

【3K133009】廃電気電子機器中の難燃剤の環境挙動予測評価による適正管理技術の確立に関する研究（H25～H27；累計予算額 28,295 千円）

羽成 修康（国立研究開発法人産業技術総合研究所）

## 1．研究開発目的

電気電子機器に用いられるプラスチックから成る筐体には、高性能化のため、様々な化学物質が添加されており、なかでも難燃剤は多用され、工業製品にはパーセントオーダー（5%前後）で添加されていることが知られている。そのため、人の健康と環境の保護などを目的とし、RoHS 指令により臭素系難燃剤（Brominated flame retardants、BFR）などが規制され、研究者らは BFR の環境モニタリングやリスク評価のデータ蓄積を実施し、対応策を提案してきた。ただし、この研究成果は特定成分に特化しており、信頼性は高いものの、添加剤として含有する他の化学物質を評価することは困難であるという欠点がある。また、分析結果の正確性を高めるには基準・標準が必要であるが、現状では純度が不明瞭な市販品に頼らざるを得ず、分析精度の信頼性向上が必要となる。そこで本研究では、これら問題点を解決し、電気電子機器筐体中の難燃剤挙動を把握するため、樹脂を事務機器・光学機器（例えば、パソコンやプリンタ）に限定し、主要なアクリロニトリルブタジエンスチレン共重合（ABS）樹脂及びポリカーボネート（PC）樹脂に研究対象を絞り、かつ、その樹脂に使用されている代表的な難燃剤を複数選択（TBBPA、TPP、デクロランプラス：Dechlorane plus、DP、三酸化アンチモン： $Sb_2O_3$  など）し、それら難燃剤を既知量添加して樹脂試料を作製する。これにより初めて、工業製品のバージン品（つまり、新品として添加された難燃剤量）の変動を評価可能なものになると考えられる。このため、添加量が自明となるだけでなく、物理的強度や燃焼性に関する工業製品のバージン品からの変動も把握することが可能となる。次に、作製した樹脂試料に対し、劣化の過程を模擬するため、太陽光照射環境下を想定した耐候試験を実施し、難燃剤及び元素の変化量を把握するだけでなく、物性の変化も併せて確認し、基本的な難燃剤含有樹脂の挙動を把握する。難燃剤及び元素の挙動は、産業廃棄物処分場やその周辺環境を汚染すると考えられているため、特に重要項目として評価する。加えて、樹脂の有効利用を図る観点から、限定的ではあるが、強度試験や燃焼性試験も耐候試験前後の試料において評価し、化学的・物理的観点から捉えた情報を基に、適正管理技術の確立に向けた提言を行う。

## 2．本研究により得られた主な成果

### （1）科学的意義

これまで樹脂試料中の難燃剤は、環境汚染（放出）源として懸念され、その適正管理やリサイクルへの利活用を困難にしていた。本研究課題では、既知量の難燃剤を添加した樹脂試料を作製し、これを用いて擬似的な太陽光照射環境下での耐候試験を行うことにより、基本的な難燃剤及び元素の挙動を確認した。結果として、少なくとも本研究課題での暴露条件（屋内・屋外環境想定でどちらも半年程度）では、樹脂中の有機系難燃剤が環境汚染（放出）源になる可能性は低いことを初めて明らかにした。この科学的意義は大きく、工業製品そのものを用いた場合には、工業製品に元々添加された難燃剤濃度、つまり初期値が把握困難であるため、この変動を正確に評価することが困難であった問題点を解決した成果であり、かつ、既知量の難燃剤を添加して作製した樹脂試料は、樹脂中の難燃剤分析における分析法の妥当性確認にも利用が可能な高品質な成果品である。樹脂試料中の化学物質は、近年、RoHS 指令以外でも REACH 規則などで世界的に規制が進んでおり、工業製品の輸出入での化学物質含有量確認に対して、

活用されることが期待できる。

また、元素の挙動を把握するためには ED-XRF が簡便・迅速であり、スクリーニング評価で用いられているが、本研究課題での分析対象元素では臭素及びアンチモンの挙動が定量分析結果と一致したが、他元素(本研究では、りん及び塩素)での分析結果では不一致であったため、別途検証が必要になることも明らかとなった。近年、製造・使用量が増加しているりん系難燃剤では、りんを分析対象とするが、軽元素は XRF 分析では検出感度が良くなく、また、定量分析に関する国際相互検定研究が実施されている状況から、まずは分析精度の高い分析法の検討が必要であるため、作製した樹脂試料はこの課題解決に貢献できる。臭素系難燃剤は光・熱分解特性を有し、本研究課題での暴露条件でも分解が観測されたが、樹脂試料からの放出は臭素系難燃剤及び臭素で認められなかった。ただし、脱臭素化物である分解物が検出されたことから、樹脂から放出しないとしても剥離などで樹脂外にまで影響が及んだ際に、元々添加されていた臭素系難燃剤よりも脱臭素化物の毒性影響を考慮する必要が生じる。さらには、剥離樹脂(マイクロプラスチック)としての水環境等への溶出や燃焼等によりハロゲン系難燃剤の一部は毒性の高いダイオキシン等に変化することが報告されており、ハロゲン系難燃剤の適正管理はりん系難燃剤よりも困難であると考えられた。そのため、りん系難燃剤の利用が、適正管理には適していると考えられた。りん系難燃剤では、縮合型や新たな特性を追加するための難燃剤研究が盛んに行われており、技術的な進歩が今後期待される。

