

EFSOT : 環境対応次世代接合技術の開発(鉛フリーはんだ構成成分の生物および環境影響評価)

EFSOT : Next Generation Environment-Friendly Soldering Technology

(Evaluation of Biological and Environmental Impacts of Pb Free Solders)

東北大学 佐藤洋、慶応大学 大前和幸、順天堂大学 千葉百子
国立環境研究所 ○高松武次郎、静岡大学 久保井徹
東京大学 須賀唯知、日立 岡本正英
産業技術総合研究所 稲葉敦 伊坪徳宏
日本電気 中本信也 平尾英司

Tohoku Univ, Hiroshi Satoh, Keio Univ, Kazuyuki Omae, Juntendo Univ, Momoko Chiba
National Inst. of Environmental Studies, Takejiro Takamatsu, Shizuoka Univ. Tooru Kuboi
Univ. of Tokyo, Tadatomo Suga, Hitachi, Masahide Okamoto
National Inst. of Advanced Industrial Sci. and Tech. Atsushi Inaba, Norihiro Itsubo
NEC Shinya Nakamoto, Eiji Hirao

要旨

鉛フリーはんだの世界的な普及を促進するためには、無鉛はんだの対環境性に対する国際的な認識を一致させることが重要である。本報告は、無鉛はんだ構成成分の生物への安全性、および地球環境への負荷を明らかにすることを目的にして、成分の溶出・拡散、土中微生物への影響測定、ラットへのSbの経気道投与実験などを行った。また、地球環境への影響評価として、組み立てプロセスでのエネルギー消費量、資源枯渇性の検討および被害算定型の健康影響評価の課題抽出などを行った。

キーワード：鉛フリーはんだ、環境負荷、溶出、安全性、動物実験、LCA

Summary

To promote the spread of lead-free solder throughout the world, it is essential that an international consensus on its environmentally friendly properties should be obtained. To clarify the safety of lead-free-solder components for living things and their load on the global environment, preliminary studies were performed on the elution by rain and diffusion of these components in the soils and measurements were taken to determine their effects on field organisms. Oral-administration experiments on rats were also performed to study acute toxicity. Furthermore, to assess the effects of these components on the global environment, energy-loss of the assembling process, depletion of resources and a new a method creation of human health were studied.

Keywords: lead-free solder, environmental load, elution, oral, safety, animal experiments, LCA

1. 緒言

地球環境保全のため、鉛の使用規制が進んでおり、電子機器に使用するはんだに対しても、欧州で規制法案が成立し、2006年7月からはんだ中の鉛の廃止が決定された。

これに対して、米国、欧州および日本などでは、それぞれ地域内のプロジェクトや学会などによって、技術開発を行ってきている。しかし、研究開発は材料、プロセスあるいは信頼性技術の開発に偏重しており、材料の対環境性や安全性についての評価は十分になされてきていない。

そこで、本プロジェクトは、鉛フリーはんだ材料の生物学的な影響や対地球環境性の評価、リサイクル技術および生産技術の高度化などによる総合的な技術開発成果を、国際的に共有化することによって、世界的な鉛フリーはんだの普及を図ることを目的にした。

本論文内容は、この中で、鉛フリーはんだ構成成分の溶出過程、生物学的な影響、および地球環境に及ぼす影響などを調べた結果であり、特に溶出や土壌への影響について詳しく報告する。

2. 概要

プロジェクト全体は、WP1(生産技術の高度化)、WP2(生物影響評価)、WP3(環境影響評価)およびWP4(資源循環)の4つのWPで構成されている。このうちWP1と4については、別途報告した。本報告は、WP2および3に関する内容である。

WP2では、表1に示したように、鉛フリーはんだ構成金属の溶出や拡散などによる環境への拡散、微生物への影響、動植物への影響などを明らかにして、鉛フリーはんだの安全性を確認することを目的にしている。また、WP3では、WP2の結果も踏まえて、環境影響評価の観点からエネルギーや健康影響などを評価することを目的にしている。

