

製品等に含まれる有害金属類等の含有量の測定について

1. 平成 18 年度測定結果の概要

1.1 目的

近年、製品等に含有される物質の健康・環境への影響を把握することが課題となっており、昨年 4 月に閣議決定された第 3 次環境基本計画においても、製品中に含まれている化学物質の種類・量や、製品の廃棄に伴う排出量が必ずしも十分に把握されていないことが指摘されている。

また、EU 諸国では、廃電気・電子機器に含まれる重金属や臭素系化合物に起因する廃棄物処理過程での汚染が問題となっており、このため、RoHS 指令（電気・電子機器における特定有害物質の使用制限指令）により、鉛、水銀、カドミウム、六価クロム、ポリ臭素化ビフェニール(PBB)、ポリ臭素化ジフェニルエーテル(PBDE)の使用が禁止されている。また、自動車、電池、包装等においても、重金属類等の使用の制限が行われている。

このような背景を踏まえ、廃棄物から環境中に排出される有害金属の量をモニタリングする一手法として、廃棄される製品類のうちプラスチック類に含まれる重金属類を測定した。

1.2 対象とする製品の選定

対象製品の選定は、RoHS 指令の規制対象製品を中心に電化製品、玩具、その他家庭で多く使用されている製品から選定した。また、製品を電化製品類、玩具・レジャー用品類、トレイ・容器・日用雑貨類の 3 つの製品群に分けた。

なお、容器、袋等においては、プラスチックの材質の違いにより分別した。

表.1 有害金属類等の測定対象製品等

製品群	製品例
電化製品類	電子レンジ、ファンヒーター、温風器、除湿機等、掃除機、炊飯器、電気ポット、置時計、ヘアードライヤー等 プリンター、携帯電話機、電卓 ラジカセ、ビデオレコーダー、家庭用ゲーム機、家庭用照明（かさ）
玩具・レジャー用品類	プラスチック玩具、ビニールボール、スキー板、スノーボード等
トレイ・容器・日用雑貨類	弁当容器、カップ麺容器、洗剤容器、袋、ペットボトル等 バケツ、かご、歯ブラシ、ライター、ハンガー等

1.3 対象とする製品等の収集

1.3.1 収集の方法

対象とする製品の収集は、以下の2通りとした。

千葉県流山市クリーンセンターが収集した廃棄物中から選別収集
いである株式会社社内協力者からの提供

1.3.2 収集の結果

収集した製品等の概要を表.2に示した。

表.2 測定対象製品等の収集状況

製品群	製品等数
電化製品類	58
玩具・レジャー用品類、	11
トレイ・容器類・日用雑貨類	26

計 95 品目

さらに、家電製品等については製品中の異なる測定部位から、2～3部品を選
定し、計 259 試料をスクリーニング分析に供した。

なお、今回収集した製品等は廃棄物を中心としたものであり、主に 2006 年 7
月の RoHS 指令発効以前の製品であると考えられる。

1.4 有害金属類等の測定分析

1.4.1 測定項目

測定項目は表 3 に示すとおりである。

RoHS 指令対象物質のほか、測定可能な物質から選定した。

表 3 製品等に含まれる有害金属類等の測定項目

測定項目		RoHS 指令対象
Hg	水銀	
Cd	カドミウム	
Pb	鉛	
Cr	クロム	(六価クロム)
Cu	銅	
Ni	ニッケル	
Zn	亜鉛	
Co	コバルト	
Mn	マンガン	
V	バナジウム	
Sn	スズ	
As	砒素	
Sb	アンチモン	
Tl	タリウム	
Ba	バリウム	
Se	セレン	
Te	テルル	
Be	ベリリウム	
Fe	鉄	
Ti	チタン	
Ca	カルシウム	

1.4.2 スクリーニング分析

(1) 測定方法

選定した試料から代表的なプラスチック類を分別して、259 試料について蛍光 X 線によるスクリーニング測定を実施した。測定方法は以下のとおりである。

前処理 : 粉碎または非破壊

分析方法 : 蛍光 X 線分析 (プラスチック標準試料を用いた検量線法)

