

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・影響に関する横断連携研究
(分野横断型提案研究)

Coordinated study on environmental emission, behavior and effect of metals
in high-tech products focusing on their lifecycle

平成 23 ~ 25 年度

FY2011 ~ 2013

NIES



独立行政法人 国立環境研究所

NATIONAL INSTITUTE FOR ENVIRONMENTAL STUDIES

<http://www.nies.go.jp/>

国立環境研究所研究プロジェクト報告 第108号

NIES Research Project Report, No.108

SR - 108 - 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・影響に関する横断連携研究
(分野横断型提案研究)

Coordinated study on environmental emission, behavior and effect of metals
in high-tech products focusing on their lifecycle

平成 23 ~ 25 年度

FY2011 ~ 2013

独立行政法人 国立環境研究所

NATIONAL INSTITUTE FOR ENVIRONMENTAL STUDIES

<http://www.nies.go.jp/>

分野横断型提案研究「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・影響に関する横断連携研究」
(期間：平成 23 ～ 25 年度)

課題代表者：滝上英孝

執 筆 者：貴田晶子、藤森 崇、小口正弘、中島大介、
稲葉一穂、村田智吉、山村茂樹、滝上英孝

編 者：中島大介、滝上英孝

序

本報告書は、平成 23～25 年度の 3 年間にわたって実施した分野横断型提案研究「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・影響に関する横断的連携研究」の研究成果を取りまとめたものです。

市場に流通する化学物質の数は数万種類以上にのぼると言われています。2002 年に開催されたヨハネスブルグ・サミット「持続可能な開発に関する世界首脳会議（WSSD）」において、これらの化学物質から人の健康と環境への悪影響を最小化するという目標（WSSD2020 年目標）が掲げられ、その達成に向けて国内外で各種の取組みが行われています。化学物質は様々な製品の原料や成分に使われていることから、製品の廃棄や不法投棄の場面だけでなく、原料の産出から製品の製造、流通、使用及びリサイクルといった製品ライフサイクルの個々の場面に着目した環境排出の監視が必要です。また逆に、製品の開発段階において、環境負荷の低い「化学的デザイン」を考慮することも重要であり、そのためには、それぞれの排出過程や排出後の環境動態を詳細に理解することが必要です。

この研究では、金属類、特に近年需要が急増している一方で、その毒性も明らかになりつつあるレアメタルに着目しました。これらを含んでいる汎用 IT 製品について、製品中含有量測定法の評価、途上国における廃電気電子機器（E-waste）リサイクルに伴う汚染調査と曝露評価、一般大気中濃度の過去 30 年間ににおける変化の測定、IT 製品が土壤に廃棄されたことを想定した水系への化学物質の溶出の可能性及び土壤微生物への影響等の研究について横断的に取り組んだものです。

レアメタルについては製品中含有量の暫定分析法を、複数機関の参加による相互検定を通じて提示しました。フィリピンの E-waste 処理現場の作業者は、床面ダストや土壤に含まれる金属類を体内に取り込むことによる健康リスクが高い傾向が示されました。またこの 10 年間にインジウムが急激に使用されるようになってきたにもかかわらず、都内大気中のインジウム濃度は減少傾向にあることが明らかになりました。また製品中のレアメタルは、酸性環境で溶出が促進されることや、土壤が廃電子基板から鉛の汚染を受けた場合、細菌相が金属耐性をもつ群集構造へシフトする可能性などが明らかになりました。そのほか、具体的な成果につきましては本編をご覧ください。幸いです。

これらの成果が、汎用 IT 製品に含まれる金属類の管理と環境負荷低減に役立つことを期待しています。

なお本分野横断型提案研究については、研究所内外の多くの方々にご協力・ご助言を頂きました。ここに深く感謝いたします。

平成 27 年 3 月

独立行政法人 国立環境研究所
理事長 住 明 正

目 次

1	研究の目的と経緯	1
1.1	研究の目的	1
1.2	研究の構成	1
2	研究の成果	3
2.1	製品ライフサイクルでの排出調査・解析研究	3
2.1.1	基板破砕試料および焼却残渣を共通試料としたレアメタル等の分析に関する相互検証	3
2.1.1.1	背景と目的	3
2.1.1.2	方法	3
2.1.1.3	結果と考察	5
2.1.2	海外 E-waste 処理サイトにおける土壌およびダスト残渣等の汚染調査	9
2.1.2.1	背景と目的	9
2.1.2.2	試料と方法	10
2.1.2.3	結果と考察	11
2.1.2.4	まとめ	14
2.2	レアメタルの大気中濃度の経年変化	15
2.2.1	背景と目的	15
2.2.2	方法	16
2.2.3	結果	16
2.2.4	考察	20
2.3	水圏における動態・環境影響評価研究	22
2.3.1	はじめに	22
2.3.2	方法	22
2.3.3	結果と考察	25
[資 料]		
I	研究の組織と研究課題の構成	35
1	研究の組織	35
2	研究課題と担当者	35
II	研究成果発表一覧	36
1	誌上発表	36
2	口頭発表	37

1 研究の目的と経緯

1.1 研究の目的

2001年に発行された欧州委員会の提言書であるIPP (Integrated Product Policy: 包括的製品政策)は、資源採取から最終処分に至るまで、全ての製品のライフサイクルを考慮し、各ライフステージにおける環境負荷を統合し、全体として最小化することを目指すものである。そのためにはそれぞれのステージに関与する様々な企業等への規制を含めた幅広い取組みが必要とされる。IPPのこの考え方はRoHS/WEEE、EuP 枠組み指令、REACH 規則などの欧州における化学物質管理行政に影響を与えており、さらにOECD の場でも取り上げられるなど、世界の法規制動向に強く影響してきている。

このように、製品中の有害化学物質の監視・把握の仕組みを構築し、ライフサイクルを通じた曝露・影響評価と合わせてリスク管理に繋げてゆくことはEUのREACHの根本概念に据えられるなど、国際的な化学物質管理の潮流となっている。廃棄フローへの流入が増加し、環境排出や汚染が見込まれる製品中化学物質について対策を採ることが必要であり、一方で、機能や安全性、資源消費や環境負荷等を総合的に見据えた製品の、リサイクルシステムも含めた「化学的デザイン」を新たな製品の開発に反映させることも重要になっている。

このような背景のもと、汎用IT製品(パソコン、携帯電話、液晶テレビ等を想定する)を対象に、含有される金属類に注目しながら、図1に示すようなそのライフサイクル、特に使用、廃棄過程における環境排出、環境動態、ヒトや土壌圏生態系への曝露・影響について研究者間の分野横断的な連携により総合的な知見獲得と考察を行うことを本研究の目的とした。

金属類のうち、特にレアメタルについては、インジウム等の毒性の強いことが分かっているが、総じて環境リスク面の知見が不足しており、本研究で知見獲得を狙うことが目標である。

1.2 研究の構成

本研究は、汎用IT製品(電子基板、ブラウン管ガラス、液晶パネル等)に含まれる金属類(重金属類、ベースメタル、レアメタル)を主たる対象物質に挙げ、これらに関して、製品中含有量調査、ライフサイクル(静脈系)での排出調査・解析研究をサブテーマ1で、ライフサイクル排出に関係する環境(都市大気粉じん)調査・曝露解析研究をサブテーマ2で、環境中へ排出された後の水土壌圏における動態・環境影響評価研究をサブテーマ3で実施した。各サブテーマにおける具体的内容は以



図1 製品ライフサイクルにおける化学物質の環境排出

下のとおりである。

(サブテーマ1) 製品ライフサイクルでの排出調査・解析研究：対象 IT 製品の情報サーベイを実施し、本研究に使用する製品共通試料（電子基板、ブラウン管ガラス、液晶パネル）を選定し、一般性のある試料の採取、調製を行った。特にレアメタルの抽出法を検討した上で製品中金属元素含有量（30 元素以上）の一斉分析法の検討についてクロスチェックを通じて行い、測定法の整備を試みた。製品の廃棄・リサイクル過程における対象物質の排出挙動把握を国内外で行うとともに、これら媒体からの就業者の曝露リスク評価を行った。

(サブテーマ2) 製品ライフサイクルでの曝露調査・解析研究：一般環境（環境大気）中での対象物質のモニタリングを実施し、金属類の濃度レベルを把握した。即

ち、都市大気浮遊粉じんのアーカイブ試料（東京都内で1980年から2010年まで6日おきに採取・保存してきた大気浮遊粉じん試料）を用いて歴史トレンドを明らかにし、金属類の製品生産使用トレンドとの比較を行った。

(サブテーマ3) 水圏における動態・環境影響評価研究：廃 IT 製品共通試料に含まれる金属類の含有量測定と水系への溶出ポテンシャル測定を行った。また実際の雨水暴露に伴う屋外（林内外）での年単位の金属溶出試験を行った。更に廃 IT 製品が混入した土壌の微生物への影響を分子生物学的手法により解析した。

上記により、製品生産から廃棄までを見据えたライフサイクルにおける IT 製品由来の金属成分の環境排出・動態及び影響に関する横断的・総合的な知見を得るための研究構成とした。

2 研究の成果

2.1 製品ライフサイクルでの排出調査・解析研究

2.1.1 基板破碎試料および焼却残渣を共通試料としたレアメタル等の分析に関する相互検証

2.1.1.1 背景と目的

使用済み製品からの金属資源回収の考え方は「使用済小型電子機器等の再資源化の促進に関する法律（通称：小型家電リサイクル法）」により自治体の自主事業として動き始め、小型家電リサイクル法が制定される過程で金属の資源性（物的・経済的）および有害性が検討されてきた。小型家電からの金属回収性を評価するには、基礎情報として製品中に含まれる金属重量（金属濃度×製品・部品重量）の算出が必要となる。しかしながら、製品中の多元素の分析法については標準法が定められておらず、その分析値についての確度と精度に関しては十分な検討が必要である。そこで本研究では、以下の基本的な考え方に従い、試料前処理および元素の機器分析の一般化を検討し、複合素材製品中のレアメタル等の標準分析法を確立するために留意すべき事項をまとめた。

製品は複数の素材（プラスチック素材、鉄・非鉄金属素材、ガラス・セラミック素材、そして電子部品等の複合素材）から成ることから、製品中のレアメタル等の元素分析法は、1) レアメタル等多元素一斉分析が可能であること、2) すべての素材に適用可能であること、3) 分析フローの少ない方法であること、が望ましい。現状では対応可能な分析法がないため、本研究では欧州における製品中の有害物質規制（RoHS指令：Directive 2011/65/EU on the restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment）に規定されている分析方法（IEC 62321: Electrotechnical products - Determination of levels of six regulated substances (lead, mercury, cadmium, hexavalent chromium, polybrominated biphenyls, polybrominated diphenyl ethers)）を素案の参考とすることとした。IEC 62321 は、異なる素材（プラスチック類、金属素材、電子部品）のそれぞれに対して前処理方法が定められている。素材に関しては資源性金属を多く含む複合素材である電子部品を参考とし、RoHS 指令対象元素のうち Cd および Pb の分析法を参考としたが、IEC62321 はレアメタル等多元素に対応するには限定的

であり、適用には検討すべき課題が多数ある。そこで、IEC62321 を基本として多元素に対応できる分析フローへ改良するための共通分析法素案（図 2）を提案し、その上で、共通試料を用いて有機物の酸化分解法、対象元素の溶解法、対象元素の機器分析法について 7 機関の参加により実験的な相互検証を行った結果から、複合素材製品中のレアメタル等の暫定分析法を提示した。

2.1.1.2 方法

(1) 共通試料

共通試料は、家電等の電気電子機器類を想定して資源性金属を多く含む電子基板（パソコンのマザーボード）およびセラミック素材の代替として焼却残渣（主灰）を選定した。焼却灰はボールミルによる粉碎、電子基板はプラスチック粉碎機による粗粉碎後、凍結粉碎により微粉碎して全量を篩いに掛け、0.106 mm 以下に調製した。

配布試料として、電子基板および焼却灰に加え、規定濃度の標準混合溶液も配布し、分析操作の各過程における確度・精度を確認した。元素の標準溶液は、液性を考慮して以下の 3 種類とした。

- 標準液 A：Al, As, Cd, Ce, Cr, Co, Cu, Dy, Er, Eu, Gd, Ga, Ho, In, Fe, La, Pb, Lu, Mn, Nd, Ni, Pr, Sm, Sc, Se, Sr, Tb, Tm, V, Yb, Y (4% HNO₃)
- 標準液 B：Sb, Mo, Nb, Ag, Ta, W, Zr (2% HNO₃, 0.2% HF)
- 標準液 C：Au, Pd, Pt (2% HCl)

(2) 分析対象元素

レアメタル等の分析項目は以下のとおりである。

- 国家備蓄 7 鉱種：Ni, Cr, W, Co, Mo, Mn, V
- 要注視 10 鉱種：Pd, Pt, Nb, Sb, Zr, Sr, Ta, Ga, In および希土類（Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu）
- 貴金属：Ag, Au
- 主要元素：Al, Fe, Cu
- 有害元素：Cd, Pb, (As, Se)

なお、As および Se は一般に水素化物発生法が用いられており、多元素同時分析には向いていないことなどから本検討では参考扱いとした。

(3) 共通分析法素案に対する課題

IEC62321 をレアメタル等多元素の分析に適用するに
あたり検討すべき項目は以下のとおりである。

イ. 試料の溶液化（前処理）

- (a) 有機物が多い試料に硫酸炭化処理（+アルカリ融解）は必要か。硫酸処理により Pb は硫酸鉛として沈殿しないか。
- (b) 硫酸炭化処理により分析対象元素の定量値は影響されないか。
- (c) 王水溶解後の残渣のフッ酸処理は適用すべきか。定量値に与える影響はないか。
- (d) 王水溶解後の残渣のアルカリ融解は必要か。（IEC62321 では、王水溶解後の残渣について「対象元素が含まれていないことを確認する」こととしており、確認方法は蛍光 X 線分析法かアルカリ融解法によるとされている。レアメタル等の分析は定量分析であるため、残渣のアルカリ融解法による全含有量分析の必要性について検討）

(e) アルカリ融解の融剤の種類（炭酸ナトリウム、ホウ酸リチウム）は定量値に影響するか。

(f) マイクロ波加熱による有機物分解・酸による溶解は適切か。分析試料量（最大 0.2 g）が少ないが、適用可能か。

(g) その他の前処理操作における注意事項

ロ. 溶液の元素分析（測定）

(a) ICP 発光分光分析（ICPAES）および ICP 質量分析（ICPMS）における内部標準物質の選定はどうするか。

（IEC 62321 では、ICPAES においては、Sc、In、Tb、Lu、Re、Rh、Bi、Y などを使用、ICPMS では、Rh の一種類が記載されている。しかしながら、製品中のレアメタル等の分析では、測定対象元素が多いため、内部標準元素の選択肢が少ない。内部標準元素の選択は、基本的には、測定する溶液中に含まれていない、または含まれていても低濃度

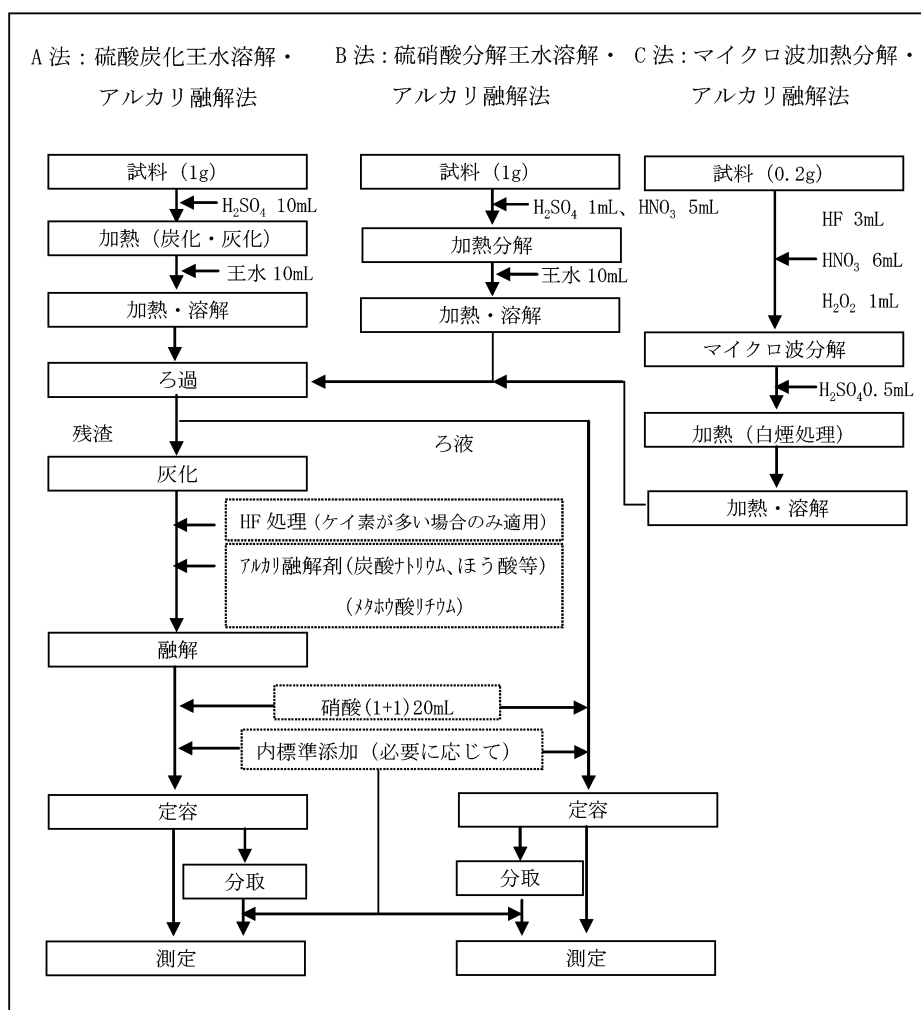


図 2 製品中のレアメタル等の共通分析法素案

で影響がない、測定元素にスペクトル干渉を及ぼさないなどの元素の選択が必要である。)

(b) ICPAES 測定で内部標準物質は必要か。近年、装置の高性能化が進み、安定性も良く内部標準物質が不必要である可能性もある。その検証を行う。

(c) 相互検証結果による ICPAES および ICPMS 測定における注意事項等。

ハ. その他

共通試験法で目的とする全元素の定量が可能か。ばらつきの大きい元素について対処法の検討。

以上の課題を念頭に、7 機関に共通試料を配布して分析の相互検証を行った。ICPAES および ICPMS の測定については、各機関が通常行っている操作手順とした。

2.1.1.3 結果と考察

(1) 標準液の分析結果

参加した7機関における3種類の標準液(標準液A: 4 mg/L、標準液B: 2 mg/L、標準液C: 5 mg/L)の測定値の変動係数(CV%)は、Aが平均3.66%、Bが平均4.65%、Cが平均3.37%で概ね良好な結果であった。In、Sc、As、Taは、比較的ばらつきが大きかった(図3)。

(2) 前処理・分析に関する検討結果

イ. 試料の溶液化(前処理)

(a) 硫酸炭化処理によるPbの回収率

硫酸炭化によりPbが硫酸鉛として沈殿し、その後

の王水溶解およびアルカリ融解にて回収されるかどうかを確認したところ、電子基板では硫酸炭化をしない場合に比べ硫酸炭化した場合に濃度が若干低下した機関もあったが、全体としてPbは回収可能な結果となった。ポリエチレン標準(IRMM: Institute for Reference Material and Measurement)でも3種類(王水・硝酸・硫酸炭化の各処理の後にアルカリ融解)の溶解方法でPbが回収可能であることを確認した。

(b) 炭化処理による定量値への影響(揮散はないか)

機関内のばらつきなどにより、炭化処理が直接影響しているかは明確ではなかった。炭化処理により値が増加した元素(W、Nb、Sb、Ta)やばらつきの大きい元素(Sc、Nd、As)が認められた。これらは炭化処理による影響というよりは前処理操作全体に課題があると考えられる。有機物の多い試料では硫酸炭化処理が有効かつ必要な前処理法と考えられるため、揮散による損失は考慮しなくてもよいと考えられた。

