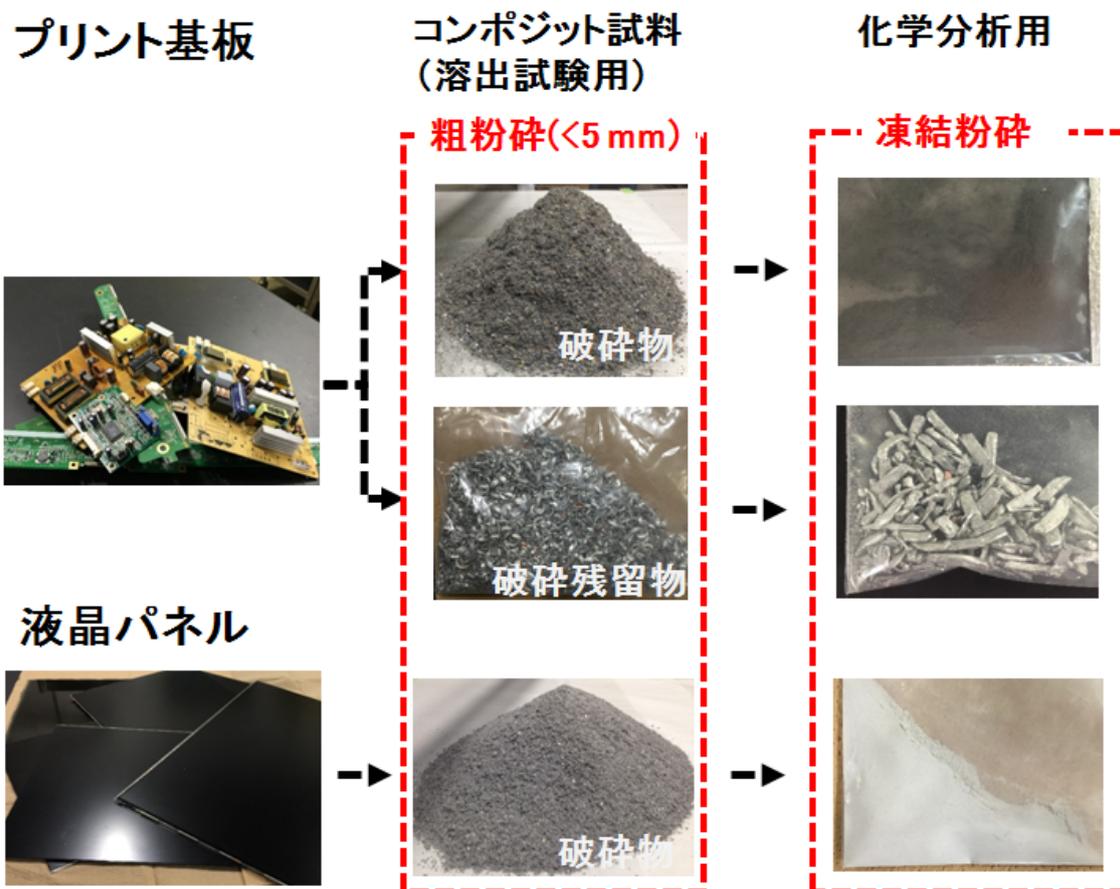


図 8. コンポジット試料の作製概要

表 3. 作製したプリント基板および液晶パネルのコンポジット試料の概要

	RoHS指令施行前15台 (2000～2005年)	RoHS指令施行後15台 (2009～2013年)
プリント基板	Pb高含有量	Pb低含有量
液晶パネル	As, Sb高含有量	As, Sb低含有量

3.2.2. 分析方法

分析方法の概要を図 9 に示す。プリント基板の破碎物では、RoHS 指令に規定されている分析方法である IEC 62321 を素案とした製品中のレアメタルを含む多元素分析方法である硫酸炭化王水溶解・アルカリ融解法（貴田ら, 2011; 国立環境研究所, 2014）を参考にし、分解を行った。操作手順としては、白金るつぼに試料約 0.5 g を正確にはかり取り、硫酸 5 mL を加えた。時間を置き、試料が硫酸と満遍なく触れ合った状態で、ホットプレート上で 330 °C まで段階的に温度を上げていき、炭化させた。炭化後は、白金るつぼを電気炉に入れて 550 °C で 2 時間加熱し、灰化させた。灰化後は、5 N 硝酸 5 mL を加え、ホ

ホットプレート上において 80 °C で 30 分還流させ、試料をコニカルビーカーに流し込んだ。この際に、試料をコニカルビーカーに移すために、再度、5N 硝酸 5 mL を加え、30 分還流し、試料をコニカルビーカーに流し込む作業を繰り返し 3 回行った。試料をコニカルビーカーに移した後、蒸発乾固させ、コニカルビーカーに硝酸 10 mL、塩酸 10 mL の順に加え、120 °C で 1 時間還流させた。還流後は、ろ紙 (5 種 B) を用いてろ過し、ろ液は 100 mL にメスアップした。ろ紙上の残渣については、ろ紙とともに残渣をじ皿に移し、じ皿を電気炉に入れて 550 °C で 2 時間加熱し、灰化させた。灰化後は、残渣を白金るつぼに戻し、アルカリ融剤であるメタほう酸リチウム 2 g を加え、白金るつぼを電気炉に入れて 900 °C まで加熱し、白金るつぼ内を融解した。融解後は、5 N 硝酸 20 mL を加え、ホットプレート上で加熱溶解させた。放冷後に、溶解液を 100 mL にメスアップした。

プリント基板の破碎残留物では、金属のみで構成されているため、硝酸・塩酸分解を行った。操作手順としては、コニカルビーカーに試料約 0.5 g を入れ、硝酸 10 mL、塩酸 10 mL を加えた。しばらく放置して反応がおさまった後、120 °C で 2 時間還流させた。還流後は、残渣が確認されなかったため、溶解液を 100 mL にメスアップした。

液晶パネルでは、まず、認証標準試料 NIST SRM 611 ガラスをアルカリ融解による分解を試みたが、Sb の回収率が著しく低い結果となった。次に、認証標準試料 NIST SRM 611 ガラスをガラス産業連合会のガラス中の微量金属成分分析方法 (ガラス産業連合会, 2007) を参考にし、硫酸炭化後に弗酸分解を行うことにした。その結果、認証標準試料 NIST SRM 611 ガラスに値付けされている B、Fe、Au を除く元素については、本方法による測定値が認証値と概ね一致し、分析精度が良好であることが確認された (Appendix 1 (以下 A1))。そこで、液晶パネルについてはこの方法を用いて分解を行った。操作手順としては、白金るつぼに試料 0.3 g を正確にはかり取り、硫酸 5 mL を加えた。プリント基板の破碎物と同様の手順で炭化させ、灰化させた。灰化後は、弗酸 3 mL を加え、ホットプレート上において 100 °C で加熱した。その後、5 N 硝酸 20 mL を加え、加熱溶解させた。放冷後に、溶解液を 100 mL にメスアップした。

各試料について試験を 3 連で実施し、溶解液の溶液中 45 元素 (Na、Mg、Al、K、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、As、Rb、Sr、Y、Mo、Pd、Cd、In、Sn、Sb、Ba、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Au、Tl、Pb、Bi) を ICP-AES (Vista Pro, SII 製) および ICP-MS (Agilent 7500cx, Agilent 製) で定性・定量した。なお、液晶パネルでは、B および Fe について、認証標準試料 NIST SRM 611 ガラスの本方法による測定値が認証値よりも明らかに高かったため、測定対象元素から除いた。

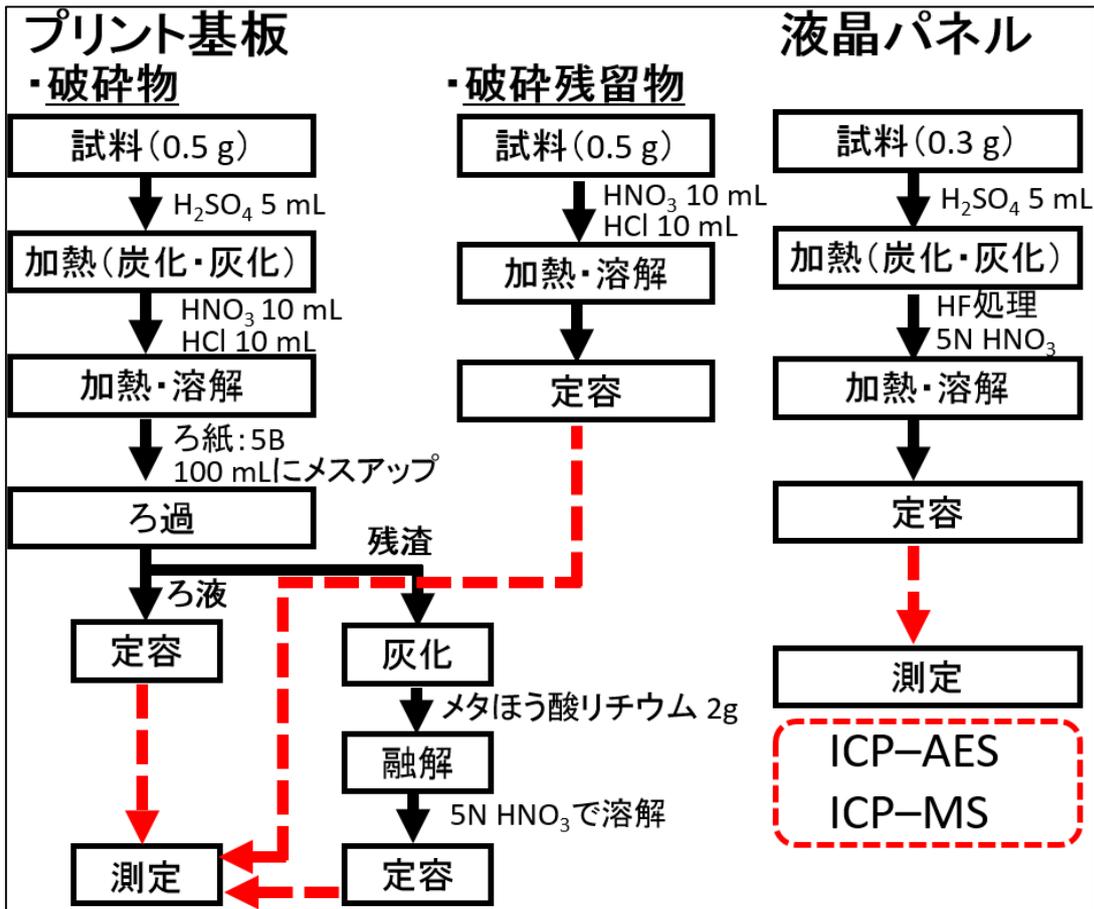


図9. プリント基板および液晶パネル中金属含有量の分析方法の概要

3.3. 結果および考察

各プリント基板の破砕残留物を硝酸・塩酸分解した結果、RoHS 指令施行前の破砕残留物では Al 92 %、Fe 1.4 %等、RoHS 指令施行後の破砕残留物では Al 89 %、Fe 5%等となり、各プリント基板の破砕物の測定結果と合わせてプリント基板の含有量とした。プリント基板および液晶パネルの金属含有量の分析結果を表4に示す。プリント基板では、多くの金属が含有されていることが確認され、中でも主な成分は、RoHS 指令施行前の試料では Al、Ca、Mn、Fe、Cu、Zn、Sn、Pb 等、RoHS 指令施行後の試料では Al、Ca、Mn、Fe、Cu、Zn、Sn 等であった。

プリント基板の RoHS 指令施行後の試料では、Pb 含有量が 6500 mg/kg から 160 mg/kg へと明らかに減少し、RoHS 指令の最大許容含有量である 1000 mg/kg 以下となり、Sn 含有量についても増加が確認された。この理由としては、RoHS 指令施行に対応するため、従来プリント基板内で Pb の主な使用場所であった鉛はんだが鉛フリーはんだへ代替されたことを反映した結果と考えられた。はんだの代替事例として、鉛はんだ (Sn-37Pb) から鉛フリーはんだ (スズ-銀-銅系) へ主に移行しており (産業技術総合研究所, 2012)、スズ-銀-銅系の中でも、Sn-3Ag-0.5Cu は電子情報技術産業協会 (JEITA) で鉛フリーはんだ

の標準の推奨組成として発表されている。一方、他にも様々な組成の鉛フリーはんだが存在し、Zn、In（インジウム）、Bi（ビスマス）等の金属が使用されている鉛フリーはんだも報告されている（産業技術総合研究所, 2012）。本研究では、RoHS 指令施行前後のプリント基板ともに In、Bi 含有量が確認されたが、RoHS 指令施行後の試料で In、Bi 含有量の明確な増加は確認できなかった。

また、プリント基板の RoHS 指令施行後の試料では、Nd 含有量が約 30 分の一に減少していた。Nd は主にセラミックコンデンサ等の圧電セラミック材料として使用されている（Garg and Agrawal, 2001）。従来、圧電セラミック材料には鉛化合物が使用されていたが、RoHS 指令施行により無鉛圧電セラミック材料の研究開発が進められているため（Takenaka et al., 2008）、圧電セラミック材料の変移が影響している可能性が考えられた。

プリント基板では、RoHS 指令施行前後の試料ともに RoHS 指令対象物質である Cr（RoHS 指令では Cr(VI)を対象物質としているが、本研究では全 Cr として確認している）は 1000 mg/kg 以下、Cd 含有量は 100 mg/kg 以下と最大許容含有量以下であった。

液晶パネルではプリント基板ほど含有されている金属は多種ではなかったが、RoHS 指令施行後の試料で、主成分の中の Ba 含有量が減少し、Mg 含有量が増加していた。液晶パネルでは、従来使用されていた Ba が液晶パネルを製造する際にガラスの熱膨張率の低下および溶融温度の低下等の目的として、アルカリ土類金属の中でもより軽元素である Mg 等が好まれて使用されるようになったことを反映した結果と考えられた（Ellison and Cornejo, 2010）。

液晶パネルの RoHS 指令施行後の試料では、Zn 含有量は 650 mg/kg から 8.9 mg/kg、As 含有量は 1600 mg/kg から 1 mg/kg 以下、Sb 含有量は 740 mg/kg から 4.0 mg/kg へと明らかに減少しており、Sn 含有量の増加が確認された。従来、As および Sb では液晶パネル内のガラス基材部で清澄剤として使用されていたが、ヒト健康および生態系に対する悪影響が懸念されているため、SnO₂ に代替化された等の製品中 As、Sb のフリー化による影響を反映した結果と考えられた。

液晶パネル中の Zn では、主に ZnO として液晶パネル内のガラス基材部に使用されているが（Kim et al., 2002）、上記の結果より時代とともにガラス基材部の成分が変移していることが推定され、Zn についてもその変移に伴い含有量が低下した可能性が考えられた。

液晶パネルでは、RoHS 指令施行前後の試料ともに RoHS 指令対象物質である Cr、Cd、Pb 含有量については最大許容含有量以下であった。

プリント基板および液晶パネル中金属含有量を定量した結果、RoHS 指令施行前後の両者ともにレアメタル等を含む金属が使用されていることが明らかとなった。また、RoHS 指令施行後でプリント基板では Pb、液晶パネルでは As、Sb 等の含有量が明らかに減少しており、特定有害物質およびその代替金属の含有量だけでなく、その他の金属についても含有量が RoHS 指令施行前後で変化していることが確認された。

表 4. プリント基板および液晶パネル中金属含有量 (mg/kg)

元素	プリント基板		液晶パネル	
	RoHS指令施行前	RoHS指令施行後	RoHS指令施行前	RoHS指令施行後
Na	850±10	640±10	1500±200	430±110
Mg	2900±100	2400±60	2400±20	6500±60
Al	120000±20000	110000±4000	67000±700	76000±70
K	<1200	<1200	<1200	<1200
Ca	26000±1000	18000±700	35000±80	47000±300
Sc	3.3±0.2	2.1±0.1	1.7±0.1	1.6±0.05
Ti	3000±100	2300±90	47±5	67±3
V	27±0.8	37±0.6	1.4±0.01	1.7±0.02
Cr	300±5	280±8	210±5	160±5
Mn	16000±100	18000±400	12±0.4	18±0.1
Fe	85000±800	100000±8000	-	-
Co	85±8	42±4	1.2±0.04	1.2±0.02
Ni	3500±80	3100±100	41±0.7	23±0.5
Cu	140000±10000	120000±20000	41±0.4	98±3
Zn	12000±80	11000±500	650±30	8.9±0.3
Ga	23±2	16±0.7	7.5±0.2	8.6±0.1
As	31±1	21±4	1600±100	<1
Rb	<1	1.4±0.1	<1	<1
Sr	720±30	240±10	20000±100	32000±10
Y	12±0.5	17±4	1.4±0.05	2.1±0.01
Mo	13±0.2	11±1	34±0.5	32±0.3
Pd	32±12	<1	<1	<1
Cd	3.4±0.5	<1	<1	<1
In	5.1±0.6	11±3	140±3	150±0.6
Sn	10000±2000	28000±2000	280±2	1300±7
Sb	2200±40	1900±300	740±5	4.0±0.1
Ba	5500±160	5200±300	34000±400	2300±10
La	19±2	32±10	<1	<1
Ce	12±0.6	12±2	<1	<1
Pr	10±0.9	4.3±1.2	<1	<1
Nd	450±90	14±4	2.7±0.1	<1
Sm	8.9±9.7	<1	<1	<1
Eu	1.2±0.2	1.1±0.2	<1	<1
Gd	92±63	<1	<1	<1
Tb	<1	<1	<1	<1
Dy	2.6±0.3	11±0.4	<1	<1
Ho	18±0.8	6.6±0.1	<1	<1
Er	<1	<1	<1	<1
Tm	<1	<1	<1	<1
Yb	<1	<1	<1	<1
Lu	<1	<1	<1	<1
Au	140±30	34±25	<1	<1
Tl	<1	<1	<1	<1
Pb	6500±1400	160±30	1.6±0.1	<1
Bi	140±10	210±60	<1	<1

4. 室内溶出試験による溶出挙動の把握

4.1. 目的

プリント基板および液晶パネルについて RoHS 指令施行により含有量が変化している Pb 等の特定有害金属やその代替物質に加えて、既存知見の乏しいレアメタル等を含めた元素の溶出挙動を確認するため、溶出試験を行う。