(2) 測定結果

蛍光 X 線を用いて金属類等をスクリーニングした結果を表.4 に示した。

表.4 蛍光 X 線によるスクリーニング測定結果

元素名	検出数
カドミウム	8/259
鉛	28/259
クロム	19/259
水銀	0/259
臭素	30/259

注) 検出数 / 測定検体数 (100ppm 以上のものを検出とした)

なお、臭素は金属類には含まれないが、RoHS 指令により PBB 及び PBDE が規制対象となっていることから、参考として測定を行った。

1.4.3 精密測定

蛍光 X 線によるスクリーニングを行った試料から、有害金属等が検出された試料を中心に、製品が偏らないよう選別し 101 検体について測定を実施した。

(1) 測定方法

水銀以外の項目

(社)日本化学工業協会「化学製品中の特定微量金属成分測定方法の標準化・プラスチック化学分析法マニュアル」4 章 開放系酸分解-ICP-AES による Cd、Cr の分析および 6 章 密閉系酸分解 ICP-AES による Cd, Cr, Pb の分析
前処理 : 4 章 酸による湿式分解 (硝酸 + 塩酸 + 過塩素酸)
: 6 章 酸による MW 分解 (硝酸 + フッ化水素酸 + 過酸化水素等)
分析方法 : ICP-AES による測定

水銀

平成15年度経済産業省「化学製品中の特定微量金属成分測定方法」
還流冷却/酸分解-還元気化原子吸光法
前処理 : 過マンガン酸カリウム、硫酸による還流冷却加熱分解
分析方法 : 還元気化・原子吸光法による測定

(2) 測定結果の概要

精密分析の測定結果の概要を表 5 に示した。

表 5 精密分析結果の概要

測定項目	検出数
Cd カドミウム	8/101
Pb 鉛	14/101
Cr クロム	6/101
Hg 水銀	0/101
Cu 銅	3/101
Ni ニッケル	1/101
Zn 亜鉛	37/101
Co コバルト	0/101
Mn マンガン	1/101
V バナジウム	0/101
Sn スズ	5/101
As 砒素	5/101
Sb アンチモン	24/101
Tl タリウム	0/101
Ba バリウム	74/101
Se セレン	4/101
Te テルル	0/101
Be ベリリウム	0/101
Fe 鉄	31/101
Ti チタン	73/101
Ca カルシウム	70/101

100ppm (水銀は 10ppm) 以上検出されたもの

検出された物質のうち、鉛、亜鉛、アンチモンについては、10,000ppm 以上の含有が認められたものがあった。鉛及び亜鉛は安定剤や顔料等、アンチモンは難燃剤としての添加と考えられ、アンチモンが検出された試料については、スクリーニング分析(蛍光 X 線測定)で臭素が高い濃度を示すものが多かった。検出数では、バリウムが測定試料全体の 7 割以上から検出された。

1.5 製品ごとの測定結果について

製品ごとの測定結果例として、プラグ類及びビニールテープの測定結果の詳細を以下に示す。

1.5.1 プラグ類

精密測定では、スクリーニング分析において高濃度の鉛が検出されたプラグ等から、プラグ 3 種類、電源コード 1 種類の計 4 種類・4 試料（1 種類につき 1 試料）についても分析を行った。なお、スクリーニング分析（蛍光 X 線測定）において塩素が多く検出されており、これらの材料は PVC（軟質性の塩化ビニル）系樹脂であると考えられる。

鉛については、4 試料すべてから検出され、9,200～19,000ppm であった。アンチモンは 2 試量が 100ppm 未満であった他、7,700、17,000ppm であった。

鉛は安定剤、アンチモンは難燃剤として添加されたものと考えられる。蛍光 X 線の測定結果では、臭素はいずれも検出されておらず臭素系の難燃剤は使用されていないと考えられる。

1.5.2 ビニールテープ

日用雑貨のうち、輸入品と国産品が入手できたビニールテープについて、輸入品と国産品の比較を表 6 に示した。

試料 A 類（輸入品 群）3 種類

試料 B 類（輸入品 群）3 種類

試料 C 類（国産品群）3 種類

表 6 ビニールテープ類測定結果（精密測定）

項目	A 類	B 類	C 類
Cd	220～310	<100	<100
Pb	5,800～13,000	7,900～18,000	<100
Cr	<100～1,400	<100～1,900	<100