(c) 残渣のフッ酸処理の必要性

フッ酸処理では、目的元素のフッ化物の揮散による損失が起こる場合と、フッ酸処理が適切な溶解溶媒として必要である場合とがある。フッ酸処理により定量値が減少した元素(V、As、In、Sc)もあるが、炭化処理と同様に、機関内のばらつきの大きい元素(W、Mo、V、Au、Cd、Ta)も認められ、フッ酸処理の影響を明確に示す結果ではなかった。ケイ酸塩の含有濃度が高く、酸溶解後の残渣が多い場合には、アルカリ融解において融剤が少量で済み、元素分析

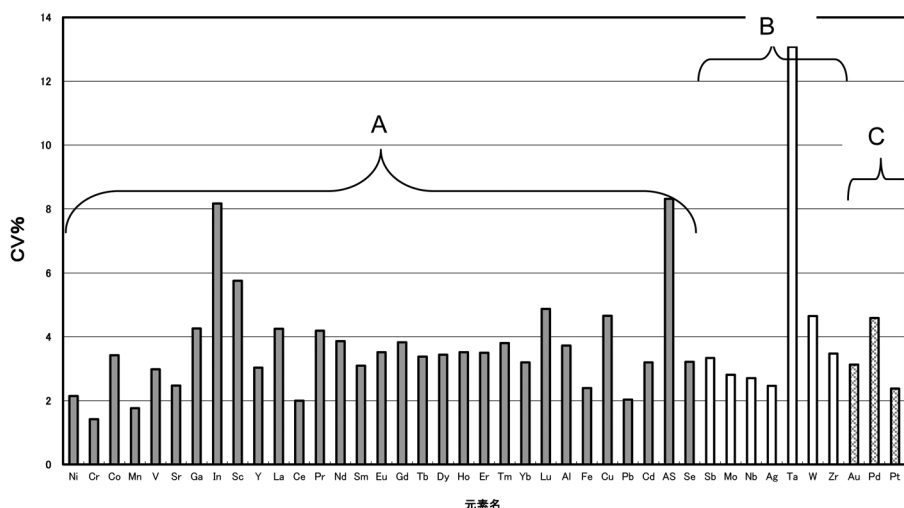


図3 標準液分析結果

時の定量値への影響が少なくなることからフッ酸処理が有効と考えられる。

(d) アルカリ融解の必要性

共通分析法素案（図2）は、王水溶解（sol）とアルカリ融解（insol）の2段階により溶液化して測定する操作である。本検討の結果、王水溶解のみでは全含有量の把握は難しく、王水溶解後残渣のアルカリ融解の操作は不可欠であった。例として電子基板のSr（図4）、および焼却残渣（主灰）のCr（図5）の分析結果を示す。共通分析法以外の分析方法での結果も含んでいるが、電子基板でも焼却主灰でも、これらの元素についてはアルカリ融解により溶解する部分が相当量あることから、全量分析としてアルカリ融解が必要であることが示された。

(e) アルカリ融解の融剤の種類

融剤は、炭酸ナトリウム+ホウ酸とメタホウ酸リチウムの2種類を比較した。炭酸ナトリウム+ホウ酸を使用した方が高い値を示した元素はPdおよびTa、メタホウ酸リチウムを使用した方が高値であった元素はW、Nb、Sbであった。

(f) マイクロ波加熱の適用性

マイクロ波加熱では開放系の前処理に比べて、分

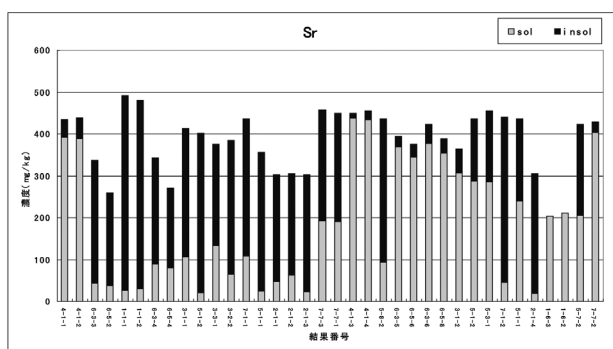


図4 電子基板中 Sr 分析結果

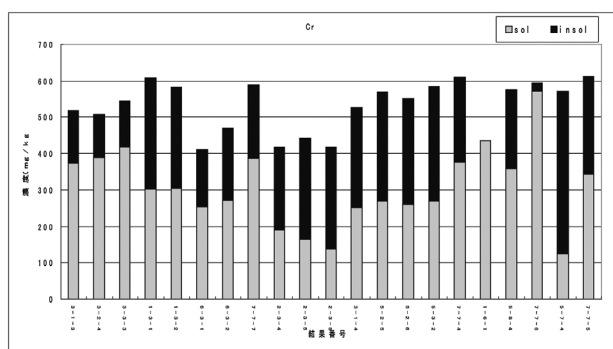


図5 焼却残渣（主灰）中 Cr 分析結果

解・溶解効率がよいこと、フッ酸を加えても揮散が抑えられるという利点がある反面、少量（最大0.2g）の試料量で分解しなければならない欠点もある。結果として、定量値が増加した元素は、W、Nb、Taであり、これらの元素はフッ酸溶解が必要な元素と考えられた。定量値が減少した元素は、V、Sr、Ga、Ce、La、Au、Ag、Al、Pbであった。少量の試料を分解することもあり、これら元素が偏在していた可能性もあるので、同程度の試料量による比較が必要と考えられる。

(g) その他の前処理事項について

本相互検証では、共通分析法素案（図2）の操作手順のうち、詳細な操作や器具類については各参加機関による方法としたが、実際の操作の違いによる分析のばらつきやろ紙の種類によりろ過操作に非常に時間がかかるなどの操作性の問題もみられた。高含有元素の測定には適切な希釈が必要であるが、ICPAESやICPMSの定量範囲によって希釈率が異なるので、この影響もあると考えられた。

ロ. 溶液の元素分析

(a) ICPMSにおける内部標準物質の選定（IEC62321ではRhの一種類が記載）

本相互検定では、各機関で通常使用している内部標準物質にて定量を実施した。使用された内部標準元素は、ICPAESではY、Yb、Sc、Reで、ICPMSでは、Rh、Sc、Y、Te、Re、Tlであった。ICPAESでは採用した内部標準元素が試料液中に入っていないことが重要であるが、ICPMSでは内部標準物質に採用する元素は、さらに測定対象元素の質量が類似していることが推奨される。この影響は同一機関で明確にすべきで、今回は評価できていない。

(b) ICPAESの内部標準物質の必要性

内部標準物質を使用しなかった場合、高濃度の元素（Fe、Cu）で差が認められた。装置および試料溶液により異なるが、適正な内部標準物質の使用は必要であると考えられた。

(c) その他の注意事項について

ICPAESおよびICPMS測定における定量値の変動要因として、スペクトル干渉や物理干渉・化学干渉に留意する必要がある。図6はICPMSを用いたPdの定量における分子イオンの影響を示したものである。

Pdの測定質量は105であるが、分子イオン ($^{40}\text{Cu} + ^{25}\text{Ar}$) が影響する同重体による干渉により一つの機関で高値を示した。この分子イオンの影響は多原子イオンを衝突・反応によって選択的に除去するコリジョン/リアクションセル方式等により除去できるが、この機関では処理ができていなかった。図7にErの測定値を示すが、ICPMSによる定量値に比べ、ICPAESで高値を示した。これはICPAESの測定波長の選択が適切に行われなかったためにスペクトル干渉を受けた結果と考えられる。図8は、Gaの例であるが、ICPMSで2価イオンの影響があり、ICPAES測定値よりも高濃度を示している。また、ICPAESでは、感度不足のため定量下限値以下となっている。

ICPAESもICPMSも原理的にそれぞれに物理干渉や化学干渉による影響が起り得るため、レアメ

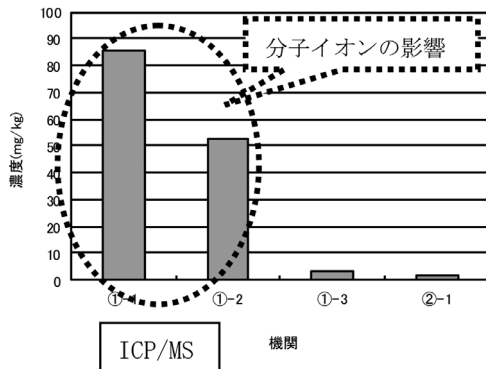


図6 焼却灰中Pd分析結果

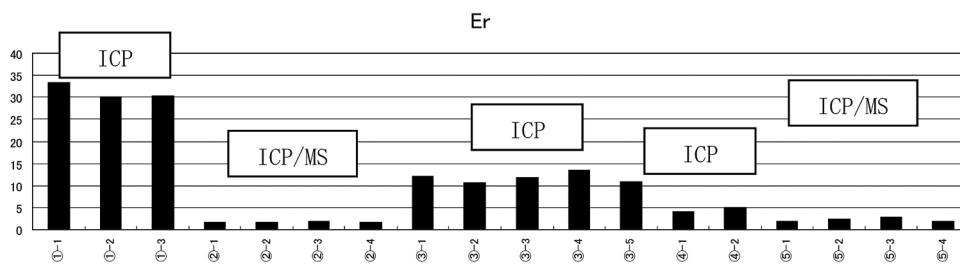


図7 焼却灰中Er分析結果

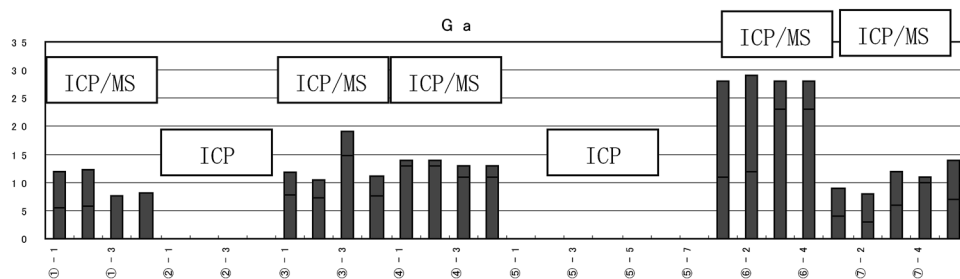


図8 電子基板中Ga分析結果

タルを含む多元素の正確な分析値を求めるには、複数の波長もしくは質量数を設定して測定することや両装置で測定を行い確認することなどが重要である。また、定量限界は全元素を通じて1 mg/kgを目標とすることが望ましいと考えられるため、ICPMSによる測定は不可欠であり、装置の特性および感度、試料中の共存元素による正負の妨害に対する知識が必要となる。測定条件に関して重要なICPAESの測定波長およびICPMSの測定質量数について推奨されるものを表1にまとめた。実試料では、試料溶液の共存成分からスペクトル干渉の種類を予測し、感度が良く、干渉を受けない波長および質量数を選択する必要がある。

ハ. ばらつきの大きい元素について

図9および図10に、焼却主灰と電子基板について、含有濃度の順にばらつきを示す。ばらつきの大きい元素として、焼却残渣（主灰）では、Zr、Ag、Pd、Nb、電子基板では、Sb、Ag、Ta、Nd、In、Nb、Wなどがあつた。また、低濃度含有元素についても装置感度や各種干渉などでばらつきが大きい元素があつた。

焼却残渣（主灰）および電子基板ともにばらつきが大きかったAgについては、当初、王水ではAgClを生成するが、残渣をアルカリ融解し、硝酸溶液で回

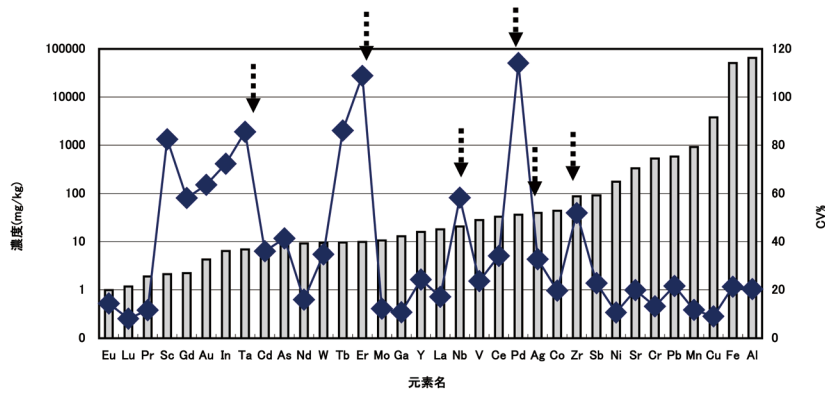


図9 焼却残渣（主灰）分析結果（濃度・CV% ◆）

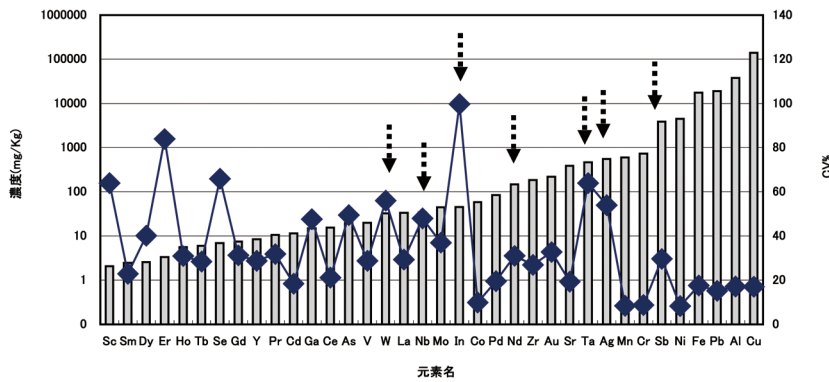


図10 電子基板分析結果（濃度・CV% ◆）

取できると予想していた。しかし、ばらつきだけではなく、各種検討により回収できていないことがわかった。分析法を詳細に検討した結果、とくに電子基板等ではハロゲン化銀（AgCl、AgBr）の沈殿生成が起こるなどのAgの挙動から、全含有量を求めるには、AgClおよびAgBrを溶解させる必要があることがわかった。そこで、錯イオンとして、酒石酸錯体、アンモニア錯体、クロロ錯体とすることを試みた結果、クロロ錯体として抽出する方法が最適であったことから6M塩酸で溶解させ、希釈も6M塩酸とするAg単独の分析法を確立した（図11）。

また、Zr、Nb、Ta、Nb、Wなどの元素については、IEC62321（Metal）で採用されているフッ酸を用いた方法が溶解などに有効であると考えられた。共通分析法全体としてみると、有機物の分解、使用する器具類の選択や他の元素への影響などの課題もあるが、フッ酸処理の必要性はあると考えられた。

以上の検討結果より、Ag以外の元素は図2の方法を暫定分析法として採用することとし、Agについては新たに図11の分析フローを提案した。

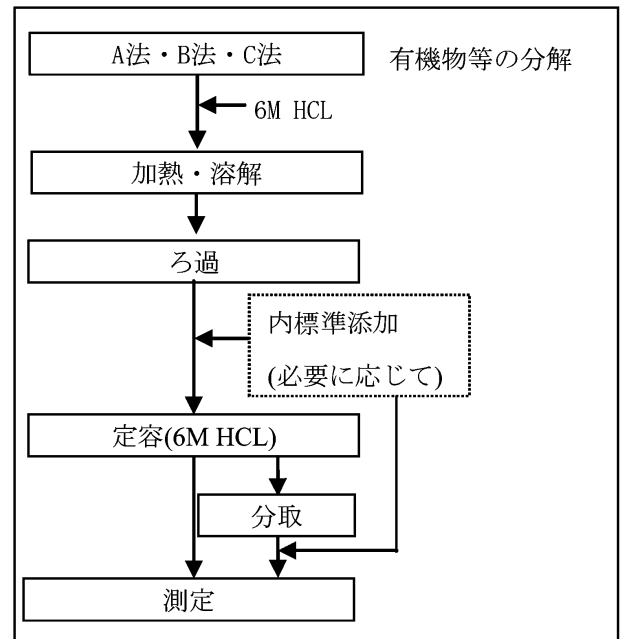


図11 Ag分析フロー

表 1 ICPAES 測定波長および ICPMS 質量数一覧表（網掛け部分：測定推奨波長および質量数）

分析元素	ICPAES 測定波長			ICPMS 質量数	
Ni	231.604	216.555		60	
Cr	267.716	205.552		52	
Co	228.616	238.892		59	
Mn	257.610			55	
V	292.401	309.310		51	
Sr	421.552	407.771		88	
Ga	294.363			71	69
In	230.606	325.609	153.678*	115	113
Sc	335.372	361.383		45	
Y	371.029	377.433		89	
La	408.671	379.477		139	
Ce	446.021	418.659	456.236	140	
Pr	410.072	390.844	381.602	141	
Nd	406.108	430.358		146	
Sm	359.259	442.434	443.432	147	149
Eu	420.504	412.970	397.197	153	151
Gd	342.246	301.013		157	
Tb	350.917	367.636	387.417	159	
Dy	353.171	340.780		163	161
Ho	345.600	341.644		165	
Er	349.910	326.478		166	167
Tm	379.576	313.125	342.508	169	
Yb	328.937	369.419	211.667	172	
Lu	261.541	291.139	219.556	175	
Al	396.153			27	
Fe	238.204	259.940		56	
Cu	327.395	324.754	224.700	65	63
Pb	220.353			208	
Cd	228.802	214.439		111	
As	193.696	197.198	188.980	75	
Se	196.026			78	82
Sb	206.834	217.582	231.146	121	123
Mo	202.032			95	98
Nb	309.417	269.706	295.088	93	
Ag	328.068			107	109
Ta	263.558	226.230		181	
W	209.475	224.876	207.912	182	
Zr	343.823	209.475		90	
Au	242.794	267.595	208.207	197	
Pd	340.458	360.955		105	
Pt	214.424	203.646	299.797	195	194

※Feの分光干渉を受けない。

2.1.2 海外 E-waste 処理サイトにおける土壌およびダスト残渣等の汚染調査

2.1.2.1 背景と目的

近年、途上国における廃電気電子機器（E-waste）リサイクルに伴う重金属汚染の実態が報告されており、E-waste リサイクルサイト付近で、小児の血中鉛（Pb）濃度、胎盤中の Pb 濃度、尿中の重金属類濃度、毛髪の銅（Cu）や Pb 濃度、臍帯血と胎便中の Pb 濃度の上昇等が確認されている（Reviewed by Chen *et al*¹⁾）。ヒト（作

業者）の健康影響に与える曝露媒体のひとつとしては、E-waste の解体・破砕等の工程で発生する重金属を高濃度に含んだダストが挙げられている。また、E-waste 中には重金属以外に貴金属やレアメタル等も含まれている。貴金属である銀（Ag）およびレアメタルであるインジウム（In）はインドや中国の E-waste リサイクルサイトで採取されたヒトの毛髪や環境媒体からの検出例があるが²⁻⁴⁾、依然としてその報告例はきわめて少ないのが現状である。

