詳細リスク評価書

No.42 (詳細)

インジウム及びその化合物 (Indium and Indium compounds)

目 次

本文・・		•	•	•	•	•	•	• •	•	•	•	•	•	•	1
別添1	有害性総合評価表••	•	•	•	•	•	•	• •	•	•	•	•	•	•	13
別添 2	有害性評価書・・・・	•	•	•	•	•	•	• •	•	•	•	•	•	•	15
別添3	ばく露作業報告集計表	£ •	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	28
別添4	測定分析法・・・・・	•	•	•	•	•	•		•	•	•	•	•	•	29

2011年7月

厚生労働省

化学物質のリスク評価検討会

1 物理的性状等

(1) 化学物質の基本情報

名称:インジウム及びその化合物 (Indium and Indium compounds)

名称	インジウム	リン化インジウム	インジウム・スズ酸化物 (以下「ITO」という。)
化学式	In	InP	In ₂ O ₃ /SnO ₂ の複合酸化物
分子量	114.82(原子量)	145.79	一般的に重量比 9:1 で製造
CAS 番号	7440-74-6	22398-80-7	50926-11-9
名称	酸化インジウム	三塩化インジウム	水酸化インジウム
化学式	In_2O_3	InCl ₃	In(OH) ₃
分子量	277.64	221.18	165.84
CAS 番号	1312-43-2	10025-82-8	20661-21-6

労働安全衛生法施行令別表 9 (名称を通知すべき有害物)第 58 号 (インジウム及びその化合物)

(2) 物理的化学的性状

物質名	インジウム	リン化 インジウム	ITO	酸化 インジウム	三塩化 インジウム	水酸化 インジウム
外観	銀白色の やわらかい 金属	灰白色の 金属光沢の ある結晶	淡黄色〜灰 緑色の固体	淡黄色の 結晶	白色の結晶	白色粉末
比重 (水=1)	7.282 (24 °C)	4.81 (25 °C)	不定	7.179	3.46 (25 °C)	
沸点	2072 ℃	データなし		850 °C	500℃で 分解	
融点	156.6 °C	1062 ℃		データなし		150℃ 付 近で分解
水への溶解性	情報なし	情報なし	不溶	不溶	212 g /100ml(25 °C)	不溶

○物理的化学的危険性

インジウム

ア 火災危険性 : 不燃性

イ 爆発危険性 : 空気中で粒子が細かく拡散して爆発性の混合気体を生じる。 ウ 物理的危険性: 粉末や顆粒状で空気と混合すると、粉塵爆発の可能性がある。 エ 化学的危険性: 強酸、強酸化剤、イオウと反応し、火災や爆発の危険をもた

らす。

リン化インジウム

ア 火災危険性 : イオウとの混合物を加熱すると発火する。

イ 爆発危険性 :情報なし

ウ 物理的危険性:情報なし

エ 化学的危険性:湿った空気中でゆっくり酸化される。350 $^{\circ}$ で臭化第 2 水銀

と激しく反応する。

(3) 生産·輸入量、使用量、用途

インジウム

生産量:70トン(2009年) 543.6 >> (リサイクル) (2006年)

輸入量:215 トン (塊,くずおよび粉)(2009年)

用途:銀ロウ、銀合金接点、ハンダ、低融点合金、液晶セル電極用、歯科用合金、

防食アルミニウム、テレビカメラ、ゲルマニウム・トランジスター、光通

信、太陽熱発電、電子部品、軸受金属、リン化インジウム結晶の原料

製造業者:普通品=JX 日鉱日石金属、DOWA メタルマイン、三井金属鉱業、東邦亜

鉛、日亜化学工業、三菱マテリアル、新興化学工業

高純度品=三菱マテリアル、大阪アサヒメタル工場、住友金属鉱山

リン化インジウム

用 途:InP単結晶の原料

製造業者:日亜化学工業

酸化インジウム

用途:ITO 用原料

製造業者:新興化学工業、高南無機

三塩化インジウム

用 途:透明電極材料用原料

製造業者:新興化学工業、高南無機

水酸化インジウム

用 途:酸化インジウム製造用原料、硝酸インジウム、硫酸インジウム製造用原料、

電池電極材料

製造業者:新興化学工業、高南無機

2 有害性評価の結果

インジウム及びその化合物については、平成21年度に初期リスク評価を実施し、問題となるリスクが確認されたことから、平成22年度において詳細リスク評価を実施した。有害性評価については、平成21年度に評価書が作成されたが、その後に得られたインジウム・スズ酸化物についての新たな知見を踏まえ、評価の見直しを行った。(別添1及び2参照)。