輸入品については、鉛は全試料、カドミウムは試料 A 類で検出された。また、クロムは A 類・B 類共に黄色のテープより検出されていた。

国産品は鉛、カドミウム、クロムいずれも検出されていない。

1.6 スクリーニング分析（蛍光 X 線測定）と精密分析（ICP 発光測定）の比較
スクリーニング分析（蛍光 X 線測定）と精密分析（ICP 発光測定）の測定結果を比較したところ、各項目においておおむね良好であった。

以下、項目ごとに示す。

1.6.1 カドミウム

カドミウムの蛍光 X 線と精密分析の相関図を図 1 に示した。

相関は良く精密分析の値と 1 : 1 の割合で一致した。

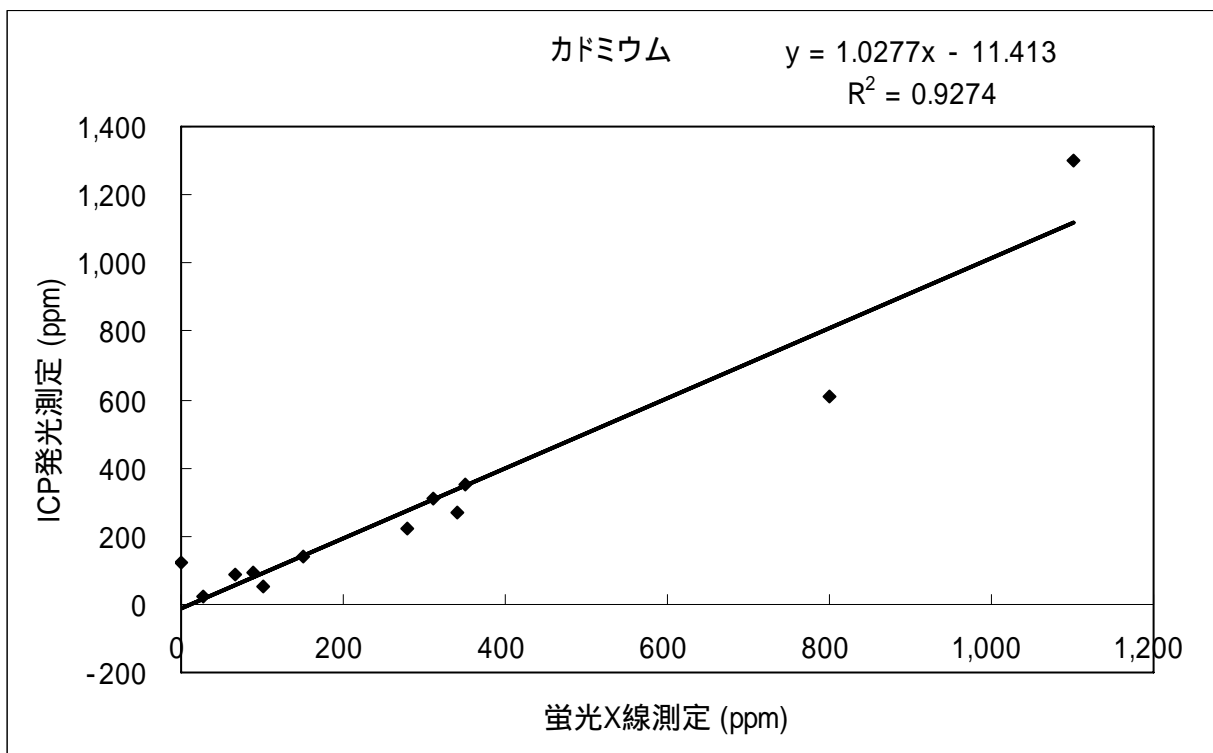


図 1 カドミウム

1.6.2 鉛

鉛の蛍光 X 線と精密分析の相関図を図 2.1 に示した。

10,000ppm 以上の高濃度でばらつきが大きく、精密分析との比は 0.6 : 1 であった。ただし、10,000ppm 以下の測定値では、相関も良く精密分析と 1 : 1 の割合で対応していた。