フィリピンへは様々な E-waste が輸出されており、マニラ周辺に多数の E-waste リサイクルサイトが存在して

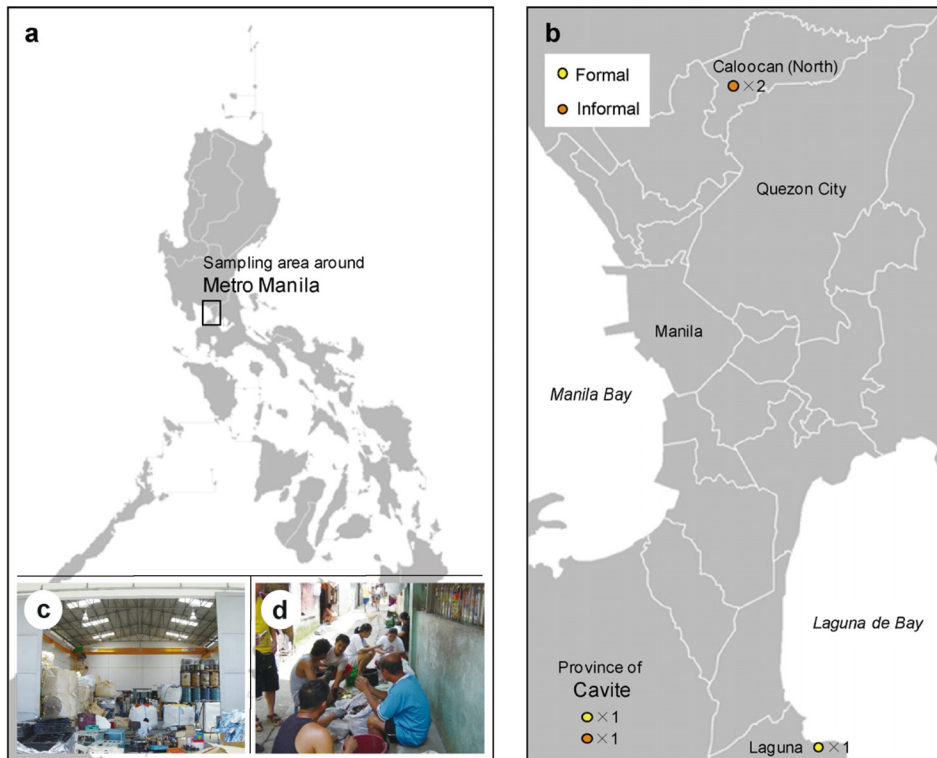


図 12 (a) フィリピン全体図、(b) マニラ周辺のサンプリング地点、(c) フォーマルサイトの一例、(d) インフォーマルサイトの一例

いる (図 12)。途上国では、当該国内で政府機関等から営業の許可を得て E-waste をリサイクルしている正規企業の工場 (フォーマルサイト) と、労働安全衛生や環境負荷抑制対策を考慮しない形でリサイクル処理を実施している非正規・小規模なジャンクショップ (インフォーマルサイト) が存在する。フィリピンも同様に、適切な回収システムや処理法の確立が求められている。我々がマニラ周辺のフォーマルサイト (図 12c) を訪問した際、従業員は作業着を着用し、必要に応じて手袋やマスクといった保護具を身に付けていた。取り扱っていた製品は主に、プラスチック、従来からの E-waste (ブラウン管ディスプレイ、冷蔵庫、基板、ワイヤケーブルなど)、最近の E-waste (液晶ディスプレイ、ソーラーパネル) などであった。一方、インフォーマルサイトは少人数で運営され、道端を作業場としている場合が多かった (図 12d)。保護具を身に付けているケースは稀であり、主にブラウン管ディスプレイ、基板、ワイヤケーブルなどを対象としていた。フォーマルとインフォーマルのサイト間では、市場サイズや労働環境、E-waste の種類などが異なり、その違いは周辺環境への金属類の分布に影響を与えていると考えられる。

そこで本研究では、フィリピンの E-waste リサイクル

サイトの敷地内土壌および作業環境床面ダスト中の重金属 9 種 (ヒ素 (As)、カドミウム (Cd)、Cu、コバルト (Co)、鉄 (Fe)、マンガン (Mn)、ニッケル (Ni)、Pb、亜鉛 (Zn)) および希少金属 2 種 (Ag、In) の濃度を定量し、フォーマルサイトおよびインフォーマルサイトの違いに着目して評価した。

2.1.2.2 試料と方法

(1) 試料

2010 年にフィリピン・マニラ周辺 (図 12) の複数の E-waste リサイクルサイトから敷地内表層土壌 (フォーマル土壌 $n = 6$; インフォーマル土壌 $n = 7$) および作業環境床面ダスト (フォーマルダスト $n = 11$; インフォーマルダスト $n = 6$) を採取した。土壌試料はスコップで、ダスト試料は床面からほうきで採取した。対照試料として、フィリピン大学キャンパス内から表層土壌 ($n = 1$) を採取した。風乾後の試料を目開き 2 mm および 1 mm で篩を掛けた後に粉碎し、再度、篩を掛け、150 μm 篩下試料を化学分析に供試した。

(2) 化学分析

粉碎試料 1.0 g を硝酸・塩酸 (1:1 混合) で分解し

た。ろ液中の8金属 (Ag、Co、Cu、Fe、Mn、Ni、Pb、Zn) は誘導結合プラズマ原子発光分析 (ICP-AES) で、3金属 (As、Cd、In) はICP質量分析計で定性・定量した。マトリックスが異なる5種類の環境標準試料 (土壤、堆積物、汚泥、ダスト) を用いて本分析法の精度を確認したところ、以下のとおり良好な回収率を得ることができた: Ag (87 ± 13 %)、As (84 ± 11 %)、Cd (97 ± 22 %)、Co (91 ± 2.8 %)、Cu (75 ± 9.3 %)、Fe (71 ± 8.7 %)、In (84 %)、Mn (78 ± 11 %)、Ni (69 ± 7.4 %)、Pb (81 ± 2.2 %)、Zn (87 ± 12 %)。

(3) 濃縮係数

金属元素の検出濃度の高低だけでは、土壤やダストがE-waste リサイクル活動によって汚染されているのかどうか判断することは難しい。そこで、平均地殻元素濃度との相対比較から評価するため、Mn濃度を基準とした濃縮係数 (Enrichment factor, E_f) を以下の式で求めた。

$$E_f = \frac{[C/Mn]_{sample}}{[C/Mn]_{crust}} \quad (1)$$

ここでCはある元素の試料中濃度もしくは地殻中存在度⁵⁾、Mnは試料中あるいは地殻中Mn濃度を示す。 E_f が1に近い場合、その対象元素は地殻起源であることを示唆し、リサイクル等の人為活動の影響を受けていないと考えられる。一方、 $E_f > 1$ の元素は地殻中に比べると土壤もしくはダスト中により濃縮していることを表し、人為活動の影響が示唆される。

(4) 有害性評価

平均一日摂取量 (ADD, mg 元素/kg weight/day⁶⁾)、ハザード比 (HQ)、ハザードインデックス (HI) を以下の式で求めた。

$$ADD = \frac{C \times IngR \times EF \times ED}{BW \times AT} \quad (2)$$

$$HQ = \frac{ADD}{RfD} \quad (3)$$

$$HI = \sum_i HQ_i(i, element) \quad (4)$$

経口参照用量 (RfD) は、経口摂取しても健康リスクを及ぼさない量を示している⁷⁾ ことから、HQ値が1以下の場合、健康に悪影響が生じるとは考えにくい。HQ値は有害性の程度を示しており、 ≤ 1 (極小リスク)、 $>$

1-5 (低リスク)、 $> 5-10$ (中程度のリスク)、 > 10 (高リスク) と定義される。HI値は各元素のHQ値の合計であることから、本研究では、この基準をHIの評価にも適用した。

2.1.2.3 結果と考察

(1) フォーマル土壤

フォーマル土壤から検出された金属濃度は、他の試料よりも低値を示し (図13a)、対照地域と同程度であった。図13bに示すように、フォーマル土壤中Cd、As、Co、Ni、Zn、Pb、Feの E_f はほぼ1であったことから、これら元素の土壤への濃縮は認められなかった。一方、Ag、Cu、Inについては約10倍の濃縮が認められ、なかでもCu濃度は最適とされる土壤中濃度⁸⁾ より約9倍高値を示した。Ag、Cd、Co、Cu、In、Mn、Ni、Pb、Znの濃度は、中国・Taizhou⁹⁾ やインド・バンガロール²⁾ のフォーマルサイトの土壤と同程度であった。以上のことから、フォーマル土壤は (i) 8元素 (Cd、As、Co、Mn、Ni、Zn、Pb、Fe) については平均的な地殻⁵⁾ と類似した含有量である、(ii) Ag (おそらくInも) の濃縮およびCuによる汚染が認められる、(iii) フィリピン、中国⁹⁾、インド²⁾ で元素組成が共通していることが示唆された (表2)。

(2) インフォーマル土壤

インフォーマル土壤から検出されたAs、Ag、Co、Mn、Ni、Cu、Feの濃度は、フォーマル土壤と有意差は認められなかった (図13a)。Inは全てのインフォーマル試料で検出下限値 (0.5 mg/kg) 以下であった。PbおよびZnはフォーマルサイトよりも高濃度であったことから、これら金属による特異的な汚染が生じていることが示唆された。Cd、Pb、Znで E_f が高値であったことに加え、これら金属濃度は最適とされる土壤中濃度⁸⁾ より平均3-9倍高い値を示した。Cd、Co、Cu、Mn、Ni、Pb、Zn濃度は、インドや中国などアジア諸国のインフォーマル土壤中濃度^{2, 9-13)} と同程度であった。また、PbおよびZnについては、中国・Guiyu^{10, 12)} および香港のE-waste野焼き土壤¹³⁾ と同程度であった。本研究のインフォーマル土壤から検出されたAs、Cu、Niの最高濃度は、かつて酸抽出を行っていたGuiyuのE-wasteリサイクルサイトの土壤¹²⁾ よりは低値であった。本研究で対象としたインフォーマルサイトでは酸抽出を実施して

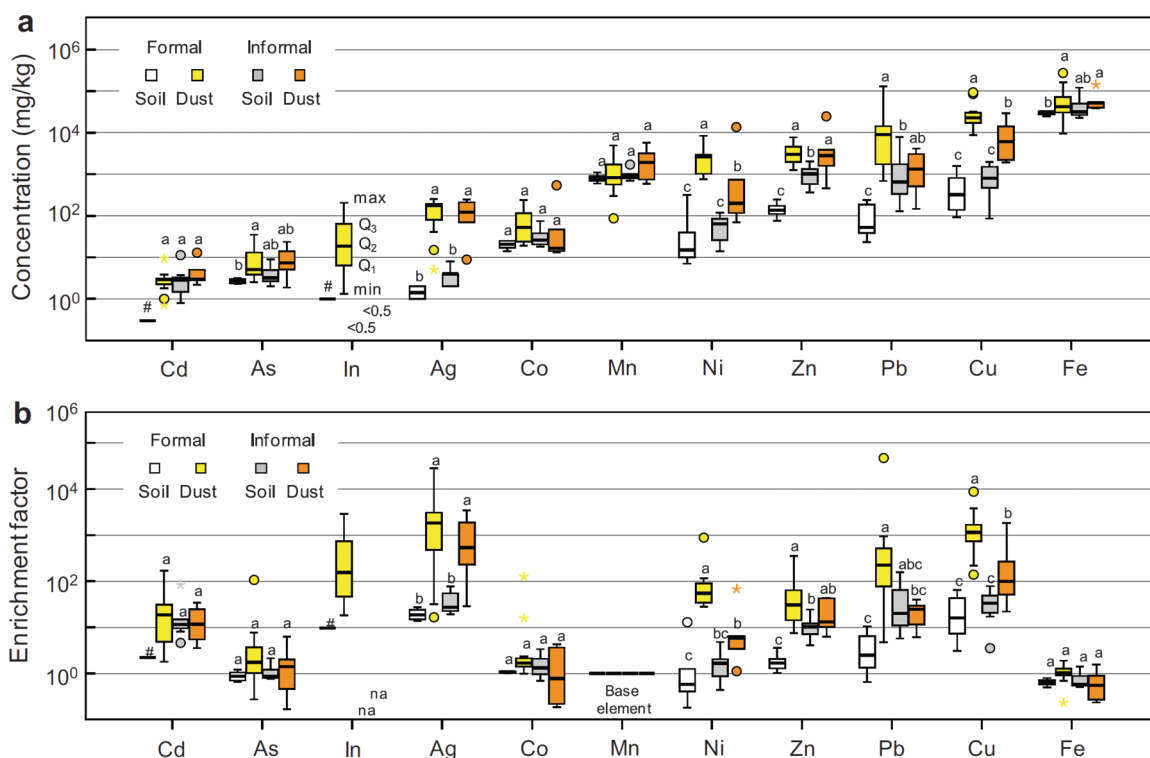


図 13 フォーマル/インフォーマルサイトにおける敷地内土壌および作業環境ダスト中の 11 金属の (a) 濃度と (b) 濃縮係数 (地殻濃度比)

表 2 表層マトリックスごとの検出金属のグループ化およびアジア域間での比較

	Formal soil	Informal soil	Formal dust	Informal dust
Crust-derived metals	As ^b , Cd, Co ^a , Fe ^b , Mn ^a , Ni ^c , Pb ^c , Zn ^c	As ^{ab} , Co ^a , Fe ^{ab} , Mn ^a , Ni ^c , (In?)	As ^a , Co ^a , Fe ^a , Mn ^a	As ^{ab} , Co ^a , Fe ^a , Mn ^a , (In?)
Enrichment metals	Ag ^b , (In?)	Ag ^b	Ag ^a , In	Ag ^a
Polluted metals	Cu ^c	Cd ^a , Cu ^c , Pb ^b , Zn ^b	Cd ^a , Cu ^a , Ni ^a , Pb ^a , Zn ^a	Cd ^a , Cu ^b , Ni ^b , Pb ^{ab} , Zn ^a
Intra-Asian similarity*	Philippines, China, India	Philippines, China, India, Hong Kong	Philippines	Philippines, China, India**

Concentrations are ordered by a > b > c according to statistical difference ($p < 0.05$).

"?" means possibility of belonging to each category.

* See text for a description of this term.

** Without Ag, As, Cd, and Pb from PCBRW, Street B-1, and SSRW in China (ref. Table S8).

いなかったことから、リサイクル工程の差異が金属汚染に影響を及ぼしている可能性が考えられた。以上のことから、(i) インフォーマル土壌中の As、Co、Mn、Ni、Fe は、地殻と同様の組成である、(ii) 濃縮がみられる金属 (Ag) と汚染がみられる金属 (Cd、Cu、Pb、Zn) が特定された、(iii) 7 元素 (Cd、Co、Cu、Mn、Ni、Pb、Zn) については、フィリピン、中国^{9,11,12}、インド²、香港¹³ のインフォーマルサイト土壌で同程度の濃度が検出されており、アジア内での類似性が認められた (表 2)。

(3) フォーマルダスト

4 種類の表層マトリックスの中で、As、In、Ag、Ni、Zn、Pb、Cu、Fe の最高濃度はフォーマルダストから検出された (図 13a)。Cd の濃度は、インフォーマルサイ

トの土壌およびダストと同程度であった。幾何平均値は Ni および Cu で最高濃度を示しており (図 13a)、これはインフォーマルダストより有意に高い結果となった ($p < 0.05$)。フォーマルダストの金属濃度は、フォーマル土壌およびインフォーマル土壌よりも有意に高値を示した (図 13a)。11 試料中 7 試料から In が検出されたことから、In はフィリピンのフォーマルダスト中で特異的に濃縮される希少金属であることが示唆された。フォーマルダストは Ni、Cu、Pb、Zn による顕著な汚染が認められ、それらの濃度は対策を施す必要がある土壌濃度基準値⁸ よりそれぞれ平均 10 倍、137 倍、12 倍、4.2 倍高い値であった。また、フォーマルダストには、Ag、Cu、In、Pb が高濃縮していることも確認された (図 13b)。フォーマルダスト中の As および Fe 濃度はフォーマル土壌より高値を示したものの (図 13a)、 E_f 値に差は認

められなかったことから (図 13b)、おそらくフォーマルダスト中の As および Fe は、Co や Mn と同様に、主に地殻と構成の類似した土壌に由来するものと考えられた。以上のことから、フォーマルダストは、(i) 汚染が深刻な金属 (Ni、Cu、Pb、Zn) と Cd (中程度の汚染)、(ii) 高濃縮金属 (Ag および In)、(iii) 地殻由来の金属 (As、Co、Fe、Mn) が混在したものであることが示された (表 2)。

(4) インフォーマルダスト

インフォーマルダスト中の In、Ni、Cu 以外の金属濃度は、フォーマルダストと同程度であった (図 13a)。従って、インフォーマルダストとフォーマルダストでは金属構成が類似していた (表 2)。Pb および Zn はインフォーマルダストの中で一般的な汚染物質であり、最も高い濃度が検出された。インフォーマルダストからは In は検出されなかった。In は液晶ディスプレイや太陽光パネルの透明電極に使用されており、高価な元素として知られているが、インフォーマルサイトにおいてはその回収が難しいため、取扱量が少ないことを反映した結果と考えられた。また、インフォーマルダスト中 Ni および Cu の濃度はフォーマルダストより低値を示したが、フォーマルおよびインフォーマルサイトの土壌より高い濃度であり (図 13a)、それらの濃度は対策を施す必要がある土壌濃度基準値⁹⁾ よりそれぞれ 1.8 倍、33 倍高い値を示した。他のアジア諸国の報告値と比較したところ、本研究で検出されたほぼ全ての元素 (Ag、As、Cd、Co、Cu、Mn、Ni、Pb、Zn) 濃度は、インド・ニューデリーのインフォーマルサイト³⁾ より高値を示していた。マニラ周辺のインフォーマルダスト中の Ag、As、Cd、Pb 濃度は中国・Guiyu³⁾ やインド・ニューデリー³⁾ のインフォーマルサイトと同程度であったが、中国のはんだを分離し回収するサイト³⁾ より低値を示した。さらに、本研究でインフォーマルダストから検出された Cd および Pb の最高濃度は、Guiyu の基板リサイクルサイトで検出された平均濃度¹⁴⁾ よりも低かった。以上より、中国のインフォーマルサイトの Ag、As、Cd、Pb を除いて、インフォーマルダスト中の金属濃度はフィリピン、中国、インドのアジア間で類似性があることが示唆された (表 2)。

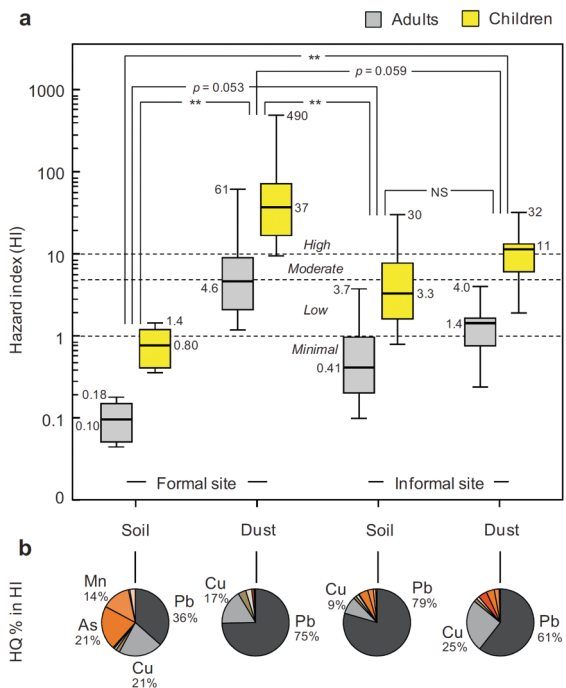


図 14 (a) 成人および小児のハザードインデックス (HI)
HI は、9 元素 (Ag、As、Cd、Co、Cu、Mn、Ni、Pb、Zn) のハザード比 (HQ) の合計値
(b) HI に対する各元素の HQ の寄与率

(5) 有害性評価

発がん性以外の有害性を評価するために有害性指標 (HQ および HI) を試算した結果を図 14 に示す。フォーマル土壌は Cu の汚染が若干認められたが、HI の値がもっとも低かったことから、成人および小児に対するリスクはもっとも低い媒体と考えられた (図 14a)。一方、フォーマルダストはフォーマル土壌およびインフォーマル土壌より明らかに高い HI 値を示した。フォーマルダストの成人および小児に対する HI 中央値はそれぞれ 4.6 (中程度のリスク) および 37 (高リスクの 3.7 倍高値) であった。フォーマルダストの HI 最大値は成人で 61、小児で 490 に達し、著しいリスクが存在することを示している (図 14a)。フォーマルダスト中 Cd、Co、Cu、Ni、Pb、Zn の HQ 合計値は、中国・Guiyu の基板リサイクルサイトで採取されたダスト¹⁴⁾ と同程度であった (表 3)。本研究のフォーマルダストの HQ_{Pb} 平均値は Guiyu の基板リサイクルサイトのダスト¹⁴⁾ よりも低値であったにもかかわらず、HQ_{Cu} の平均値は基板リサイクルサイトや Street B-1¹⁴⁾ より約 4.0-5.3 倍高値を示した (表 3)。以上の結果より、Cu はフィリピンのフォーマルダストに特異的な毒性金属であると考えられた。図 14b に示す通り、HI 値の主な寄与は Pb および Cu が占めており、それぞれ 75 % および 17 % (合計 92 %) に達した。

