

# 詳細リスク評価書 (中間報告)

No. \_\_ (詳細)

三酸化二アンチモン  
(Diantimony trioxide)

## 目 次

|                 |   |
|-----------------|---|
| 本文              | 1 |
| 別添 1 有害性総合評価表   |   |
| 別添 2 有害性評価書     |   |
| 別添 3 ばく露作業報告集計表 |   |
| 別添 4 測定分析法      |   |

2013年 月

厚生労働省

化学物質のリスク評価検討会

## 1 物理化学的性質

### (1) 化学物質の基本情報

名称：三酸化二アンチモン

別名：酸化アンチモン(III)

化学式： $\text{Sb}_2\text{O}_3$

分子量：291.5

CAS番号：1309-64-4

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38号

### (2) 物理的・化学的性状

|                        |                   |
|------------------------|-------------------|
| 外観                     | 白色の結晶性粉末          |
| 沸点、℃                   | 1550（一部昇華）        |
| 融点、℃                   | 656               |
| 引火点、℃                  | —                 |
| 密度（g/cm <sup>3</sup> ） | 5.2/5.7（結晶構造で異なる） |
| 蒸気密度（空気=1）             | —                 |
| 水溶解性 g/100ml           | 0.0014（30℃）       |
| 蒸気圧、                   | 130Pa（574℃）       |

### (3) 物理的・化学的危険性

|        |                                                        |
|--------|--------------------------------------------------------|
| 火災危険性  | 不燃性である。<br>火災時に刺激性もしくは有毒なフュームやガスを放出する。                 |
| 爆発危険性  | 報告なし                                                   |
| 物理的危険性 | 報告なし                                                   |
| 化学的危険性 | 加熱すると分解し、有毒なフュームを生じる。ある状況下で水素と反応し、非常に有毒な気体(スチビン)を生成する。 |

### (4) 生産・輸入量、使用量、用途

生産量：6,845,800kg（2010年）（アンチモンの酸化物として）

輸入量：報告なし

輸出量：1,872,24kg（2010年）（アンチモンの酸化物として）

生産/輸入量：1,000-10,000トン未満（平成20年）

用途：各種樹脂、ビニル電線、帆布、繊維、塗料などの難燃助剤、高級ガラス  
清澄剤、ほうろう、吐酒石、合繊触媒、顔料

製造業者：山中産業、日本精鉍、東湖産業

## 2 有害性評価の結果（詳細を別添 1 及び別添 2 に添付）

### （1）発がん性

○ヒトに対しておそらく発がん性がある。

根拠

IARC は三酸化二アンチモンを「グループ 2B」（ヒトに対する発がんの可能性はある）に分類した。三酸化二アンチモンのヒトにおける発がん性の証拠は不十分であるが、動物における発がん性の証拠は三酸化二アンチモンでは十分である。ただし、ACGIH は、アンチモン工程に従事する労働者の職業がん疫学調査報告を評価して、三酸化二アンチモンの発がん性を A2（ヒトに対しておそらく発がん性がある）に分類している。

○閾値の有無の判断：判断できない（要検討）

*In vitro* では突然変異試験は陰性を示すが、染色体異常、姉妹染色分体交換及び DNA 損傷試験で陽性を示した。*In vivo* では、染色体異常試験はマウス経口単回投与では陰性、マウス経口反復投与では陽性を示した。小核試験および不定期 DNA 合成では陰性であった。三酸化二アンチモンに職業ばく露した男性労働者を対象とした、リンパ球を用いたコメットアッセイで高濃度ばく露群(0.12 $\mu$ g Sb/m<sup>3</sup>)で陽性を示した。以上より遺伝毒性があると考えられることから、閾値はないとの判断がありうる。