10,000ppm 以下における相関図を図 2.2 に示した。

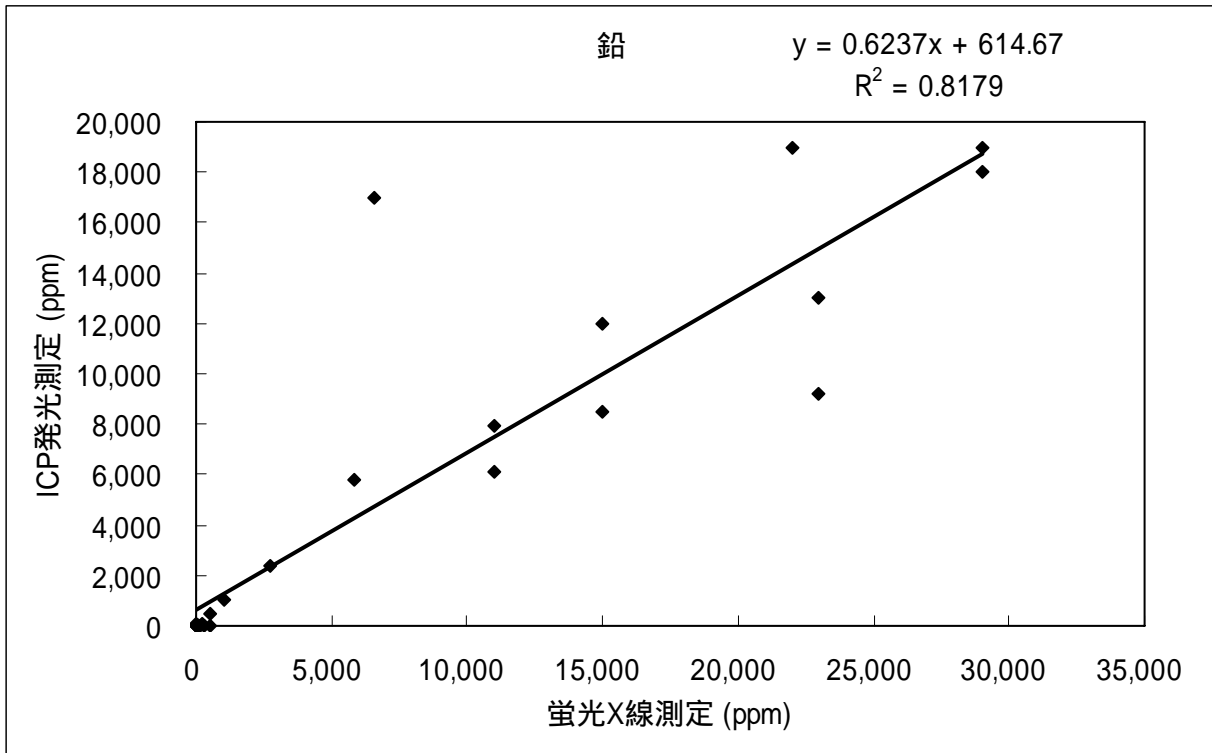