表3 小児のHI値およびHQ値
本研究と中国・Guiyuの報告値¹⁴⁾との比較

City, country	Area, matrix	Average HQs						HI = ΣHQs (Cd, Co, Cu, Ni, Pb, Zn)	
		Cd	Co	Cu	Ni	Pb	Zn	Average	Max
Around Manila, Philippines, this study	Formal sites, soil	0.0038	0.28	0.16	0.011	0.39	0.0054	0.58	1.22
	Formal sites, dust	0.013	0.17	10.7	1.78	74.3	0.15	87.0	488
	Informal sites, soil	0.039	0.047	0.31	0.039	7.57	0.045	8.03	29.3
	Informal sites, dust	0.044	0.35	3.2	1.59	6.44	0.26	11.6	29.8
Guiyu, China [13]	PCBRW, dust	0.34	0.014	2.67	0.96	402	0.19	406	772
	Street B-1, dust	0.18	0.012	1.97	0.19	82.6	0.10	85.2	502
	Street B-2, dust	0.072	0.0046	0.23	0.057	3.60	0.023	4.05	9.61
	School yard, dust	0.069	0.0041	0.15	0.032	2.31	0.028	2.75	4.32
	Street L, dust	0.097	0.0072	0.52	0.065	0.83	0.020	1.82	6.73
	Street G, dust	0.054	0.0027	0.019	0.016	0.25	0.023	0.42	1.93
	SU, dust	0.061	0.0057	0.013	0.012	0.22	0.0083	0.40	0.70

HQによるリスク評価には含まれていないが、今回の調査でフォーマルサイトから検出されたInは液晶等に汎用されており、インジウム・スズ酸化物(ITO)として使用されている。ITOは強い肺毒性があり、間質性肺炎や肺線維症を引き起こすことが知られており、作業者の死亡例も報告されている^{15,16)}。Inは、有害性の高い希少金属として、今後もそのリサイクル挙動や環境動態、曝露に焦点を当てた研究を進めていく必要があると考えられる。

また、インフォーマルサイトの作業環境ダストや敷地内土壌を経口摂取した場合、小児の健康リスクが高いことに留意する必要がある。これまでの研究では、E-waste作業者の子どもたちに血液Pb汚染が認められるとともに、作業者自宅内の金属濃度も対照地域より高値であることが報告されている³⁾。さらには、E-wasteリサイクルサイトの近傍では、重金属汚染の母子間移行の可能性も指摘されている¹⁷⁾。

2.1.2.4 まとめ

本研究では、フィリピンのマニラ周辺のフォーマルおよびインフォーマルなE-wasteリサイクルサイトで採取した敷地内土壌および作業環境ダスト中の11種の金属(Ag, As, Cd, Co, Cu, Fe, In, Mn, Ni, Pb, Zn)を定量した。その結果、E-wasteリサイクルサイトのダストは、表層土壌と比べて金属汚染が顕著であることが明らかとなった。フォーマルとインフォーマルのサイト間では金属汚染の傾向が異なることも分かった。また、フィリピン、中国、インド、香港のE-wasteリサイクルサイトで比較を行うと、地理的に遠い地点間であっても、表層マトリックスの金属濃度には類似性が認められた。インフォーマルサイトよりもフォーマルサイトに

おいて作業環境ダストの経口摂取による健康リスクが高い傾向があり、閉鎖性の高い建屋で管理を行っているフォーマルサイトでは作業環境ダスト中の金属濃度が高くなる可能性が示唆された。これは降雨や風、土壌の攪拌などの自然の希釈効果が得られないためであり、とくに、特定の金属(Pb, Cu, Ni, In等)は高値を示した。一方、インフォーマルサイトのダストや土壌を経口摂取した場合、小児に対する健康リスクが高いことも明らかとなった。今後、食事や飲料水のADDへの寄与、金属の生物学的利用能、多様な元素を含むマトリックスの毒性影響に関してさらなる研究が必要であると考えられた。

引用文献

- 1) Chen A., Dietrich K.N., Huo X., Ho S.-M. (2011) Developmental neurotoxicants in e-waste: an emerging health concern, *Environ. Health Perspect.* 119, 431-438.
- 2) Ha N.N., Agusa T., Ramu K., Tu N.P.C., Murata S., Bulbule K.A., Parthasarathy P., Takahashi S., Subramanian A., Tanabe S. (2009) Contamination by trace elements at e-waste recycling sites in Bangalore, India, *Chemosphere*, 76, 9-15.
- 3) Brigden K., Labunska I., Santillo D., Allsopp M. (2005) Recycling of electronic wastes in China and India: workplace and environmental contamination, Technical Note 09/2005 (Section 1), Greenpeace International, Greenpeace Research Laboratories, Department of Biological Sciences, University of Exeter: Exeter EX4 4PS, UK.

- 4) Wong C.S.C., Duzgoren-Aydin N.S., Aydin A., Wong M.H. (2007) Evidence of excessive releases of metals from primitive e-waste processing in Guiyu, China, *Environ. Pollut.*, 148, 62-72.
- 5) Wedepohl K.H. (1995) The composition of the continental crust, *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 59, 1217-1232.
- 6) U.S. EPA. (1997) *Exposure Factors Handbook*, Office of Research and Development, Washington, DC.
- 7) U.S. EPA. (2011) *Integrated Risk Information System (IRIS)*, <http://www.epa.gov/iris/>, Sep, 2011.
- 8) VROM (2001) *The New Dutch List, Intervention values and target values: soil quality standards*, Netherlands Ministry of Housing, Spatial Planning and Environment, Department of Soil Protection, The Hague, Netherlands.
- 9) 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, *J. Hazard. Mater.* 173, 653-660.
- 10) Wong M.H., Wu S.C., Deng W.J., Yu X.Z., Luo Q., Leung A.O.W., Wong C.S.C., Luksemburg W.J., Wong A.S. (2007) Export of toxic chemicals – a review of the case of uncontrolled electronic-waste recycling, *Environ. Pollut.*, 19, 131-140.
- 11) Leung A., Cai Z.W., Wong M.H. (2006) Environmental contamination from electronic waste recycling at Guiyu, southeast China, *J. Mater. Cycles Waste Manage.*, 8, 21-33.
- 12) Li J., Duan H., Shi P. (2011) Heavy metal contamination of surface soil in electronic waste dismantling area: site investigation and source-apportionment analysis, *Waste Manage. Res.*, 29, 727-738.
- 13) Lopez B.N., Man Y.B., Zhao Y.G., Zheng J.S., Leung A.O.W., Yao J., Wong M.H. (2011) Major pollutants in soils of abandoned agricultural land contaminated by e-waste activities in Hong Kong, *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, 61, 101-114.
- 14) Leung A.O.W., Duzgoren-Aydin N.S., Cheung K.C., Wong M.H. (2008) Heavy metals concentrations of surface dust from e-waste recycling and its human health implications in Southeast China, *Environ. Sci. Technol.*, 42, 2674-2680.
- 15) Homma T., Ueno T., Sekizawa K., Tanaka A., Hirata M. (2003) Interstitial pneumonia developed in a worker dealing with particles containing indium-tin oxide, *J. Occup. Health*, 45, 137-139.
- 16) 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, *Toxicol. Sci.*, 108, 472-481.
- 17) Li Y., Xu X., Wu K., Chen G., Liu J., Chen S., Gu C., Zhang B., Zheng L., Zheng M., Huo X. (2008) Monitoring of lead load and its effect on neonatal behavioral neurological assessment scores in Guiyu, an electronic waste recycling town in China, *J. Environ. Monit.*, 10, 1233-1238.

2.2 レアメタルの大気中濃度の経年変化

2.2.1 背景と目的

今日、金属鉱物資源は欠かせないものとなっている。特にレアメタルの需要はこの30年で急激に増加しており、また日本のレアメタルなど金属資源の需要や消費は世界でも上位を占めている。

レアメタルは、地殻中の存在量が極めて少なく、採掘と精錬が困難である金属の総称であり、電子工業やハイテク工業などの分野において重要な資源となっている。なかでも、薄型テレビやパソコン、携帯電話の液晶パネルの透明電極として使用されているインジウムの需要は著しく増加しており、その健康影響や生態影響などの顕在化が懸念されている。

これまで鉛や亜鉛、水銀、カドミウムなどの金属は、日本でも公害問題を引き起こしたことから、その毒性について多くの実験的・疫学的研究がなされてきた。しかしながら、近年生産や工業的利用が急増しているレアメタルについて環境中動態についての研究報告例は極めて少ない現状にある。

特にレアメタルの1つであるインジウムについては、リン化インジウムがラットへの吸入試験により発がん性が認められており¹⁾、IARCのグループ2A(ヒトに対しておそらく発がん性がある)に分類され、また酸化インジウムスズのラットへの長期吸入曝露により発がんが認められている²⁾。このような状況の中、1998年に酸化イ

ンジウムスズ (ITO) 研磨作業に従事していた作業員の
間質性肺炎への罹患が明らかになった。この患者の血
清中にはインジウムとスズが高濃度に検出されており、
ITO 吸入が原因であると診断された。その後 2001 年に
両側気胸を併発して死亡し、ITO 曝露による世界初の死
亡例として注目された。

このことから ITO 症例のように、家電製品などに多
く含まれているレアメタルは、生産やリサイクル、廃棄
過程における製品ライフサイクルの中で環境排出や人へ
の曝露を引き起こす可能性があると考えられ、レアメタ
ルの曝露評価及びリスク評価は重要である。しかし大気
中のレアメタル濃度の報告はほとんどないのが現状であ
る。この状況を受け環境省では、2006 年に大気中のイン
ジウム濃度調査を行い³⁾、その吸入曝露によるリスク
評価を実施している。しかしその測定は国内 5 地点にお
ける単回の測定にすぎず、季節変動や経年変動などを踏
まえたリスク評価は実施されていないのが現状である。
特に需要が急増しているレアメタルについての大気中濃
度は、年々変化している可能性があり、その長期的な変
動状況の把握も重要である。

そこで本研究では、1980 年から今日まで、東京都内
で 6 日置きに捕集し、独立行政法人国立環境研究所内の
超低温冷凍庫内に保管し続けている大気粉じん (TSP)
のアーカイブ試料を用いて、大気中レアメタル濃度の経
年変動を明らかにし、そのリスク評価を行うことを目的
とした。

2.2.2 方法

(1) 試料

本研究で用いた試料には、東京都内で 1980 年から 6
日おきに採取し、超低温冷凍庫内で保存してきた大気
浮遊粉じん (TSP) を用いた。TSP 試料はハイボリウム
エアサンプラを用いて石英繊維フィルター上に 1000
L/min で概ね 24 時間捕集した。年間約 60 検体の試料か
ら一定量 (捕集面 400 cm² のうち、各検体から 6.7 cm²)
を切り取り、捕集年ごとに混合して年平均試料とした。
この試料は、採取を 6 日おきとしていることから採取曜
日は均一化されていることと、年間を通して均等に試料
を混合していることから、曜日と季節変化を含めた年平
均値を代表するものと評価できるものである。

捕集試料は白金台 (旧公衆衛生院構内) で 1980 年か
ら 2003 年まで、神楽坂 (東京理科大学構内) で 2001

年から 2010 年までに採取された試料フィルターを使用
した。採取地点の違いによる試料の継続性については、
2010 年から 3 年間について両地点の試料をそれぞれ測
定し、比較することによって評価した。ただし、1989
年の試料は保存期間中に冷凍庫の故障があった関係で今
回の測定に供する量が確保できず、欠測とした。

ブランクには各フィルターのうち、粉じん捕集部以外
の部分から同面積を切り取り、試料と同様に年間約 60
検体を捕集年ごとに混合してブランク試料とした。測定
値から対応する年のブランク試料の濃度を差し引き、各
年の大気中濃度を算出した。

(2) 試料の分解

粉じん試料の処理は湿式全分解法で行った。即ち、
100 mL テフロンビーカー中に試料フィルターを入れ、
硝酸及びフッ酸分解 (120 °C、2 時間)、続いて硝酸及び
過塩素酸による分解 (160 °C、3 時間)、最後に硝酸、過
塩素酸及びフッ酸による分解 (160 °C、3 時間) を経て
蒸発乾固した。

これを 1 % 硝酸水溶液 20 mL で溶解して試料とした。
試料は適宜希釈して測定に供した。

(3) 無機元素分析

調製した試料は誘導結合プラズマ質量分析装置 (ICP-
MS、Agilent Technologies 社製 7500CX) を用い、スカ
ンジウム (Scandium)、チタン (Titanium)、バナジウム
(Vanadium)、マンガン (Manganese)、コバルト
(Cobalt)、ガリウム (Gallium)、セレン (Selenium)、
ストロンチウム (Strontium)、ニオブ (Niobium)、イン
ジウム (Indium)、タリウム (Thallium)、アンチモ
ン (Antimony)、ヒ素 (Arsenic)、カドミウム (Cadmium)、
スズ (Tin)、セシウム (Cesium) 及び亜鉛 (Zinc) を測
定した。

それぞれの元素の定量下限値は In 1.74、Sc 8.68、V
8.68、Mn 8.68、Co 3.47、Ga 3.47、Se 86.81、Sr 8.68、
Sb 8.68、Tl 1.74、As 8.68、Cd 3.47、Sn 8.68、Cs 1.74、
Zn 8.68 及び Pb 5.21 (以上すべて pg/m³) だった。

2.2.3 結果

(1) 大気浮遊粉じん濃度の経年変化

実際に冷凍保存してある大気試料を開封し、色調を確
認すると、1980 年から 2010 年にかけて捕集面が黒色か

ら灰色へと変化してきたことが明瞭である（図 15）。

図 16 には TSP 濃度の経年変化を示した。なお重量は 50 % 恒湿重量であり、年ごとに混合して（約 60 検体ずつ）年間平均値としてある。

TSP 濃度は 1980 年から 2010 年にかけてほぼ直線的に減少していた。1980 年と 2010 年の年平均 TSP 濃度はそれぞれ $105 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 及び $35 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であり、30 年間に 6 割以上減少したことになる。なお、採取地点は 1980 年から 2002 年までは港区白金台、2001 年以降は新宿区神楽坂と異なるが、2001 年と 2002 年は両地点で同時に採取した。それぞれ捕集した試料濃度を比較すると、ほぼ同じであり、異なる 2 地点で採取した試料であるものの都内の大気浮遊粉じん試料として同様に扱えるものと考えた。元素濃度についても 2 地点の違いを確認するため、2001 年から 2003 年の 3 年分について白金台試料と神楽坂試料の両方を測定した。詳細は後述するが、いずれの元素も両地点の値は経年変化の変動を大きく逸脱するほどの差はなく、両者とも都内の代表試料として扱えると考えられた。

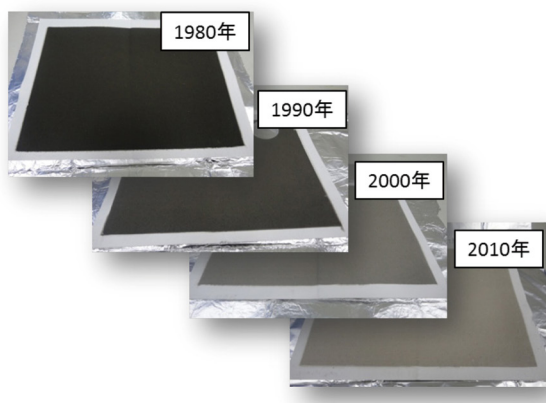


図 15 大気粉じん試料の色調変化

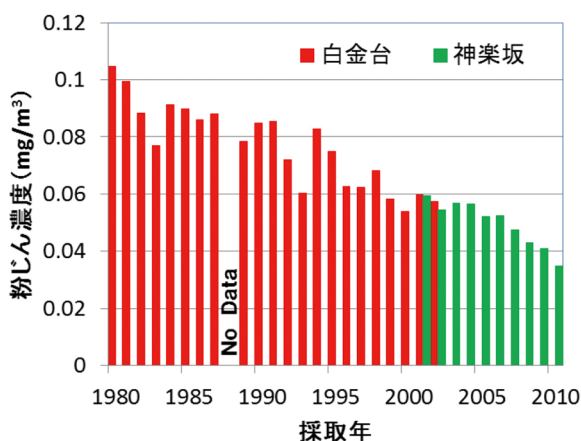


図 16 大気浮遊粉じん濃度の経年変化

(2) 大気中レアメタル濃度レベル

図 17 には、大気中の無機元素濃度レベルを示した。図のうち In から Tl までがレアメタルまたはレアアースである。今回測定の対象とした 17 元素の中では、インジウム濃度が最も低く、 10^{-2} から $10^{-1} \text{ng}/\text{m}^3$ のオーダーであった。一方最も高濃度だったのは鉛で、 $10^3 \text{ng}/\text{m}^3$ のオーダーであった。Ti, Mn は $10^2 \text{ng}/\text{m}^3$ 程度であり、比較的高濃度に存在していた。

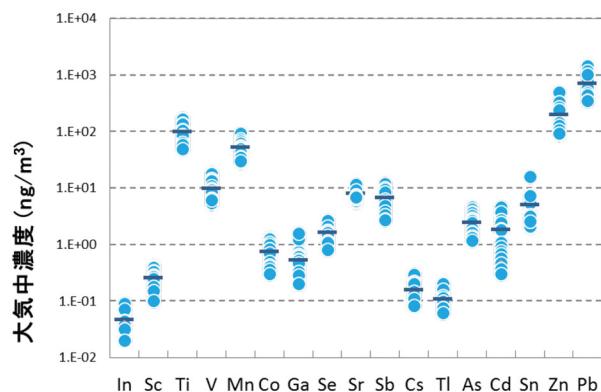


図 17 大気中無機元素濃度の経年変化

(3) 大気中無機元素濃度の経年変化

図 18 から図 27 にレアメタルの大気中濃度の経年変化を示す。まずチタンでは（図 18）、1980 年台に約 $140 \text{ng}/\text{m}^3$ 程度であったが、年々一定の割合で低下し、2010 年には約 $50 \text{ng}/\text{m}^3$ 、約 3 分の 1 まで低下した。その低下割合は TSP 濃度の減少とほぼ同じであった。

図 19 にはバナジウムの場合を示した。最高濃度を示したのは 1982 年及び 1983 年で、いずれも約 $18 \text{ng}/\text{m}^3$ を示したが、その後減少し、2000 年以降は横ばいになった。

図 20 にはマンガンの場合を示した。1980 年代前半に高濃度を示し（最高は 1984 年、 $94 \text{ng}/\text{m}^3$ ）、その後一定の割合で低下を続け、2010 年には $30 \text{ng}/\text{m}^3$ まで低下した。これも最高濃度から約 3 分の 1 まで低下している。マンガンの指針値（年平均値）は 2014 年の「今後の有害大気汚染物質対策のあり方について」第十次答申⁴⁾により設定され、 $0.14 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 以下とされている。これに対し都内大気中マンガンの濃度はいずれの年においても指針値を大きく下回った。

図 21 はコバルトである。コバルトも一定割合で大気中濃度が減少した。その濃度は 1980 年代に 0.8 から $1.3 \text{ng}/\text{m}^3$ 、2010 年は $0.3 \text{ng}/\text{m}^3$ と最低値を示した。

図 22 はガリウムの場合を示した。1982 年 (1.2

ng/m³)と1984年(1.6 ng/m³)に他の年の2倍以上の高い値がみられたが、この要因は現在のところ明らかでない。これ以外の年においては、1980年に約0.7 ng/m³であった大気中濃度は2010年に約0.2 ng/m³に低下しており、前述の元素とほぼ同様の傾向であった。

図23は大気中タリウム濃度の経年変化を示した。タリウムの大気中濃度は比較的低く、0.05から0.2 ng/m³

のレベルであった。タリウムの場合も年々低下傾向が続き、2010年に最低値を示した。

以上のチタン、バナジウム、マンガン、コバルト、ガリウム及びタリウムの大気中濃度はいずれの1980年代前半に最高濃度を示し、その後一定割合で減少し2010年に約3分の1まで低下する傾向を示した。これはTSP濃度の経年変化とほぼ同様の傾向であった。