以下、WP2およびWP3の2002年度までの成果を簡単に記し、ついで溶出や拡散などの解析結果について詳述する。

2.1 生物影響評価

(1) 摂取経路・形態

本テーマは、国立環境研究所と静岡大学が担当した。天然降雨による鉛フリーはんだ成分の溶出、土壌中の分

表1 WP2, 3の担当と内容(2002年度)

WP	担当	TASK名	内容
2	国立環境研 静大	人体に至る摂取経路・形態の研究	・溶出と土壌拡散経路形態 ・土壌微生物への影響 ・植物への影響
	東北大 順天堂大 (慶応大)	生物への安全性の検討	・毒性の評価(動物実験等) ・生殖毒性の文献調査
	順天堂大 日立	バイオセンサー原理確認	・クロチオネインの誘導性(マウス)
3	東大 日立	組立て工程エネルギー消費	・実験データからの詳細解析
	日本電気	製品でのLCA評価	・資源枯渇性の評価
	産総研	被害算定型健康影響評価 国際交流	・評価方法と課題の抽出 ・既存データでのLCIA評価

布(拡散)、土壌細菌への影響、さらには植物の発芽や成長に対する影響などを調べることを目的としている。溶出や細菌への影響については、次章で述べる。植物影響については、2002年度は稲に特化してAs(参照)、SbおよびBiの発芽と成長に対する試験を行った。基本的には、前年度までの麦、小松菜、うまごやし、ごまなどの4種の植物の発芽と同様に、影響は $A_s > S_b > B_i$ の順であり、Biの影響は小さいことなどがわかった。来年度は、稲を用いて、米の状態まで育てて、影響を調べると同時に体内での分布を調べる予定である。

(2) 生物への安全性の評価

本テーマは、東北大、慶応大および順天堂大が担当した。

2002年度の実施項目としては、胎児への影響の文献調査とSbのラットを用いた経気道試験を行った。試験はOEC Dの試験法にしたがい、設備もGLP(Principles of Good Laboratory Practice(1997))を用いて(株)三菱化学安全科学研究所鹿島研究所で実施した。この結果、Ag, Bi, In, SbおよびPb(参照)に対して、金属状態での毒性として以下のことが判明した。①急性毒性については、各元素とも実験範囲では有意差がなかった、②慢性毒性試験では、PbとSbが同等の有意な結果が得られた。他の元素は影響が小さい、③発がん性予備試験では、Sbのみが明白な影響を示した。④Bi, Sbの経気道試験の結果、Sbの影響が大きいことがわかった。以上のように、金属状態の毒性としては、SbのみがPbよりもむしろ強い毒性を示し、他のAg, In, Biの安全性は高いという結果が得られた。

(3) 機能性蛋白質による毒性のセンシング

有毒性の簡便な測定を目的にして、センシングにメタロチオネインの体内での誘導性を、マウスを用いて評価した。担当は順天堂大である。その結果、Biのメタロチオネイン誘導性は比較的低いが、誘導性を高めれば、センサとしての可能性があることがわかった。今回実験した難溶性の摂取ではなく、易陽性の摂取で誘導性の向上の可能性があると考察できた。

2.2 ライフサイクル全般にわたる環境影響評価

本開発項目は、東京大学、産業技術総合研究所、日本電気、日立製作所が担当した。

鉛フリーはんだ化を推進する上での基本的な事項として、鉛フリーはんだ化によって、真に地球環境や人体に優しい状態が実現できることを明らかにする必要がある。また、資源状態やコストに対する見通しが必要である。

(1) 資源状態の分析

製品のライフサイクル全体でのLCA評価の精度の向上のために、鉛フリーはんだを用いた場合の資源性について、各元素の資源散逸モデルをモデル化して調べた。2002年度については、Ag, Zn, Biなどの散逸量は他の用途に比較して小さく、資源的に大きな問題にはならないことが推定できた。しかし、Snについては不確定要素が大きく、散逸量の推定に至らなかった。今後は、得られた結果を用いて、製品のLCA評価を行う。