図 2.1 鉛

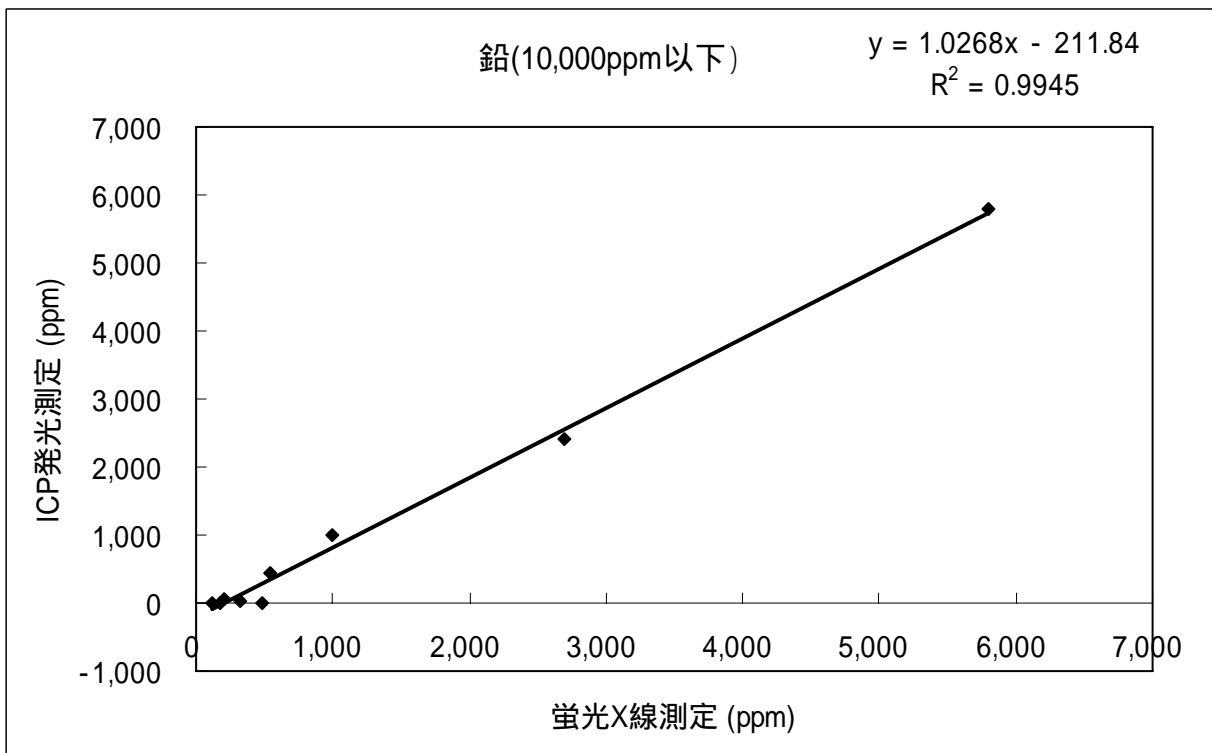


図 2.2 鉛 (10,000ppm 以下)