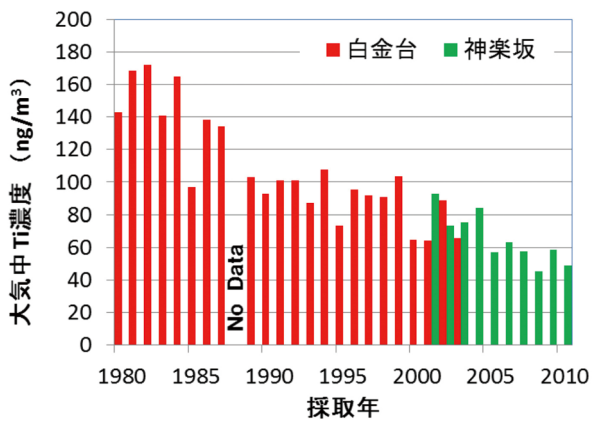


図18 大気中チタン濃度の経年変化

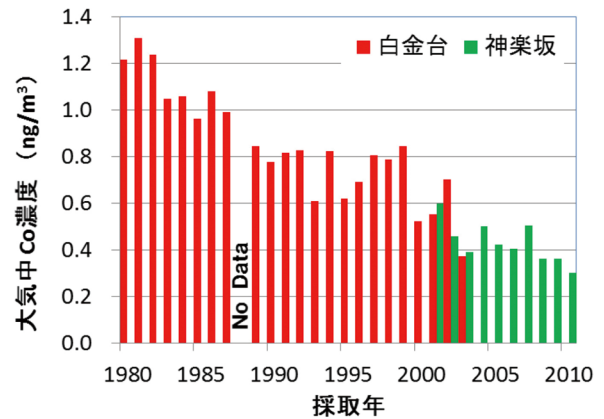


図21 大気中コバルト濃度の経年変化

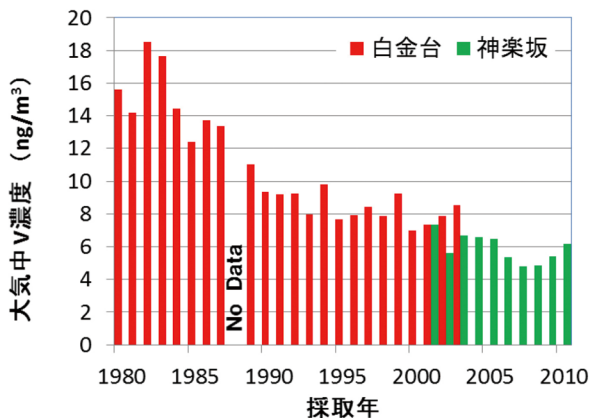


図19 大気中バナジウム濃度の経年変化

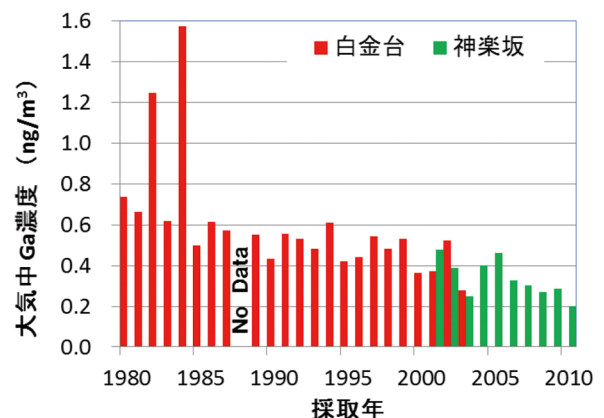


図22 大気中ガリウム濃度の経年変化

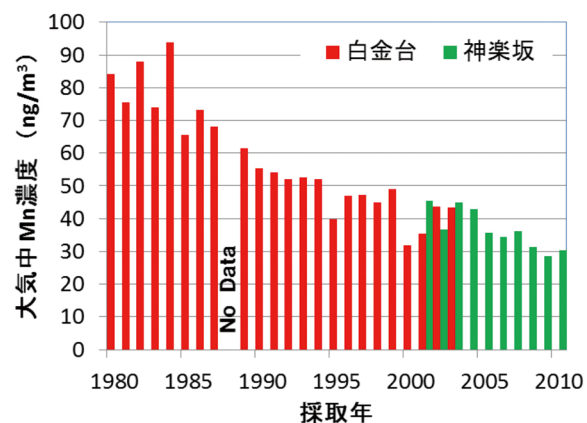


図20 大気中マンガン濃度の経年変化

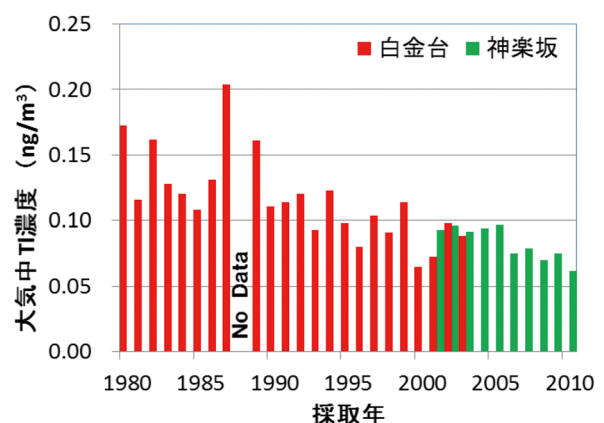


図23 大気中タリウム濃度の経年変化

図 24 にはインジウムの大気中濃度の経年変化を、その国内生産量、国内需要⁵⁾ 及びリサイクル量とともに示した。インジウムの国内生産量は微増を続けているもののその国内需要に比べて低く、その割合は2000年から2005年においては10%から20%であったものの、2006年以降は需要の伸びに生産が追いつかず、10%を下回ったままである。一方、需要の伸びと併せてリサイクル量が上昇しており、ほぼ同様の挙動をしている。

このような状況の中で、大気中のインジウム濃度は1993年に高い値(0.089 ng/m³)を示したものの、1980年から2000年付近まではほぼ横ばいで推移し、以降は国内需要の上昇とは逆に減少傾向を示した。

図 25 には、セレン濃度の経年変化を示した。これまでの元素とは異なり、1980年代から2000年にかけて大気中濃度が約半分にまで減少し、以降は1.0 ng/m³程度で横ばいになっている。

続いて長期的な低下傾向を示さなかった2元素を挙げる。図 26 に示したストロンチウムの大気中濃度は30年

間にわたって数 ng/m³程度であり、一定の変動幅の中で横ばいの傾向が認められた。

また図 27 に示した大気中アンチモン濃度の挙動は特異的であり、1980年代には約6 ng/m³で一定であり、1990年代には上昇を続け、1996年頃にピークを迎え(11.9 ng/m³)、以降は減少を続け、2010年には1980年代の半分以下にまでなった。

以上がレアメタル類の経年変化である。続いてそれ以外の元素のうち減少率が大きい2元素について挙げる。

図 28 及び 29 にはそれぞれカドミウム、ヒ素の大気中濃度を示す。この2元素は30年間の間に大きく減少している。特にカドミウムは1980年代前半の最高値4.6 ng/m³(1981年)に対し最小値の2010年は0.38 ng/m³であり、10分の1以下にまで減少していた。図 28 には生産量も併せて示したが、生産量の減少率と大気中濃度の減少率はほぼ同様であった。ヒ素の減少も比較的大きく、1980年の4.6 ng/m³から2010年の1.2 ng/m³まで4分の1程度まで減少している。ヒ素の指針値(年平均

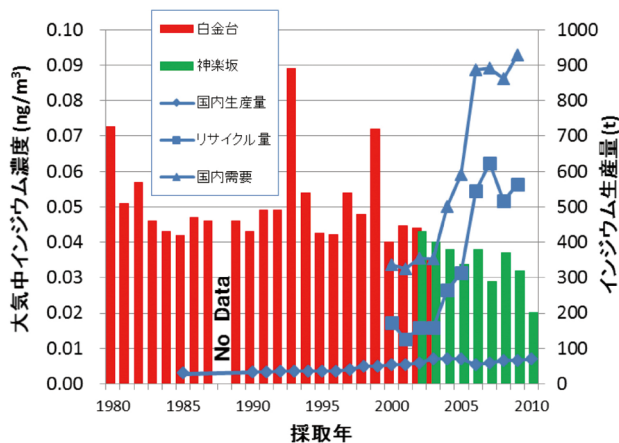


図 24 大気中インジウム濃度の経年変化

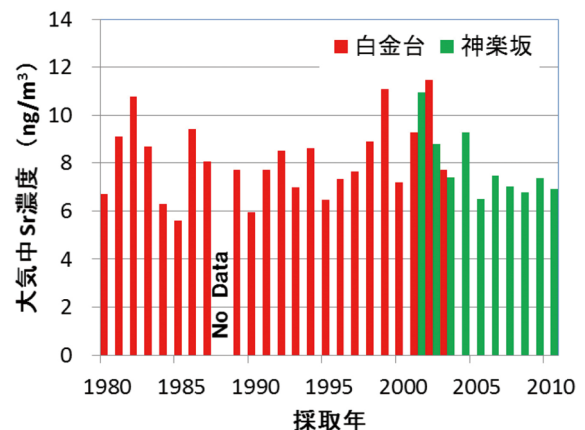


図 26 大気中ストロンチウム濃度の経年変化

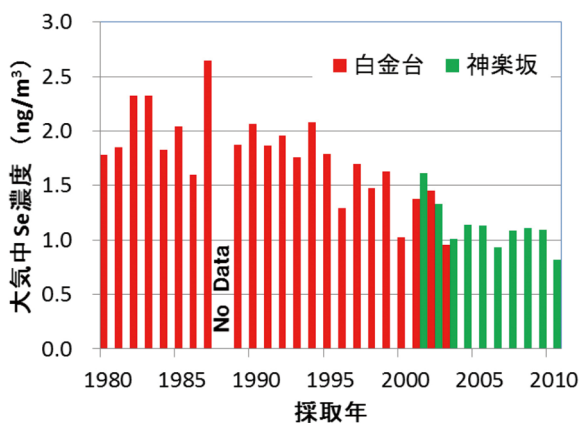


図 25 大気中セレン濃度の経年変化

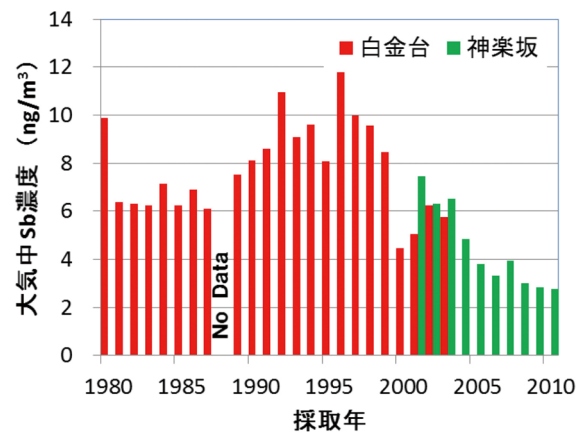


図 27 大気中アンチモン濃度の経年変化

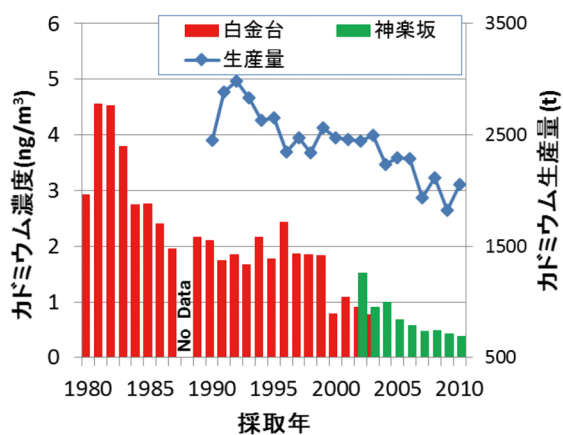


図 28 大気中カドミウム濃度の経年変化

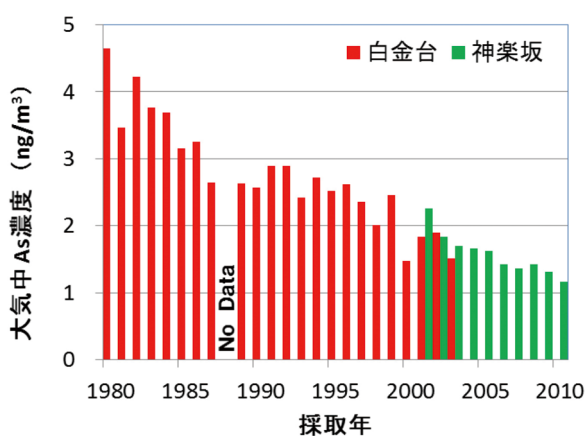


図 29 大気中ヒ素濃度の経年変化

値)は 6 ng/m^3 とされているが、いずれの年もそれを下回った。

2.2.4 考察

(1) 各元素の経年変化とその要因

前節で示したとおり、大気中の TSP 濃度は 1980 年に最大で、以降一定の割合で減少し、2010 年にはその 3 分の 1 程度までになった。TSP の発生源には各種ばい煙発生施設などの固定発生源や、自動車などの移動発生源がある。両者ともに浮遊粒子状物質の排出抑制の努力が続けられてきたことがその要因と考えられる。また、チタン、バナジウム、マンガン、コバルト、ガリウム及びタリウムなどの元素濃度は、TSP 濃度と同様に減少していた。これらの元素は TSP 等排出規制に伴って抑制されてきたものと思われる。一方、ヒ素やカドミウムについては、TSP の減少よりも高い割合で減少傾向を示した。ヒ素は 1996 年に大気汚染防止法における優先取組物質に指定され、2010 年には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)が設定されるなど、削減に向けた取組みが進められていることも影響し、排出対策や代替が進んでいるためと考えられる。カドミウムについては大気汚染防止法の規制項目であり、施設ごとの排出基準が設けられていることもあり、規制の効果が現れていると考えられた。

インジウムについては、国内需要が低かった 2000 年以前に大気中濃度はほぼ一定であった。しかしながら、その後液晶テレビやプラズマテレビなど、フラットパネルディスプレイを用いた製品の生産増加に伴い、需要が急激に高まったにも関わらず大気中濃度は低下傾向にあった。インジウムは需要に対して国内生産量が低く、また高価であるため需要との差分については積極的なリサイクルで補ったものと考えられ、結果的に一般環境中への廃棄、排出が以前よりも減少した可能性が示されたが、発生源の由来を含めた詳細な考察が必要である。今回測定した元素のうち、多くの元素が減少傾向を示した中、ストロンチウムは 30 年間を通じて一定の変動幅の中で横ばいであった。その要因は明らかでないが、排出の増加を TSP 濃度の減少が相殺した可能性もある。アンチモンについては特異な経年変化を示した。即ち、1996 年頃にピークを迎え、以降は減少を続けた。恒見ら⁶⁾は、物質フロー分析を行って 1970 年から 2015 年まで時系列的に製造量、市中ストック量、処理量を推定し、併せて大気への放散量も算出している。これによると、アンチモンの大気放散量は 1970 年から増加し、1995 年から 2000 年にピークを迎え、以降減少すると推定している。これは家電リサイクル法の施行により、物質回収率の増加、焼却量と埋立量が低減することが影響していると考察している。我々の都内大気中のアンチモン濃度の実測値(図 27)でも、1996 年に最大濃度を示し、以降減少しており、比較的良く一致した傾向を示した。

(2) 各元素間の相関

表 4 には、各元素間の相関係数をまとめて示した。相関の高いものを赤で、比較的低いものを青で示している。前述のとおり、経年変化ではストロンチウムとアンチモンが異なる傾向を示していたが、この表からも両者は他の元素と相関が低くなっていることが判る。

表 4 各元素間の相関係数

大気中濃度	In	Sc	V	Mn	Co	Ga	Se	Sr	Sb	Tl	As	Cd	Sn	Cs	Zn	Pb	
In		0.6024	0.3966	0.4469	0.5133	0.3391	0.4919	0.2587	0.6202	0.4305	0.5541	0.4644	0.5622	0.5248	0.6016	0.6932	
Sc			0.8513	0.8730	0.9004	0.7793	0.7869	0.2888	0.5025	0.7644	0.9032	0.7949	0.6624	0.8185	0.8513	0.6588	
V				0.9439	0.9057	0.7360	0.7621	0.2212	0.3085	0.7780	0.9163	0.8974	0.5987	0.6989	0.8265	0.6183	
Mn					0.9192	0.8376	0.7375	0.1201	0.3859	0.7772	0.9310	0.8654	0.6304	0.7040	0.8752	0.6022	
Co						0.7176	0.7957	0.2728	0.5066	0.7696	0.9301	0.9223	0.6710	0.7381	0.8678	0.7690	
Ga							0.5523	0.1592	0.2955	0.5520	0.7444	0.6739	0.4261	0.5717	0.7154	0.3459	
Se								0.1377	0.5085	0.8110	0.7720	0.7587	0.5347	0.5922	0.6251	0.5536	
Sr									0.0907	0.1907	0.1132	0.2108	-0.0921	0.3063	0.1873	0.1976	
Sb										0.3703	0.5492	0.4818	0.6188	0.2279	0.6106	0.7287	
Tl											0.7402	0.6275	0.6126	0.6744	0.7364	0.5323	
As												0.9056	0.7760	0.7221	0.9340	0.7837	
Cd													0.6139	0.5636	0.7747	0.7697	
Sn														0.8099	0.8436	0.8167	
Cs															0.7477	0.5206	
Zn																0.7992	
Pb																	

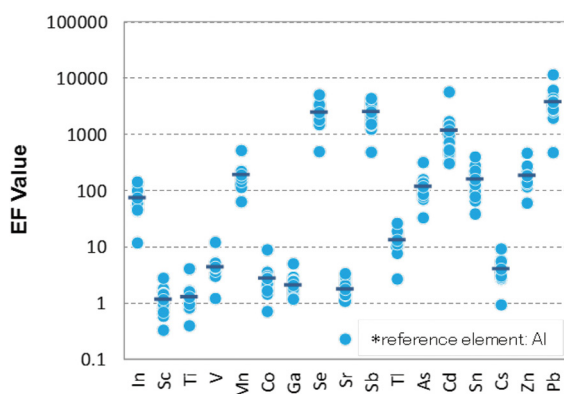


図 30 各元素の濃縮係数

(3) 各元素の濃縮係数

図 30 には、地殻係数に対するそれぞれの元素の濃縮係数を示した。基準にはアルミニウム濃度を使用した。最も濃縮係数が高いのは鉛であり、 10^3 のオーダーで、レアメタルの中ではセレン、アンチモンが高い値を示した。インジウムも 10^2 レベルと高く、今回示した 11 種のレアメタル・レアアースの中で 4 番目の高さであった。一方、スカンジウム、チタンなどは 1 程度と低い値を示した。

(4) 都内におけるインジウム吸入曝露のリスク評価

国内の大気中インジウム濃度の測定については、環境省による平成 18 年度化学物質環境実態調査が行われている。この調査によれば、5 地点を調査し、検出下限値

0.007 ng/m^3 において 5 地点全てで検出され、検出範囲は $0.011 \sim 0.55 \text{ ng/m}^3$ であったと報告されている。この値を元に一般大気中濃度は概ね $0.00009 \mu\text{g/m}^3$ とし、一日曝露量を概ね $0.000027 \mu\text{g/kg/day}$ と算出、最大曝露濃度を概ね $0.00035 \mu\text{g/m}^3/\text{m}^3$ 、一日最大曝露量を概ね $0.00011 \mu\text{g/kg/day}$ と見積もっている。また吸入曝露による健康リスクの初期評価では、ラット・マウスの無毒性量等 0.00013 mg/m^3 を用い、曝露マージンを 4 と算出し、「詳細な評価を行う候補と考えられる」としている。この調査では、市原市、平塚市、名古屋市、大阪市及び大牟田市を調査対象としており、東京は含まれていない。

今回我々が測定した都内の大気中インジウム濃度から、同様のリスク評価を行った結果は以下のとおりである。都内の最低濃度は 2010 年の $0.00002 \mu\text{g/m}^3$ 、最大濃度は 1993 年の $0.000089 \mu\text{g/m}^3$ であった。最大値を用いると、一日曝露量は成人体重 50 kg 、一日呼吸量を 20 m^3 として $0.00027 \mu\text{g/kg/day}$ 、最小値を用いた場合は $0.00006 \mu\text{g/kg/day}$ となった。この値は先の化学物質環境実態調査によるものより小さく、曝露マージンは 1993 年の値で 15 となり、「情報収集に努める必要があると考えられる」レベルになった。この違いは測定地点の差異による可能性がある。また化学物質環境実態調査が 5 地点 15 検体の測定値であるのに対し、我々の用いた試料は曜日も均一化した年間約 60 検体であり、年

平均値として代表性が高い試料であることを考慮する必要はある。いずれにしても 1993 年における曝露マージンは 100 を超えるものではなく、引き続き環境大気中のインジウム濃度の監視は行われる必要があると考えられた。

引用文献

- 1) NTP (2001) Toxicology and carcinogenesis studies of indium phosphide (CAS No. 22398-80-7) in F344/N rats and B6C3F₁ mice (inhalation studies), NTP TR 499.
- 2) Gotoh K., Ikawa N., Eitaki Y., Kawasumi Y., Yamaguchi T., Arito H., Fukushima S. (2011) Inhalation carcinogenicity and chronic toxicity of indium-tin oxide in rats and mice. *J. Occup Health*, 53, 175-187.
- 3) 環境省 (2007) 化学物質環境実態調査 化学物質と環境, 平成 18 年度初期環境調査結果, p59.
- 4) 環境省 (2014) 中央環境審議会「今後の有害大気汚染物質対策のあり方について (第十次答申)」
- 5) 石油天然ガス・金属鉱物資源機構 (2012) 鉱物資源マテリアルフロー 2011, 35 インジウム
- 6) 恒見清孝, 和田英樹 (2008) リスク評価のための日本国内におけるアンチモンの物質フロー分析, *日本金属学会誌*, 72 (2), 91-98.