(1) 重視すべき物質性状とばく露ルート(吸入、経口、経皮)

インジウム及びその化合物は常温で固体(粉体又は結晶)であり、ほとんど気化しないが、粉末の状態で拡散するなどした場合には、取扱い時の飛散によるばく露が問題となる。特に、酸化インジウムやインジウム・スズ酸化物等のインジウム化合物を取り扱う一部の作業では、微細な吸入性粉じんが発生するので、吸入ばく露に留意が必要である。

(2) 重視すべき有害性

① 発がん性:ヒトに対しておそらく発がん性がある IARCではリン化インジウムとしての発がん性はグループ2Aと分類した。 日本バイオアッセイ研究センターで行われたインジウム・スズ酸化物(以下「ITO」という。)の長期吸入ばく露試験によりラットに発がんが確認された。そのほかのインジウム化合物の発がん性に関しては現在までに明らかな証拠はない。

NTPにおけるラットとマウスを用いたリン化インジウムの吸入ばく露による発がん実験によれば、 $0,0.03,0.1,0.3 \text{ mg/m}^3$ のリン化インジウムを6時間/日、5日/週の条件で2年間(0.03群)、22週間(ラットの0.1群及び0.3群)、21週間(マウスの0.1群及び0.3群)吸入ばく露したところ、各ばく露群で肺腫瘍の発生が確認された。肺腺腫又は腺がん担腫瘍動物発生率は、0.03群においてラット(雄、雌)44%、20%(対照群14%、2%)マウス(雄、雌)30%、22%(対照群12%、8%)と有意に増加した。また、ラットの雄3.0群で扁平上皮がんの発生が認められた。

日本バイオアッセイ研究センターにおけるラットとマウスを用いたITOの吸入ばく露による発がん実験によれば、 $0,0.01,0.03,0.1\,\mathrm{mg/m^3}$ のITOを6時間/日、5日/週の条件で2年間(ラットの0.1群以外)、26週間(ラットの0.1群)吸入ばく露したところ、ラットの雌雄で細気管支に肺胞上皮腺腫/肺胞上皮がんが0.01、0.03または $0.1\,\mathrm{mg/m^3}$ のいずれの投与量でも優位な増加が認められた。

これらのことから、インジウム化合物はヒトに対する発がん性が疑われると判断される。

○閾値の有無の判断:閾値あり

根拠:マウスを用いたリン化インジウムの in vivo における小核試験や体細胞 突然変異試験の結果から遺伝毒性が疑われるが、確定的ではない。一方、 吸入ばく露試験の結果より、肺の持続的な炎症反応のために肺胞・細気 管支上皮が著しく増生することが肺がん発生に大きく寄与するものと 考えられた。

○閾値の算出

LOAEL: ITO 0.01 mg/m³

根拠:日本バイオアッセイ研究センターにおけるラットとマウスを用いた ITO の吸入ばく露による発がん実験において細気管支に肺胞上皮腺腫及び 肺胞上皮がんが有意に増加したことから LOAEL とした。

不確実性係数 UF =250

根拠: (LOAEL→NOAEL の変換 (10)、種間差 (TK=1,TD=2.5)、がんの重大性 (10)) 種間差に係る不確実性係数については、体内における化学物質の動態 (摂取から標的組織・臓器における濃度まで)を評価する TK は、上記の長期発がん性試験に用いた ITO の粉じんのほとんどが吸入性粉じんであったことを勘案してラットとヒトに大きな違いはないと考えられたため 1 を採用し、標的組織・臓器における反応性を評価する TD は、WHO 等で用いられている 2.5 を採用した。

労働補正後のリスクレベル

 $0.01 \text{ mg/m}^3 \times 1/250 \times (6/8) = 3.0 \times 10^{-5} \text{ mg/m}^3$

- ② 発がん性以外の有害性
- 急性毒性:

吸入:データなし

経口: LD50 = 3,300 mg/kg(硝酸インジウム水和物) (マウス)

LD50 = >10g/kg (酸化インジウム) (ラット)

腹腔内:LD50=7.95 mg/kg(硝酸インジウム) (マウス)

LD50=2,370 μ g/kg(三塩化インジウム)(ラット)