溶出試験は、一般に廃棄物を処分するにあたり、その廃棄物の環境影響を把握するために用いられている（酒井ら, 1996）。溶出試験の中でも、環境庁告示 13 号（環告 13 号）試験は日本の産業廃棄物の陸上埋立および海面埋立を行う上での判定に使用され、単一バッチ型溶出試験であるため、操作が簡単で再現性がよいのが特徴である。本研究では、野積み等の屋外にある製品が降雨と接触した場合に金属類が水相へ移動する可能性を調査するため、環告 13 号試験を行う。

先行研究においてプリント基板からの Pb 溶出量は、pH および接触する雨量に影響されていることが報告されている（国立環境研究所, 2014）。また、溶出試験では長時間を要する廃棄物からの液相への金属の移動量を、促進して抽出することにより短時間で把握する試験であるため、抽出操作が大変重要である。その中でも、溶媒の pH および接触量等は溶出挙動への影響が大きい要因の一つとされている（金子, 1992; 酒井ら, 1995）。このことから、環告 13 号試験では溶媒に純水を用いているが、酸性雨を考慮するために酸性条件下での環告 13 号試験を行う。また、環告 13 号試験では単一バッチ試験であるため、長期的な溶出等の接触水量が多い場合の溶出挙動を評価することができない。そのため、接触水量が多い場合の溶出挙動を調査するため、単一の試料に対して繰り返しバッチ試験を行うことで、接触水量が加算されていくシリアルバッチ試験を行う。

各溶出試験の溶出液中金属濃度と水生生物の毒性値を比較することにより、プリント基板および液晶パネル中金属類の溶出における環境影響への可能性を確認する。

4.2. 試料および方法

4.2.1. 試料

各溶出試験で図 8 の方法で作製された各コンポジット試料 (< 5mm) を用いた (図 10)。

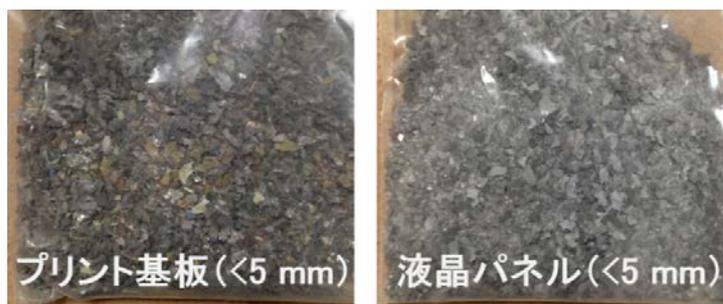


図 10. 試料の様子

4.2.2. 方法

4.2.2.1. 昭和 48 年環境庁告示 13 号（環告 13 号）試験

各コンポジット試料を対象に環告 13 号試験に準拠した試験を行った。試料 25 g を 500 mL ポリプロピレン製容器に入れ、純水 250 mL（液固比 10 L/kg）を加え、振とう強度 200 回/分、振幅 4~5 cm で 6 時間反復振とうを行った。振とう後は、15 分間静置し、遠心分離を 3000 rpm で 20 分間行った。遠心分離後は、0.45 μ m メンブランフィルターを用いてろ過を行い、固液分離した。この試験を 3 連で実施し、溶出液は pH（GST-5721C、東亜ディケーケー社製）、電気伝導率（EC）（CT-57101B、東亜ディケーケー社製）を測定した。硝酸で溶出液を酸性下にした後、溶出液中 33 元素（B、Na、Mg、Al、Si、K、Ca、Cr、Mn、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、As、Rb、Sr、Y、Mo、Pd、Ag、Cd、In、Sn、Sb、Cs、Ba、Ce、Nd、Eu、Tl、Pb、Bi）を ICP-AES（Vista Pro, SII 社製）および ICP-MS（Agilent 7500cx, Agilent 社製）を用いて測定した。

4.2.2.2. 酸性条件下での環告 13 号試験

東アジアでは、2000 年~2009 年に測定された降雨中 pH の平均値は 5.07（4.18~6.98）であることが報告されている（東アジア酸性雨モニタリングネットワーク, 2012）。このことから、使用済み製品が強い酸性雨に暴露されている状態を想定し、各コンポジット試料を対象に溶媒を純水から pH4.0 の硝酸である調整水に変更して環告 13 号試験を行った。

プリント基板では試料自身もつ緩衝作用により、振とう終了後の溶出液の pH は RoHS 指令施行前後の試料ともに 6.4 であり、pH を酸性下に保つことができず、環告 13 号試験の溶出濃度と明確な違いは確認されなかった（A2）。

そのため、プリント基板については、試料に pH4.0 の調整水を加えて 2、3 回振った後に溶液の pH を測定し、pH が増加した場合には 0.1M 硝酸溶液を用いて再度 pH を 4.0 以下にして振とうを開始した。溶液の pH を維持するため、振とう後 0.5 時間、1.0 時間、1.5 時間、2.5 時間、4.5 時間に pH の測定を行い、pH が 4.0 以上の場合は 0.1M 硝酸溶液を添加して pH を 4.0 以下にし、最終的に 6 時間まで振とうした。この試験を 3 連で実施し、溶出液中 33 元素を ICP-AES（Vista Pro, SII 社製）および ICP-MS（Agilent 7500cx, Agilent 社製）を用いて測定した。各試料での溶出液の酸の量については表 5 に示す。

表 5. 酸性条件下での環告 13 号試験に用いた溶媒濃度

	プリント基板		液晶パネル	
	RoHS指令施行前	RoHS指令施行後	RoHS指令施行前	RoHS指令施行後
溶媒の種類	硝酸	硝酸	硝酸	硝酸
添加溶媒濃度 (meq/L)	5.4	4.1	0.1	0.1

4.2.2.3. シリアルバッチ試験

シリアルバッチ試験の試験概要を図 11 に示す。単一のコンポジット試料に対して溶媒である純水を入れ替えて、環告 13 号試験の操作を 15 回繰り返し行い、1 回ごとに水溶性成分を抽出した。各溶出液中 33 元素を ICP-AES (Vista Pro, SII 社製) および ICP-MS (Agilent 7500cx, Agilent 社製) を用いて測定した。

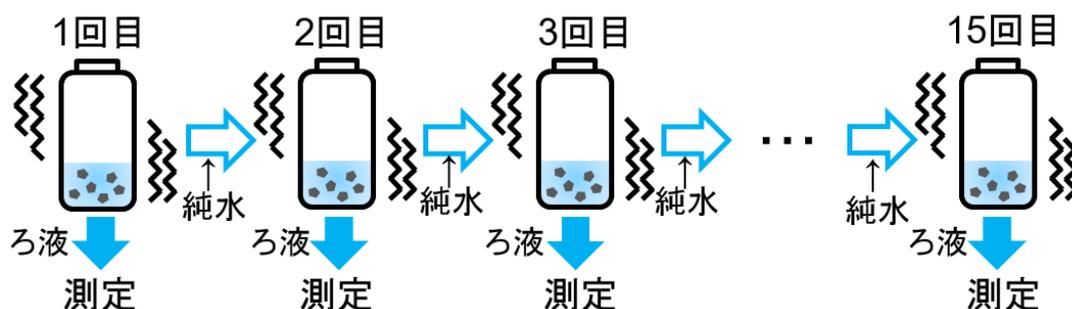


図 11. シリアルバッチ試験の概要

4.3. 結果および考察

4.3.1. 昭和 48 年環境庁告示 13 号 (環告 13 号) 試験

各コンポジット試料を環告 13 号試験に供した結果を表 6 に示す。プリント基板では、RoHS 指令施行前の試料は 33 元素中 18 元素、RoHS 指令施行後の試料は 33 元素中 16 元素の溶出が認められ、RoHS 指令施行前の試料では Pb の溶出濃度が 9200 $\mu\text{g/L}$ 、RoHS 指令施行後の試料では Ca の溶出濃度が 5600 $\mu\text{g/L}$ と最も高かった。

プリント基板の RoHS 指令施行の前後における溶出濃度の変化について、含有量の違いを反映したものか確かめるために、環告 13 号試験による溶出濃度および溶出率 (含有金属に対する溶出した金属の割合) を比較した (図 12)。プリント基板の RoHS 指令施行後の試料で Pb の溶出濃度は 9200 $\mu\text{g/L}$ から 80 $\mu\text{g/L}$ へと約 115 分の一に減少し、Pb の溶出率は約 3 分の一の減少が確認された。このことから、RoHS 指令施行後の試料における Pb の溶出濃度の減少は、主に Pb 含有量の減少による影響を反映した結果と考えられた。

また、プリント基板中の RoHS 指令施行前後の試料では、As 含有量は概ね変化が認められなかったが、RoHS 指令施行後の試料のみで As の溶出が認められた。プリント基板中の As では、主に銅箔の基材との接着および半導体 (GaAs) として使用されていることが報告されており (Dervišević et al., 2013)、これが溶出した可能性が考えられた。

プリント基板では RoHS 指令対象物質である Cr、Cd について、Cr の溶出濃度は RoHS 指令施行前後の試料ともに定量下限値以下であり、Cd の溶出濃度は RoHS 指令施行前の試料では定量下限値以下、RoHS 指令施行前の試料では 2.2 $\mu\text{g/L}$ が確認された。

液晶パネルでは、RoHS 指令施行前の試料で 33 元素中 16 元素、RoHS 指令施行後の試

料で 33 元素中 13 元素の溶出が認められ、B の溶出濃度が RoHS 指令施行前の試料で 8600 $\mu\text{g/L}$ 、RoHS 指令施行後の試料で 8900 $\mu\text{g/L}$ と最も高かった。

液晶パネルの RoHS 指令施行の前後における溶出濃度の変化について、含有量の違いを反映したものかを確認するために、環告 13 号試験による溶出濃度および溶出率を比較した (図 13)。液晶パネルの RoHS 指令施行後の試料で As の溶出濃度は 38 $\mu\text{g/L}$ から定量下限値以下 ($< 0.5 \mu\text{g/L}$)、Sb の溶出濃度は 5.9 $\mu\text{g/L}$ から定量下限値以下 ($< 0.3 \mu\text{g/L}$) となり、溶出が認められなくなっていた。液晶パネルの RoHS 指令施行後の試料で 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 mg/kg へと減少した影響を反映した結果と考えられた。同様に、液晶パネルの RoHS 指令施行前後の試料で Ba の溶出濃度は 300 $\mu\text{g/L}$ から 7.9 $\mu\text{g/L}$ へと約 38 分の一に減少し、Ba の溶出率は約 3 分の一の減少が確認された。このことから、RoHS 指令施行後の試料における Ba の溶出濃度の減少は、主に Ba 含有量の減少による影響を反映した結果と考えられた。

液晶パネルでは RoHS 指令施行前の試料のみで Al、Nd の溶出が認められ、RoHS 指令施行後の試料のみで Cu の溶出が確認された。液晶パネル中の Al については、RoHS 指令施行前後の試料で Al 含有量の概ね変化は認められなかった。図 16 に示すように酸性条件下での環告 13 号試験では液晶パネル中 Al の溶出濃度の増加が確認されていた。環告 13 号試験における液晶パネルの溶出液の pH は、RoHS 指令施行前の試料で 4.9、RoHS 指令施行後の試料で 5.9 であることから、RoHS 指令施行前後の液晶パネルの溶出液の pH の違いを反映した可能性が考えられた。

液晶パネルでは RoHS 指令対象物質である Cr、Cd、Pb について、どの元素の溶出濃度も RoHS 指令施行前後の試料において定量下限値以下であった。

環告 13 号試験の結果、プリント基板では Ni、Cu、Pb 等、液晶パネルでは Ni、Co、In 等を含む様々な金属の溶出が確認された。また、RoHS 指令施行後でプリント基板では Pb、液晶パネルでは As、Sb 等の溶出濃度が明らかに減少していることが確認された。

表 6. 各コンポジット試料の環告 13 号試験の測定結果 (金属濃度 (μg/L)、EC (mS/m))

元素	プリント基板		液晶パネル	
	RoHS指令施行前	RoHS指令施行後	RoHS指令施行前	RoHS指令施行後
B	1600±50	2400±200	8600±1200	8900±310
Na	1100±20	2400±70	<140	<140
Mg	600±50	840±150	54±4	67±4
Al	140±10	100±7	130±20	<40
Si	<2000	<2000	<2000	<2000
K	<900	<900	1200±200	1700±40
Ca	3500±200	5600±500	480±40	490±40
Cr	<8	<8	<8	<8
Mn	140±10	130±20	60±5	31±0.7
Co	54±1	54±10	18±1	42±4
Ni	190±10	220±20	19±0.5	11±0.6
Cu	700±30	1100±60	<9	42±3
Zn	4300±100	3500±600	78±6	11±2
Ga	<0.9	<0.9	<0.9	<0.9
As	<0.5	23±1	38±1	<0.5
Rb	<1	<1	<1	<1
Sr	60±6	52±6	210±20	190±8
Y	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2
Mo	0.43±0.06	4.1±0.6	11±0.5	83±4
Pd	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3
Ag	<1	<1	<1	<1
Cd	2.2±0.3	<0.2	<0.2	<0.2
In	<0.3	<0.3	2.9±1.1	5.3±1.5
Sn	4.8±0.2	<4	<4	<4
Sb	110±3	220±40	5.9±0.3	<0.3
Cs	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3
Ba	1100±50	1300±80	300±10	7.9±0.4
Ce	<0.8	<0.8	<0.8	<0.8
Nd	<0.1	<0.1	0.35±0.06	<0.1
Eu	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3
Tl	1.0±0.09	<0.8	<0.8	<0.8
Pb	9200±90	80±40	<0.5	<0.5
Bi	<0.8	<0.8	<0.8	<0.8
pH	6.7±0.1	7.0±0.1	4.9±0.2	5.9±0.1
EC	10±0.3	17±2	1.5±0.2	1.4±0.07

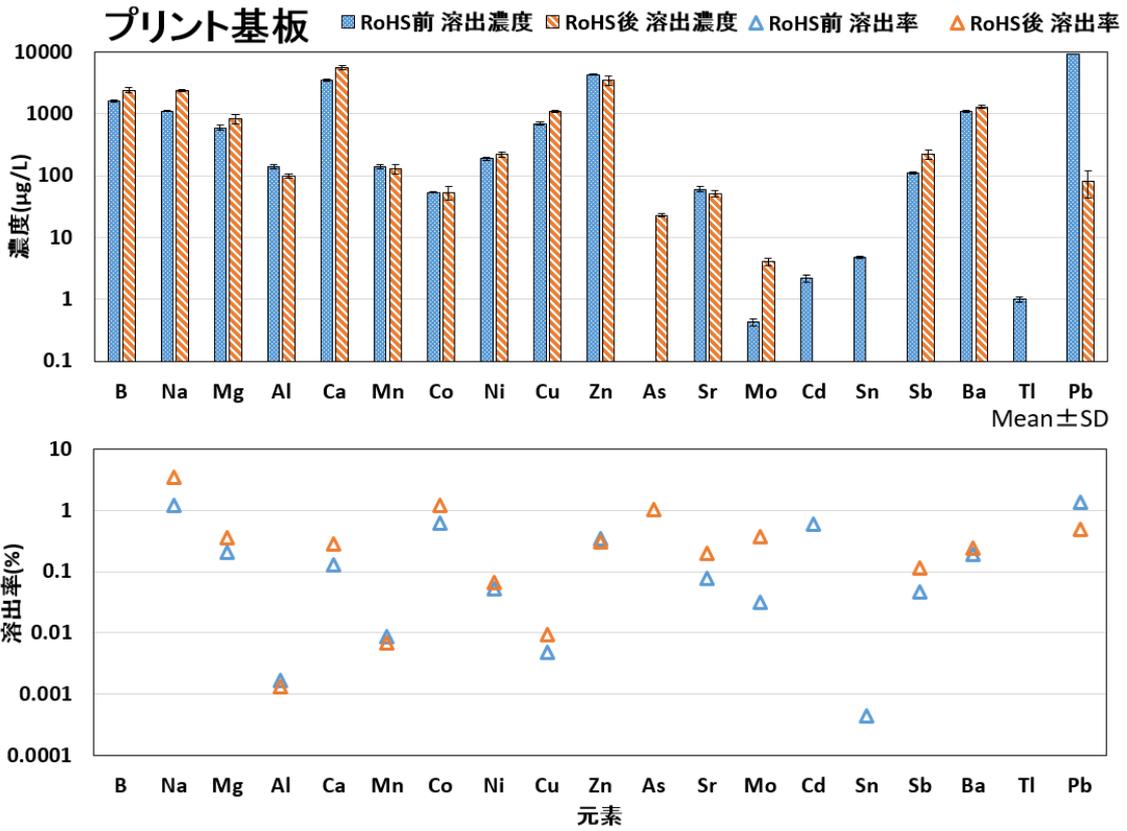


図 12. プリント基板の環告 13 号試験での溶出液中金属濃度および溶出率

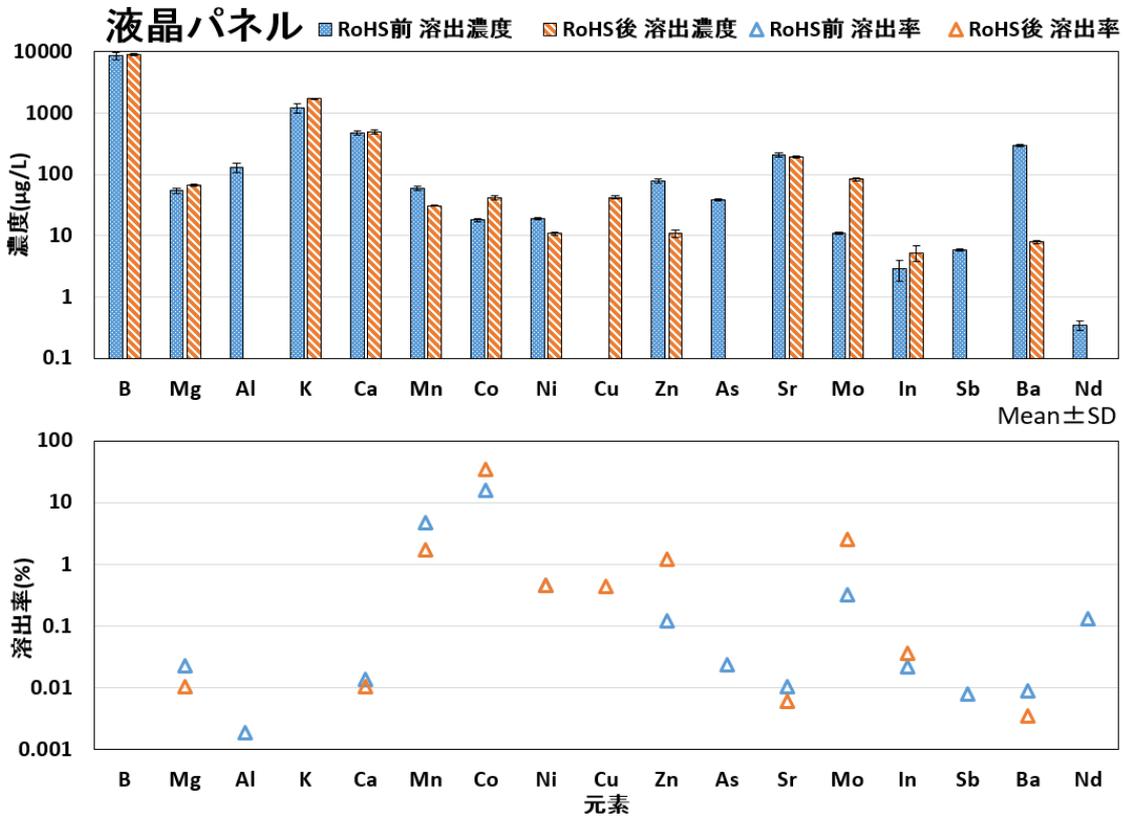


図 13. 液晶パネルの環告 13 号試験での溶出液中金属濃度および溶出率

4.3.2. 酸性条件下での環告 13 号試験

プリント基板の RoHS 指令施行前後の試料について酸性条件下での環告 13 号試験に供した際の溶出液の pH 変化を A3 に示す。プリント基板の溶出液の pH の範囲は、RoHS 指令施行前の試料では 3.7~5.5、RoHS 指令施行後の試料では 3.7~4.9 であり、酸性下を保ったまま溶出試験を行うことができた と判断した。