加えて、ある一定の短期間の工業製品の利用では、本研究課題での暴露条件の結果と同様に、樹脂の劣化が著しくなく、かつ、樹脂からの有機系難燃剤及びその有機系難燃剤の構成元素の放出、曲げ強度及び燃焼性の顕著な低下も認められなかったため、ハロゲン系難燃剤含有樹脂では、短期間での回収周期と定め、マテリアルリサイクルを方策とすること、新たに作製する筐体では、ハロゲン系難燃剤の使用を控え、りん系難燃剤を添加した工業製品の製造量を増加させることでさらに非ハロゲン化を進め、これまで流通している樹脂のリサイクルでは、エコマークなどで明確な区別を行い、添加された難燃剤の種類毎に、マテリアルリサイクルを実施することが効果的であるという結論に至った。

## (2) 環境政策への貢献

### < 行政が既に活用した成果 >

特に記載すべき事項はない。

### < 行政が活用することが見込まれる成果 >

本研究により環境政策に活用できる新たな知見・技術・提言としては、「作製した樹脂試料の利用」が挙げられる。樹脂試料とは、既知量の難燃剤を添加して、作製したプラスチックディスクのことであり、これを用いて廃棄物中の難燃剤分析の従事者である研究者・事業者等が日常使用している分析法の妥当性確認及び内部精度管理が可能となり、ひいては得られた分析値の信頼性向上に繋がると期待される。特に、りん系難燃剤では、未だ分析手法が確立されておらず、分析値の国際相互検定等が実施されている状況であるため、既知量のりん系難燃剤が含有した樹脂試料の利用価値は高いと考えられる。

さらに、樹脂中の臭素及びアンチモンの挙動を把握するため、ED-XRF の利用を推奨する。簡便であることは既報において明らかとなっていたが、それらの挙動が定量分析結果と一致するかは定かではなかった。本研究成果において、臭素及びアンチモンでは ED-XRF 分析と定量分析の結果が良く一致していたことが明らかとなったから、ED-XRF が分析精度の高いスクリーニ

ング評価法として利用可能であると考えられた。また併せて、作製した樹脂試料を ED-XRF 分析での妥当性確認に用いることで、装置の妥当性の検証にも利用可能と考えられる。

樹脂中の難燃剤の挙動においては、有機系難燃剤（DP、TBBPA、DBDE、TPP）及び無機系難燃剤（ $Sb_2O_3$ ）の挙動の違いが明らかとなった。有機系難燃剤、特に臭素系難燃剤 TBBPA 及び DBDE は分解し、濃度が減少傾向であったが、臭素量としては変動せず、分解物が樹脂中にそのまま残留していることが明らかとなったため、分解物の濃度及びリスク評価も適正管理技術の確立には重要であると考えられた。一方の無機系難燃剤  $Sb_2O_3$  ではわずかながら溶出が起きることが確認された。そのため、今後、新規に筐体として流通させるためにはハロゲンフリーやアンチモンフリーが謳われていることもあり、かつ、無機系難燃剤は溶出の可能性が懸念されたため、溶出や燃焼による副生成の可能性が低いと考えられているりん系難燃剤の添加を基本とすることを推奨したい。また、すでに流通している樹脂をリサイクルする場合は、製品の回収周期を短くすることで、樹脂の劣化を抑えるだけでなく、有機系難燃剤の放出の可能性を可能な限り低減し、ハロゲン系難燃剤からの燃焼等による副生成物の発生リスクを低下させるため、マテリアルリサイクルが現実的な対応策であると考えられる。さらに、無機系難燃剤の溶出は、別途、必ず評価すべきと考える。

### 3．委員の指摘及び提言概要

廃電気電子機器中の難燃材に注目し、とくに環境中での耐候試験による物性の変化と元素の挙動を把握した点は評価できる。しかし、難燃剤全体に一般化した議論が行えるのかは疑問であり、「適正管理技術の確立」の観点からは課題抽出に終わっている。ライフサイクルアセスメントの観点、難燃剤の環境汚染レベルとの環境側面からの比較等の広い視野から評価する必要がある。

### 4．評点

総合評点：B