- 眼に対する重篤な損傷性/刺激性:あり(可溶性の塩は刺激強い)
- 皮膚感作性:報告なし
- 反復投与毒性(生殖・発生毒性/発がん性は除く)

吸入:肺水腫、肺胞蛋白症(ラット)

肺胞蛋白症、肺の慢性炎症(マウス)

○ 生殖毒性:不明

これまでの文献調査の結果、酸化インジウム、ITO、塩化インジウム、インジウムを含有する化合物半導体(リン化インジウム、砒化インジウム、CIGS(銅-インジウム-ガリウム-セレン)等)等のインジウム化合物については、有害性を示す研究、調査結果が報告されている。

一方、金属インジウムの有害性の評価については、有害性に関する情報が不足しており、今後の調査研究の進展を待つ必要がある。

(3) 許容濃度等

OACGIH TLV-TWA: 0.1mg/m³ インジウムとして (1969)

(4) 評価値

初期リスク評価において、リン化インジウムの発がん性試験から一次評価値を設

定したが、詳細リスク評価においては新たな知見を踏まえ、ITOの発がん性試験から一次評価値を再設定した。

また、二次評価値については、初期リスク評価において、ACGIH(米国産業衛生専門家会合)のTLV-TWAを参考に0.1mg/m³を採用したが、その後の情報収集において、ITOの低濃度での発がん及び肺の炎症が指摘されたことから、再設定を行った。

なお、上述のITOの発がん性試験はITOの微細な研削粉(平均粒径3.5μm、90%が8.9μm以下)で行われ、レスピラブルであるために肺胞の炎症が強く発現していると考えられることから、一次評価値、二次評価値ともに吸入性粉じんを対象とした。

○ 一次評価値: 3×10⁻⁵ mg/ m³ (インジウムとして、吸入性粉じんとして) 発がん性の閾値があるとみなされる場合であることから、日本バイオアッセイ 研究センターによる ITO の長期吸入発がん性試験で得られた最小毒性量に不確 実係数を考慮して求めた評価レベルを一次評価値とした。

In 含有量 \Rightarrow 0.01、不確実性係数=10(LOAEL \rightarrow NOAEL の変換)×2.5(種間差:TK=1,TD=2.5)×10(がんの重大性)=250 、労働補正=6/8

○ 二次評価値: 3×10⁻⁴ mg/m³ (インジウムとして、吸入性粉じんとして)
上記試験結果をもとに、重度の肺胞蛋白症をエンドポイントとして算出した。
In 含有量≒0.01、不確実性係数=10 (LOAEL→NOAEL の変換) ×2.5 (種間差: TK=1,TD=2.5) =25 、労働補正=6/8

3 ばく露評価の結果

(1) 主なばく露作業

平成 21 年におけるインジウム及びその化合物の有害物ばく露作業報告は、合計 38 事業場から、145 作業についてなされ、作業従事労働者数の合計は 1,364 人(延べ)であった。また、対象物質の取扱量の合計は約1万トン(延べ)であった。

主な用途と作業は、ばく露作業報告対象物の製造又は他の製剤等の製造を目的と した原料としての使用として、計量、配合、注入、投入又は小分けの作業、破砕、 粉砕又はふるいわけの作業などであった。

(145 作業のうち、作業時間が 20 時間/月以下の作業が 49%、局所排気装置の設置がなされている作業が 83%、防じんマスクの着用がなされている作業が 94%であった。)

ばく露実態調査対象事業場については、有害物ばく露作業報告のあったインジウム及びその化合物を製造し、又は取り扱っている事業場のうち、「労働者の有害物

によるばく露評価ガイドライン」に基づき、ばく露予測モデル (コントロールバン ディング) を用いて、ばく露レベルが高いと推定される事業場を選定した。

また、平成22年度においては、21年度の調査結果を勘案し、ばく露の高い可能性のある作業について、ばく露実態調査を追加実施した。

調査により把握したばく露作業は次の図のとおり。

図 インジウム及びその化合物の製造・取扱い作業の概要

○ インジウム及びその化合物を原料とした他製品の製造



インジウムを用いたボンディング作業



○ リン化インジウムの使用



(2) ばく露実態調査結果の概要

平成21年度のばく露実態調査においては、インジウム及びその化合物を製造し、 又は取り扱っている8事業場の特定の作業に従事する59人の労働者に対する個人 ばく露測定※1を行うとともに、16単位作業場において作業環境測定基準に基づく A測定を行い、また、51地点についてスポット測定を実施した。

