

令和 4 年 6 月 23 日現在

機関番号：82101

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K12374

研究課題名(和文)環境放出されたIT製品由来のインジウムの動態と有害性評価

研究課題名(英文) Kinetics and Hazard Assessment of Indium from Environmentally Released IT Products

研究代表者

村田 智吉 (Murata, Tomoyoshi)

国立研究開発法人国立環境研究所・地域環境保全領域・主幹研究員

研究者番号：50332242

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：インジウムは汎用電子機器には欠かせない金属である一方、これら機器類の大量廃棄や不法投棄に伴う漏出による環境汚染が懸念される。本研究は、IT廃棄物に由来して環境中に放出されるインジウムの拡散量、化学形態とその可動性、土壌微生物や植物の生育に与える有害性を明らかにすることを目的として行った。本研究は、以下3つのサブテーマ構成から環境放出されたインジウムの評価を行った。1) IT廃棄物が降雨暴露された場合のインジウムの溶出特性に関する評価、2) 各種土壌の中で起こりうるインジウムの化学形態とその可動性に関する評価、3) インジウム汚染が土壌の生物の活性や成育におよぼす有害性の評価。

研究成果の学術的意義や社会的意義

インジウムは、希少な金属(レアメタル)であり、先進国を中心に製品からのリサイクル技術も急ピッチで開発されつつある。一方で、環境中に排出された際のその動態や有害性に関する科学的知見は極めて乏しい状況にある。本研究は、インジウムの流通や環境放出に最も寄与すると想定される汎用IT製品の廃棄物を用いて、その廃棄から土壌生態系の生物相への影響までに関わる、インジウム拡散経路とそれに伴う環境リスクを明らかにした。これにより、実際の投廃棄現場で起こりうる汚染の拡散量や形態、またそれらと生態系影響との関係性や起こりうるリスクの想定をするための基礎的知見が得られたと考えられる。

研究成果の概要(英文)：While indium is an indispensable metal for general-purpose electronic equipment, there is concern about environmental contamination due to leakage resulting from the mass disposal and illegal dumping of these devices. This study was conducted to determine the diffuse amount of indium released into the environment from e-waste, its chemical form and mobility, and its toxicity to soil microorganisms and plant growth. The study consisted of three subthemes to evaluate the environmental release of indium: 1) evaluation of the leaching characteristics of indium when e-waste is exposed to rainfall; 2) evaluation of the possible chemical forms of indium and their mobility in various soils; and 3) evaluation of the toxicity of indium contamination on the activity and growth of soil organisms.

研究分野：土壌環境科学

キーワード：インジウム 土壌汚染 e-waste レアメタル 降雨曝露 環境動態

1. 研究開始当初の背景

インジウムは、半導体素材としてPC、携帯電話、フラットパネルディスプレイなどの汎用電子機器や、近年開発が進んでいる次世代型の軽量太陽電池パネルにも欠かせない需要の大きい金属である。インジウムは、希少な金属(レアメタル)であり、先進国を中心に製品からのリサイクル技術も急ピッチで開発されつつある。一方で、環境中に排出された際のその動態や有害性に関する科学的知見は極めて乏しい。インジウムの有用な側面や希少性ばかりが注目される中、十分な環境リスクが評価できていない状況にある。したがって、これら製品がリサイクルされず、大量廃棄や不法投棄されれば、インジウムを含め様々な金属が環境を汚染するリスクは大きい。特に、PC、携帯電話、太陽電池パネルなどの汎用電子機器はグローバルに流通・使用されており、適切なリサイクル処理や廃棄物処理が行われていない途上国を中心に、インジウムの汚染リスクが深刻化する恐れがある。

そこで、「環境中で汎用電子機器廃棄物からインジウムはどの程度溶出するのだろうか?」「その後、インジウムは環境中でどのような動態(化学形態や可動性)をしめすのだろうか?」「そして、インジウムは環境中の生物にとって何らかの有害性があるのだろうか?」という一連の問いに対するこたえがもとめられる。

筆者らは、過去に日本の主要土壌である火山灰性黒ボク土を充填した不攪乱土壌ライシメーターを用いて、レアメタル(インジウム、アンチモン、銀、ビスマス、スズ)の添加実験をおこなった結果、インジウムは鉛直下方への可動性がきわめて高く(約15cm深/8年)他のレアメタルに比べ、土壌中では溶存態や交換態など、可動性の高い形態で存在することを明らかにした(Murata et al. 2018)。これはレアメタル一般に言われている土壌中での高い蓄積性とは反する結果であった。また、有機物含量の高い褐色森林土を用いたカラム実験でも類似の可動性の高い結果を得ている(Hou et al. 2005)。