プリント基板の RoHS 指令施行前後の試料について酸性条件下での環告 13 号試験に供した際の結果を図 14、A4 に示す。酸性条件下での環告 13 号試験では、プリント基板の RoHS 指令施行前後の試料ともに、大半の金属について環告 13 号試験よりも溶出濃度が増加しており、その中でも Al、Cu、Zn、Sn、Pb 等の溶出濃度は 5~60 倍の増加が確認された。また、プリント基板の RoHS 指令施行前の試料では Tl の溶出濃度が環告 13 号試験よりも約 18 倍増加しており、RoHS 指令施行後の試料では環告 13 号試験と比べて、新たに In、Bi 等の溶出が確認されるようになった。

プリント基板では、RoHS 指令対象物質である Cr、Cd について、Cr では RoHS 指令施行前後の試料ともに溶出が確認されるようになり、Cd では RoHS 指令施行前の試料で環告 13 号試験よりも溶出濃度が約 4 倍増加し、RoHS 指令施行後の試料でも溶出が認められるようになった。

液晶パネルの RoHS 指令施行前後の試料について酸性条件下での環告 13 号試験に供した際、振とう後の溶液の pH は RoHS 指令施行前の試料では 4.4、RoHS 指令施行後の試料では 4.5 であり、酸性下を保ったまま溶出試験を行うことができた と判断した。

液晶パネルの RoHS 指令施行前後の試料について酸性条件下での溶出試験に供した際の結果を図 15、A4 に示す。酸性条件下での環告 13 号試験では、In 等を含む大半の金属について環告 13 号試験の溶出濃度と概ね変化が認められなかった。一方、液晶パネルの RoHS 指令施行前の試料では Al の溶出が確認されるようになり、RoHS 指令施行後の試料では Al、Cu の溶出濃度で環告 13 号試験よりも 3~4 倍の増加が認められた。

酸性雨が曝露された場合、プリント基板では Cu、Zn、Pb 等、液晶パネルでは Al、Cu の金属が溶出しやすくなる傾向が認められ、プリント基板では In、Tl 等の金属についても溶出しやすくなる可能性が示唆された。

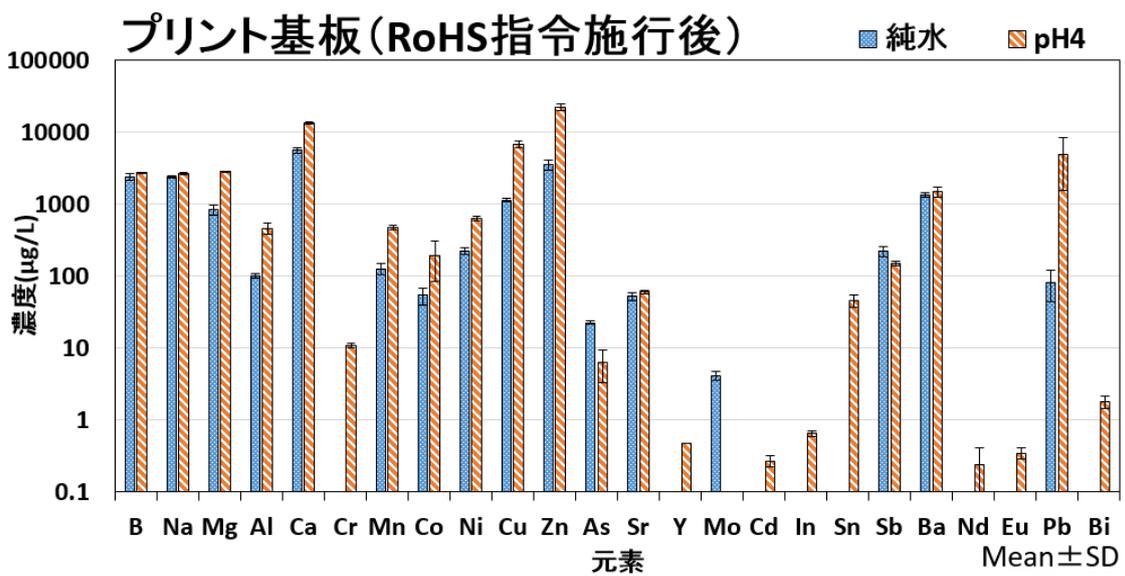
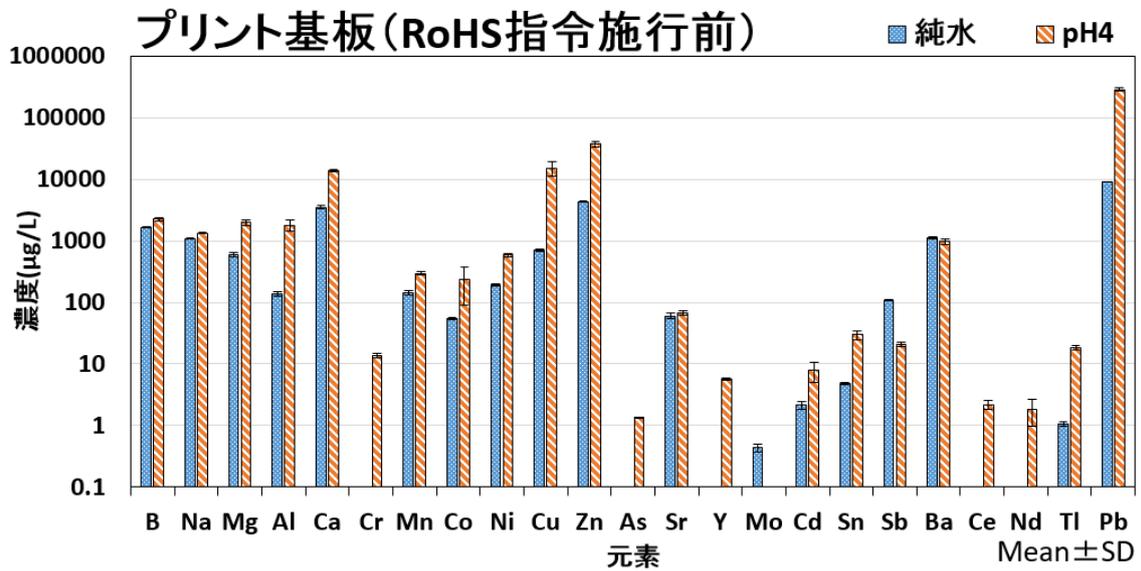


図 14. プリント基板の環告 13 号試験と酸性下での環告 13 号試験の溶出液中金属濃度

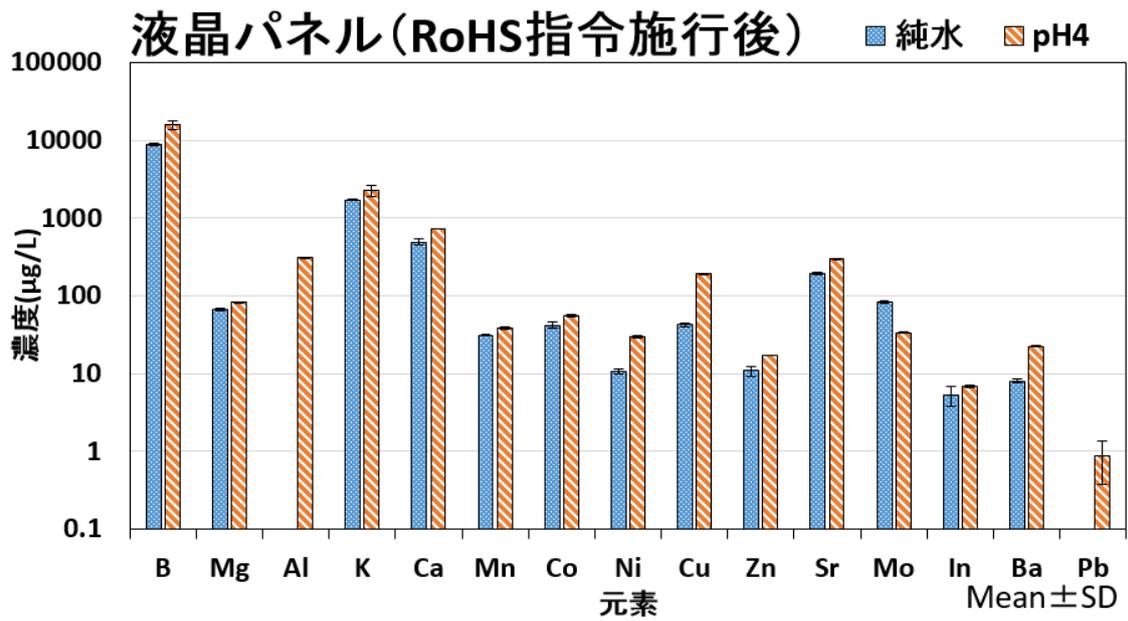
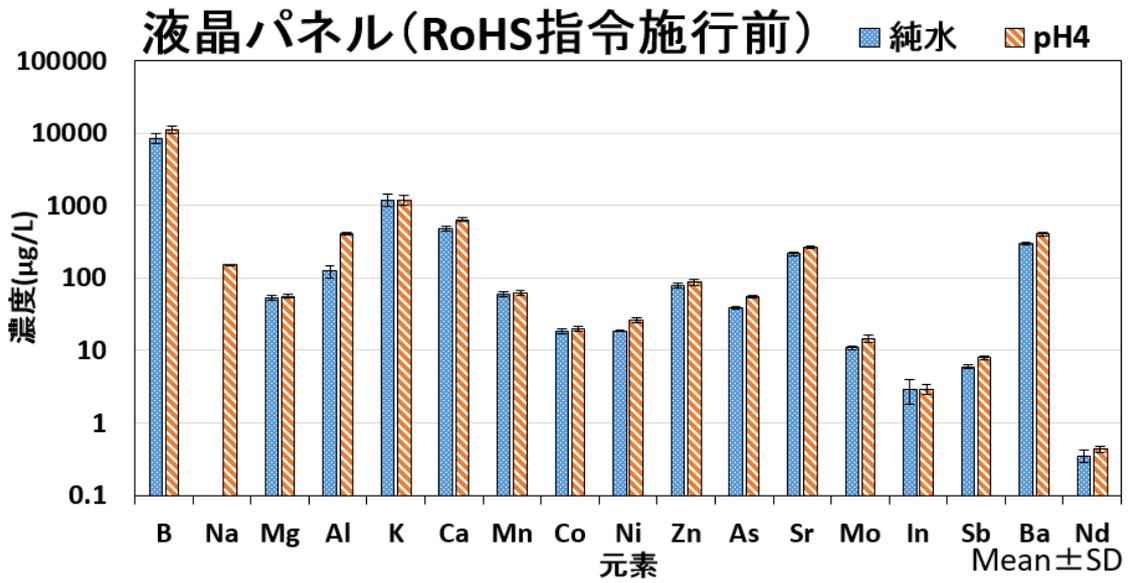


図 15. 液晶パネルの環告 13 号試験と酸性条件下での環告 13 号試験の溶出液中金属濃度

4.3.3. シリアルバッチ試験

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をシリアルバッチ試験に供した際の溶出液の pH の変化を A5 に示す。シリアルバッチ試験による溶出液の pH の変化は、プリント基板では RoHS 指令施行前の試料で 6.3~7.5、RoHS 指令施行後の試料で 6.5~7.5、液晶パネルでは RoHS 指令施行前の試料で 5.0~5.7、RoHS 指令施行後の試料で 5.5~5.9 であり、シリアルバッチ試験を行った過程で溶出液の pH の変動幅は小さかった。

プリント基板および液晶パネル中の大半の金属では、プリント基板中の Zn のように 1 回目の溶出で最大濃度が確認された (図 16)。一方で、プリント基板では RoHS 指令施行前後の試料ともに Al、Ba、液晶パネルでは RoHS 指令施行前の試料で B、K、Al、Zn、Mo、Nd、液晶パネルの RoHS 指令施行後の試料で B、K、Cu が 2 回目以降の溶出で最大濃度が確認され、プリント基板および液晶パネルでは B、Zn、Cu、Mo、Ba について溶出挙動に差異が認められた (図 16~図 20 および A6)。

この理由としては、プリント基板中の Ba では、主にプリント基板本体に Ba が使用されているため、溶出するのに時間を要した可能性が考えられた。また、液晶パネル中の B、K、Zn 等では、主に液晶パネル内のガラス基材部に使用されているため (Kim et al., 2002)、ガラス内部から表面へ浸出するのに時間を要した可能性が考えられた。

液晶パネル中の Cu では、Cu 含有量は RoHS 指令施行前の試料において 41 mg/kg、RoHS 指令施行後の試料において 98 mg/kg であったが、本研究で行った全ての室内溶出試験で RoHS 指令施行後の試料のみで Cu の溶出が確認された。RoHS 指令施行後の液晶パネルからの Cu の溶出は、RoHS 指令施行後に新たな用途で使用された Cu から溶出した可能性が考えられた。従来、液晶パネル内の液晶による光の制御を電氣的に切り替えている薄膜トランジスタ内部の電極には Al や Mo 等が使用されていたが、液晶ディスプレイの大型化、高速度駆動化に伴い、近年は電気抵抗率が低い Cu および Cu の合金も薄膜トランジスタ内部に使用されていることが報告されている (Asanuma et al., 2012; Juchneski et al., 2013; Seo et al., 2011)。このことから、薄膜トランジスタ内部の電極から Cu が溶出している可能性が考えられた。この薄膜トランジスタ内部の電極で使用されている Cu は、絶縁膜や保護膜等に覆われているため、溶出するのに時間を要し、2 回目以降の溶出で最大濃度になった可能性が考えられた。同様に、液晶パネル中の Mo についても、薄膜トランジスタ内部の電極使用されているため、溶出するのに時間を要した可能性が考えられた。

プリント基板および液晶パネルの Cu 含有量、シリアルバッチ試験の各区分の溶出量 (単位質量の試料あたりから溶出した金属の量) を加算した Cu の累積溶出量およびその溶出率を表 7 に示す。RoHS 指令施行後の液晶パネルでは、プリント基板よりも Cu 含有量は著しく少ないが、シリアルバッチ試験の Cu 累積溶出量は概ね変わらないため、溶出率が明らかに大きかった。長期的な溶出等の接触水量が多い場合、RoHS 指令施行後の液晶パネルはプリント基板よりも Cu が溶出しやすくなる傾向が認められた。

シリアルバッチ結果から、B、Zn、Cu、Mo、Ba で部材ごとに溶出挙動に差異が確認された。また、RoHS 指令施行後の液晶パネル中の Cu については、長期的に溶出する可能性が考えられた。