2.3 水士圏における動態・環境影響評価研究

2.3.1 はじめに

汎用電子機器の使用増加に伴い、主に国外の廃棄リサイクルシステムの構築が不十分な地域では不法投棄等が顕在化してきており、これらの機器に含まれる鉛や銅、ニッケルなどの他、レアメタルの溶出は水環境や土壌環境への汚染が懸念される。しかし、特にレアメタルのような微量成分に関しては、廃棄物からの拡散による環境影響についてのデータがきわめて限られているのが現状である。電子機器製品の設計、廃棄管理等、ライフサイクルのあり方を考える上で、ライフサイクル末端である環境中における廃棄製品からの金属の溶出挙動やその後の環境中動態を明らかにすることは重要な課題である。そこで本サブテーマでは、汎用電子機器類の廃棄に由来する汚染の基礎的な知見を収集することを目的として、(1) 汎用電子機器部品からのレアメタル等の溶出量と挙

動の解明、(2) 汎用電子機器部品からの降雨暴露による溶出挙動および土壌中での溶出・拡散挙動の解明、(3) 汎用電子機器部品から溶出した金属の土壌微生物群集構造への影響評価、の以上 3 つについて検討を行った。

2.3.2 方法

(1) 実験に使用した汎用電子機器部品 (図 31)

山林への不法投棄等により土壌汚染を引き起こす可能性のある汎用電子機器の部品として、本サブテーマで検討を行ったのは、プリント基板を 5 mm 角程度に粉碎したもの (PB)、ブラウン管ガラスカレットを 5 mm 片程度に粉碎したもの (BG)、液晶パネルを 10 mm 角に切断したもの (LP) である。液晶パネルは含有する脱泡剤が As (LP (As)) と Sb (LP (Sb)) の 2 種類を用いた。

(2) 汎用電子機器部品からのレアメタル等の溶出量と挙動の解明

イ. 汎用電子機器部品に含有されるレアメタル等の全量分析

[方法] プリント基板粉碎物、ブラウン管ガラスカレット粉碎物、液晶パネルを凍結粉碎機および播潰機でさらに粉碎した後に、王水で溶解した。残渣は、炭化・灰化の後に四ホウ酸ナトリウム-硼砂にて溶解した。溶解した試料中の金属元素は高周波誘導プラズマ発光分析装置 (ICP-AES: Nippon Jarrell-Ash 製 ICAP-750) および同質量分析装置 (ICP-MS: Agilent 7500cx) で定量した。臭素は、粉碎試料を燃焼-イオンクロマトグラフィーで定量した。

ロ. 液晶パネルの層構造に対応するレアメタル等の存在位置測定

[方法] As または Sb を脱泡剤として含有する液晶パネルを樹脂包埋し、断面を研磨したものを試料とした。試料をアブレーションセルに固定し、スポット

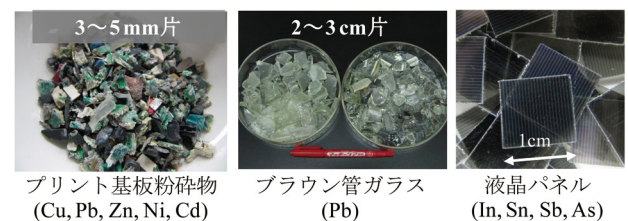


図 31 実験に使用した汎用電子機器部品廃棄物 (括弧内は主要構成元素)

径12 μm 、周波数10Hz-90%出力-1 $\mu\text{m/s}$ でレーザーをライン照射し (New Wave Research (ESI) 社製 UP213)、発生したガス中に含まれる金属成分を ICP-MS (Agilent Technologies 社製 7500cx) で測定した。さらに、As 及び Sb が検出された部位について、膜方向と平行にレーザーを約130 μm ライン照射し、ICP-MSにより定性分析を行った。

ハ. 汎用電子機器部品からのレアメタル等の水への溶出試験

[方法] 25 $^{\circ}\text{C}$ 恒温槽内に設置した250 mLテフロン広口瓶に4種類の汎用電子機器部品試料10 gを量り取り、水100 mLを加えてテフロンインペラで1~168時間攪拌した。溶離液のpH変化による沈殿生成や吸着などの影響を防ぐため、溶離液には2-[4-(2-ヒドロキシエチル)-1-ピペラジニル] エタンスルホン酸 (HEPES)、3-[4-(2-ヒドロキシエチル)-1-ピペラジニル] プロパンスルホン酸 (EPPS)、2-モルフォリノエタンスルホン酸1水和物 (MES) を添加した。一定時間毎に溶離液の一部を抜き取り、0.2 μm のメンブランフィルターで濾過し、金属分析用硝酸を滴下してpHを0.3とした後にICP-AESまたはICP-MSで溶出した金属濃度を定量した。

(3) 汎用電子機器部品からの降雨暴露による溶出挙動および土壌中での溶出・拡散挙動の解明

イ. 汎用電子機器部品からの降雨暴露溶出実験

汎用電子機器廃棄物が野外に廃棄された場合を想定し、さまざまな林内および林外における降雨暴露を受けた環境中での各種元素の溶出挙動について検証することを目的として行った。

[方法] 図32に示したような塩ビ製の円筒容器内に直径10 cm 深さ15 cm のポリエチレン製漏斗に

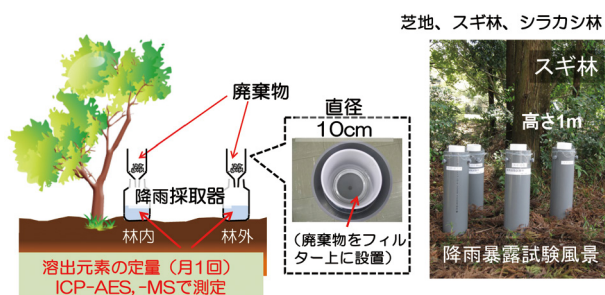


図32 降雨暴露実験の概要

テフロン製メッシュ皿と2Lポリプロピレン製ボトルを組み合わせた降雨採取器を製作し、一定量のプリント基板粉砕物 (1 mm 以上5 mm 以下、10 g)、ブラウン管ガラスカレット粉砕物 (20~30 mm、20 g)、液晶パネル (10 mm 角、5 g: 但し、脱泡剤としてAsを含むもの、Sbを含むものをそれぞれ2.5 gずつ供試した) をそれぞれメッシュ皿上に置いて、林内 (スギ林、シラカシ林、マツ林) および林外 (芝地) に設置した。メッシュの高さが地上1 m、また樹幹から50 cm 程度離れたところに位置するように配置した。また、各設置箇所においてメッシュ皿上に何も置かないブランク区を設置した。設置後1カ月おきにボトル中の降水を回収し、降雨量、pH、電気伝導度を測定し、試料の一部は孔径0.45 μm のメンブランフィルターでろ過し、硝酸酸性溶液とした後、高周波誘導プラズマ発光分析装置 (ICP-AES: Nippon Jarrell-Ash 製 ICAP-750) および同質量分析装置 (ICP-MS: Agilent 7500cx) で雨水中の元素を分析した。2012年6月から2013年5月までの一年間観測を行った。ただし、マツ林については途中、設置区域のマツ枯れの影響により2013年1月で終了した。

ロ. 汎用電子機器部品から溶出した元素の土壌中拡散挙動

(a) 土壌カラムを用いた鉛直拡散の検証

汎用電子機器廃棄物が野外に廃棄された場合を想定

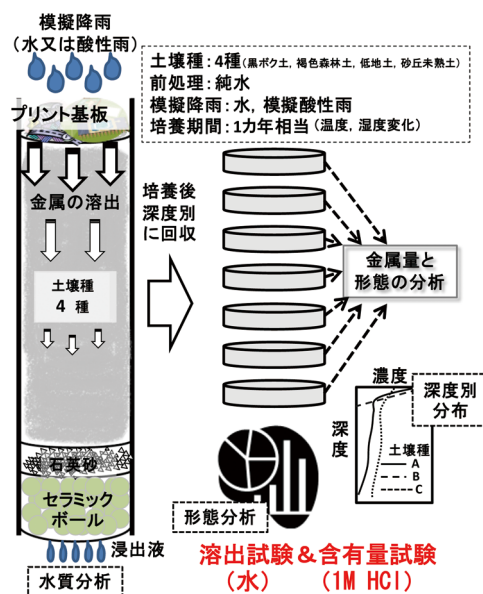


図33 土壌カラム実験の方法概要図

し、土壌表面における廃棄物からの各種元素の溶出挙動とその後の土壌鉛直浸透について検証することを目的として行った。

〔培養方法〕図 33 に示したように、国内の代表的な土壌 4 種（黒ボク土、褐色森林土、褐色低地土、砂丘未熟土）を用いて、φ 65 mm × 長さ 300 mm の塩ビ製半割型の円筒カラムに風乾土壌を充填し、水に浸潤させるなどの前処理後、土壌表面にプリント基板粉砕物を一定量施用した。インキュベーター内（温湿度制御環境下）で模擬降雨暴露（蒸留水および希硝酸+希硫酸混合液による模擬酸性雨）させながら、1 カ年相当のインキュベーション試験を行った。尚、実験に供した土壌試料の理化学特性は表 5 のとおりである。

〔分析方法〕インキュベーション中は定期的にカラム下端からの浸透水を回収し、pH、電気伝導度を測定し、雨水同様に元素分析を行った。インキュベーション終了後、カラムを開き、土壌を 2 cm 深毎に回収した。回収した土壌試料は凍結乾燥処理後、pH（固液比 1:2.5）、電気伝導度（固液比 1:10）測定を行った。各種金属元素の土壌深度別形態分析には、蒸留水を用いる溶出試験（環告 18 号）および 1 mol L⁻¹ 塩酸による含有量試験（環告 19 号）を行った。溶出液中の金属元素の定量には、ICP-AES（Thermo Jarrell-Ash 製 61E-Trace）および ICP-MS（Nippon Jarrell-Ash 製 ICAP-750）を用いて分析した。

(b) 水分条件の異なる土壌に混和された場合の溶出挙動の検証

汎用電子機器廃棄物が土壌中に廃棄・埋め立てられた場合を想定し、土壌および土壌溶液と接触した場合の各種元素の溶出挙動について検証することを目的に行った。

〔培養方法〕200mL 容程度の培養瓶に風乾土（乾土当り 50 g）と一定量のプリント基板粉砕物 10 g（< 1 mm）または金属鉛ペレット 10 g（Alfa Aesar 社

99.9 %）を入れて混和した。水分条件を最大容水量の 60 % または 120 %（湛水条件）となるように蒸留水を添加し、初期重量を計測した後、軽く蓋をして培養器内で暗所 25℃ の条件にて、2 ヶ月間のインキュベーションを行った。この間、一週間おきに軽く攪拌し、蒸発した水分量を重量計測し、適宜補充した。供試土壌には表 5 のカラム内鉛直拡散実験に用いた褐色森林土と褐色底地土を用いた。また、処理区については廃棄物を加えないコントロール区を用意した。〔分析方法〕インキュベーション終了後、生土のまま 1 mm のふるいを通過させ、プリント基板粉砕物および鉛ペレットと土壌試料を極力分別した。pH 測定、各種元素の形態分析は生土状態のままを行った。また、120 % 水分区については、土壌と廃棄物を分別する前に土壌に直接 ORP 電極（HORIBA-9300）を挿入して酸化還元電位の測定を行った。

(4) 汎用電子機器部品から溶出した金属の土壌圏微生物生態系への影響評価

〔方法〕前述口 (b) の混和培養試験において、特に鉛等の溶出が認められたサンプルについて、培養 2 カ月後の土壌から FastDNA SPIN kit for Soil (Q-Biogene 製) を用いて全 DNA を抽出した。

抽出した DNA 試料を鋳型として、全ての種類の真正細菌における 16S rRNA 遺伝子の一部領域を対象とするプライマーセット 27f (5'-AGAGTTTGATCMTGGCTCAG-3') -1492r (5'-ACGGYTACCTTGTTACG-3') を用いて PCR（ポリメラーゼ連鎖反応）を行った。得られた遺伝子断片をベクタープラスミド（Takara bio 製）に組み込んだ後、大腸菌に導入してクローン化することで、16S rRNA 遺伝子のクローンライブラリを構築した。各土壌サンプルでそれぞれ 80 クローン程度を無作為に抽出し、BigDye Terminator v3.1 Cycle Sequencing Kit（Applied Biosystems 製）及び Applied Biosystems 3730 DNA Analyzer（Applied Biosystems 製）を用いて塩基配列を決定した。なお、シーケンスプライマーとしては 341f (5'-CCTACGGGAGGCAGCAG-3') -911r (5'-CCGTC AATTCATTTGAGTTT-3') を用いた。決定した塩基配列を Ribosomal database project 上の RDP classifier (<http://rdp.cme.msu.edu/classifier/classifier.jsp>) により系統分類し、各サンプルの細菌

表 5 供試土壌の理化学特性

試料	pH(H ₂ O)	pH(KCl)	粘土含量 %	全炭素量 g kg ⁻¹	陽イオン交
					換容量 cmol(+) kg ⁻¹
黒ボク土	5.2	4.7	27.6	57.0	22.0
褐色森林土	5.7	4.5	23.2	29.0	20.6
褐色低地土	6.6	5.2	20.8	12.3	16.8
砂丘未熟土	6.6	4.9	3.8	2.9	4.3

叢を比較した。また、細菌叢の多様性を比較するために、Analytic rarefaction software (V.2.0) を用いてレアファクション解析を行うとともに、統計ソフト R の vegan パッケージを用いて多様性指数を計算した。

リアルタイム PCR 法を用いて、各サンプル中に含まれる 16S rRNA 遺伝子及び一部の窒素代謝関連遺伝子の定量を行った。選択した窒素代謝関連遺伝子は、*narG* (硝酸還元酵素遺伝子)、*nosZ* (亜酸化窒素還元酵素遺伝子)、及び *nrfA* (アンモニア生成を伴う異化型亜硝酸還元酵素遺伝子) の計 3 種である。それぞれの定量には、*narG*1960F (5'-TAYGTSGCCARGARAA-3') -*narG*2650R (5'-TTYTCRTACCABGTBGC-3')、*nosZ*F (5'-CGYTGTTCMTGACAGCCAG-3') -*nosZ*1622R (5'-CGSACCTTSTTGCCST YGCG-3')、及び *nrfA*F (5'-GCNTGYTGGWSNTGYAA -3') -*nrfA*7R1 (5'-TWNGGCATRTGRCARTC-3') の各プライマーセットを用いた。MightyAmp for real time (SYBR plus) (Takara bio 製) 及び LightCycler 480 Real-Time PCR System (Roche 製) を用いて、抽出 DNA 試料中のこれらの遺伝子を定量した。定量に使用した標準サンプルは、*narG*、*nirS* 及び *nosZ* は *Pseudomonas stutzeri* IFO3773、*nrfA* は *Escherichia coli* JM109 (Takara bio 製) 由来の DNA からそれぞれ作製した。

2.3.3 結果と考察

(1) 汎用電子機器部品からのレアメタル等の溶出量と挙動の解明

イ. 汎用電子機器部品に含有されるレアメタル等の全量分析

4 種類の試料を凍結粉碎機および搗潰機で粉碎したところ、電子基板試料では全体の 14.6 % が粉末化せずに大型試料片として残存した。これらの残渣を外観と蛍光 X 線分析により分類を行った。その内訳は、リードフレーム (5.87 %)、銅合金プレート (4.53 %)、ゴム・プラスチック (2.01 %)、樹脂片 (1.37 %)、白銀色破片 (0.83 %) であった。蛍光 X 線分析の結果を考慮して、これらの残渣の組成を、粉末試料と同一 (樹脂片、ゴム・プラスチック)、銅 90 % (リードフレーム、銅合金プレート)、Sn 35 %、Pb 0.1 % (白銀色破片) と推定して、粉末試料の測定結果に加算した。各試料の含有量分析の結果を表 6

に示す。

電子基板には多くの元素が含まれているが、主たる成分は Cu、Si、Br、Ca、Al、Sn、Pb、Sb 等であった。今回の分解方法により得られた含有率を従来報告されている値¹⁻³⁾ と比較すると、今回の結果では Ag、Co、Cr が測定されていないが、これは今回の測定では粉末試料を蛍光 X 線装置でスクリーニングし、検出された元素のみ ICP-AES または ICP-MS 測定の対象としたためである。一方で、従来報告では測定対象外だった Br と Si の他、微量の As、Au、Bi、Ce、Nb、Ti、W、Zr の含有が示唆された。なお、従来報告では試料全体の 30 % 程度を明らかにしたのみであったが、今回の測定では試料全体の 57 % の元素を明らかにすることができた。

ブラウン管ガラスおよび液晶パネルについては、含有する元素はプリント基板ほど多種ではなかった。含有量の大きな元素としては、ブラウン管ガラスでは Si、Pb、Ba、Sr、Zn、Zr、Ca、Sb が、ヒ素含有液晶パネルでは Si、Ca、Sr、Ba、As、Fe が、アンチモン含有液晶パネルでは Si、Ba、Ca、Sb、Sr、Fe、Sn が挙げられる。これらの電子機器構成部品に含まれ

表 6 各試料中の元素含有量 (mg kg⁻¹)

元素	PB	BG	LP(As)	LP(Sb)
Al	37,700	-	-	-
As	<100	<100	6,700	<100
Au	180	-	<100	<100
Ba	4,170	28,200	8,100	71,900
Bi	180	<100	-	-
Br	43,860	-	<0.05	<0.05
Ca	40,700	1,900	44,300	24,600
Cd	<100	-	-	-
Ce	<100	900	<100	<100
Cu	321,000	-	<100	<100
Fe	2,580	800	1,400	1,100
Mn	180	-	-	-
Nb	<100	-	<100	<100
Ni	2,400	-	<100	<100
Pb	8,300	166,800	<100	<100
Sb	6,300	1,600	<100	14,000
Si	84,400	242,100	239,200	221,000
Sn	15,860	<100	400	1,100
Sr	440	25,000	8,800	13,900
Ti	2,220	900	<100	<100
W	<100	<100	<100	<100
Zn	1,860	4,500	-	-
Zr	180	4,300	100	<100
Total	572,510	477,000	309,000	347,600

る元素の存在量については報告がなく、比較検討は行わなかった。

ロ. 液晶パネルの層構造に対応するレアメタル等の存在位置測定

液晶パネルは偏光フィルター、ガラス基板、透明電極、配向膜、液晶、カラーフィルターなどの異なる性質を持った薄層を多重に積層していることが知られている⁴⁾。金属類がこれらのどの層に含有するのかを知ることは、液晶パネルからの溶出機序を知る上で重要である。そこでAsまたはSbを脱泡剤として含有する2種類の液晶パネルの深さ方向のプロファイルを明らかにした。