廃棄物の曝露由来によるインジウム溶出特性については、実験室スケールでの試みはいくつかなされているが、野外曝露実験は筆者らのグループを除くと極めて少ない(高松ら 2005)。土壌中のインジウム濃度については、国内外、散発的な実施がなされてきた程度である。唯一 EU では GEMAS プロジェクト(2014)の中で農耕地のインジウム含量に関する広域調査(約 2000 サンプル)が実施されているが、土壌中の形態や生物への有害性は調べられていない。河川中のインジウムについては、化学動態モデルを用いた形態推定が試みられているものの、一般にモデル内のデータベースがインジウムに関しては充分揃っていないため、溶存態のインジウムに該当する妥当な形態を見いだせていない(White and Hemond 2012)。

インジウムは長く無毒と考えられてきたが、2000年以降、インジウムスズ酸化物(ITO)の吸入に起因する間質性肺炎や、ラットへの腹腔投与による InCl_3 の高い致死率、 InP の発がん性など、有害性が既に認められているものがある。また、環境省ではインジウムの環境リスク初期評価(環境省 2013)がおこなわれているが、生態系での挙動や毒性についてはほぼ知見が存在しない。

2. 研究の目的

本研究の目的は、IT 廃棄物に由来して環境中に放出されるインジウムの拡散量、化学形態とその可動性、土壌微生物や植物の生育に与える有害性(阻害効果)を明らかにすることである。本研究の学術的独自性としては、インジウムという環境中での挙動が十分明らかにされていない金属の特性を明らかにすることであり、その流通や環境放出に最も寄与すると想定される汎用電子機器製品の廃棄物を実際に用いて、廃棄から土壌生態系の生物相への影響までに関わる、インジウムの拡散経路とそのリスクを明らかにできることである。

3. 研究の方法

IT 廃棄物が降雨曝露された場合のインジウムの溶出特性に関する評価

図1に示したような塩ビ製の円筒コンテナ内に直径10cm 深さ15cmのポリエチレン製漏斗にテフロン製メッシュ皿と3L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(2mm以上、10g)液晶パネル片(10mm角、10g、偏光板の脱泡剤としてアンチモン(Sb)を含むものを用いた)をそれぞれメッシュ皿上に置いて、林内(シラカシ林、竹林)および林外(芝地)に設置した。メッシュの高さが地上1m、また樹幹から50cm程度離れたところに位置するように配置した。1カ月おきにボトル中の降水を回収し、降雨量、pH等を

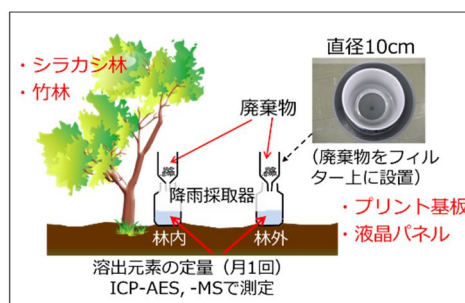


図1 IT廃棄物の降雨曝露実験

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、高周波誘導プラズマ発光分析装置 (ICP-AES) および同質量分析装置 (ICP-MS) で雨水中の元素を分析した。

各種土壌の中で起こりうるインジウムの動態とその可動性に関する評価

所内林地で採取した黒ボク土壌の表層土 (A 層) と下層土 (B 層) の風乾試料 (乾土相当 50g) を 200mL ガラス培養瓶に入れ、プリント基板粉砕物 (2mm 以上) を 8g、または液晶パネル片を 10g 混ぜ合わせた処理区を作成した。また、廃棄物を加えないコントロール区も作成した。それぞれの処理区に蒸留水を添加し、最大容水量の 60% 区と 120% 区を作成し、暗所 25°C で、2 か月間培養した。培養終了後、2mm のふるいで基板粉砕物と土壌試料を分離した。液晶パネルについては、ピンセットですべての添加パネル片を土壌試料から取り除いた。培養後の土壌試料については、pH 測定後、水抽出法による溶存態、1mol/L 塩酸抽出法による酸可溶態、硝酸-過塩素酸-フッ酸分解抽出法による全量分析を行った。抽出液中の元素分析は ICP-AES、ICP-MS を用いて行った。