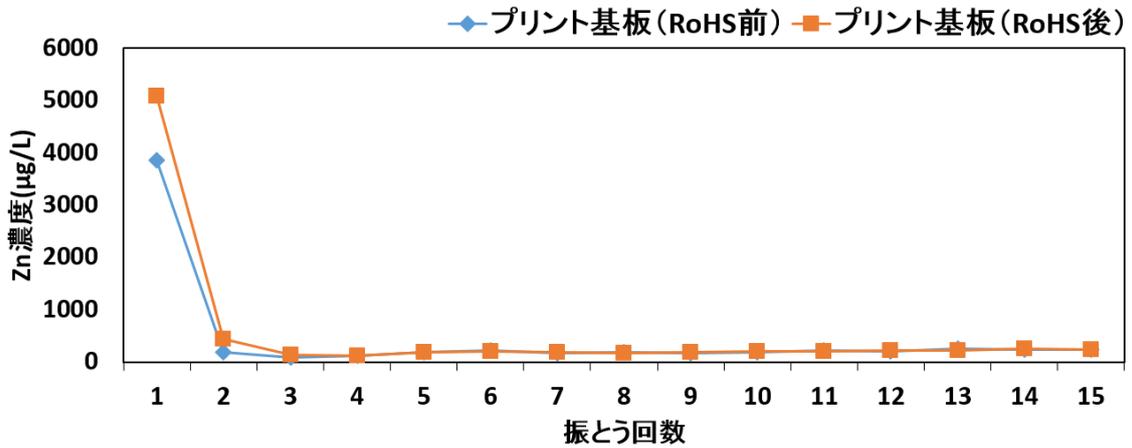


図 16. プリント基板のシリアルバッチ試験での Zn 濃度

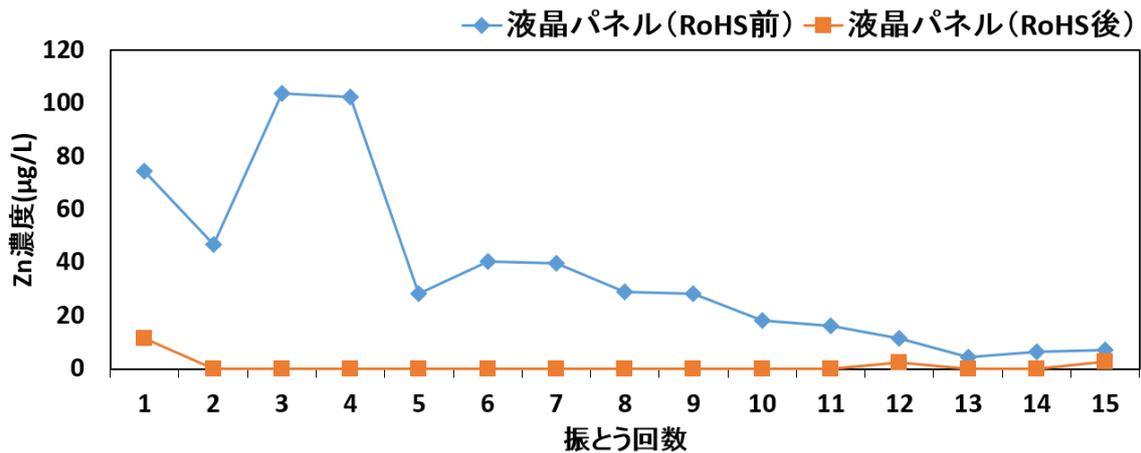


図 17. 液晶パネルのシリアルバッチ試験での Zn 濃度

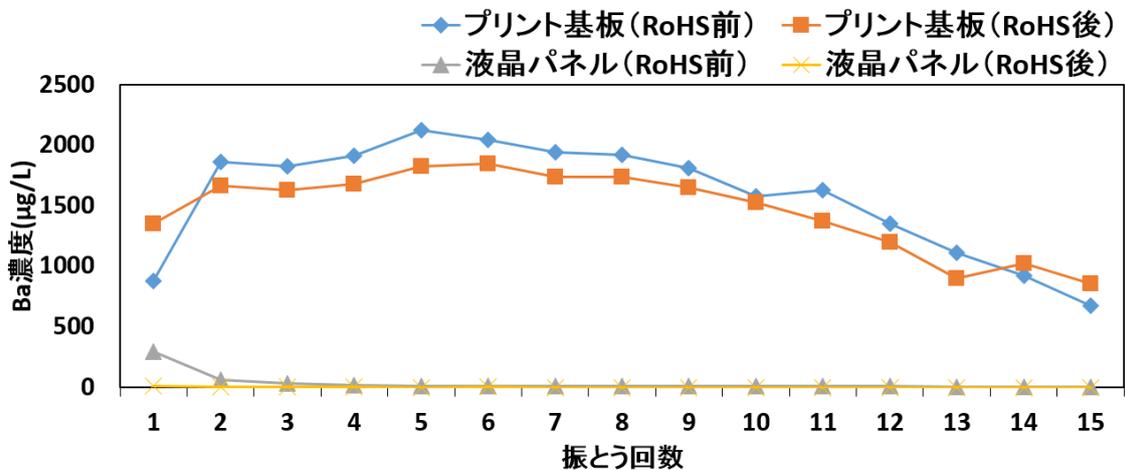


図 18. プリント基板および液晶パネルのシリアルバッチ試験での Ba 濃度

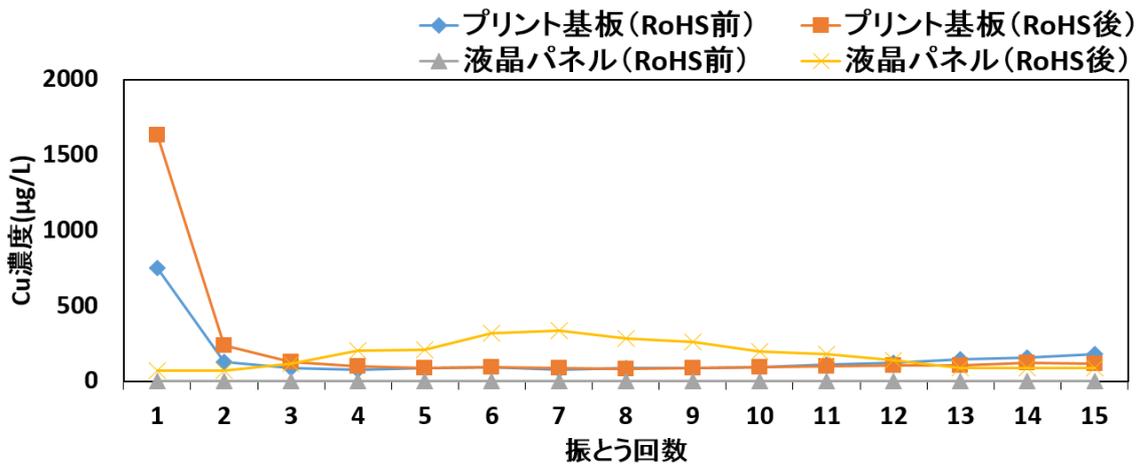


図 19. プリント基板および液晶パネルのシリアルバッチ試験での Cu 濃度

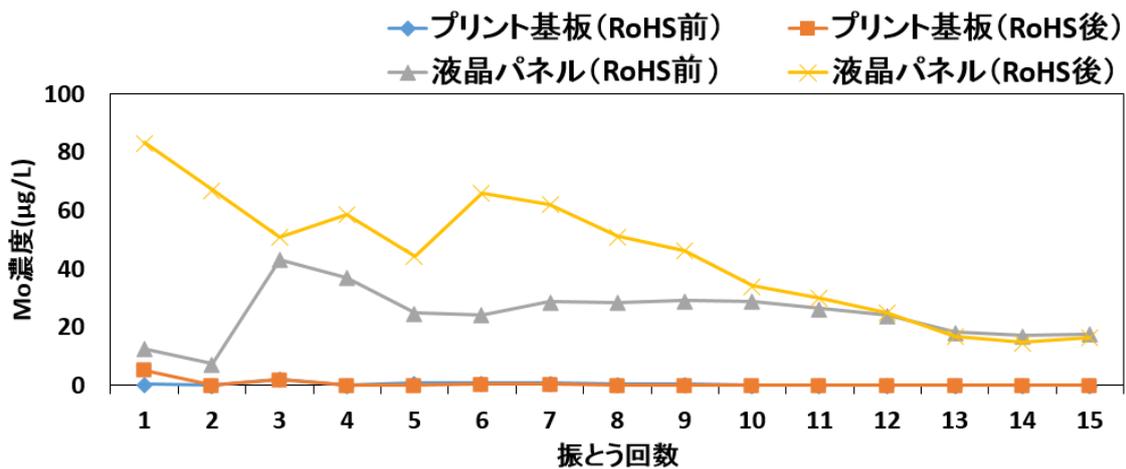


図 20. プリント基板および液晶パネルのシリアルバッチ試験での Mo 濃度

表 7. プリント基板および液晶パネルの含有量、シリアルバッチ試験での Cu 累積溶出量および溶出率

	プリント基板		液晶パネル	
	RoHS指令施行前	RoHS指令施行後	RoHS指令施行前	RoHS指令施行後
Cu含有量(mg/kg)	150000	120000	41	98
シリアルバッチ試験 Cu累積溶出量(mg/kg)	23	32	-	27
溶出率(%)	0.02	0.03	-	27

4.3.4. 水生生物への影響の可能性の確認

水生生物への環境の可能性を確認するために、環告 13 号試験で測定した 33 元素の内、27 元素については排水管理手法として用いられているミジンコ繁殖試験による 10 %遊泳阻害濃度 (EC10) が報告されている (岡本, 鑪迫, 2015)。図 21 および図 22 にプリント基板および液晶パネルについて環告 13 号試験で得られた溶出濃度と EC10 を示す。プリント基板では、RoHS 指令施行前の試料で Co、Ni、Cu、Zn、Cd、Sb、Pb、RoHS 指令施行後の試料で Co、Ni、Cu、Zn、Sb が EC10 を超過する濃度で溶出が認められた。液晶パネルでは、RoHS 指令施行前の試料で Co、Ni、Zn、In、RoHS 指令施行後の試料で Co、Ni、Cu、In が EC10 を超過する濃度で溶出が確認された。

酸性条件下での環告 13 号試験に対してプリント基板では、環告 13 号試験で EC10 を超過するほど溶出した元素に加えて、RoHS 指令施行前の試料で Al、Tl、RoHS 指令施行後の試料で Al、In、Pb が新たに EC10 を超過する濃度で溶出した。また、液晶パネルでは、RoHS 指令施行前後の試料ともに Al が新たに EC10 を超過する濃度で溶出した。なお、酸性条件下での環告 13 号試験では、環告 13 号試験で EC10 を超過するほど溶出した元素の中でも、特にプリント基板では Cu、Zn、Pb の溶出濃度で環告 13 号試験よりも 6~30 倍、液晶パネルでは Cu の溶出濃度は環告 13 号試験よりも約 4 倍の増加が確認された。

シリアルバッチ試験の最大溶出濃度に対してプリント基板では、環告 13 号試験で EC10 を超過するほど溶出した元素に加えて、RoHS 指令施行前後の試料ともに Al が新たに EC10 を超過する濃度で溶出した。環告 13 号試験で EC10 を超過して溶出した元素の中でも、液晶パネルの RoHS 指令施行後の試料の Cu の溶出濃度は環告 13 号試験よりも約 8 倍の増加が確認された。

この結果から、Co、Ni、In 等の未規制の金属であっても、プリント基板および液晶パネル中の金属が溶出した場合には、水生生物への悪影響の可能性が示唆された。なお、野積み等の屋外にあるプリント基板および液晶パネルについて、酸性雨の曝露および降雨量が多い等の接触水量が多い環境下では、水生生物への影響が大きくなる可能性が懸念された。

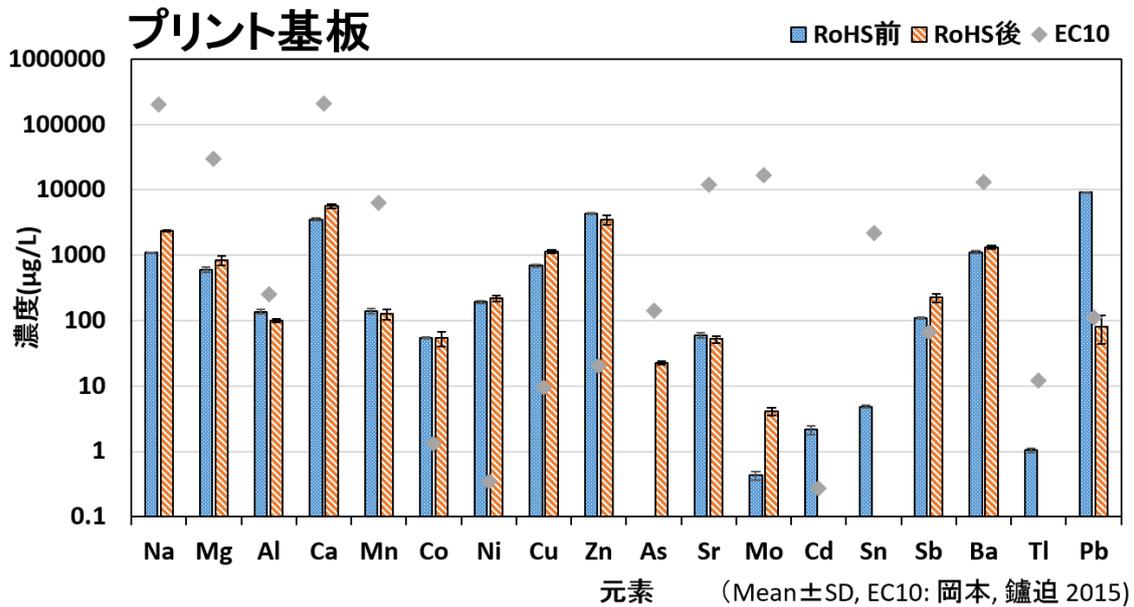


図 21. プリント基板の環告 13 号試験における溶出液中元素濃度と EC10

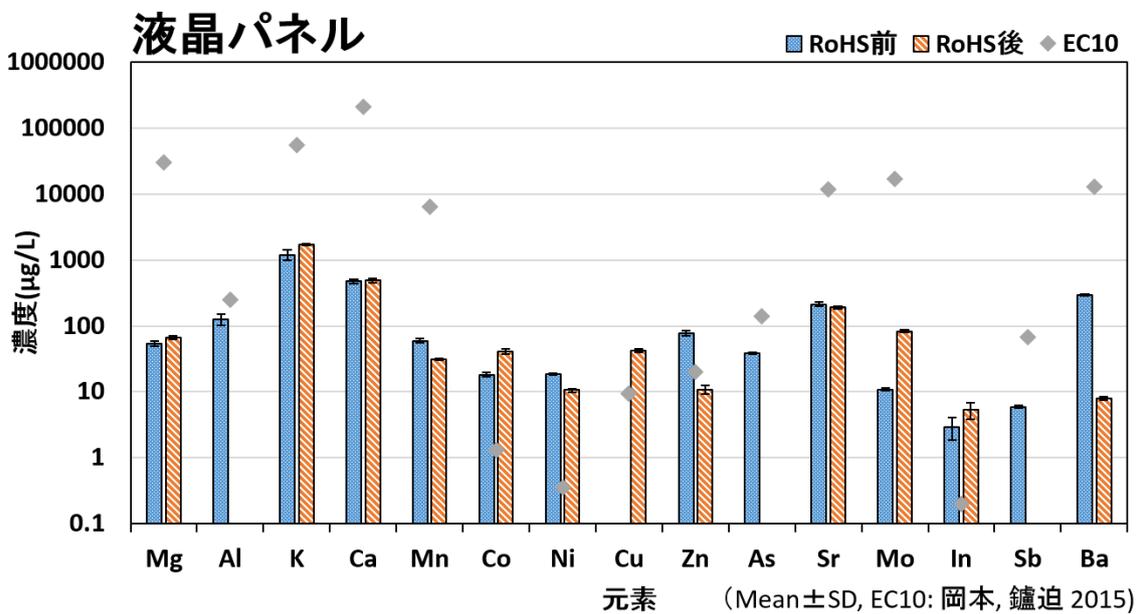


図 22. 液晶パネルの環告 13 号試験における溶出液中元素濃度と EC10

5. 降雨曝露試験による溶出挙動の把握

5.1. 目的

本研究では、第4章で野積み等の屋外にあるプリント基板および液晶パネルが降雨に接触した場合の、使用済み製品中金属類が水相へ移動する可能性を調査するため、室内溶出試験を行った。この室内溶出試験では、長時間を要する廃棄物からの液相への金属の移動量を、促進して抽出することにより短時間で把握する試験であるため、実環境下での溶出挙動を全て反映することが難しいと考えられる。このことから、野積み等の現場により近い環境下で金属類の溶出挙動を把握するため、実際に使用済み製品を降雨に曝露させ、得られた試験結果を室内実験の結果と比較する。

5.2. 方法

降雨曝露試験の試験概要を図23に示す。塩化ビニル製の円筒内に直径10 cm、深さ15 cmのポリエチレン製漏斗にテフロン製メッシュ皿と2 Lポリエチレン製ボトルを組み合わせた降雨採取器を作製した(Hou et al., 2005b)。各5 mm以下に破碎したコンポジット試料10 gをメッシュ皿にガラスウール(純SiO₂, 東ソー社製)を敷き詰めた上に乗せ、2015年6月5日~2015年11月19日の約半年間に渡って国立環境研究所(茨城県つくば市)内の建物屋上に設置した。この試験は各試料について3連で実施し、メッシュ皿上に試料を乗せていない空白区も設け、合計13セットの降雨採取器を設置した。設置後、13~15日おきにボトルを回収し、ボトル中の降雨の採取量を測定し、試料を0.45 μmメンブランフィルターでろ過した後、ろ液のpH(GST-5721C, 東亜ディケーケー社製)、電気伝導率(EC)(CT-57101B, 東亜ディケーケー社製)を測定した。ろ液を硝酸酸性溶液にした後、溶液中32元素(B, Na, Mg, Al, K, Ca, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Rb, Sr, Y, Mo, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Cs, Ba, Ce, Nd, Eu, Tl, Pb, Bi)をICP-AES(Vista Pro, SII製)およびICP-MS(Agilent 7500cx, Agilent製)で定量した。

2015年8月27日~9月11日に回収されたサンプルは豪雨により降雨量が多かったため、オーバーフローしていた。気象庁の観測地点がつくば(館野)においては、9月6日~9月10日にかけて降水量が281 mm観測されており、つくば市の隣接する茨城県常総市では鬼怒川が決壊するほどの大雨が観測されていた。そこで、この期間については、降水量を気象庁のつくば(館野)で観測された291.5 mmとポリエチレン製漏斗の直径10 cmから求めた面積を用いて、回収された降雨量を2300 mLと算出した。



図 23. 降雨曝露試験の概要

5.3. 結果および考察

約半年間に渡って降雨曝露装置で回収された降雨量と、2015年6月5~2015年11月19日の間に気象庁のつくば(館野)で観測された総降水量から算出した降雨量を比較すると、85%~102%程度の雨量が回収されていた。ブランク区における降雨中 pH は 4.8(4.4~5.2)であった。日本の全国の主な都道府県で 2008年~2012年に行われた降雨中 pH の測定では、全地点の 5年間の降雨中 pH の加重平均値(2008年度末で休止の地点を除く)は 4.72 であることが報告されており(環境省, 2014)、つくば市では、2001年~2002年の間に於ける降雨中 pH の平均値は 5.0(4.2~6.1)であることが報告されている(Hou et al., 2005b)。

降雨曝露試験を約半年間に渡って実施した結果、プリント基板および液晶パネルともに Pb、B を含む大半の金属について溶出濃度が減少していることが確認された(A7)。その中でも、液晶パネルの RoHS 指令施行後の試料からの Cu の溶出では、6月19日~7月2日の間の溶出濃度は6月5日~6月19日の間の溶出濃度よりも約 23 倍に増加し、シリアルバッチ試験で確認された溶出挙動と似た特性が確認された(図 24)。一方で、プリント基板の RoHS 指令施行前後の試料ともに実験開始半年後の Ni、Cu の溶出濃度については、初期の溶出濃度とほぼ同程度であった(図 24、A9)。次に、降雨曝露試験による各期間の金属の溶出濃度および降雨量を用いて溶出量(試料 10g あたりから溶出した金属の量)を算出し、その期間ごとの溶出量を加算して累積溶出量を算出した。プリント基板中の Zn、Pb 等、液晶パネル中の B、Cu 等を含む大半の金属の累積溶出量では、溶出濃度の減少に伴い、累積溶出量が横ばいもしくは収束に向かっていることが確認された(図 25、A8)。一方で、プリント基板の RoHS 指令施行前後の試料ともに Ni、Cu の累積溶出量については、降雨量の増加に伴って依然として溶出量が増加していた(図 25、A10)。プリント基板中 Ni 含有量は RoHS 指令施行前の試料で 3500 mg/kg、RoHS 指令施行後の試料で 3100 mg/kg、Cu 含有量は RoHS 指令施行前の試料で 140000 mg/kg、RoHS 指令施行後の試料