1.6.3 クロム

クロムの蛍光 X 線と精密分析の相関図を図 3 に示した。

蛍光 X 線測定が高く出ているものもあるが、概ね 1 : 1 の割合であった。

蛍光 X 線分析では、塩素等の妨害ピークが生じやすいので、注意が必要である。

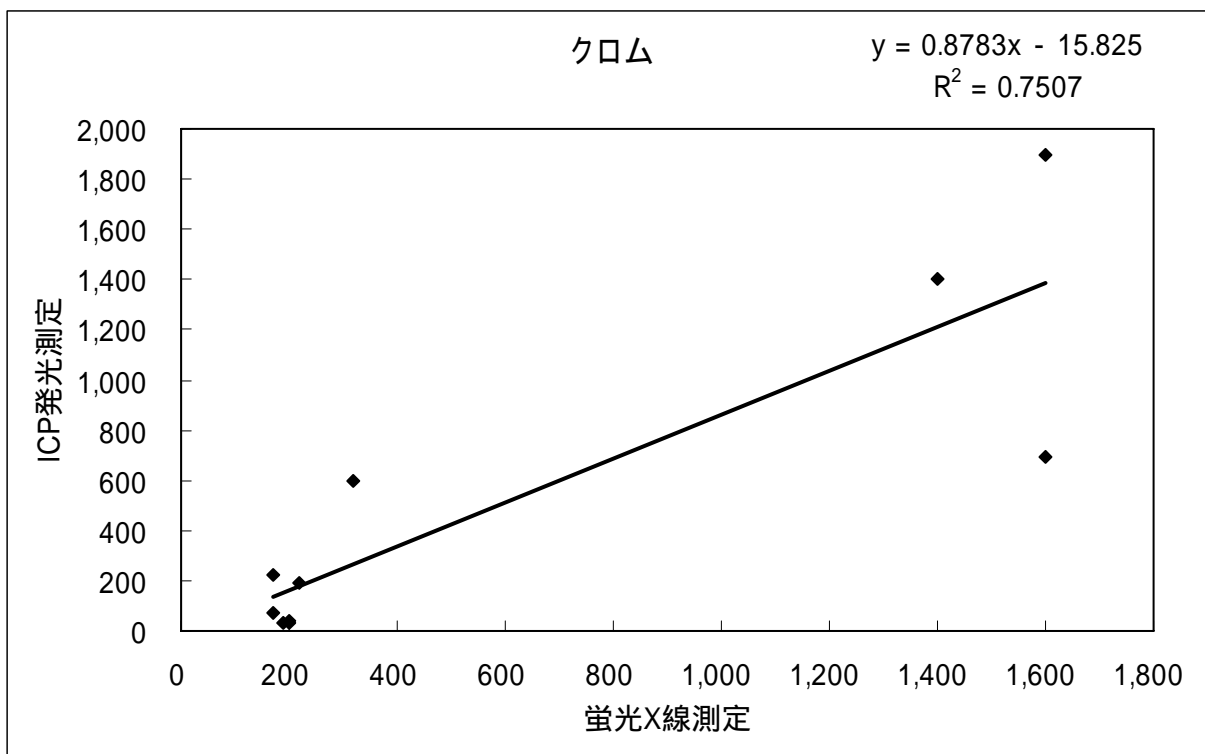


図 3 クロム

1.6.4 水銀

水銀は、すべての試料について、蛍光 X 線測定の結果は 100ppm 以下、精密測定の結果は 10ppm 以下であった。

なお、蛍光 X 線測定では、臭素等の他の元素による妨害ピークが生じやすいので、注意が必要である。

2. 平成 19 年度測定計画（案）

2.1 測定対象

平成 18 年度は、全体的傾向を把握するため幅広く、蛍光 X 線測定では 259 試料、ICP 発光分光測定では 101 試料について測定を実施した。

平成 19 年度は、対象を絞り ICP 質量分析計を用い、低濃度まで測定を行なうこととする。

対象として、下記について 100 試料のスクリーニング（蛍光 X 線測定）を実施し、その中より同種の部位 10 試料程度ずつ 50 試料について測定を実施する。

平成 18 年度調査において鉛をはじめ金属の含有が認められたポリ塩化ビニル系プラスチック類（例：電化製品中のプラグ、コード類など）、難燃剤の添加が考えられる部品（アイロン、炊飯器など）家庭からの排出量が多いと考えられる玩具、ごみ袋、食品トレイ、容器類など

2.2 測定項目

測定項目は平成 18 年度調査と同様とする。

2.3 試料の分析

2.3.1 スクリーニング分析

選定した約 100 製品について、プラスチック標準試料を用いた蛍光 X 線法によるスクリーニング測定を実施する。

2.3.2 精密測定

蛍光 X 線によるスクリーニングを行った試料から、同種の部位 10 試料程度ずつ 50 試料を選定し、ICP 質量分析法による精密測定を行う。

測定方法は以下のとおりである。

水銀以外の項目

(社)日本化学工業協会「化学製品中の特定微量金属成分測定方法の標準化・プラスチック化学分析法マニュアル」

前処理 : 酸による湿式分解（硝酸 + 塩酸 + 過塩素酸）

: 酸による MW 分解（硝酸 + フッ化水素酸 + 過酸化水素等）

分析方法 : ICP 質量分析法による測定

水銀

平成 15 年度経済産業省「化学製品中の特定微量金属成分測定方法」

還流冷却/酸分解-還元気化原子吸光法

前処理 : 過マンガン酸カリウム、硫酸による還流冷却加熱分解

分析方法 : 還元気化・原子吸光法による測定

参考 1 プラスチック製品中の重金属類に関する最近の主なトピック

プラスチック製品中の重金属類に関する最近の主なトピックを下表にまとめた。なお、記事内容中の「基準」については、それぞれ我が国の食品衛生法及び米国の関係法令等に基づく基準等異なる基準を引用しているため、単純な比較はできない。