(2) 組み立て工程でのエネルギー消費

2001年度には、リフローはんだ付けでのエネルギー消費を詳細に調べ、鉛フリー化による装置の早期導入で、エネルギー消費は低減できることを示した。2002年度はもう一つの代表的な工法であるフローについて、詳細な解析を行った。これによると、実際のフロー工程でのデータから、フロー単独でも従来から言われておる予想増加量の30~40%に対して、実際には13%程度と小さいことがわかった。したがって、鉛フリー化の推進障害である組み立て工程でのエネルギー問題は、従来考えられていたものよりも、小さいことが明白になった。

(3) 健康影響の評価

本タスクは、2002年度にスタートした。目的は、従来のLCA手法と異なった被害算定型手法による環境影響と健康影響の統合的な評価を行い、欧米などのコンセンサス形成を積極的に進めることである。本手法の特徴は、種々の影響のトレードオフの関係を考慮して、最終的に影響評価ができる点であり、手法開発自体が大きな技術的・社会的貢献になる。2002年度は、本手法に必要な重金属の被害係数を開発するための調査を実施し、課題を明確化した。また、既存のデータを用いたLCA評価を試行して、鉛フリー化の必要性があることを明らかにした。2003年度以降の開発を加速する。国際プロジェクトの主要な議論になるテーマである。

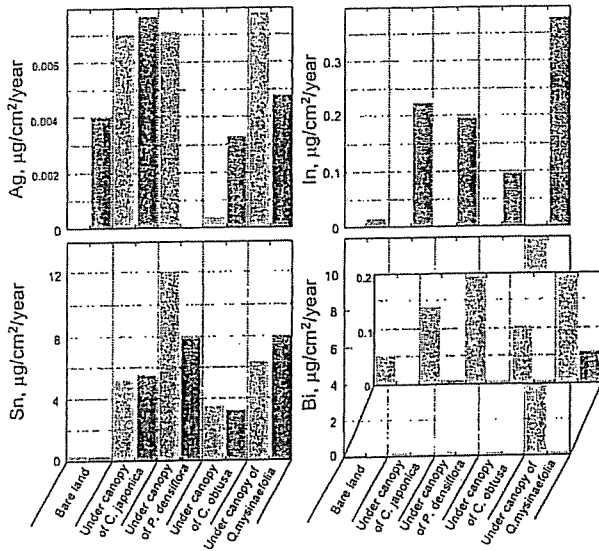
3. 摂取経路の把握

本報告では、概要に続いてWP2の摂取経路の把握について詳細な内容を報告する。

(1) 溶出と土壌中の動態挙動の解析

溶出については、筑波の国立環境研の敷地内で、天然降雨による鉛フリーはんだからの溶出量を更地や樹下に設置したカラムを用いて、調査した。2002年度までに、約1.6年のデータを採取した。図1には、年間溶出量から求めた平均の溶出性の結果を示した。一般に樹下での溶出量が多いが、とくにBiなどはシラカシの下での溶出量が多い。これは樹脂に含まれる樹液などの影響であると考えられる。全体として見た場合、溶出量はAgが極めて少ないが、他の成分は1年間で0.数から十数 $\mu\text{g/g}$ 程度溶出する。一方、図2には、鉛フリー成分の土壌中の分布を示した。これは、ライシメータと呼ばれる大型の土壌カラムへモデル降雨を降らせ、鉛フリーはんだからの溶出成分の土壌中への浸透性や蓄積性を、深さ方向でサンプリングし、ICPマスを用いて分布を調べたものである。この結果金属の大部分は、土壌の最表層に止まっていることがわかった。しかし、重汚染土(土壌表層5cmの汚染度が天然付与量の50~100倍になるように調整したもの)では、下層への移行が起こり、 $In > Bi > Sn > Ag > Sb$ であることなどがわかった。

また、種々の土壌カラムでの降雨実験からは、土壌の金属の吸着・保持性は、淡色黒ボク土>褐色深林土>褐



Solder: (斜線) 0.8Ag/57Bi/Sn; (点線) 3Ag/2In/1Bi/Sn.