で 120000 mg/kg であるため、降雨と接触した場合、今後も長期的に溶出し続け、溶出量がより増加する可能性が考えられた。

降雨曝露試験における各試料の全期間を通じた試料 10 g あたりの累積溶出量、pH、EC、降雨量、単位質量の試料あたりの水量（液固比）を表 8 に示す。表 8 では試料の累積溶出量がバックグラウンドレベル（ブランク区）の累積溶出量よりも低い元素についてはバックグラウンドが無視できるものではないと考えられるため、参考値として記載している。バックグラウンドレベルにおいても Zn 等の累積溶出量は液晶パネルよりも高かった。先行研究では、つくばの降雨について Cu、Zn 等は人為起源の汚染があることが報告されている（Hou et al., 2005b）。

プリント基板では、室内溶出試験と同様に RoHS 指令施行前後の試料ともに Cu、Zn、Ba 等の溶出が認められ、RoHS 指令施行前の試料では Pb の溶出が顕著であった。液晶パネルでは、プリント基板と比較すると全体的に溶出量はプリント基板と比べて低かったものの、室内溶出試験と同様に RoHS 指令施行前後の試料ともに B や In 等の溶出が認められ、RoHS 指令施行後の試料から Cu の溶出が顕著であった。

降雨曝露試験における溶出特性を確認するため、約半年間の降雨曝露試験により得られた累積溶出量（単位質量の試料あたりから溶出した金属の量）および各室内溶出試験の溶出量について比較した（A11~A14）。各室内溶出試験の液固比については、環告 13 号試験および酸性条件下での環告 13 号試験は 10、シリアルバッチ試験は 150 であった。プリント基板および液晶パネル中の大半の金属で降雨曝露試験の累積溶出量は環告 13 号試験の溶出量よりも若干大きかったものの、概ね桁数が一致していた。一方で、プリント基板中の Ni、Cu、Ba、Pb については、降雨曝露試験の累積溶出量が環告 13 号試験の溶出量より著しく大きかった（図 26）。この理由としては、酸性条件下での環告 13 号試験およびシリアルバッチ試験の結果から、Cu、Pb では主に曝露された降雨が酸性雨であったことによる影響、Ba では主に接触水量が多かったことによる影響を反映した結果と考えられた。プリント基板中の Ni については、酸性雨および接触水量の影響のみでは説明できず、実環境中の温度、酸化還元雰囲気（欧陽ら, 1999）、降雨に混入する硫化物（Aziz et al, 1960）や溶存有機物（Hou et al., 2005a）等の他の環境要因が影響している可能性が考えられた。また、プリント基板中の Al については、各室内溶出試験で溶出が確認されていたが、降雨曝露試験では溶出が認められなかった。Al の単体では、大気中でも短時間で酸化物の被膜が形成されることが知られており（伊藤, 1981）、この被膜が溶出に影響している可能性が考えられた。

液晶パネルの RoHS 指令施行前の試料中の Al、Mo、Nd、RoHS 指令施行後の試料中の Al、Cu、Mo については、降雨曝露試験の累積溶出量が環告 13 号試験の溶出量と比べて 10~188 倍大きかった（図 27）。酸性条件下での環告 13 号試験およびシリアルバッチ試験の結果から、液晶パネル中の Cu、Mo、Nd では、主に接触水量が多かったことによる影

響を反映した結果と考えられた。液晶パネル中の Al については、酸性雨および接触水量の影響のみでは説明できず、プリント基板中の Ni と同様に他の環境要因も影響している可能性が考えられた。

液晶パネルの RoHS 指令施行後の試料の Cu では、Cu 含有量は 98 mg/kg であり、降雨曝露試験の累積溶出量は 79 mg/kg であるから、溶出率（含有金属に対しての溶出した金属の割合）は約 81 %であった。降雨曝露試験におけるプリント基板中の Cu の溶出率は、RoHS 指令施行前後の試料で約 0.2 %であることから、シリアルバッチ試験と同様に降雨曝露試験においても、RoHS 指令施行後の液晶パネル中の Cu はプリント基板中の Cu よりもはるかに溶出しやすいことが示唆された。

降雨曝露試験の結果、プリント基板および液晶パネル中の大半の金属で約半年間に渡る降雨曝露試験の累積溶出量は環告 13 号試験の溶出量と概ね桁数が一致していた。一方で、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も環告 13 号試験より溶出量の増加が確認されたプリント基板中の Cu、Ba、Pb、液晶パネル中の Cu、Mo、Nd では、降雨曝露試験でも同様な溶出傾向が認められ、野積み等で屋外にある電気・電子機器廃棄物からの溶出では、酸性雨および降雨量は強く影響を与えることが示唆された。

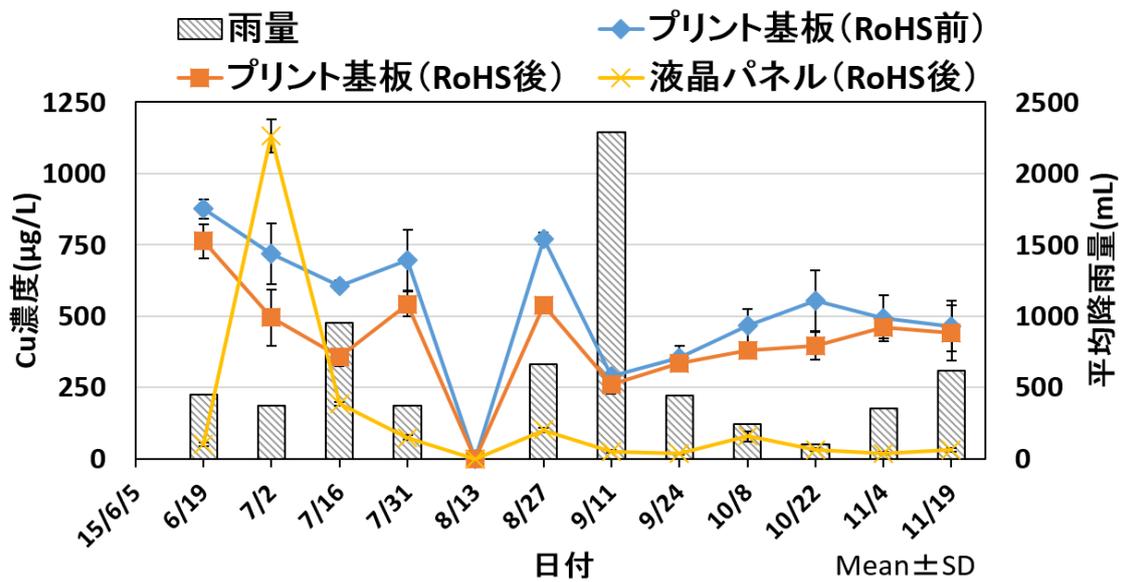


図 24. プリント基板および液晶パネルの降雨曝露試験での Cu 濃度、降水量

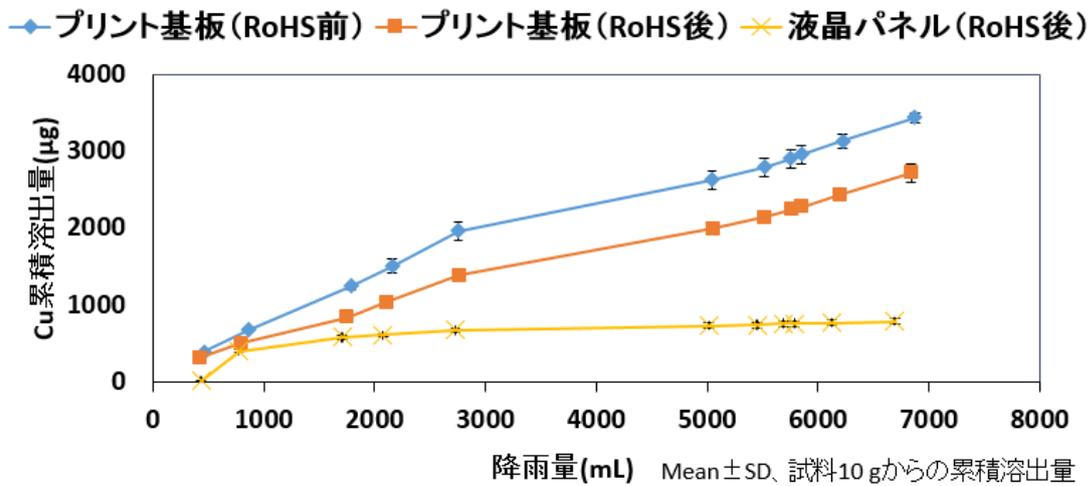


図 25. プリント基板および液晶パネルの降雨曝露試験での Cu 累積溶出量

表 8. 各試料の降雨曝露試験の測定結果（金属溶出量（ μg ）、EC（ mS/m ）、降雨量（ mL ）、液固比（ L/kg ）

元素	プリント基板		液晶パネル		バックグラウンド	
	RoHS指令施行前	RoHS指令施行後	RoHS指令施行前	RoHS指令施行後	元素	レベル
B	200 \pm 20	370 \pm 20	5900 \pm 500	4900 \pm 500	B	n.d.
Na	(250 \pm 60)	(580 \pm 5)	(54 \pm 7)	(52 \pm 18)	Na	3200
Mg	(190 \pm 50)	(280 \pm 40)	(5.8 \pm 2.2)	(14 \pm 3)	Mg	540
Al	n.d.	n.d.	310 \pm 40	180 \pm 30	Al	52
K	64 \pm 71	n.d.	620 \pm 50	590 \pm 90	K	n.d.
Ca	(1100 \pm 70)	1600 \pm 100	(140 \pm 40)	(170 \pm 20)	Ca	1400
Cr	0.89 \pm 0.04	0.9 \pm 0.04	0.99 \pm 0.12	n.d.	Cr	0.30
Mn	61 \pm 3	110 \pm 5	(9.2 \pm 0.2)	(8.7 \pm 1)	Mn	21
Co	8.3 \pm 3.4	6.8 \pm 2.9	2.2 \pm 0.1	19 \pm 17	Co	n.d.
Ni	210 \pm 6	330 \pm 40	5.5 \pm 0.2	6.5 \pm 0.3	Ni	0.17
Cu	3400 \pm 70	2700 \pm 100	29 \pm 16	790 \pm 40	Cu	6.7
Zn	1700 \pm 300	1500 \pm 100	(43 \pm 8)	(13 \pm 8)	Zn	92
Ga	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	Ga	n.d.
As	(0.079 \pm 0.009)	2.0 \pm 0.8	6.6 \pm 0.3	(0.044 \pm 0.044)	As	0.15
Rb	0.03 \pm 0.004	0.054 \pm 0.037	n.d.	0.077 \pm 0.048	Rb	n.d.
Sr	25 \pm 1	27 \pm 1	48 \pm 0.6	52 \pm 2	Sr	6.0
Y	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	Y	n.d.
Mo	(0.15 \pm 0.04)	0.49 \pm 0.03	80 \pm 5	86 \pm 9	Mo	0.16
Pd	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	Pd	n.d.
Ag	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	Ag	n.d.
Cd	0.41 \pm 0.11	n.d.	n.d.	n.d.	Cd	n.d.
In	n.d.	n.d.	1.0 \pm 0.2	0.93 \pm 0.16	In	n.d.
Sn	(0.25 \pm 0.16)	(0.17 \pm 0.15)	n.d.	n.d.	Sn	0.66
Sb	35 \pm 0.6	64 \pm 8	1.4 \pm 0.05	(0.13 \pm 0.03)	Sb	0.16
Cs	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	Cs	n.d.
Ba	1400 \pm 100	1800 \pm 200	67 \pm 0.2	(5.4 \pm 0.3)	Ba	5.5
Ce	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	Ce	n.d.
Nd	n.d.	n.d.	0.88 \pm 0.09	n.d.	Nd	n.d.
Eu	0.067 \pm 0.012	n.d.	n.d.	n.d.	Eu	n.d.
Tl	0.36 \pm 0.07	n.d.	n.d.	n.d.	Tl	n.d.
Pb	6700 \pm 800	96 \pm 60	(4.1 \pm 1.1)	(0.64 \pm 0.96)	Pb	5.9
Bi	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	Bi	n.d.
pH	6.1 \pm 0.1	6.2 \pm 0.2	5.1 \pm 0.4	5.1 \pm 0.4	pH	4.8 \pm 0.3
EC	1.7 \pm 0.7	1.7 \pm 0.8	1.5 \pm 0.7	1.6 \pm 0.8	EC	1.7 \pm 0.9
降雨量	6900 \pm 200	6800 \pm 60	7100 \pm 700	6700 \pm 40	降雨量	6600
液固比	690 \pm 20	680 \pm 6	710 \pm 70	670 \pm 4	液固比	-

かっこ内は参考値、n.d. : not detected (< determination limits)、各試料10 gからの累積溶出量
 試料の累積溶出量 = $\sum\{(\text{試料の測定濃度}-\text{ブランク区の測定濃度})\times\text{降雨量}\}$
 バックグラウンドレベルの累積溶出量 = $\sum(\text{ブランク区の測定濃度}\times\text{降雨量})$
 バックグラウンドレベルより低い値は参考値とした

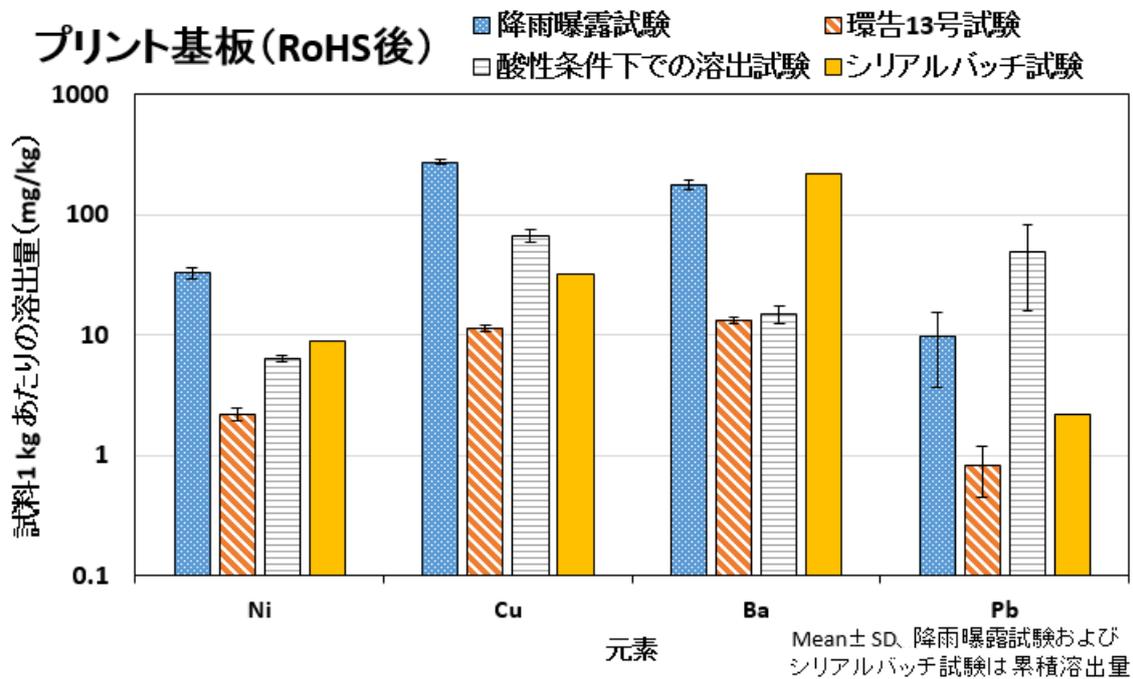
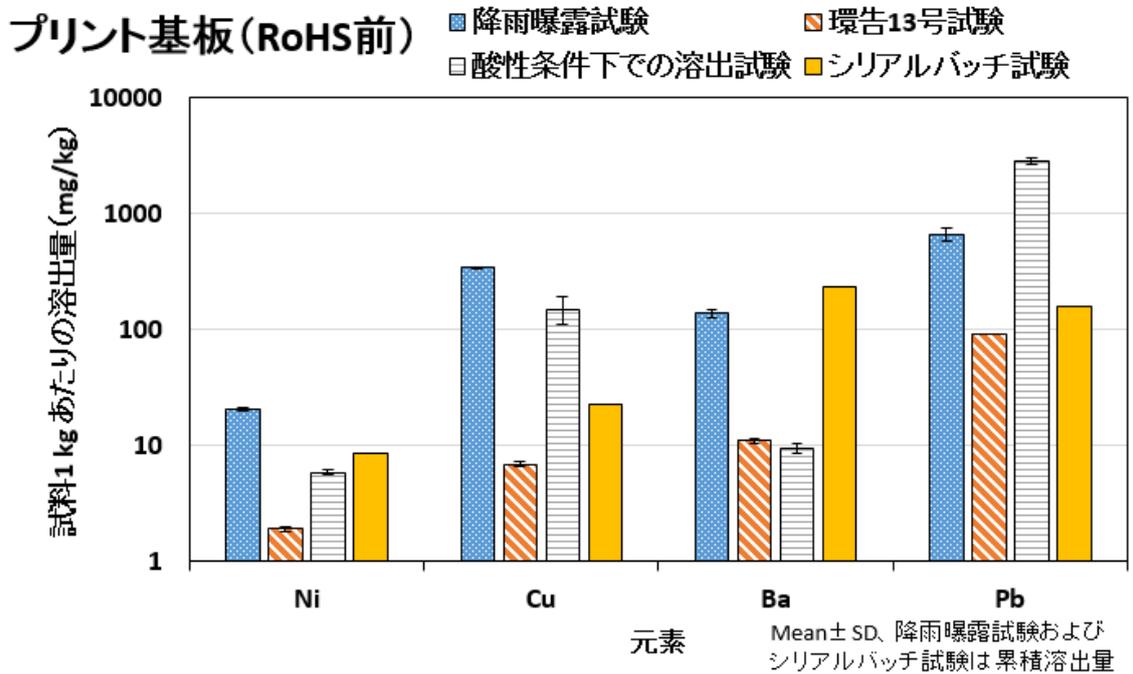