番号	製品	金属 (部位)	各社プレスリリースまたは記事内容
1	冷凍保存用バッグ	鉛	<p>プレスリリース：「LaQuPa（ラクーパ）・ストックバッグ」の件</p> <p>呉羽化学工業株式会社（東京都中央区 社長：田中 宏）が輸入販売している冷蔵保存用ジッパーバッグ「LaQuPa（ラクーパ）・ストックバッグ」の一部の製品から鉛成分が検出され、食品衛生法の規格基準を超えていることが判明しました。</p> <p>尚、検出された鉛成分は野菜や食品を冷蔵庫に保存するなどの通常のご使用においては溶け出す恐れはございませんので、直ちに健康に影響を与えるものではございませんが、当社は、お客様に対する安全な製品・サービスの提供を重視しており、万全を期すために全ての当該製品を自主回収させていただくことと致しました。</p> <p>株式会社クレハ ニュースリリース（2004年7月14日）</p>
2	レジ袋	鉛	<p>記事：色付きレジ袋の一部に鉛、京都市が使用自粛を求める</p> <p>全国展開している大手の百貨店の食品売り場などの色付きレジ袋の一部に、有害な重金属の鉛が含まれていることが、京都大学環境保全センターの分析でわかった。</p> <p>レジ袋に含まれる重金属については法的規制はなく、今回見つかったものの大半は中国製と見られる。同センターと共同で調査を行った京都市は、食品が直接接触する可能性もあるとして使用の自粛を業者側に求めている。</p> <p>同センターは昨年12月と今年1月の計2回、京都市内で収集された家庭ごみからレジ袋2487枚を回収。このうち、黄、オレンジ、緑などに着色された158種類220枚について、重金属などの濃度を調べる蛍光X線分析を行ったところ、30種類120枚からそれぞれ1万6000ppm～130ppmの鉛を検出した。</p> <p>YOMIURI ONLINE 掲載記事（2007年5月26日）</p>

番号	製品	金属 (部位)	各社プレスリリースまたは記事内容
3	中国製玩具	鉛(塗料)	<p>プレスリリース：「きかんしゃトーマス」木製レールシリーズ一部自主回収のお知らせ</p> <p>弊社が平成17年4月以降に販売しました玩具、「トーマス木製レールシリーズ」の一部商品の塗料に米国の基準値を超えた鉛が使用されていることが、6月12日製造元であるRC2社(米国)より報告を受けました。</p> <p>それを受け、日本国内の発売元である弊社では、お客様の健康と安全を最優先し、ただちに対象商品を自主回収させていただくことを決定致しました。</p> <p>株式会社 ソニー・クリエイティブプロダクツ 報道発表(2007年6月15日改訂版)</p>
4	中国製玩具	鉛(水性インク、塗料)	<p>記事：米トイザラス、中国製玩具を回収・絵画セットから鉛</p> <p>米玩具専門店最大手のトイザラスは30日、中国製のクレヨンや色絵の具などが入った絵画用具セットから規定量を超える鉛が検出されたため、約2万7000個の製品の回収を始めたと発表した。</p> <p>NIKKEI NET 掲載記事(2007年8月31日)</p>
5	中国製玩具	鉛(塗料)	<p>記事：米マテル社、鉛検出で中国製玩具を回収 1カ月で3度目</p> <p>ニューヨーク 米消費者製品安全委員会(CPSC)は4日、米玩具大手マテル社が販売する中国製おもちゃの塗料から、大量の鉛を検出したとして、回収すると発表した。マテル社のおもちゃがリコールされるのは、この1カ月で3度目となる。</p> <p>回収対象となったのは、2006年9月30日から今年8月20日までに作られた、バービー人形のアクセサリなど67万5000個。また、マテルの子会社フィッシャー・プライスのブランドで発売されている「Big Big World 6-in-1 Bongo Band」の、8900個。</p> <p>CNN(Cable News Network) 掲載記事(2007年9月5日)</p>
6	中国製タンブラー	鉛(ふた)	<p>プレスリリース：販売促進キャンペーン記念品回収について</p> <p>2007年8月度に全国販売会社で実施いたしました販売促進キャンペーンの記念品「カラータンブラー」の蓋部分の成分に、国が定める基準値を超える鉛成分が含有されていたことが判明いたしました。これに伴い、既に配布した同記念品を可及的速やかに回収するべく弊社及び、全国販売会社で取り組んでいく所存です。</p> <p>日産自動車株式会社 プレスリリース(2007年9月7日)</p>