図34はAs含有液晶パネル、図35はSb含有液晶パネルの測定結果である。図の縦軸は、BG（バックグラウンド）補正及び同位体存在比補正イオン強度(cps)を、横軸は走査時間をXYステージ走査速度から走査距離(mm)に変換して示した。As液晶パネルでは透明電極と推定される表面のSn、Al、Inが含有される薄膜部より高いイオン強度のSbが、Al、Si、Ca、Srを主成分とするガラスと推定される基材部より高

いイオン強度のAsと微量のSbが検出されていることが分かる。Sb液晶パネルではAl、Si、Ca、Srを主成分とするガラスと推定される基材部からSbとAsが検出された。

これらの深さ方向の分析結果を基に、AsおよびSbを含有する部位の定性分析を行った結果、As含有液晶パネルの表面薄膜にはB、C、Mg、Al、P、Sn、Sbと微量のCa、Cr、Pbが、基材部にはB、Mg、Al、Si、Ca、As、Sr、Zr、Sn、Sbと微量のBaが、そしてSb含有液晶パネルの基材部にはB、Mg、Al、Si、Ca、Sr、Sn、Sb、Baと微量のAs、Pbが存在することが明らかとなった。

このように、多層構造を持つ液晶パネルに含有する金属元素には、深さ方向での分布が存在することが明らかとなった。これは、不法投棄のような原形のままでの降雨暴露の際に、それぞれの金属元素の溶出挙動に差が生じる可能性を示すとともに、通常の廃棄物処理の現場においても、液晶パネルの取り扱いに留意する必要があることを示している。

ハ. 汎用電子機器部品からのレアメタル等の水への溶出試験

電子基板、ブラウン管ガラスおよび液晶パネルについて溶出試験を行い、溶出する金属類の種類と濃度を測定した。廃棄物の溶出試験は環境庁告示第13号または環境庁告示第46号による方法が使用されるが、本研究では溶出時間が長期にわたった場合の最大溶出量を求めることを目標として、1:10の固液体積比のみ準拠し、振とう方法、振とう速度、振とう時間は独自のものとした。

電子基板ではPb、Zn、Cuが、ブラウン管ガラスではB、Si、Zn、Ba、Pbが、液晶パネルからはB、Si、Baの他に脱泡剤として添加されたAsやSbが溶出した。溶出量と溶出時間との間には、部品の種類と金属元素の種類により、異なる傾向が見られた。時間-溶出量曲線の代表例として、ブラウン管ガラスからのBaの溶出、同Pbの溶出、また、液晶パネルからのAsの溶出について図36～38に示した。

溶出にはかなり時間がかかり、100時間程度で一定値となるもの(図36)もあるが、170時間でも一定値に至らないものもあった。また、溶出量が一旦上昇した後に、低下に転じているもの(図37)もある

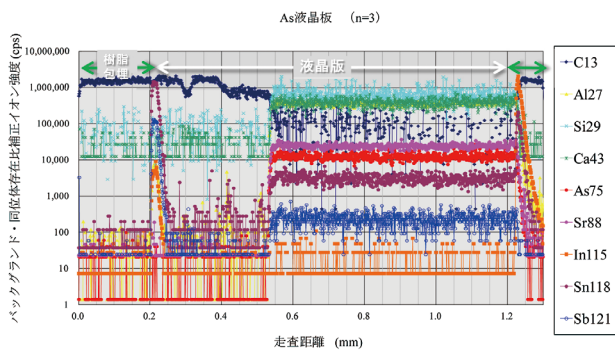


図34 As含有液晶パネルの強度プロファイル

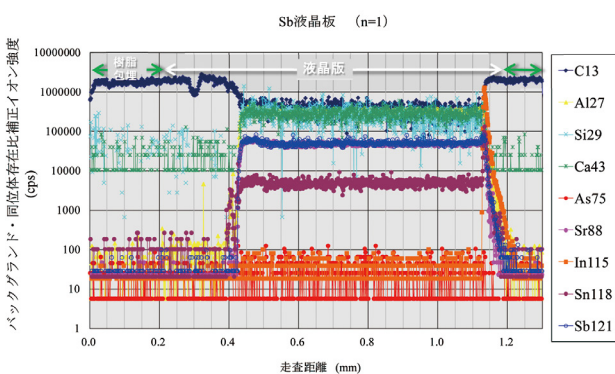


図35 Sb含有液晶パネルの強度プロファイル

が、これは溶出操作に伴う試料基材の分解・懸濁化と溶離液の pH 変動により、他の金属類との共沈や吸着の影響が現れているためと考えられる。純水への溶出の場合、溶液の pH はプリント基板では 5.4～7.0、ブラウン管ガラスでは 5.9～7.5、As 含有液晶パネルでは 4.6～6.2、Sb 含有液晶パネルでは 3.3～6.2 と経時変化が著しく大きかった。

一方、緩衝剤を添加した系での溶液の pH は、プリント基板では 4.9～6.2 (MES 添加系)、5.5～6.0 (HEPES 添加系)、5.9～6.4 (EPPS 添加系)、ブラウン管ガラスでは 5.4～5.7 (MES 添加系)、6.3～6.6 (HEPES 添加系)、6.7～7.3 (EPPS 添加系)、AS 含有液晶パネルでは 3.6～4.0 (MES 添加系)、5.2～5.3 (HEPES 添加系)、5.6～6.2 (EPPS 添加系)、Sb 含有液晶パネルでは 3.6～4.0 (MES 添加系)、5.2～5.4 (HEPES 添加系)、5.7～6.0 (EPPS 添加系) となり、経時変化の変動幅は小さかった。溶離液に緩衝溶液を用いた場合、水を用いた場合に比べて溶出濃度が高くなるのは、溶離液の pH が安定することで溶出した金属の加水分解や吸着などの状態変化が小さくなるためと考えられる。溶出量はほとんどの場合に MES 添加の系でもっとも大きくなり、溶出量が溶離液の pH に強く依存していることを示している。この点から、酸性雨に暴露される可能性のある地域においては、不法投棄等で屋外に放置された廃棄家電製品の管理が特に重要であると言える。液晶パネルからの溶出試験 (図 38) では、As や Sb の時間-溶出量曲線に誘導期が見られるが、これは前述の口で明らかになったように、液晶パネルが多層構造体であり、As や Sb はその中心部 (基材部) に分布しているためではないかと推察された。

pH4.5～7、1～170 時間での異常値を除いた全データ中の最大値から算出した最大溶出量を表 7 に示した。電子基板では配線及びハンダに使用されている Zn、Pb、Cu が高濃度で溶出している。ブラウン管ガラスでは Pb、Zn、B、Ba、Si の溶出が顕著であった。液晶パネルは電子基板やブラウン管ガラスと比較して溶出量は低めであった。脱泡剤として添加されている As または Sb は、それぞれのタイプの液晶パネルにおいて、明確な溶出があることが明らかであった。

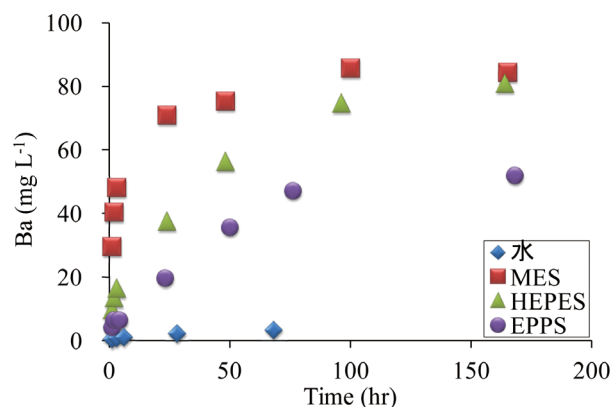


図 36 ブラウン管ガラスからの Ba の時間-溶出量曲線

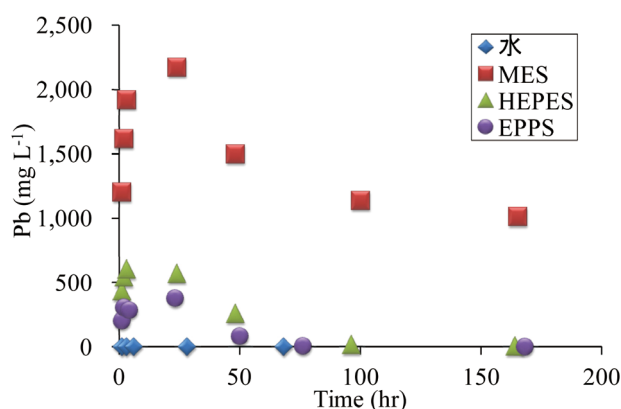


図 37 ブラウン管ガラスからの Pb の時間-溶出量曲線

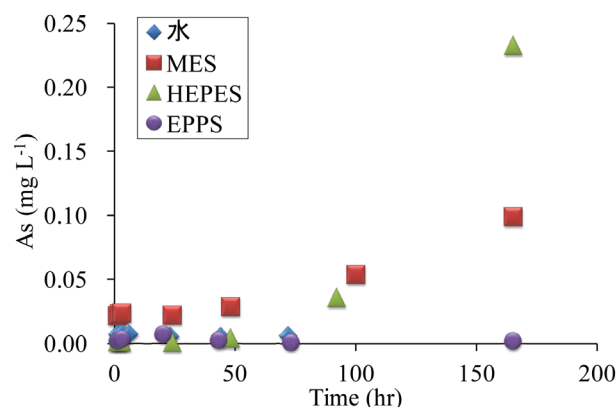


図 38 As 含有液晶パネルからの As の時間-溶出量曲線

表7 各試料からの最大溶出量 (mg kg⁻¹)

元素	PB	BG	LP(As)	LP(Sb)
Ag	0.03	0.04	-	-
Al	8	0.3	60	50
As	0.05	-	5	-
B	10	1,200	650	600
Ba	140	800	20	100
Ca	50	15	50	60
Cd	1	0.05	-	-
Ce	0.05	0.3	0.03	-
Co	0.3	0.04	-	-
Cr	0.01	-	0.5	0.02
Cu	600	0.08	0.05	0.01
Eu	0.01	0.1	-	0.01
Ga	-	-	0.05	-
In	-	-	9	5
Mg	5	8	4	10
Mn	3	2	0.01	0.1
Mo	-	-	1	-
Na	10	60	20	-
Nd	0.02	-	3	-
Ni	30	0.03	0.3	0.3
Pb	3,500	20,000	0.2	0.3
Pd	0.02	0.01	0.8	-
Rb	-	0.07	0.01	0.01
Sb	0.4	0.05	0.06	20
Si	5	300	40	100
Sn	0.3	-	0.05	0.2
Sr	2	30	10	20
Ti	-	-	-	0.1
Tl	0.2	0.8	-	-
Y	0.02	0.04	-	-
Zn	9,000	4,000	4	0.5

(2) 汎用電子機器部品からの降雨暴露による溶出挙動および土壌中での溶出・拡散挙動の解明

イ. 汎用電子機器部品からの降雨暴露溶出実験

各林内および林外で回収された降雨のおおよその特徴について一年間の平均値で示した(表8)。なお、ここでは4処理区(ブランク区、プリント基板区、液晶パネル区、ブラウン管ガラス区)の平均値で表した。林内では樹冠や樹影の影響で林外にくらべ回収された雨量は明らかに少ない。一方、降水中の溶質成分量の指標である電気伝導度は林内で高い傾向を示し

表8 各暴露試験地の年間降雨量、年平均降雨 pH と電気伝導度 (EC)

	(4連)		
	降雨量(mm)	降雨 pH	EC (mS/m)
芝地	1230±35	6.2±0.08	19±1.4
マツ林*	661±24	6.2±0.07	57±5.3
シラカシ林	552±79	6.7±0.09	43±8.4
スギ林	680±87	6.5±0.06	53±4.5

*マツ林内雨は2012/12~2013/1

た。降雨 pH は年平均値としてみた場合、各林内雨間および林外雨との間に差異が認められた。

次に暴露させた廃棄物種ごとの処理間差について表9に示した。これらは設置箇所4地点(林外、マツ林下、シラカシ林下、スギ林下)の平均値として示したものである。廃棄物を施用していないブランク区においても、ZnやCuなどは比較的高い値を示しており、降水そのものが既に汚染されていることを示している。廃棄物処理区では最も多種の金属元素の溶出が認められたのがプリント基板粉砕物であり、Pbを筆頭に、Cu、Zn、Sn、Ni、Sbなどの溶出が確認された。ブラウン管ガラスからはその主要成分であるPbが顕著に溶出していた。液晶パネルからは全体的に溶出する元素は低濃度であったものの、薄膜の主成分とおもわれるInが顕著に溶出する傾向が認められた。形状が異なるため単純な廃棄物間の比較はできないが、汎用電子機器廃棄物への降雨暴露ではプリント基板に装着されるはんだ成分由来のPbやブラウン管ガラスに含まれるPbが比較的容易に溶出しやすいことが明らかになった。

これ以降、多種多様な金属元素の溶出が認められたプリント基板粉砕物に重点を置いて考察を行う。プリント基板粉砕物からのPbの溶出量は降雨量の増加にともなって増大した(図39)。すなわち、接触する雨量が多いほど溶出する金属元素量も増大するようである。

降雨 pH と月別降雨量あたりのPb溶出量との関係、すなわち降雨の質が金属元素の溶出量に及ぼす影響について図40に示した。林外や各林内など設置箇所により傾向は異なったものの、林外およびスギ林下では降雨 pH と月別降雨量あたりのPb溶出量との間に負の相関関係が認められた。特に、林外では降雨

表9 施用廃棄物ごとの年間降雨暴露溶出量

	4地点間の平均値で表示(μg)					
	B	Ba	Cu	Ni	Pb	Zn
ブランク	179	24	69	13	23	117
基板	334	213	2312	102	6238	684
ブラウン管	249	51	58	8	162	238
液晶	1215	21	65	9	49	94

	Li	Co	In	Sn	Sb
ブランク	1.1	0.5	0.1	1	1.7
基板	11.9	2.7	0.8	145	30.0
ブラウン管	1.0	0.5	0.1	1	2.0
液晶	1.0	0.4	2.3	3	2.8

プリント基板10g、液晶パネル5g、ブラウン管ガラス20gからの総溶出量

pHの低下に伴うPb溶出量の増大が顕著であり、PbのpHに伴う溶解性をよく反映した結果となった。一方、スギ林下では、林外に比べ、降雨pHの低下に伴う溶出量の増大傾向が相対的に顕著であり、わずかなpHの低下でも溶出量が鋭敏に上昇する結果となった。これはおそらく林内の降雨に混入する溶存有機物の影響により、金属と可溶性の錯体を形成している可能性が考えられた。降雨の質が暴露されるはんだ成分の溶出に及ぼす影響について調べた過去の研究では⁵⁾、降雨中に含まれる金属錯生成能を有する有機物量は季節変動を示し、特に春と秋に増大すること、また、これらの値は特にシラカシ林で高く、タンニン質と推測される成分に由来することを見出している。したがって、暴露環境は、電子機器廃棄物からの溶出成分やその溶出量に強く影響を与えたと考えられる。

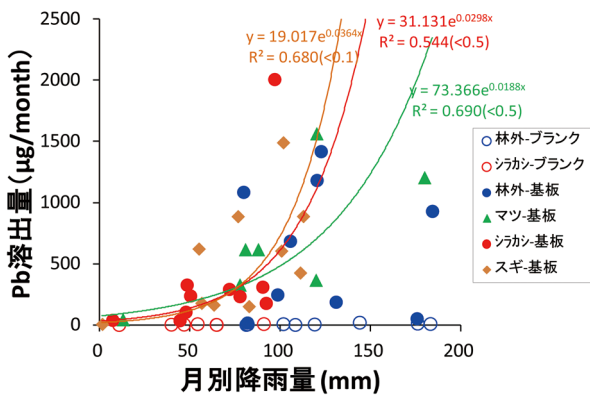


図 39 月別降雨量とプリント基板粉砕物からの鉛 (Pb) 溶出量との関係

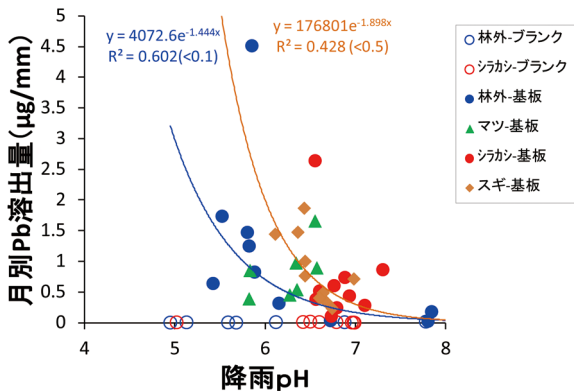


図 40 降雨 pH と月別降雨量あたりの鉛 (Pb) 溶出量との関係

ロ. 汎用電子機器部品から溶出した元素の土壤中拡散挙動

(a) 土壌カラムを用いた鉛直拡散の検証

試験期間中、下端浸透水中からはプリント基板由来と考えられる金属の溶出は認められなかった。インキュベーション終了後のカラム土壌中の金属元素の形態を分析したところ、Pbにおいては水溶出、 1 mol L^{-1} 塩酸溶出いずれも、ほとんどが表層から 2 cm 程度の範囲に滞留していることが確認され、降雨による鉛直移動はそれほど大きくなかった (図 41)。また、黒ボク土の場合、他の土壌とは異なり水溶出では表層 0 ~ 2 cm 層においてもほとんど Pb は検出されなかったが、塩酸抽出では高濃度の Pb が検出されたことから、プリント基板から溶出した Pb は黒ボク土に含まれる成分 (特に正に帯電した成分) と強く吸着することが示唆された。これらの傾向は他にも Cu、Ni、Sn、Sb でも同様に確認された。

(b) 水分条件の異なる土壌に汎用電子部品が混入された場合の溶出挙動の検証

インキュベーション後の土壌 pH は褐色森林土、褐

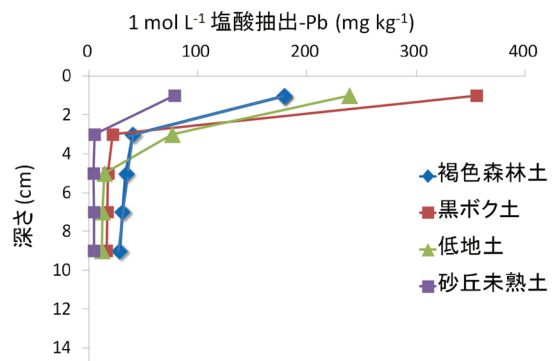
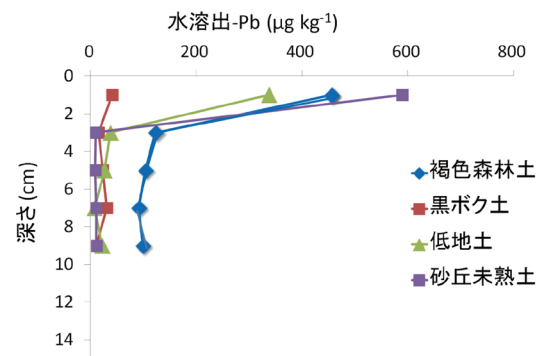


図 41 土壌カラム試料中の鉛直方向に拡散する Pb の分布結果 (上: 溶出試験、下: 含有量試験)

色低地土のいずれも 60%水分区に比べ 120%水分区で高くなる傾向を示した(図 42)。60%水分区で土壌の酸性化に寄与していたと思われる硝酸イオンや硫酸イオンが 120%水分区(湛水条件)では脱窒等の還元作用により消失したためと考えられる。