図 26. プリント基板における降雨曝露試験および室内溶出試験の溶出量 (mg/kg)

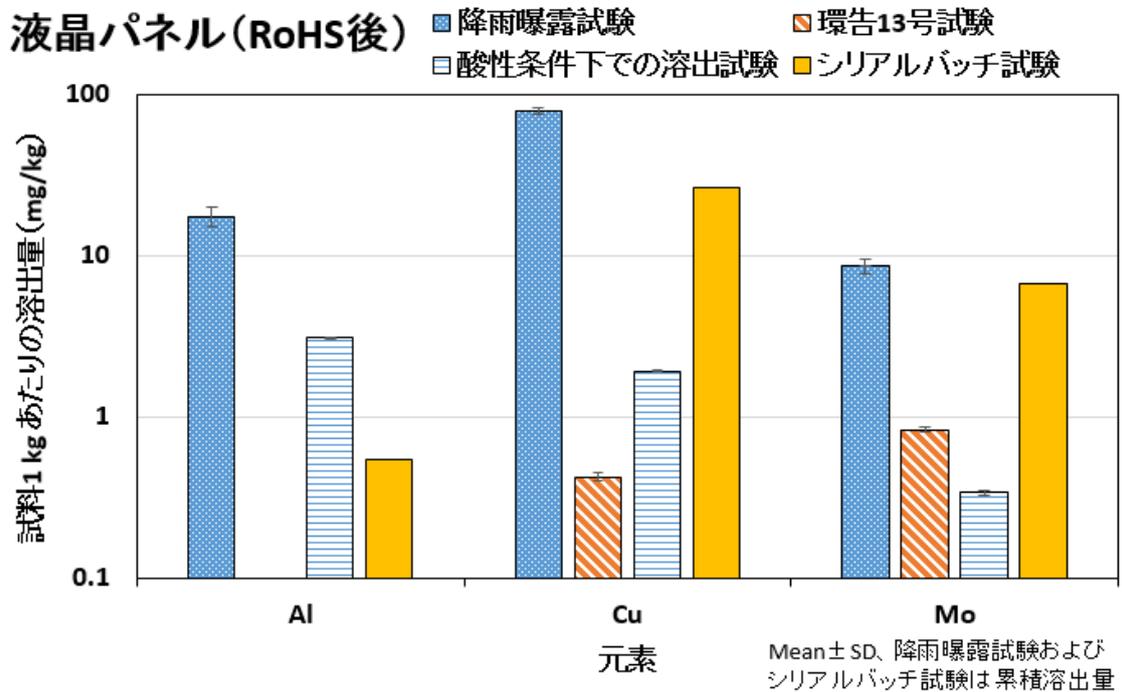
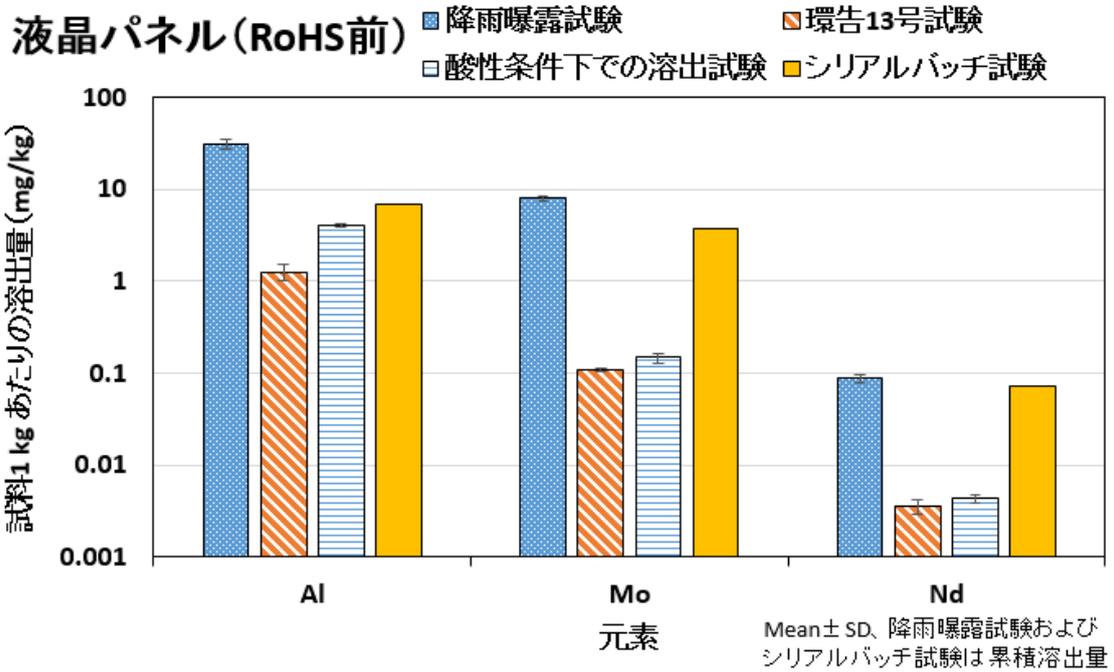


図 27. 液晶パネルにおける降雨曝露試験および室内溶出試験の溶出量 (mg/kg)

6. 結論

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について金属含有量の経年変化と溶出挙動について調査を行った。

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、製造会社に関わらず 2009 年以降の液晶パネル中の As、Sb 含有量が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 RoHS 指令施行後の試料で増加していた。以上のことから、特定有害物質の Pb とその代替金属である Sn に加えて、As、Sb 等についても RoHS 指令施行前後で含有量が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結果、環告 13 号試験では、RoHS 指令施行後のプリント基板からの Pb、液晶パネルからの As、Sb の溶出濃度が明らかに減少しており、RoHS 指令施行後の試料の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、その溶出濃度は水生生物への悪影響が懸念された。次に、酸性条件下での環告 13 号試験の結果、プリント基板では Cu、Pb 等、液晶パネルでは Al、Cu の溶出濃度が環告 13 号試験よりも増加した。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、特に RoHS 指令施行後の液晶パネルからの Cu が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することが確認されたが、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も環告 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。

本研究から、ヒト健康や生態系に対する悪影響が懸念され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。Co、Ni、In 等の未規制の金属についても溶出が認められ、水生生物等への悪影響が懸念された。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。

謝辞

本修士論文は、筆者が東京大学大学院創成科学研究科自然環境学専攻修士課程において、自然環境循環学分野鑑迫研究室において行った研究をまとめたものである。

本研究に関してご指導ご鞭撻を頂きました本学鑑迫典久教授に心より感謝致します。また、本論文をご精読いただき有用なコメントを頂きました本学福田健二教授に深謝致します。論文の執筆にあたって具体的に親身なコメントを頂きました名古屋市立大学大学院医学研究科の小栗朋子特任助教授と国立環境研究所主任研究員の梶原夏子氏に深謝致します。実験に供した降雨曝露試験の装置は、国立環境研究所の村田智吉氏の協力によるものです。村田氏のご尽力により実験を行えました。

最後になりますが、ゼミでのアドバイス、コメントを頂きました自然環境循環学分野の皆様心より感謝しております。

引用文献

- Asanuma H., Suzuki T., Kusunoki T. (2012): An investigation of optimal interfacial film condition for Cu-Mn alloy based source/drain electrodes in hydrogenated amorphous silicon thin film transistors. *Aip Advances*. 2: 022147.
- Atkarskaya A. B., Bykov V. N. (2003): Clarification of glass using arsenic and antimony oxides. *Glass and Ceramics*. 60: 11-12.
- Aziz P. M., Godard H. P., 中山 忠行, (1960): 非鉄金属の大気中における腐食機構, 防蝕技術, 9: 32-37.
- Birge, W. J. (1978): Aquatic toxicology of trace elements of coal and fly ash. *Energy and Environmental Stress in Aquatic Systems*, Augusta, GA48: 219-240.
- California Department of Toxic Substances Control. (2004): Determination of regulated elements in discarded laptop computers, LCD monitors, Plasma TVs, and LCD TVs (SB20 Report).
- Dervišević I., Minić D., Kamberović Ž., Čosović V., Ristić M. (2013): Characterization of PCBs from computers and mobile phones, and the proposal of newly developed materials for substitution of gold, lead and arsenic. *Environmental Science and Pollution Research*. 20: 4278-4292.
- Ellison A., Cornejo I. A. (2010): Glass substrates for liquid crystal displays. *International Journal of Applied Glass Science*. 1: 87-103.
- Fujimori T., Takigami H. (2014): Pollution distribution of heavy metals in surface soil at an informal electronic-waste recycling site. *Environmental Geochemistry and Health*. 36: 159-168.
- Garg A., Agrawal D. C. (2001): Effect of rare earth (Er, Gd, Eu, Nd and La) and bismuth additives on the mechanical and piezoelectric properties of lead zirconate titanate ceramics. *Materials Science and Engineering*. B86: 134-143.
- Gebel T., (1997): Arsenic and antimony comparative approach on mechanistic toxicology. *Chemico-Biological Interactions*. 107: 131-144.
- Gartner. (2013): Market trends: worldwide, EMS and ODM LCD TV production, 2011.
- Habuer, Nakatani J., Moriguchi Y., (2014): Time-series product and substance flow analyses of end-of-life electrical and electronic equipment in China. *Waste Management*. 34: 489-497.
- Homma T., Ueno T., Sekizawa K., Tanaka A., Hirata M. (2003): Interstitial pneumonia developed in a worker dealing with particles containing indium-tin oxide. *Journal of Occupational Health*. 45: 137-139.
- Hou H., Takamatsu T., Koshikawa M. K., Hosomi M. (2005a): Copper complexing

- capacity of throughfall and its environmental effect. *Water, Air, and Soil Pollution*. 162: 229-245.
- Hou H., Takamatsu T., Koshikawa M. K., Hosomi M. (2005b): Trace metals in bulk precipitation and throughfall in a suburban area of Japan. *Atmospheric Environment*. 39: 3583-3595.
- Ishikawa H. (2004): Flat panel display glasses industry overview. *Proceedings of the 20th International Congress on Glass*. I-01-004.
- Juchneski N. CF., Scherer J., Grochau I. H., Veit. H. M. (2013): Disassembly and characterization of liquid crystal screens. *Waste Management & Research*. 31: 549-558.
- Kim DN., Lee JY., Huh JS., Kim HS. (2002): Thermal and electrical properties of BaO-B₂O₃-ZnO glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 306: 70-75.
- Leung A., Cai Z. W., Wong M. H. (2006): Environmental contamination from electronic waste recycling at Guiyu, southeast China. *Journal of Material Cycles and Waste Management*. 8:21-33.
- Leung A. O. W., Duzgoren-Aydin, N. S., Cheung K. C., Wong M. H. (2008): Heavy metals concentration of surface dust from e-waste recycling and its human health implications in southeast China. *Environmental Science & Technology*. 42: 2674-2680.
- Lim SR., Schoenung J. M. (2010): Human health and ecological toxicity potentials due to heavy metal content in waste electronic devices with flat panel displays. *Journal of Hazardous Materials*. 177: 251-259.
- Lison D., Laloy J., Corazzari I., Muller J., Rabolli V., Panin N., Huaux F., Fenoglio I., Fubini B. (2009): Sintered indium-tin-oxide (ITO) particles: a new pneumotoxic entity. *Toxicological Sciences*. 108: 472-481.
- Nnorom I. C., Osibanjo O., Ogwuegbu M. O. C. (2011): Global disposal strategies for waste cathode ray tubes. *Resource, Conservation and Recycling*. 55: 275-290.
- Savvilotidou V., Hahladakis J. N., Gidarakos E. (2014): Determination of toxic metals in discarded Liquid Crystal Displays (LCDs). *Resource, Conservation and Recycling*. 92: 108-115.
- Seo BH., Lee S. H., Park IS., Seo J. H., Choe H. H., Jeon JH., Hong MP. (2011): Effect of nitric acid on wet etching behavior of Cu/Mo for TFT application. *Current Applied Physics*. 11: S262-S265.
- Takenaka T., Nagata H., Hiruma Y., (2008): Current developments and prospective of lead-free piezoelectric ceramics. *Japanese Journal of Applied Physics*. 47:

3787-3801.

Tang X., Shen C, Shi D, Cheema S. A, Khan M. I., Zhang C., Chen Y. (2010): Heavy metal and persistent organic compound contamination in soil from Wenling: An emerging e-waste recycling city in Taizhou area, China. *Journal of Hazardous Material*. 173: 653-660.

The European Parliament and the Council. (2003): Directive 2002/95/EC of the European Parliament and of the Council of 27 January 2003 on the restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment. *Official Journal of the European Union*. 46: L37/19-23.

Wong C. S. C., Duzgoren-Aydin N. S., Aydin A., Wong M. H. (2007a): Evidence of excessive releases of metals from primitive e-waste processing in Guiyu, China. *Environmental Pollution*. 148: 62-72.

Wong C. S. C., Wu S. C., Duzgoren-Aydin N. S., Aydin A., Wong M. H. (2007b): Trace metal contamination of sediments in an e-waste processing village in China. *Environmental Pollution*. 145: 434-442.

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

伊藤 伍郎, (1981): アルミニウムの腐食, *軽金属*, 31: 683-696.

欧陽 通, 鳥貝 真, 坂井 るり子, 王 寧, 尹 順子, 岩島 清, 大迫 政治, (1999): 廃棄物中の有害金属類の溶出ポテンシャルに関する研究—逐次抽出法による溶出試験結果の評価—, *廃棄物学会論文誌*, 3: 142-151.

岡本 暁, 鏑迫 典久, (2015): 50種の金属元素についてのミジンコを用いた急性・慢性毒性試験および複合影響試験, 第49回日本水環境学会要旨集, 273.

梶原 夏子, 貴田 晶子, 滝上 英孝, (2011): 可搬型X線分析計による各種製品部材中RoHS指令対象物質のスクリーニング調査, *環境化学*, 21: 13-20.

ガラス産業連合会, (2007): ガラス中の微量金属成分分析方法について

<http://www.gic.jp/techno/manual.html>

環境省, (2008): 中央環境審議会廃棄物・リサイクル部会 特定家庭用機器の再商品化・再商品化・適正処理に関する専門委員会 (第7回) 追加品目に含まれる有害物質の取扱いについて

<http://www.env.go.jp/council/former2013/03haiki/y0319-07/mat03.pdf>

環境省, (2014): 越境大気汚染・酸性雨長期モニタリング報告書 (平成20~24年度)

<http://www.env.go.jp/air/acidrain/monitoring/rep3/02.pdf>

貴田 晶子, 宮崎 徹, 倉持 秀敏, (2011): 製品中のレアメタルを含む多元素分析法, *廃棄物資源循環学会誌*, 22: 19-27.

- 金子 栄廣, (1992): 溶出試験方法の現状と展望, 廃棄物学会誌, 3: 182-191.
- 国立研究開発法人 国立環境研究所, (2014): 汎用 IT 製品中金属類のライフサイクルに着目した環境排出・動態・影響に関する横断研究 (分野横断型提案研究), 国立環境研究所研究プロジェクト報告 第 108 号.
- 国立研究開発法人 産業技術総合研究所, (2012): リスクトレードオフ評価書 (金属 –鉛はんだ–)
- https://www.aist-riss.jp/downloads/RTA_metal.pdf
- 酒井 伸一, 水谷 聡, 高月 紘, 岸田 拓郎, (1995): 廃棄物の溶出試験に関する研究 –アベイラビリティ試験と pH 依存性試験–, 廃棄物学会論文誌, 6: 225-234.
- 酒井 伸一, 水谷 聡, 高月 紘, (1996): 溶出試験の基本的考え方, 廃棄物学会誌, 7: 383-393.
- 酒井 伸一, 浅利 美鈴, 佐藤 直己, 宮島 章, (2009): レジ袋に含まれる鉛とその物質フローについて, 環境化学, 19: 497-507.
- 白波瀬 朋子, 貴田 晶子, (2009): 詳細解体による廃パソコン中の金属含有量の推定, 廃棄物資源循環学会論文誌, 20: 217-230.
- 高松 武次郎, 村田 智吉, 越川 昌美, (2004): 次世代技術利用金属の環境溶出特性と土壤中動態の解明に関する研究, 廃棄物処理等科学研究費補助金 総合研究報告書概要
- https://www.env.go.jp/recycle/waste_tech/kagaku/h16/kagaku/data/K1639.pdf
- 東アジア酸性雨モニタリングネットワーク, (2012): 東アジアにおける酸性雨の状況に関する定期報告書 第二次定期報告書 PartI–地域アセスメント–
- http://www.eanet.asia/product/PRSad/2_PRSAD/2_PRSAD1.pdf