図1 降雨による鉛フリー構成成分の溶出挙動

色低地土>砂丘未熟土の順であることがわかった。金属元素の動きやすさは、InとBiが大きく、SnとSbは小さく、Agは中間であることがわかった。また、全添加量に対する土壌への保持量は、深さ30cmのカラムに対して、淡色黒ボク土以外は成分の一部は通り抜けていることがわかった。これは溶出成分が土壌を通り抜け、地下水の汚染などをおこす可能性を示している。これらの移動の形態については、今後さらに詳細に検討し、摂取経路を明確化していく。

(2) 土壌微生物への影響

土壌細菌への影響を調べるため、Pb、BiおよびAgの添加形態を変えて、細菌の液体培地での増殖阻害効果を調べた。図3には、褐色森林土(Ya)および褐色低地土(Ha)での25℃、5日間放置後の細菌数を、未転嫁を100とした場合の相対値で示した。土壌によって阻害効果は違うが、この中ではAgの阻害効果が最も著しいという結果が得られた。実際の土壌への添加による阻害効果も調べたが、培地ほどではないが、影響がみられた。これについても、さらに検討を継続する。

(3) 植物への影響

2001年度までは、数種類の主要な植物に対して、その発芽や幼年期の成長に関するBi、およびSbの影響を調べてきた。その結果、大まかにはBiは影響が少ないことなどがわかってきた。2002年度は、日本の