また、平成 22 年度においては、関係業界・事業場との連携・協力のもと、ばく露が高いと予想される 3 事業場を調査対象に追加し、インジウム及びその化合物の吸入性粉じんを対象として、作業に従事する 27 人の労働者に対する個人ばく露測定を行うとともに、6 単位作業場において作業環境測定基準に基づく A 測定を行い、19 地点においてスポット測定を実施した。

個人ばく露測定結果は、「労働者の有害物によるばく露評価ガイドライン」に基づき、8時間加重平均濃度(8時間 TWA)を算定するとともに、統計的手法を用い最大値の推定を行い、実測値の最大値と当該推定値のいずれか大きい方を最大値とした。その概要は以下のとおり。

① 測定分析法 (詳細については別添4を参照)

[平成 21 年度]

- ・ 個人ばく露測定: $25mm \phi$ メンブランフィルター(AAWP02500・日本ミリポア株) (捕集剤にポンプを接続して捕集)
- ・ 作業環境測定: $47mm \phi$ メンブランフィルター(AAWP04700・日本ミリポア (株) (捕集剤にポンプを接続して捕集)
- スポット測定:同上
- · 分析法: ICP-MS 法

[平成 22 年度]

- ・ 個人ばく露測定: サイクロン (25mm φ) (GS-3 Multiple-inlet Cyclone・SKC inc.製) (捕集剤にポンプを接続して捕集)
- 作業環境測定:サイクロン(37mmφ)(GS-3 Multiple-inlet Cyclone・SKC inc.製)(捕集剤にポンプを接続して捕集)
- スポット測定:同上
- · 分析法: ICP-MS 法

② 測定結果

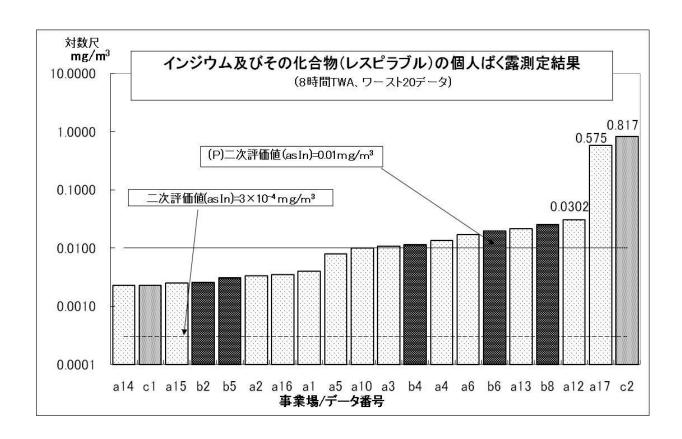
2年間のばく露実態調査における86人の個人ばく露測定の結果、8時間TWAの最大値及び対数変換データを用い信頼率90%で区間推定した上側限界値(上側5%)は次のとおり。

- ○吸入性粉じんとして(平成22年度調査のみ)
 - ・測定データの最大値: 0.817 mg/m³
 - ・平成 22 年度全データの区間推定上側限界値: $0.143~\text{mg/m}^3$
- ○総粉じんとして(2年間合計)
 - ・測定データの最大値: 1.421 mg/m³
 - ・2年間の全データの区間推定上側限界値:0.415 mg/m³
- 4 リスク評価の詳細
- (1) ばく露限界値との関係 (8時間TWA の分布と最大値)

インジウム及びその化合物を製造し、取り扱う労働者の個人ばく露測定(8時間

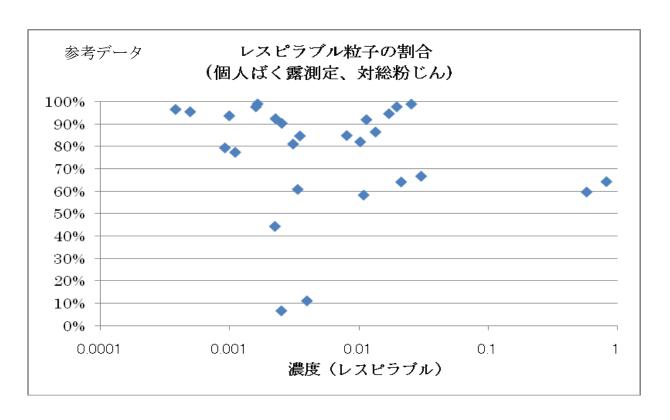
加重平均濃度(8 時間 TWA))の結果、平成22 年度に測定を実施した27 人中、27 人(100%)が二次評価値(0.0003 mg/m³)を超えた。個人ばく露濃度の最大値は、二次評価値を大きく上回る0.817 mg/m³であり、リスクが高いと考えられる。