インジウム汚染が土壌の生物の活性や生育におよぼす有害性の評価

塩化インジウム溶液を湿潤土壌 (黒ボク土) に添加し、24 時間後のデヒドロゲナーゼ活性を測定した。様々な条件を検討した結果、今回は次のような方法で測定することとした。緩衝液には 0.125mol/L-MES 溶液 (pH6.0) を用い、添加基質にグルコースを用い、2,3,5-トリフェニルテトラゾリウムクロライドを発色基質として加え、インジウム添加区 (最終濃度 0.97mmol/L) 、無添加区にて発色の差異を検証した。検量線作成用の標準物質にはトリフェニルフォルマザンを用いた。

4. 研究成果

IT 廃棄物が降雨曝露された場合のインジウムの溶出特性に関する評価

プリント基板粉砕物からは曝露降雨中に鉛 (Pb) 、スズ (Sn) 、銅 (Cu) 、ニッケル (Ni) の他、アンチモン (Sb) 、コバルト (Co) 、リチウム (Li) などのレアメタル類など、多様な金属類が定性・定量された。しかし、半導体などに多用されているインジウムの溶出は認められなかった。この背景には、プリント基板からはスズ (¹¹⁵Sn) が多量に溶出するため、質量数が重なるインジウム (¹¹⁵In) が ICP-MS では定量しにくい点も考えられた。液晶パネル片からは、ホウ素 (B) とインジウムの溶出が顕著に認められたが、多種類の金属が溶出することはなかった。

表 1 には溶出した金属類について抜粋して掲載した。インジウム (In) 、スズ (Sn) 、アンチモン (Sb) は、林内で多く溶出される傾向にあったものの、他の金属類については林内と林外で大きな差異は認められなかった。供試した液晶パネル中の全インジウム量を把握していないためインジウムの溶出割合は算出できない。一方、プリント基板中の各種金属量は Inaba et al. (2018) において求めた結果を参考に算出した結果、本実験条件では 1 年間にスズが 0.05 ~ 0.22%、アンチモンが 0.035 ~ 0.069% の溶出率であった。季節変動に関する詳細は割愛するが、溶出金属類の多くは、降雨量の多い 6 ~ 7 月ごろに溶出量が高くなる傾向があった。

表 1. 1 年間に林内および林外において廃棄物から曝露溶出された各種金属量 (単位: ug)

	Li	Co	Ni	Cd	In	Sn	Sb	Ba	Pb
林外-コントロール	0.32	0.40	tr.	0.12	tr.	tr.	0.2	15	tr.
林外-液晶パネル	0.71	0.36	tr.	0.10	1.33	1.2	5.0	29	tr.
林外-プリント基板	12.73	3.76	138	0.62	tr.	82.8	22.2	402	5045
シラカシ林-コントロール	0.50	0.49	tr.	0.09	tr.	3.6	1.0	24	tr.
シラカシ林-液晶パネル	0.63	0.52	3.6	0.07	2.89	tr.	4.2	43	tr.
シラカシ林-プリント基板	6.64	3.01	208	0.26	tr.	187	43.3	230	3121
竹林-コントロール	0.76	0.27	tr.	0.09	tr.	tr.	1.9	33	tr.
竹林-液晶パネル	0.60	0.36	tr.	0.10	3.30	tr.	6.1	37	tr.
竹林-プリント基板	11.23	1.61	129	0.61	0.31	350	42.6	255	3903

各種土壌の中で起こりうるインジウムの動態とその可動性に関する評価

水抽出性インジウム量は濃度が極めて低く (tr. ~ 0.047 μg/kg-soil) いずれの処理区においても結果の誤差が大きいいため、土壌種間 (A 層、B 層) 水分条件間 (最大容水量の 60%、120%) 、廃棄物種間 (プリント基板、液晶パネル) の明瞭な差異を認めることはできなかった (データ割愛) 。今後改めて実験計画を再検討する必要がある。

1mol/L 塩酸抽出性 (酸可溶態) 成分は、プリント基板添加区からは降雨曝露試験同様、多種多様な金属類が溶出したがインジウムの顕著な溶出は認められなかった。一方、液晶パネル添加区では、降雨曝露試験同様、ホウ素とインジウムの顕著な溶出が認められた。

表 2 に各処理区からの酸可溶態インジウム量と全インジウム量 (硝酸-過塩素酸-フッ酸分解抽出) の結果を示した。A 層土壌、B 層土壌およびそれぞれの 60% 水分区、120% 水分区のい