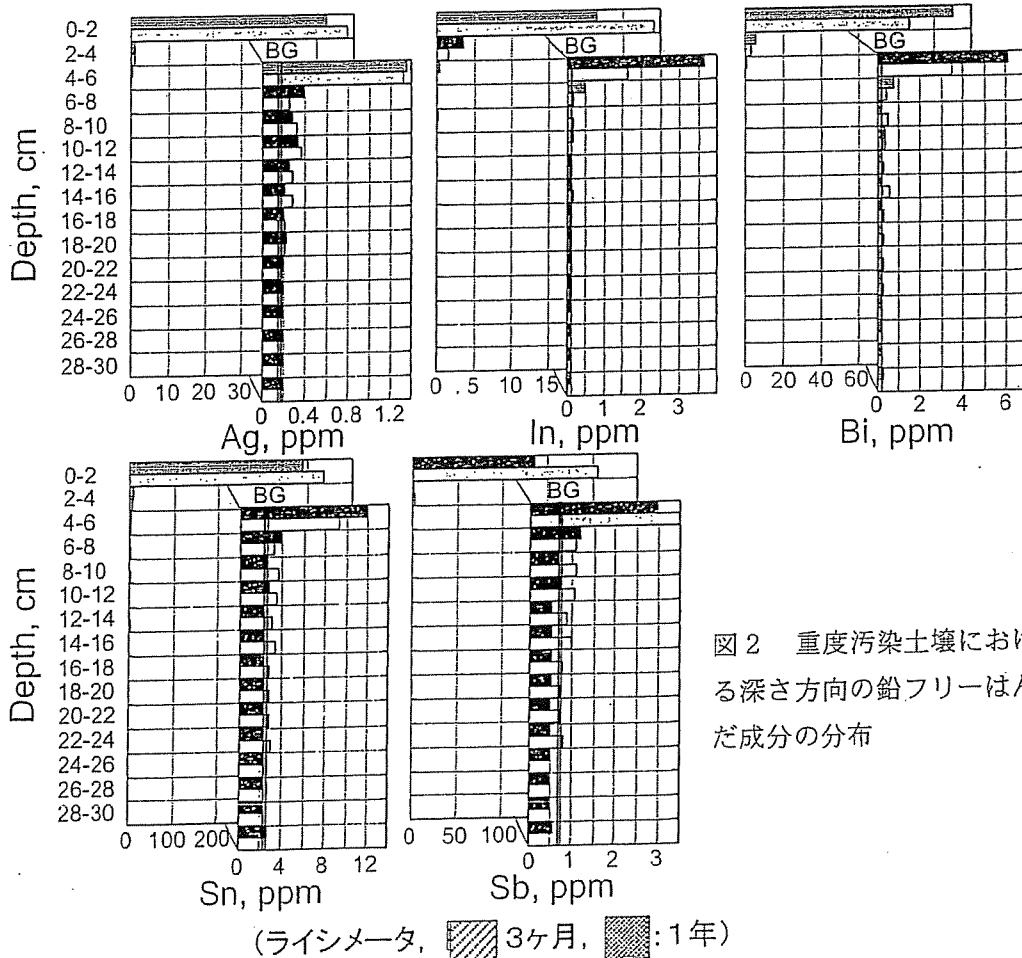


図2 重度汚染土壌における深さ方向の鉛フリーはんだ成分の分布

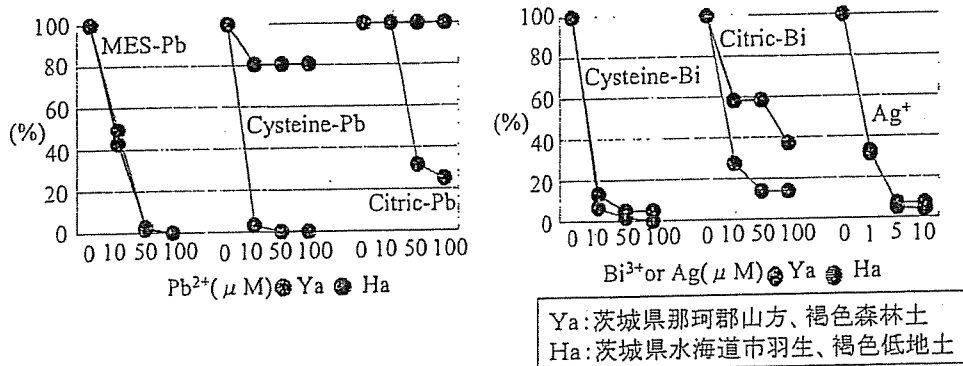


図3 Pb^{2+} , Pb および Bi 錯体あるいは Ag^+ の細菌群の数に及ぼす効果

表2 As, Sb および Bi の稲の発芽、成長に対する EC_{50} (μM)

	発芽	地上部重量	地下部重量	葉長
As(III)	182	3	6	23
As(V)	n.m.	36	88	145
Sb	>2000	17	1390	54
Bi	>5000	698	>2000	>2000

n.m.; not measured

>; higher than measured maximum concentration

主食である稲（こしひかり）に特化して特に青年期の成長におよぼす影響を調べた。表2には、 EC_{50} (μM) を、発芽率、地上部および地下部の乾燥重量および葉長について得られた結果を示した。対象のAsの毒性が強いが、全体に見ると $As > Sb > Bi$ の順であった。Biの毒性は地上部の乾燥重量は有意な値が得られたが毒性自体は極めて小さいことがわかる。

13年度は、体内の分布などをさらに詳しく調べる。

4. まとめ

摂取経路や動植物に対する検討は、継続的かつ本質的な面が進んできており、全体像が次第に明らかになってきている。生物への安全性については、Sbが懸念されるデータが出てきているが、その他のAg, BiあるいはInなどの無鉛はんだ構成成分については、おおむね安全性が高いと考えられる結果が出てきている。今後は、摂取の形態や影響を総合的に評価して行くと共に、環境影響の中でもこれらの結果を応用していく必要がある。

環境影響評価では、鉛フリー化によるエネルギーや二酸化炭素の増加の問題については、影響が少ないという結果が出てきている。資源散逸についても、大きな問題はないと予測される。また、健康影響については、従来データでも安全性が高くなるという評価結果が得られてきているが、さらに手法の確立と詳細な評価を行い、欧州地域などとの議論を活発化していく。

5. 謝辞

本研究を遂行するにあたり、研究開発の必要性を認め、積極的にご支援いただいた、経済産業省、新エネルギー

産業技術開発機構、製造科学センターおよびIMSセンターに対して、深く感謝致します。また、研究遂行にあたり、データの提供等をいただいた協力企業・機関に対しても厚く御礼申し上げます。

2003年度は、国際プロジェクトとしての本格的な活動に入ります。関係各機関、各位の一層のご協力をお願い申し上げます。