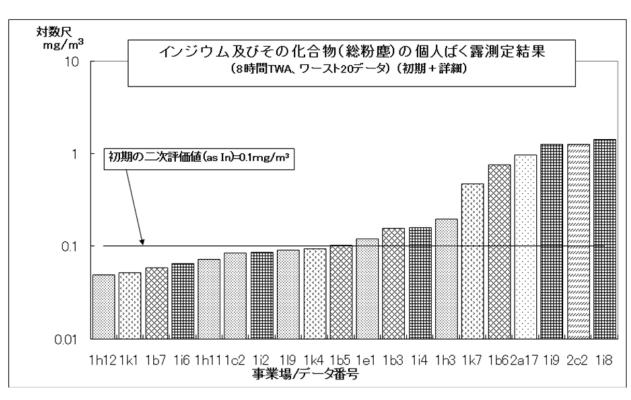
また、個人ばく露測定全データについて信頼率 90% (上側 5%) で区間推定した 上側限界値については、0.143 mg/m³となり、二次評価値を上回っており、当該調 査結果からは、他の作業場における同種の作業において二次評価値を超える高いば く露が発生するリスクは高いと考える。



なお、平成22年度の個人ばく露測定において、各測定データ(8時間TWA)の総粉じんに占めるレスピラブル粉じんの割合は、作業によって大きく異なるものの平均76%(参考)となっている。平成21年度調査を含めた総粉じんでの測定結果における最大値1.421 mg/m³、区間推定上側限界値0.415 mg/m³から推測すると、ばく露リスクは多くの事業場において相当高い可能性がある。

また、ばく露実態調査の結果、ばく露リスクが低く、健康障害防止措置を要さないと判断される作業は認められなかった。





(2) 判定結果(措置の要否)

平成22年度調査結果 (レスピラブル粒子)

		評価値と	の比較結り	(参考)		
区 分		(測定点	区間推定上限値	判定		
	2 次値	2 次値	全 体	8hTWA O	(上側 5%)	結果
	超	以下		最大値 (mg/m³)	全体(mg/m³)	
全 体	27	0	27	0.817	0.143	要
	(100)	(0)	(100)			
ITOターゲットの	12	0	12	0.575		要
製造	(100)	(0)	(100)			
使用済 ITO から	10	0	10	0.817		要
In 金属の製造	(100)	(100)	(100)			
InPの取扱い	2	0	2	0.00092		要
	(100)	(0)	(100)			
In 金属を用いた	2	0	2	0.00396		要
ボンディング	(100)	(0)	(100)			

これらの作業のうち、使用済みのインジウム原料からインジウムの精製、インゴット鋳込み作業を行いインジウム金属を製造する 1 事業場において、原料となる ITO 廃棄物の粉砕、ショット形成、インジウム取出し作業に従事する労働者に、二次評価値を大きく上回る 0.817mg/m³(総粉じんでは 1.27 mg/m³)(8 時間 TWA)の高いばく露が確認された。当該作業場のA測定では、幾何平均値 0.554 mg/m³、最大値 1.61 mg/m³が示されている。スポット測定では粉砕作業で 1.26 mg/m³の高い値となった。

当該作業は、ITO 廃棄物を粉砕機に投入する作業で作業時間は短いものの、発じんが多く認められた。粉砕作業場所には上方吸引式局所排気装置が設置されているが、上方吸引型フード下に呼吸域が入っての作業であったこと、発じんが多く局所排気装置からの漏れが確認されたこと等も要因となって、ばく露レベルが高くなったものと思われる。

当該作業に従事する労働者は、防じんマスク、防じん眼鏡、ゴム手袋を着用していた。

一方、ITO ターゲットを製造する事業場において、ITO の分析のため、分析測定室で ITO 小片の粉砕作業を行う労働者に、0.575 mg/m³という高いばく露がみとめられた。この作業場のスポット測定では 3.25 mg/m³という高い値が記録されている。作業場所には外付け式局所排気装置が設置されているが発じん源から離れており有効性がなかったことが、高いばく露の要因と考えられる。保護具として半面形防じんマスクが使用されていた。