れもパネル添加区で顕著なインジウム含量を示した。ただし、パネル添加区内では、土壌種間、水分条件間における大きな差異は認められなかった。また、いずれのパネル添加区も酸可溶態が全量インジウム量のおよそ3割程度を示した。

表2. 廃棄物添加土壌からの酸可溶態インジウム（塩酸抽出）と全インジウム（硝酸-過塩素酸-フッ酸分解抽出）(単位：mg/kg)

	塩酸抽出	酸分解		塩酸抽出	酸分解
A層土壌60%水分区			A層土壌120%水分区		
無添加区	0.02	0.09	無添加区	0.02	0.09
パネル添加区	0.18	0.67	パネル添加区	0.21	0.69
プリント基板添加区	tr.	tr.	プリント基板添加区	0.01	0.09
B層土壌60%水分区			B層土壌120%水分区		
無添加区	0.04	0.11	無添加区	0.03	0.11
パネル添加区	0.21	0.67	パネル添加区	0.24	0.90
プリント基板添加区	0.04	0.17	プリント基板添加区	0.02	0.16

インジウム汚染が土壌の生物の活性や育成におよぼす有害性の評価

土壌デヒドロゲナーゼ活性に用いる通常の緩衝液（Tris：pH7.6）では、インジウムが可溶化しないため、様々な条件を検討した結果、0.125mol/L-MES（pH6.0）を採用することとした。土壌の種類によっては発色反応が芳しくない場合があったため、さらなる検討が必要と考えられる。今回は、上記条件に黒ボク土を適用した結果のみ報告する。結果は、図2のようにインジウム添加によりデヒドロゲナーゼ活性は低下した。しかし、本研究においては検証範囲が広くはないため、インジウムが土壌生物相に有害かどうかはさらなる検証が必要と考えられる。また、インジウムは pH5 前後から酸性領域で可溶化しやすく、中性領域では可溶化しにくい。したがって、天然有機物とのインジウム-有機錯体などを用いて、中性付近で可溶化を促進させた環境における活性評価も必要と考えられる。

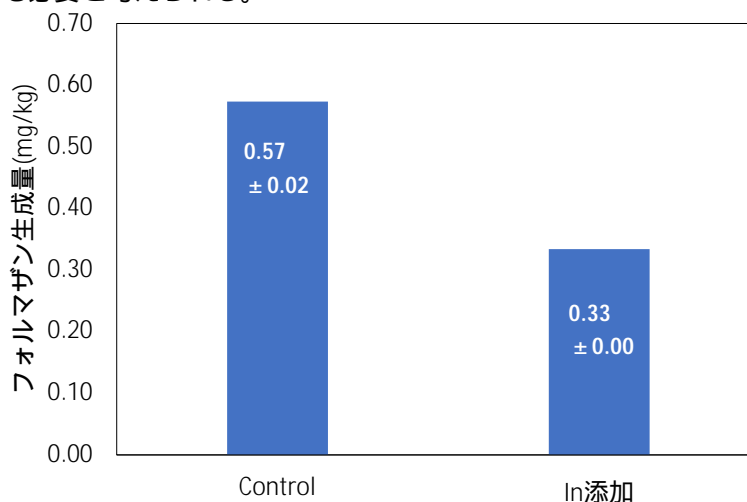


図2 インジウム添加による土壌デヒドロゲナーゼ活性の変化

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 Murata T., Inaba K., Yamamura S., Iwasaki K., Nakajima D., Takigami H.
2. 発表標題 Dissolution and migration behavior of major and trace metals derived from electronic waste in soil environment.
3. 学会等名 The 10th international conference of the Working Group (WG) on Soils of Urban, Industrial, Traffic, Mining and Military Areas (SUITMA10) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 村田智吉, 越川昌美, 渡邊未来, 山村茂樹, 岩崎一弘, 稲葉一穂
2. 発表標題 環境中に放出されたインジウムの動態
3. 学会等名 日本土壌肥料学会2019年静岡大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 伊藤由莉, 大河内由美子, 村田智吉, 稲葉一穂
2. 発表標題 断続カラム法を用いた不法投棄家電製品からの金属溶出量の測定とバッチ法との比較
3. 学会等名 第56回日本水環境学会年会
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	渡邊 未来 (Watanabe Mirai) (50455250)	国立研究開発法人国立環境研究所・地域環境研究センター・主任研究員 (82101)	

6. 研究組織（つづき）

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	越川 昌美 (金尾昌美) (Koshikawa Masami) (80291045)	国立研究開発法人国立環境研究所・地域環境保全領域・主幹 研究員 (82101)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関