一方、EURAR は、三酸化二アンチモン吸入ばく露による 3 つの発がん研究の用量—肺腫瘍発生率を比較検討し、発がん機序の背景に肺クリアランス機能の低下が存在することを示した。即ち、Newton らの 13 週間及び 1 年間三酸化二アンチモンエアロゾル吸入ばく露試験から、肺当たり 0.01 – 0.02 mg Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の肺内蓄積では半減期が 2 か月であり、肺当たり 2 mgSb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の肺内蓄積では半減期が 10 ヶ月に増大すると推算した。さらに、肺クリアランス低下に伴う炎症性障害の病理組織所見は 5.0 mg/m<sup>3</sup>群から明確に認められるとして、NOAEL は 0.51 mg/m<sup>3</sup>であると判断した。三酸化二アンチモンエアロゾルの長期吸入ばく露による肺がんは、肺クリアランス機能の低下による微粒子の肺内蓄積の増加によって肺炎症性反応が長期にわたって持続する結果として引き起こされると考察した。従って、三酸化二アンチモンは、閾値のある発がん物質であり、肺クリアランス機能低下（肺内粒子の過負荷）をエンドポイントとする NOAEL 0.51 mg/m<sup>3</sup>が肺腫瘍発現の閾値とみなすことができると考察している。

### （2）発がん性以外の有害性

○急性毒性

経口毒性 : LD<sub>50</sub> = 34,600 mg/kg bw 以上（ラット）

経皮毒性 : LD<sub>50</sub> = 7,904 mg/kg bw（ラット）

腹腔内毒性 : LD<sub>50</sub> = 3,250 mg/kg bw（ラット）

○健康影響（実験動物への影響）

- ・ ラットに三酸化二アンチモン  $2,760 \text{ mg/m}^3$  を4時間吸入ばく露した試験で、肺の軽度の限局性変色、白色巣がみられた。

- 皮膚刺激性／腐食性：あり
- 目に対する重篤な損傷性又は目刺激性：あり
- 皮膚感作性：判断できない
- 呼吸器感作性：報告なし
- 反復投与毒性：あり
- 生殖・発生毒性：判断できない
- 遺伝毒性（変異原性を含む）あり

（3）許容濃度等

- ACGIH TLV-TWA： $0.5 \text{ mg/m}^3 \text{ as Sb}$ （アンチモン及びその化合物、1977）
- 日本産業衛生学会 TWA： $0.1 \text{ mg/m}^3 \text{ as Sb}$ （アンチモン及びその化合物、スチビンを除く、1977）
- DFG MAK：設定無し
- NIOSH REL TWA： $0.5 \text{ mg/m}^3 \text{ as Sb}$ （アンチモン及びその化合物）
- OSHA PEL：TWA： $0.5 \text{ mg/m}^3 \text{ as Sb}$ （アンチモン及びその化合物）

（4）評価値

- 一次評価値：評価値なし

- 二次評価値：以下のような候補値が考えられる（要検討）

① $0.5 \text{ mg/m}^3 \text{ as Sb}$ （アンチモン及びその化合物、1979）

米国産業衛生専門家会議（ACGIH）が勧告しているばく露限界値（TLV-TWA）。

勧告根拠（要約）：アンチモン及びその化合物への職業ばく露について、TLV-TWAを $0.5 \text{ mg/m}^3$ （アンチモンとして）を勧告する。この値は上気道の刺激、腹痛及び食欲減退発現の可能性を最小限にする意図で設定した。著しく高い単回又は繰り返しばく露による重大な影響、例えば心臓や血液の障害発生することがある。入手できる全てのアンチモン化合物に共通の有害性情報からTLVを導くことは困難である。当該TLVは、生物学的に活性なアンチモン化合物の中の一つである五塩化アンチモンで特定できる健康影響からの外挿によって設定された。経皮吸収性、感作性、発がん性の注釈の付記、又はTLV-STELを勧告するための十分な情報はない。

A2（三酸化二アンチモン（ $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ）製造現場、1977）、2012年に変更予定なし

（後注(L)付記）TLVが勧告されていないが、発がん性が指定される化学物質については、全てのばく露経路による労働者のばく露は注意深く管

理され、ばく露濃度は可及的に低くしなければならない。

勧告根拠(要約): ヒトの発がん性やその他の健康障害についての情報が不明確である英国及び米国のアンチモン製造工場の労働者の研究から得られたデータに基づいて三酸化二アンチモンの製造現場環境について数値的なTLVを勧告しない。アンチモンの製造工場の労働者におけるアンチモンへのばく露と肺がんに関する歴史的なデータに基き発がん性をA2(人に対する発がん性が疑われる)に分類する。これらのデータは、 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ の製造現場環境を発がん性A1(人に対する発がん性がある)に分類するためには不十分でそれぞれが対立的である。TLVが勧告されていないが、発がん性が指定される全ての化学物質について、全てのばく露経路による労働者のばく露は注意深く管理し、ばく露濃度はできるだけ低くしなければならない。