なお、参考として平成 21 年度の調査結果 (総粉じんを対象) を二次評価値 (0.0003 mg/m³、レスピラブルを対象) と比較した場合の判定結果を以下に示す。

平成21年度の調査結果(総粉じん)

		評価値	(参考)				
区 分	(測定点数、(%)) 初期2 初期2 2次値 全 体 8hTWAの				区間推定上限値 (上側 5%)	判定	
	次値超	次値灯	超*		最大値 (mg/m³)	全体(mg/m³)	結果
^ <i>l</i> +	0	F O	F.C.	F O		0.549	111
全 体	9	50	56	59	1.42	0.543	要
	(15)	(85)	(95)	(100)			
ITOターゲットの	5	26	31	31	0.760		要
製造	(16)	(84)	(100)	(100)			
使用済 ITO から	1	9	10	10	0.469		要
In 金属の製造	(10)	(90)	(100)	(100)			
In 金属を用いた	0	3	3	3	0.0212		要
ボンディング	(0)	(100)	(100)	(100)			
太陽電池製造工程	3	6	9	9	1.42		要
	(33)	(67)	(100)	(100)			
ITO 付着機器の洗	0	6	3	6	0.00094		要
浄	(0)	(100)	(50)	(100)			

初期 2 次値: 0.1 mg/m³ 2 次値: 0.0003 mg/m³

*) 全ての粉じんがレスピラブル粒子であると仮定して算出

5 ばく露要因の解析

インジウム化合物は、取扱い時に粉体が飛散すると考えられ、粉じんを吸入するおそれがあるため、ばく露レベルを低減させるための健康障害防止措置の導入が考慮されるべきである。

また、金属インジウムを用いたボンディング、金属インジウムの鋳造等、金属インジウムを溶融させる作業においては、酸化インジウムの粉じんが発生するおそれがあることから、ばく露レベルを低減させるための措置の導入が考慮されるべきである。 なお、インジウム化合物を原料とした液晶等を使用して製品の組立て等を行う場合であって、明らかに粉体の飛散の恐れのない場合には、これらの措置は必要ないと考えられる。

区 分	判定結果	判定の理由・根拠	リスク低減措置の方針
インジウム化合物	作業工程	当該物質の粉じん、破砕片	発散抑制措置、呼吸用保護
の製造・取扱	共通	等にばく露	具の使用等を考慮
金属インジウムの	作業工程	酸化インジウムの粉じん	発散抑制措置、呼吸用保護
溶融を伴う作業	共通	の飛散によるばく露	具の使用等を考慮

6 結論(まとめ)

ばく露要因の解析の結果、インジウム化合物の製造・取扱いを行うすべての作業及び金属インジウムの溶融を伴う作業について、高いばく露が認められ、特にITOのリサイクル用層の粉砕作業においてばく露リスクが高いと確認された。

当該作業のばく露レベルは、二次評価値 0.0003mg/m³を大きく超えるものであり、また、その要因解析したところ、いずれも作業工程に共通する問題と考えられ、当該作業工程については、健康障害防止措置の導入が必要と判断される。

インジウム及びその化合物のうち、ITO については、日本バイオアッセイ研究センターの長期吸入発がん性試験の結果を受けて、平成 22 年 12 月に当面のばく露防止対策として技術指針が発出されているところである。この中で、実現可能なばく露低減対策の目標濃度として 0.01mg/m³が示されているが、この目標濃度との比較では、27人の個人ばく露測定結果のうち、11人(41%)が目標濃度を超えていることが確認された。目標濃度を上回っている事業場においては法令による措置を待たず自主的に可及的速やかな作業改善が望まれる。

また、二次評価値が非常に低いこともあいまって、ほぼすべての測定結果が二次評価値を上回っているが、ばく露低減措置については中小規模事業場を含め事業者により実現可能性のある取り組みを行うことができるよう配慮するとともに、健康障害防止措置の検討に際しては、取り扱い作業における保護具の着用を併せて検討する必要がある。

なお、インジウム又はインジウム化合物を原料とする液晶を使用した製品等を消費者が利用する場合には、インジウム化合物の粉体が飛散することはないと考えられるので、その旨を周知することも併せて必要である。