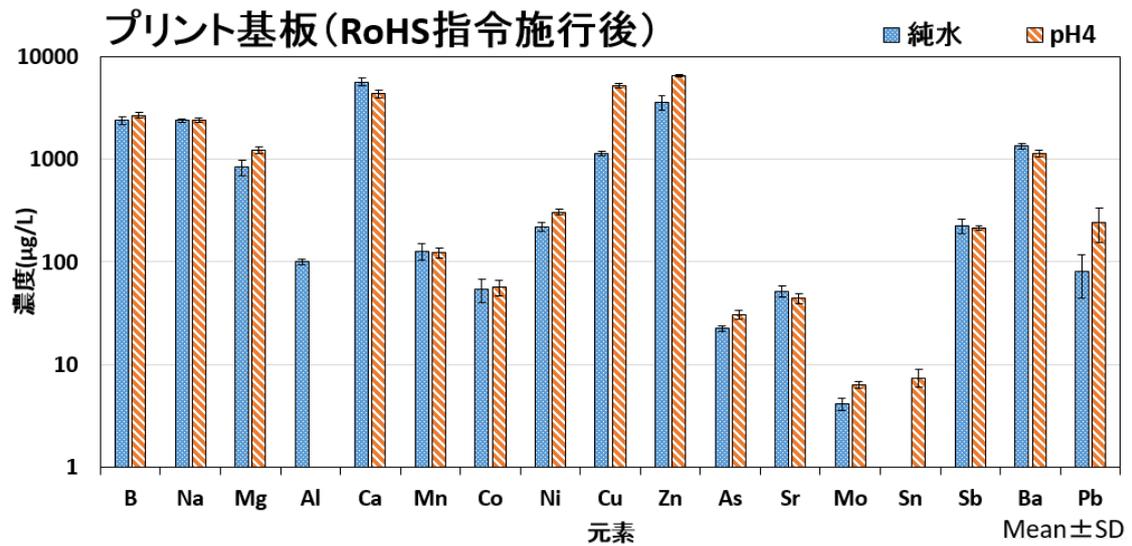
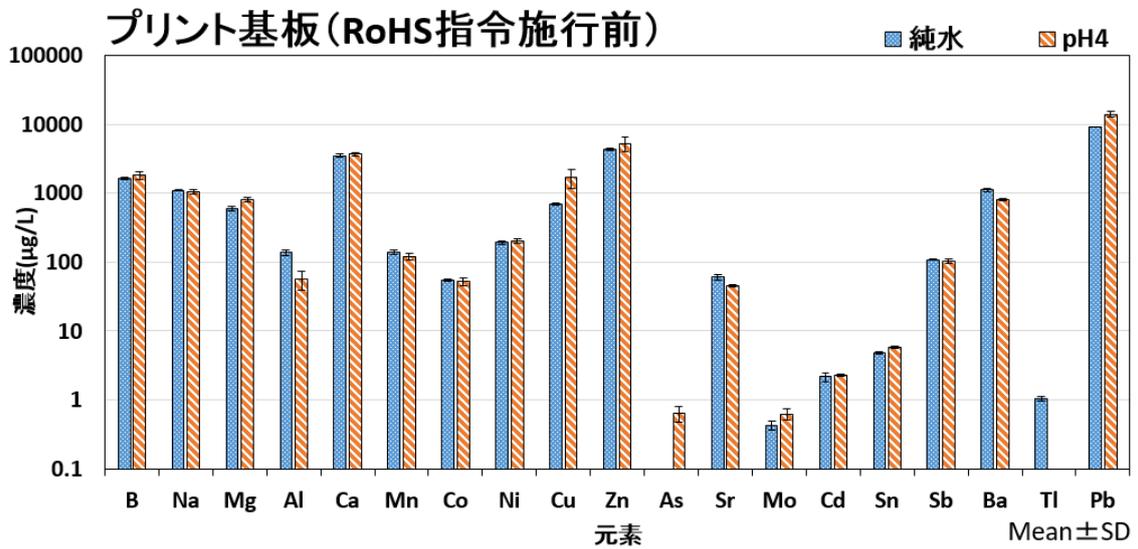
Appendix

図表リスト

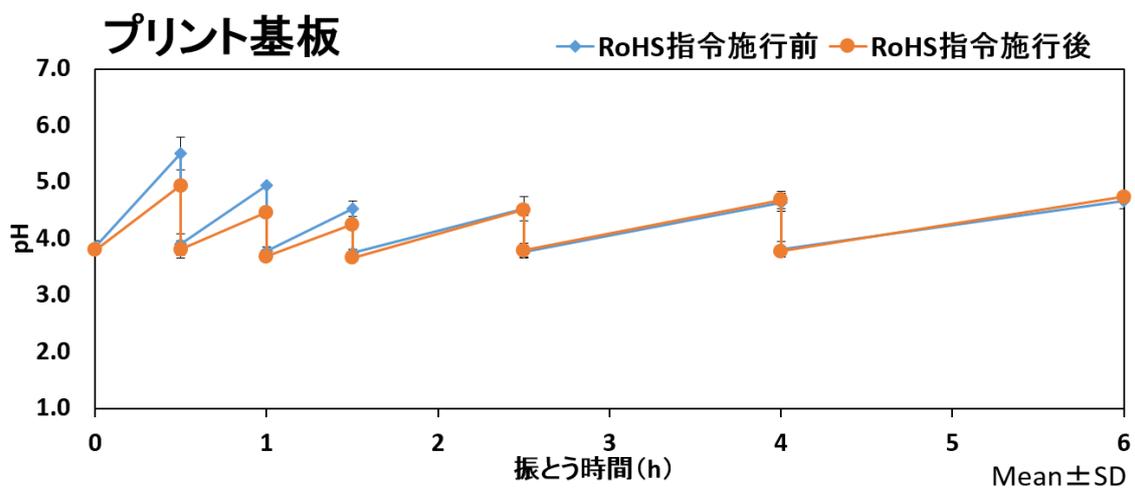
- A1. NIST SRM 611 ガラス標準試料の金属含有量
- A2. プリント基板の環告 13 号試験と酸性条件下での環告 13 号試験（添加なし）の溶出液中金属濃度
- A3. 酸性条件下での環告 13 号試験に対するプリント基板の溶出液の pH 変動
- A4. 各コンポジット試料の酸性下での溶出試験の溶出液中金属濃度
- A5. プリント基板および液晶パネルのシリアルバッチ試験における pH 変化
- A6. プリント基板および液晶パネルのシリアルバッチ試験での B 濃度
- A7. プリント基板および液晶パネルの降雨曝露試験での金属濃度、降水量
- A8. プリント基板および液晶パネルの降雨曝露試験での累積溶出量
- A9. プリント基板の降雨曝露試験での Ni 濃度、降水量
- A10. プリント基板の降雨曝露試験での Ni 累積溶出量
- A11. プリント基板の RoHS 指令施行前試料の降雨曝露試験および室内溶出試験の溶出量
- A12. プリント基板の RoHS 指令施行後試料の降雨曝露試験および室内溶出試験の溶出量
- A13. 液晶パネルの RoHS 指令施行前試料の降雨曝露試験および室内溶出試験の溶出量
- A14. 液晶パネルの RoHS 指令施行後試料の降雨曝露試験および室内溶出試験の溶出量

A1. NIST SRM 611 ガラス標準試料の金属含有量 (mg/kg)

	測定値	認証値		測定値	参考値
Mg	420±2	457±55	B	1900±400	351
Cr	520±2	415±29	K	610±50	461
Fe	810±7	458±9	Ti	420±2	437
Ni	470±2	459±4	Co	420±4	390
As	340±2	340±20	Cu	430±2	444
Rb	440±2	426±1	Zn	460±4	433
Sr	520±6	516±1	Au	4.0±0.05	25
Ag	270±2	268±29	Tl	64±1	62
Cd	300±3	244±22			
Sb	420±11	415±4			
Ba	460±3	453±37			
Pb	480±2	426±1			



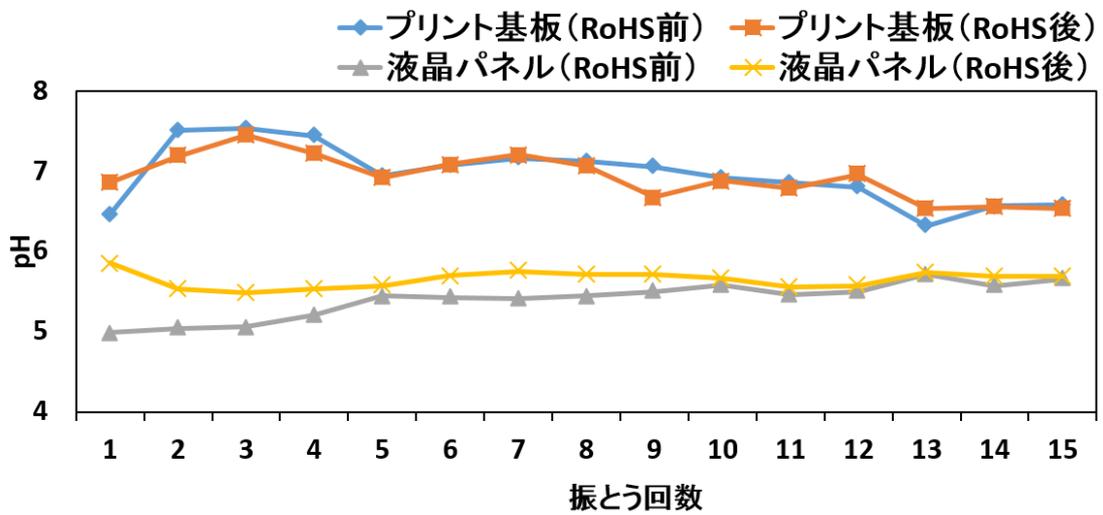
A2. プリント基板の環告 13 号試験と酸性条件下での環境 13 号試験（硝酸添加なし）の溶出液中金属濃度



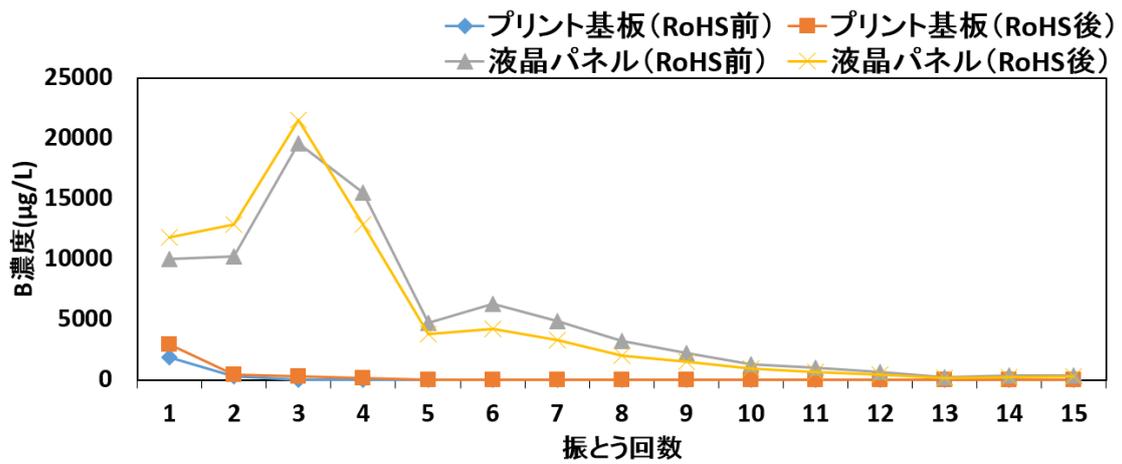
A3. 酸性条件下での環告 13 号試験に対するプリント基板の溶出液の pH 変動

A4. 各コンポジット試料の酸性条件下での環告 13 号試験の溶出液中金属濃度 (µg/L)

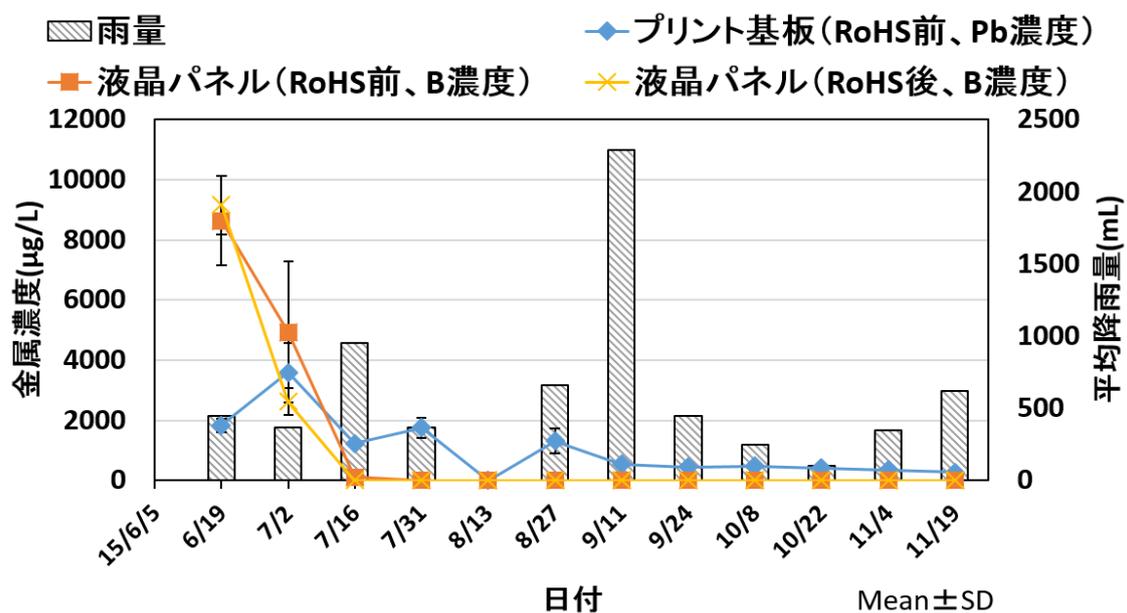
元素	プリント基板		液晶パネル	
	RoHS指令施行前	RoHS指令施行後	RoHS指令施行前	RoHS指令施行後
B	2200±200	2700±50	11000±1000	16000±2000
Na	1300±40	2700±80	150±6	<140
Mg	2000±200	2800±60	56±3	82±2
Al	1800±400	460±90	410±10	310±2
Si	<2000	<2000	<2000	<2000
K	<900	<900	1200±200	2300±400
Ca	14000±400	13000±600	630±40	720±4
Cr	14±1	11±0.6	<8	<8
Mn	290±20	470±40	62±6	38±2
Co	230±140	190±110	20±2	56±2
Ni	590±30	630±40	26±2	30±1
Cu	15000±4000	6700±800	<9	190±3
Zn	37000±4000	22000±2000	87±9	17±0.3
Ga	<0.9	<0.9	<0.9	<0.9
As	1.3±0.03	6.4±3	55±2	<0.5
Rb	<1	<1	<1	<1
Sr	67±7	60±4	270±10	300±5
Y	5.6±0.3	0.47	<0.2	<0.2
Mo	<0.4	<0.4	15±2	34±1
Pd	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3
Ag	<1	<1	<1	<1
Cd	7.8±2.8	0.27±0.05	<0.2	<0.2
In	<0.3	0.65±0.06	3±0.4	6.8±0.1
Sn	30±5	45±9	<4	<4
Sb	21±2	150±10	8±0.5	<0.3
Cs	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3
Ba	970±90	1500±200	400±20	22±0.5
Ce	2.2±0.4	<0.8	<0.8	<0.8
Nd	1.8±0.9	0.24±0.17	0.43±0.05	<0.1
Eu	<0.3	0.34±0.06	<0.3	<0.3
Tl	18±1	<0.8	<0.8	<0.8
Pb	290000±20000	4900±3400	<0.5	0.87±0.49
Bi	<0.8	1.8±0.4	<0.8	<0.8