上記各々の処理区より 1 mol L⁻¹ 塩酸で抽出された鉛含量について図 43 に示した。褐色森林土、褐色低地土のいずれの土壌においても廃棄物混和処理区では 60%水分区の方が 120%水分区よりも高い Pb 抽出量を示した。廃棄物と土壌水分との接触度合は当然のことながら金属元素の溶出に大きな影響をおよぼすことが予想されたが、本結果はむしろ逆の傾向を示した。この要因として、図 44 に示す通り、プリント基板廃棄物から土壌中に溶出した Pb 量は pH に強く律則されていることがわかった。この関係は、前述 I. の降雨暴露溶出試験でも同様の傾向を示したが、Pb の溶出には水分暴露量に加え、水分の質である pH に強く制限されることが明らかとなった。120%区は還元的状態となりやすく、そのため土壌中に多量に存在する NO₃⁻ イオンなどが脱窒されることにより、土壌酸度が緩和されたと考えられる。

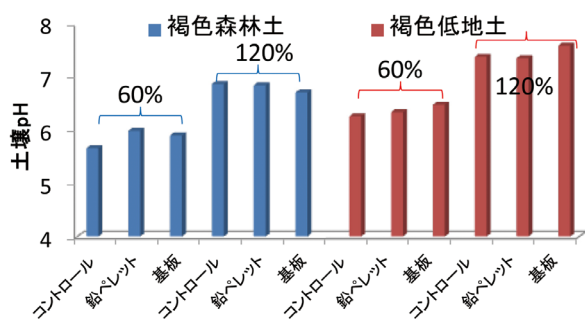


図 42 水分条件の異なるインキュベーション後の土壌 pH の変化

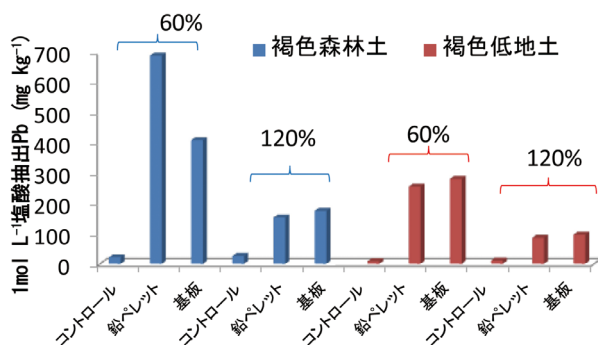


図 43 水分条件の異なるインキュベーション処理土壌中の 1 mol L⁻¹ 塩酸抽出鉛含有量

この他、図は割愛するが Pb 溶出量と土壌 pH との同様の関係は、Sn、In、Sb でも認められた。

以上の結果より、降雨暴露を受けた廃棄物からの金属元素の溶出は、降雨量、降雨 pH、溶存有機物によって複雑に影響されていることがわかった。また、土壌表面に施用されたプリント基板粉砕物からの溶出金属元素は、一年程度経過後もそのほとんどが表層 0~2 cm に滞留していることがわかった。プリント基板粉砕物の土壌への混和条件では、土壌の種類、水分条件、廃棄物の種類に関わらず、金属元素の溶出は pH に最も制限されることが明らかにされた。

(3) 汎用電子機器部品から溶出した金属の土壌圏微生物生態系への影響評価

前述 I. (b) に示した混和培養試験において、鉛ペレット及び基板添加による土壌微生物群集構造の変遷を調べるため、特に鉛溶出の認められた褐色森林土-水分 60% 区の各サンプルについて、真正細菌の 16S rRNA 遺伝子を標的としたクローン解析を行った。図 45 に、得られたクローンを門レベルで分類した結果を示す。すべてのサンプルにおいて *Firmicutes* 門、*Proteobacteria* 門及び *Actinobacteria* 門に属する

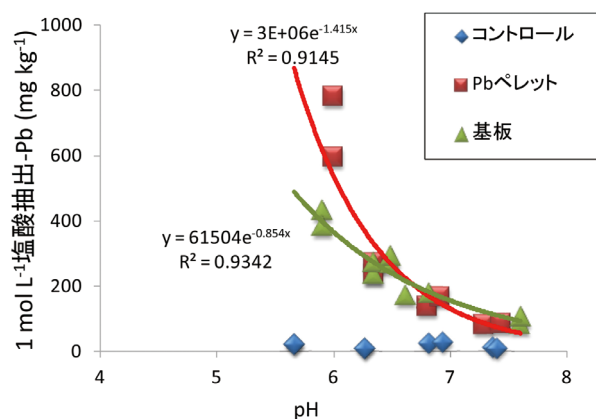


図 44 インキュベーション後の土壌 pH と 1 mol L⁻¹ 塩酸抽出鉛濃度との関係

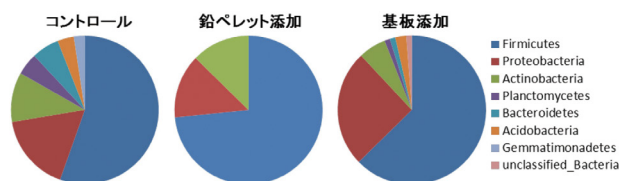


図 45 褐色森林土-水分 60% 区の各実験系における微生物群集構造

クローンが多く検出されたが、コントロール系に対して特に鉛ペレット添加系で *Firmicutes* 門の占める割合が増加していた。また、コントロール系及び基板添加系で検出されていた *Acidobacteria* 門が、鉛ペレット添加系では検出されなかった。*Acidobacteria* 門は、金属による汚染に感受性が高いという報告がある⁶⁾。各クローンライブラリの多様性を比較するために、塩基配列相同性 97 % 以上のクローンを OUT (operational taxonomic unit) に分類し、レアファクション解析及び多様性指数の算出を行った (図 46)。その結果、コントロール系に比べて、鉛ペレット添加系及び基板添加系では出現する OUT 数の低下が見られ、各多様性指数の値も特に鉛ペレット添加系で低くなった。一方、各サンプル中の総細菌数を比較するために、リアルタイム PCR 法により 16S rRNA 遺伝子の定量を行ったところ、検出されたコピー数にほとんど差は認められなかった (図 47)。これらの結果から、鉛ペレット及び基板の添加により、土壤中に含まれる細菌数自体は影響を受けないが、細菌相の構成が変遷し、金属に対して感受性が低い (耐性を持つ) 細菌群が優先化している可能性が示唆された。

これまで、金属汚染が微生物生態系機能に及ぼす影響を調べた研究例はない。生物体を構成する主要な

元素の 1 つである窒素は、特にその環境内での循環に微生物の活動が大きく関わっていることが知られている。そこで、ここでは細菌の持つ窒素代謝関連遺伝子に着目し、各サンプル中の *narG* (硝酸還元酵素遺伝子)、*nosZ* (亜酸化窒素還元酵素遺伝子)、及び *nrfA* (アンモニア生成を伴う異化型亜硝酸還元酵素遺伝子) をリアルタイム PCR 法により定量した (図 47)。結果、定量したいずれの遺伝子も、コントロール系、鉛ペレット添加系及び基板添加系で、大きな差は見られなかった。今後、*amoA* (アンモニア酸化酵素遺伝子) など、他の窒素代謝関連遺伝子を含めて詳細に解析を行う必要があるが、窒素循環に関わる土壤細菌の一部は、基板等から溶出する鉛への感受性が低い可能性が示唆された。

以上の結果から、土壌が廃電子基板等による鉛汚染を受けた場合、細菌の存在量や一部の窒素代謝機能は影響を受けにくいものの、細菌相がより耐性を持つものへとシフトする可能性が示唆された。金属耐性を有する細菌は、共耐性や交差耐性といった作用により、抗生物質等の薬剤耐性を同時に有することが知られている⁷⁾。そのため、今後は生態系機能のみならず、健康リスクも視野に入れた影響評価が必要であると考えられる。

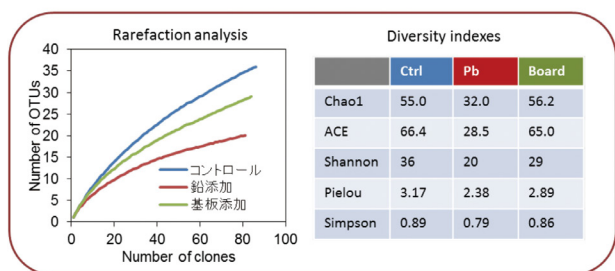


図 46 各実験系における微生物多様性の解析

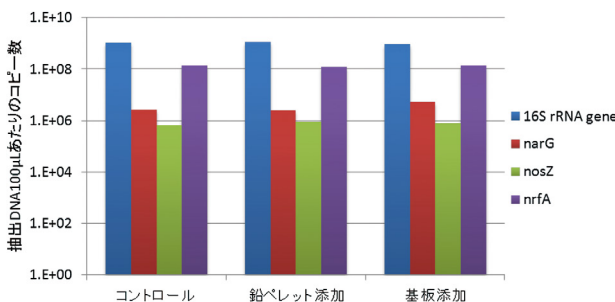


図 47 各実験系における 16S rRNA 遺伝子及び窒素代謝関連遺伝子の定量

謝辞

本研究を行うにあたり、各部品に含まれる金属元素の全量分析および液晶パネルの深さ方向分析を JFE テクノリサーチ株式会社京浜事業部に協力いただいた。実際の分析を行っていただいた工程分析部の井田巖部長、坂下明子氏、堀孝太郎氏、ご仲介いただいた東京営業所の吉川裕泰博士に感謝いたします。

溶出成分等の元素分析における ICP-AES および ICP-MS 分析は、国立環境研究所環境計測研究センター基盤計測機器担当者に分析頂いた。

引用文献

- 1) 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.
- 2) 川口光夫, 貴田晶子 (2009) 廃電気電子製品 (ノート PC, プリンター, TV) の基板中の金属量調査,

第20回廃棄物資源循環学会研究発表会講演論文集,
175-176.

- 3) 林正男, 日下部正和, 中野忠, 岩崎英二, 宇都宮彬
(2010) プリント基板中の金属及び臭素含有量分析
のための資料分解法, 日本環境衛生センター所報,
37, 63-70.
- 4) 液晶ディスプレイの構造と作り方, 液晶の世界,
シャープ: [http://www.sharp.co.jp/products/lcd/
tech/s2_3.html](http://www.sharp.co.jp/products/lcd/tech/s2_3.html)
- 5) H. Hou H., Takamatsu T., Koshikawa M.K., Hosomi
M. (2005) Trace metals in bulk precipitation and
throughfall in a suburban area of Japan, *Atmos. Envi-
ron.*, 39, 3583-3595.
- 6) Chen J., He F., Zhang X., Sun X., Zheng J., Zheng J.
(2014) Heavy metal pollution decreases microbial
abundance, diversity and activity within particle-size
fraction of a paddy soil, *FEMS Microbiol. Ecol.*, 87,
164-181.
- 7) Baker-Austin C., Wright M.S., Stepanauskas R.,
McArthur J.V. (2006) Co-selection of antibiotic and
metal resistance, *Trends Microbiol.*, 14, 176-182.

[資料]

I 研究の組織と研究課題の構成

1 研究の組織

[A 研究担当者]

循環資源・廃棄物研究センター

ライフサイクル物質管理研究室

滝上英孝

小口正弘

特別研究員

藤森 崇 (平成 23 年度)

環境リスク研究センター

曝露計測研究室

中島大介

地域環境研究センター

稲葉一穂

村田智吉

山村茂樹

岩崎一弘

永野匡昭 (平成 23 年度)

[B 客員研究員]

貴田晶子 (愛媛大学) (平成 23 ~ 25 年度)

藤森 崇 (京都大学) (平成 24 ~ 25 年度)

[C 研究生]

石原 健 (東京理科大学) (平成 23 年度)

前田章吾 (麻布大学) (平成 24 年度)

山口将平 (麻布大学) (平成 25 年度)

2 研究課題と担当者 (*客員研究員)

サブテーマ 1 製品ライフサイクルでの排出調査・解析研究

貴田晶子*、藤森 崇*、小口正弘、滝上英孝

サブテーマ 2 製品ライフサイクルでの曝露調査・解析研究

中島大介

サブテーマ 3 水圏における動態・環境影響評価研究

稲葉一穂、村田智吉、山村茂樹、岩崎一弘、永野匡昭

II 研究成果発表一覧

1 誌上発表

発表者・(刊年)・題目・掲載誌・巻(号)・頁

Fujimori T., Takigami H., Agusa T., Eguchi A., Bekki K., Yoshida A., Terazono A., Ballesteros Jr.F.C. (2012) Impact of metals in surface matrices from formal and informal electronic-waste recycling around Metro Manila, the Philippines, and intra-Asian comparison. *Journal of Hazardous Materials*, 221-222, 139-146

Fujimori T., Takigami H., Takaoka M. (2013) Organochlorines in surface soil at electronic-waste wire burning sites and metal contribution evaluated using quantitative X-ray speciation. *Journal of Physics*, 430, 012094-1-012094-4

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

Oguchi M., Sakanakura H., Terazono A., Takigami H. (2012) Fate of metals contained in waste electrical and electronic equipment in a municipal waste treatment process. *Waste Management*, 32 (1), 96-103

小口正弘 (2012) 使用済み電気・電子製品の組成情報と金属二次資源としての類型化. *金属*, 82 (7), 31-35

Oguchi M., Sakanakura H., Terazono A. (2013) Toxic metals in WEEE: Characterization and substance flow analysis in waste treatment processes. *Science of the Total Environment*, 463-464, 1124-1132

阿草哲郎, 滝上英孝, 江口哲史, 藤森崇, 戸次加奈江, 吉田綾, 寺園淳, Florencio C., Ballesteros Jr., 高橋真 他 (2011) フィリピンの e-waste リサイクル労働者における微量元素汚染. 環境化学討論会第 20 回, 第 20 回環境化学討論会講演要旨集, 860-861

Agusa T., Takigami H., Eguchi A., Fujimori T., Bekki K., Yoshida A., Terazono A., Ballesteros Jr.F.C., Takahashi S., Iwata H., Tanabe S. (2011) Human Exposure to Trace Elements from e-waste Recycling Sites in the Philippines. The Life Cycle of Metals: Improving Health, Environment and Human Security, Abstracts of The Life Cycle of Metals: Improving Health, Environment and Human Security, 8

阿草哲郎, 滝上英孝, 江口哲史, 藤森崇, 戸次加奈江, 吉田綾, 寺園淳, Florencio C.Ballesteros Jr., 高橋真, 岩田久人, 田辺信介 (2011) フィリピンの e-waste リサイクル労働者における微量元素曝露の実態. 廃棄物資源循環学会第 22 回研究発表会, 第 22 回廃棄物資源循環学会研究発表会講演論文集 2011, 539-540

Agusa T., Takigami H., Eguchi A., Fujimori T., Bekki K., Yoshida A., Terazono A., Ballesteros F.C.J., Takahashi S., Iwata H., Tanabe S. (2012) Contamination by trace elements in e-waste recycling workers in the Philippines. Workshop for Knowledge Sharing on E-waste in the Philippines (The 8th NIES Workshop on E-waste), Abstracts of Workshop for Knowledge Sharing on E-waste in the Philippines (The 8th NIES Workshop on E-waste)

阿草哲郎, 滝上英孝, 藤森崇, 江口哲史, 戸次加奈江, 吉田綾, 寺園淳, Florencio C. Ballesteros Jr., Keshav A. Bulbule, Peethmbaram Parthasarathy (2012) インドおよびフィリピンの e-waste リサイクル労働者における微量元素曝露の実態. 環境化学討論会第 21 回, 同要旨集, 545-546

藤森崇, 滝上英孝, 阿草哲郎, 江口哲史, 戸次加奈江, 吉田綾, 寺園淳, F.C. Ballesteros Jr. (2011) フィリピンの E-waste リサイクルサイトにおける重金属および希少金属の濃度レベル評価. 環境化学討論会第 20 回, 第 20 回環境化学討論会講演要旨集, 342-343

藤森崇, 滝上英孝 (2012) E-waste リサイクル敷地内における表層土壌の重金属汚染スケール. 環境化学討論会第 21 回, 同要旨集, 388-389

Fujimori T., Suzuki G., Takigami H. (2012) Identification of fragments with rich specific elements in factory dust by multi-elemental μ -XRF mapping. EU INTERFLAME Project Kick-Off Workshop

藤森崇, 江口哲史, 阿草哲郎, 鈴木剛, Nguyen Minh Tue, Pham Hung Viet, 田辺信介, 滝上英孝 (2013) 使用済み鉛バッテリーリサイクルによる表層土壌の鉛汚染: 時間、距離、汚染経路、起源. 環境化学討論会第 22 回, 同要旨集, 178-179

稲葉一穂, 村田智吉, 坪井隼, 山村茂樹, 岩崎一弘, 滝上英孝 (2013) 廃棄電子機器に含まれる各種金属元素の溶出と土壌中での移動性の評価. 日本水環境学会第 47 回年会, 同予稿集, 595

稲葉一穂, 村田智吉, 山村茂樹, 滝上英孝, 岩崎一弘 (2014) 廃棄電子機器部品からの金属溶出とその土壌中挙動. 日本水環境学会第 48 回年会, 同予稿集, 99

村田智吉, 稲葉一穂, 越川昌美, 渡邊未来, 山村茂樹, 岩崎一弘, 滝上英孝 (2013) 電子廃棄物に由来する溶出元素の土壌中拡散における降雨種の影響. 日本土壌肥料学会 2013 年度名古屋大会, 同講演要旨集, 59, 166

中島大介, 前田章吾, 白石不二雄, 後藤純雄, 滝上英孝 (2013) 大気中レアメタル濃度の経年変動に関する研究. 環境化学討論会第 22 回, 同要旨集, 464-465

Oguchi M. (2011) Characterization and flow analysis of substances contained in e-waste in Japan for better management in future. 4th International Contaminated Site Remediation Conference (CleanUp 2011), Program and Proceedings of 4th International Contaminated Site Remediation Conference (CleanUp 2011), 27-28

小口正弘, 肴倉宏史, 藤崎芳利, 寺園淳 (2011) 自治体ごみ処理における使用済み電気・電子製品の収集・処理実態と含有金属のフロー推計. 廃棄物資源循環学会第 22 回研究発表会, 第 22 回廃棄物資源循環学会研究発表会講演論文集 2011, 171-172

Oguchi M. (2012) Metal composition of WEEE: A review of empirical data and use in material flow analysis. MFA-ConAccount section Conference 2012

Takigami H., Fujimori T., Agusa T., Eguchi A., Bekki K., Yoshida A., Terazono A., Ballesteros Jr. F.C. (2011) Survey of metallic contamination at formal and informal E-waste recycling sites in the Philippines. 3R and Waste Management Workshop 2011, Abstracts of 3R and Waste Management Workshop 2011

滝上英孝 (2011) 化学物質のリスク (企画セッション リスク解析学の環境リスク評価への適用). 第48回環境工学研究フォーラム

Terazono A., Yoshida A., Takigami H. (2011) Classification and environmental effect of E-waste recycling in Asia. The Sixth International Conference on Waste Management and Technology, Program of The Sixth International Conference on Waste Management and Technology

Terazono A., Yoshida A., Takigami H., Oguchi M., Fujimori T., Yokoo H. (2012) E-waste research at NIES. Workshop for Knowledge Sharing on E-waste in the Philippines (The 8th NIES Workshop on E-waste), Abstracts of Workshop for Knowledge Sharing on E-waste in the Philippines (The 8th NIES Workshop on E-waste)

Terazono A., Oguchi M., Yoshida A., Takigami H., Agusa T., Fujimori T. (2012) E-waste recycling and environmental impact in Asia. EcoBalance2012 (The 10th International Conference on EcoBalance), Proceedings

国立環境研究所研究プロジェクト報告 第108号
NIES Research Project Report, No.108

(SR - 108 - 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・影響に関する横断連携研究
(分野横断型提案研究)
平成 23 ~ 25 年度

Coordinated study on environmental emission, behavior and effect of metals
in high-tech products focusing on their lifecycle
FY2011 ~ 2013

平成 27 年 3 月 31 日発行

編 集 国立環境研究所 編集委員会

発 行 独立行政法人 国立環境研究所

〒305-8506 茨城県つくば市小野川 16 番 2
E-mail: pub@nies.go.jp

Published by the National Institute for Environmental Studies
16-2 Onogawa, Tsukuba, Ibaraki 305-8506 Japan
March 2015

印 刷 株式会社 イ セ プ
〒305-0005 茨城県つくば市天久保 2 丁目 11-20

無断転載を禁じます

国立環境研究所の刊行物は以下の URL からご覧いただけます。
<http://www.nies.go.jp/kanko/index.html>