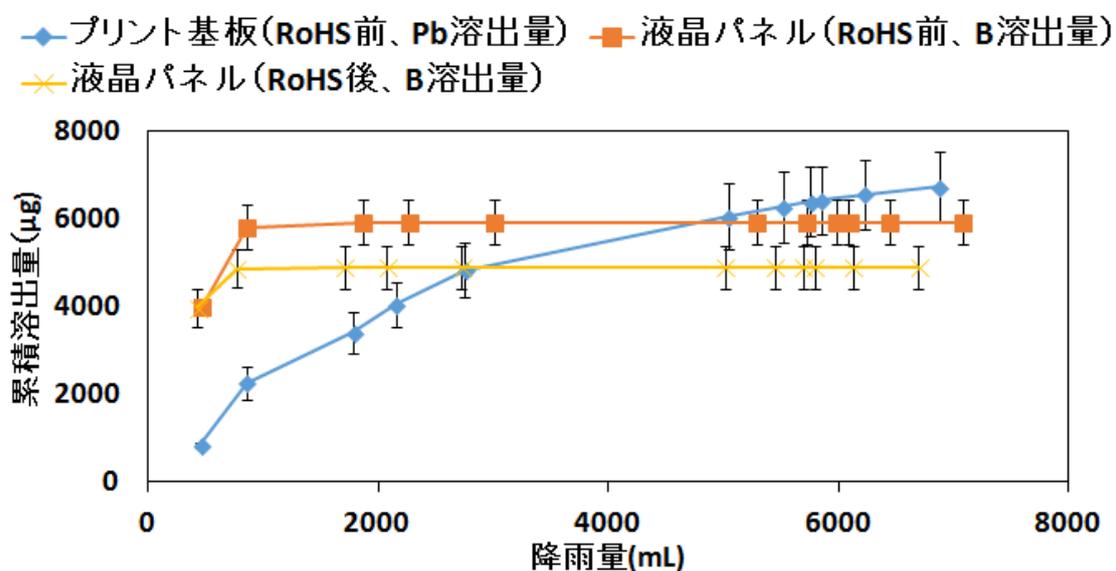
A5. プリント基板および液晶パネルのシリアルバッチ試験における pH 変化



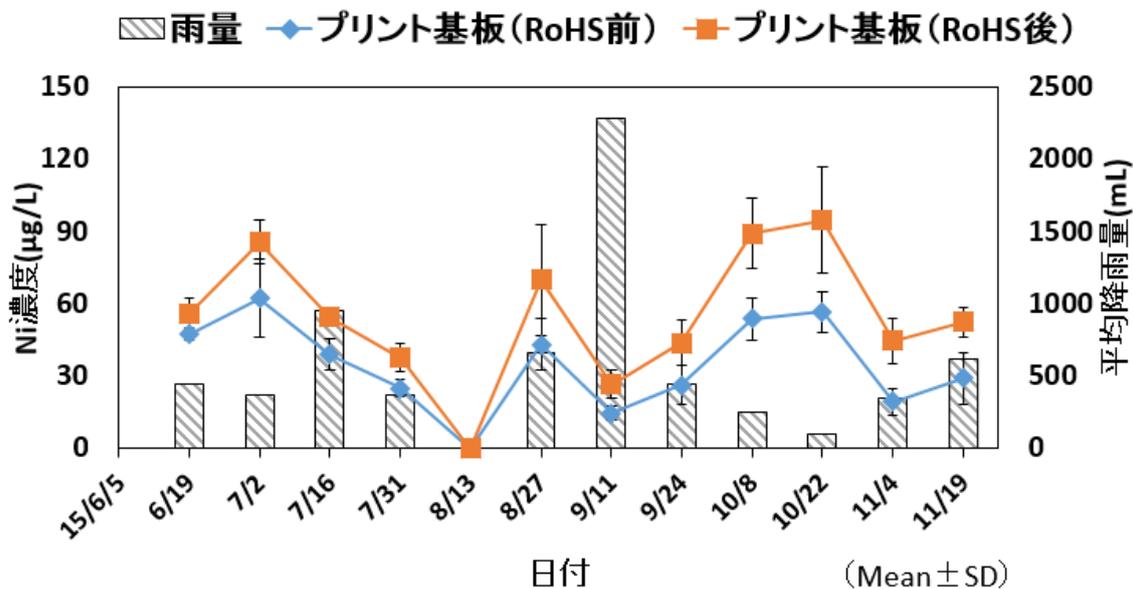
A6. プリント基板および液晶パネルのシリアルバッチ試験での B 濃度



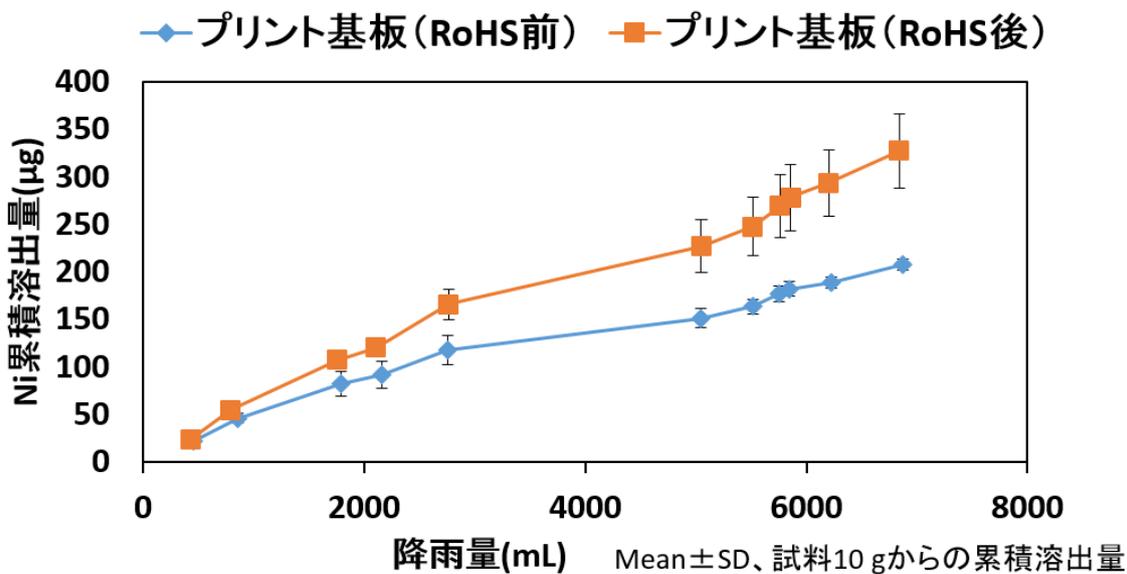
A7. プリント基板および液晶パネルの降雨曝露試験での金属濃度、降水量



A8. プリント基板および液晶パネルの降雨曝露試験での累積溶出量

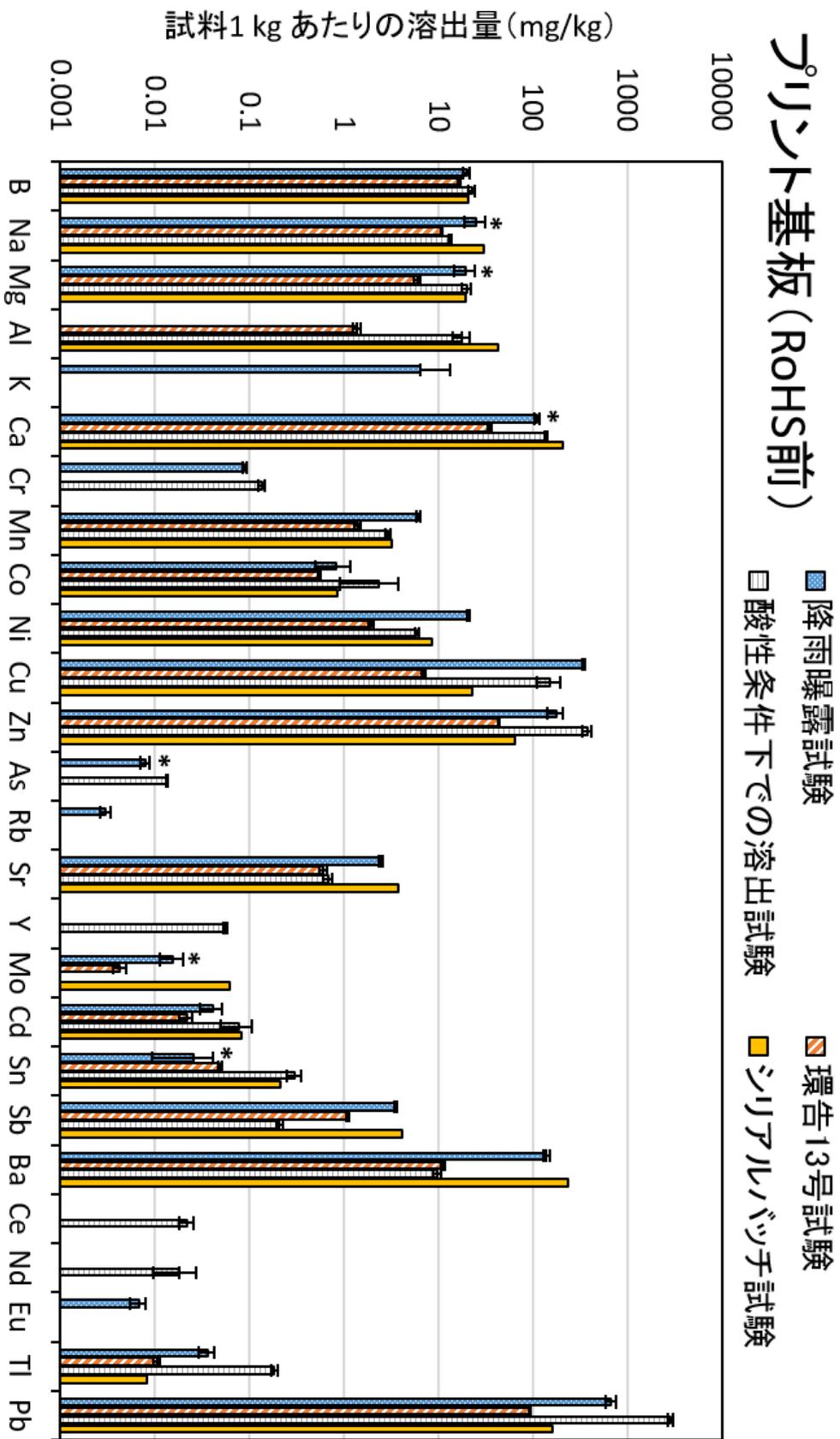


A9. プリント基板の降雨曝露試験での Ni 濃度、降水量



A10. プリント基板の降雨曝露試験での Ni 累積溶出量

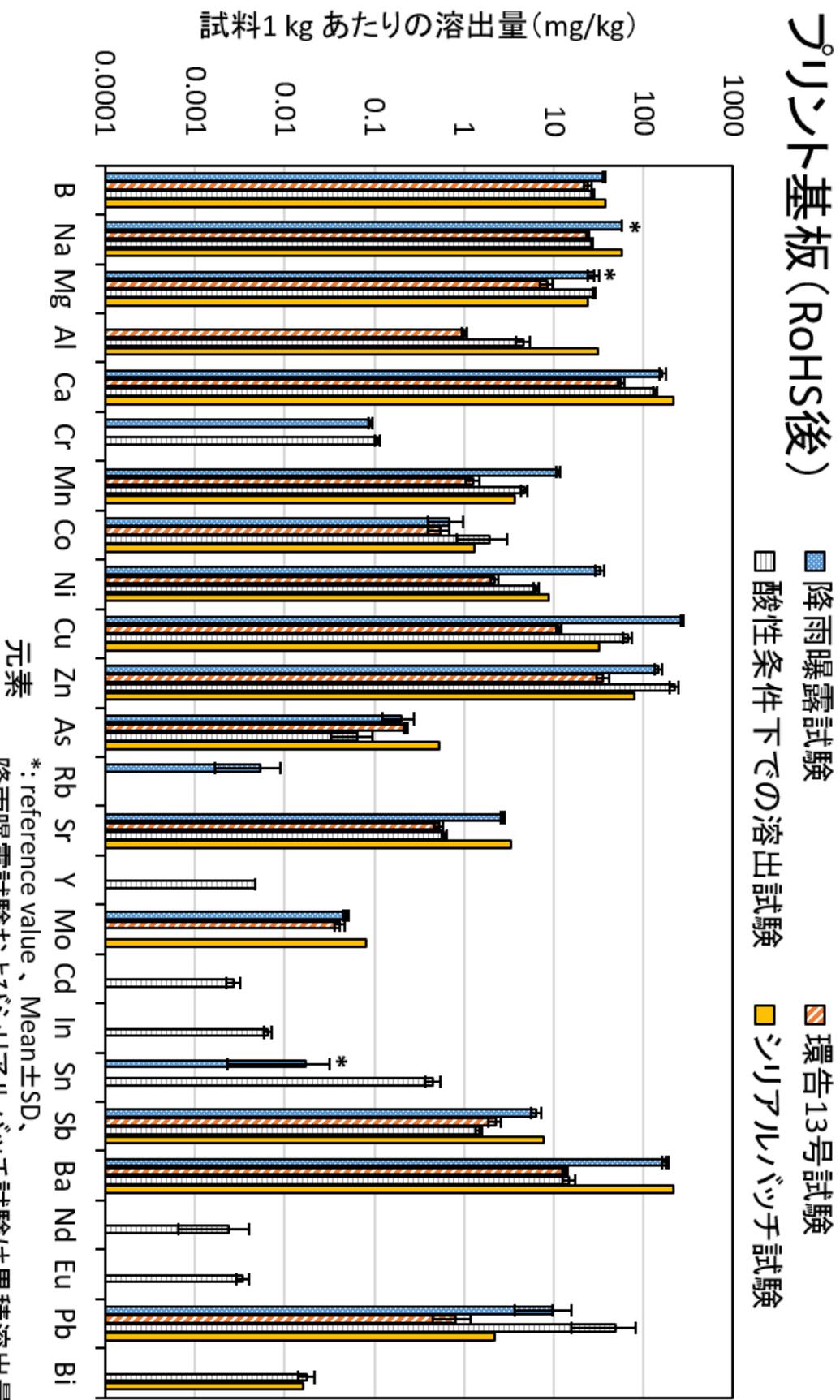
プリント基板 (RoHS前)



元素
*: reference value、Mean±SD、
降雨曝露試験およびシリアルバッチ試験は累積溶出量

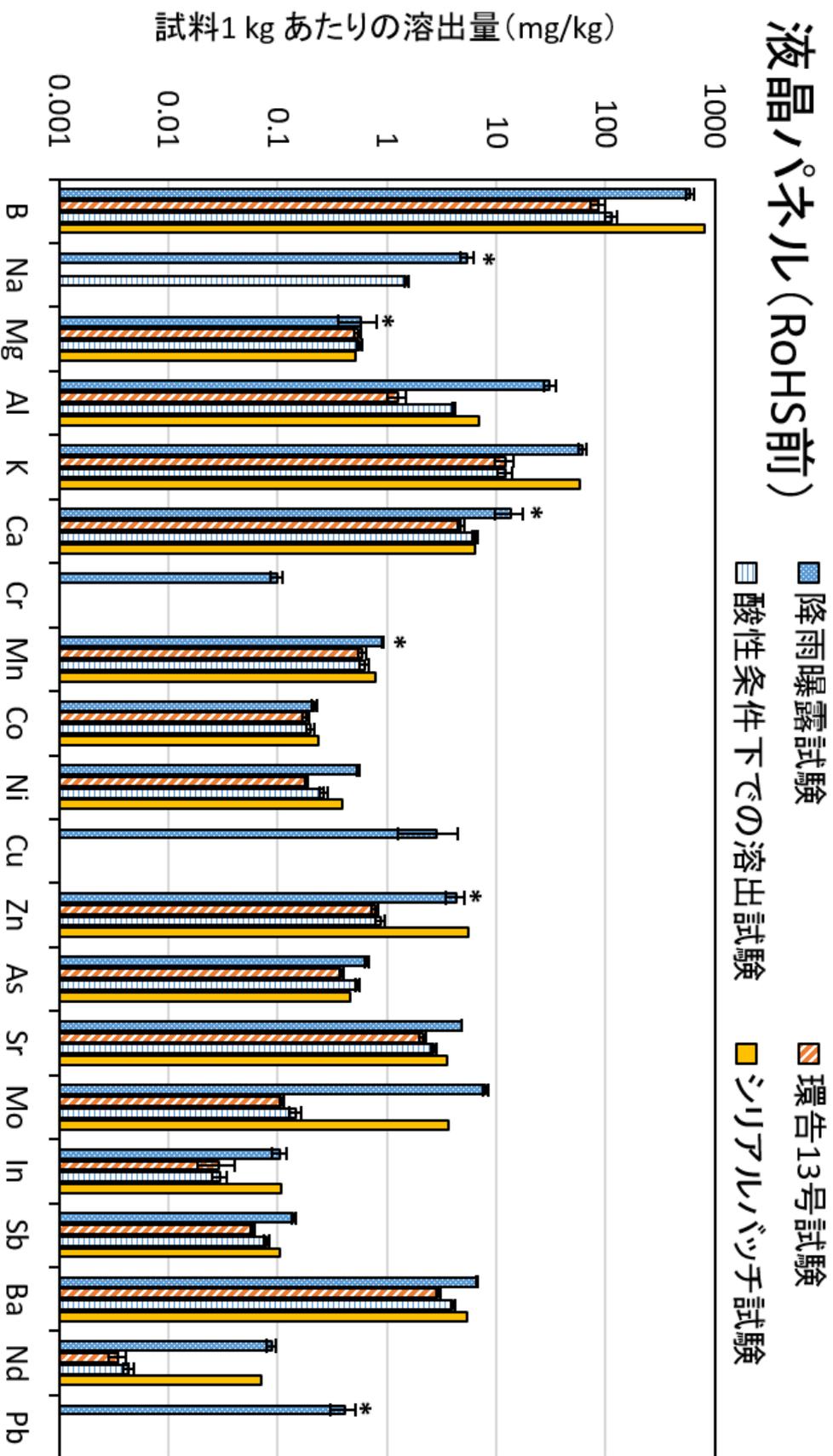
A11. プリント基板のRoHS指令施行前試料の降雨曝露試験および室内溶出試験の溶出量 (mg/kg)

プリント基板 (RoHS後)



A12. プリント基板のRoHS指令施行後試料の降雨曝露試験および室内溶出試験の溶出量 (mg/kg)

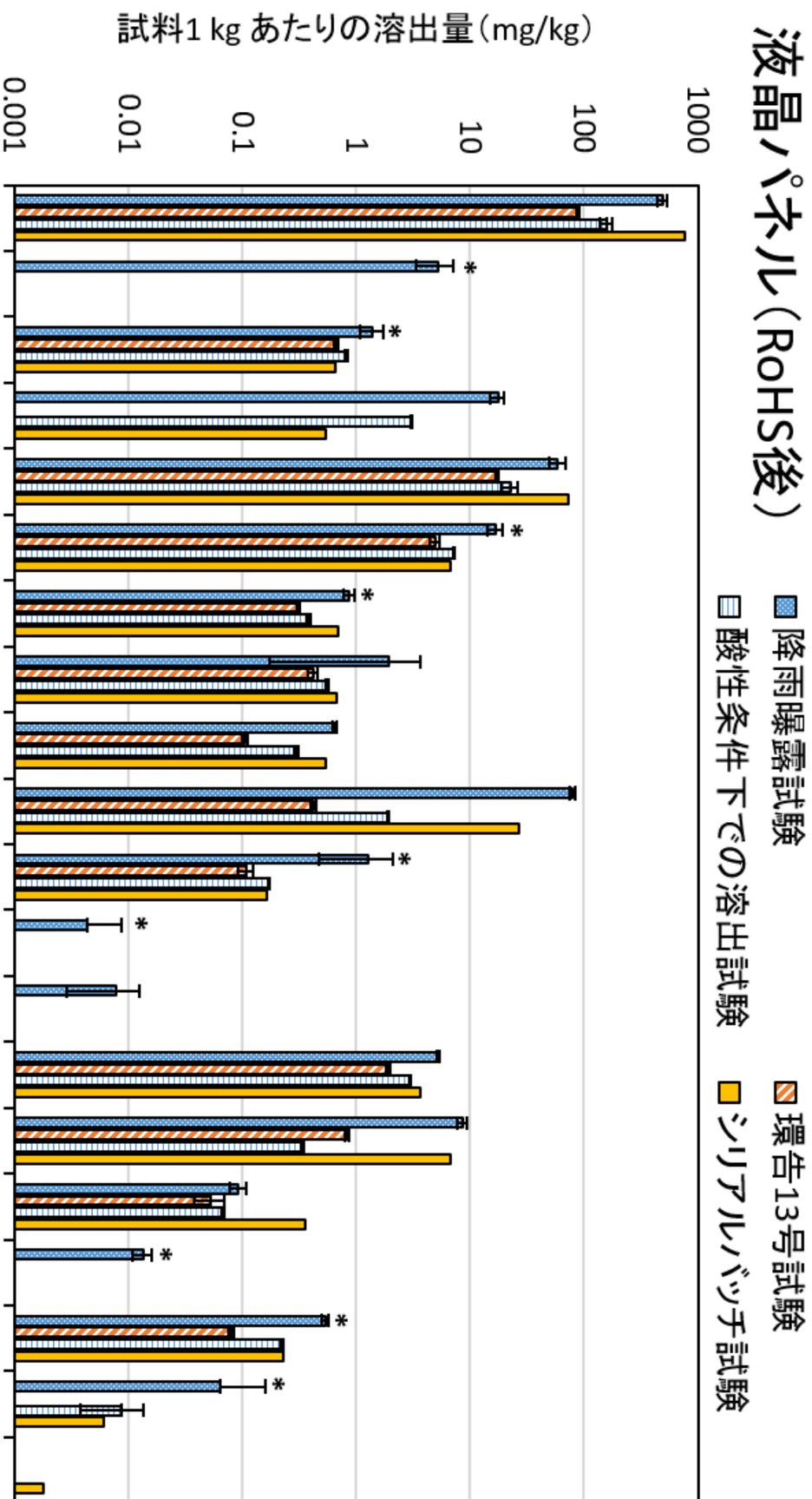
液晶パネル (RoHS前)



元素 *: reference value、Mean±SD、
 降雨曝露試験およびシリカルバッチ試験は累積溶出量

A13. 液晶パネルのRoHS指令施行前試料の降雨曝露試験および室内溶出試験の溶出量 (mg/kg)

液晶パネル (RoHS後)



A14. 液晶パネルのRoHS指令施行後試料の降雨曝露試験および室内溶出試験の溶出量 (mg/kg)