#### ②0.1 mg/m<sup>3</sup> as Sb (アンチモン及びアンチモン化合物, 1991)

日本産業衛生学会が勧告している許容濃度。

勧告根拠(要約): アンチモンおよびその無機化合物の許容濃度の提案にあたって、肺がんの発生と胚ないし胎児(仔)への影響および心臓毒性を考慮するべきと考える。ラットの胚への影響として報告のあった酸化アンチモン(Ⅲ) 82µg/m<sup>3</sup> (68.5µg Sb/m<sup>3</sup>)を最小作用濃度と考えるべきであるが、この値を最小作用濃度と考えるとすれば、現行のTLVやMAKの勧告値0.5mg/m<sup>3</sup>とは8倍近い違いとなり、ラットの感受性が高いと仮定したとしても、十分な安全性を確保しているとはいいがたい。

したがって、現行のTLVやMAKの勧告値0.5 mg/m<sup>3</sup>より低い値を提案すべきであると考え。また、労働者の心臓毒性を報告した報告では、ばく露濃度が0.6~5.5 mg Sb/m<sup>3</sup>となっており、やはり、0.5 mg/m<sup>3</sup>が十分な安全率を見込んだ値とはいいがたく、暫定的に0.1 mg/m<sup>3</sup>を提案する。

### 3 ばく露実態評価

#### (1) 主なばく露作業(詳細を別添3に添付)

平成 21 年におけるアンチモン及びその化合物の有害物ばく露作業報告については、360 事業場から計 869 作業について報告があり、対象物質の用途は主に「触媒又は添加剤として使用」、「他の製剤等の原料として使用」、「顔料、染料、塗料又は印刷インキとして使用」等で、作業の種類は、主に「計量、配合、注入、投入又は小分けの作業」、「ろ過、混合、攪拌、混練又は加熱の作業」、「成型、加工又は発泡の作業」等であった。

対象物質の取扱量の合計は 46,685 トン(延べ)で、当該作業従事労働者数の合計は 9,863 人(延べ)であった。全作業のうち、作業時間が 20 時間/月以

下の作業の比率は65%、局所排気装置が設置されている作業は77%、防じんマスク、保護眼鏡を使用している作業はそれぞれ78%、55%であった。

## (2) ばく露実態調査結果の概要

### ① 平成23年度

有害物ばく露作業報告のあった360事業場から、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9事業場を選定した。対象作業場においては、製造・取扱い作業に従事する31人について個人ばく露測定を行うとともに9単位作業場で作業環境測定基準に基づくA測定を、39地点でスポット測定を実施した。アンチモン及びその化合物については、個人ばく露測定では、労働者31人のうち、4人(13%)が $0.1 \text{ mg/m}^3$ を超えており、最大値は $0.40 \text{ mg/m}^3$ であった。当該作業は「三酸化二アンチモンの計量、投入、袋詰め作業」、「アンチモンメタルから三酸化二アンチモンを製造する作業」であった。

これらのばく露実態調査結果と、IARCの発がん性評価で「2B」とされているのが三酸化二アンチモンのみであることを勘案し、当面、評価を行う対象を三酸化二アンチモンのみとすることが適当であるとされ、三酸化二アンチモンは、さらに詳細なリスク評価を実施することとされた。その際、三酸化二アンチモンを取り扱う作業、特に当該物質の計量、投入、袋詰め作業、揮発精錬により製造する作業を行う事業場に対して、当該作業に係る追加調査を行い、当該作業工程に共通した問題点をより詳細に分析する必要があるとされた。

なお、三酸化二アンチモン以外のアンチモン化合物（五酸化アンチモンを含む。）及び金属アンチモンについては、

①ACGIHのTLVは、五塩化アンチモンの健康影響から設定されている

②三硫化アンチモン、三塩化アンチモン、酒石酸アンチモニル塩等で有害性に関する報告がある

など、有害性は無視できないことから、「リスク評価に係る企画検討会」で今後のリスク評価対象物質の選定をする際に候補物質として検討することとされた。

### ②平成24年度

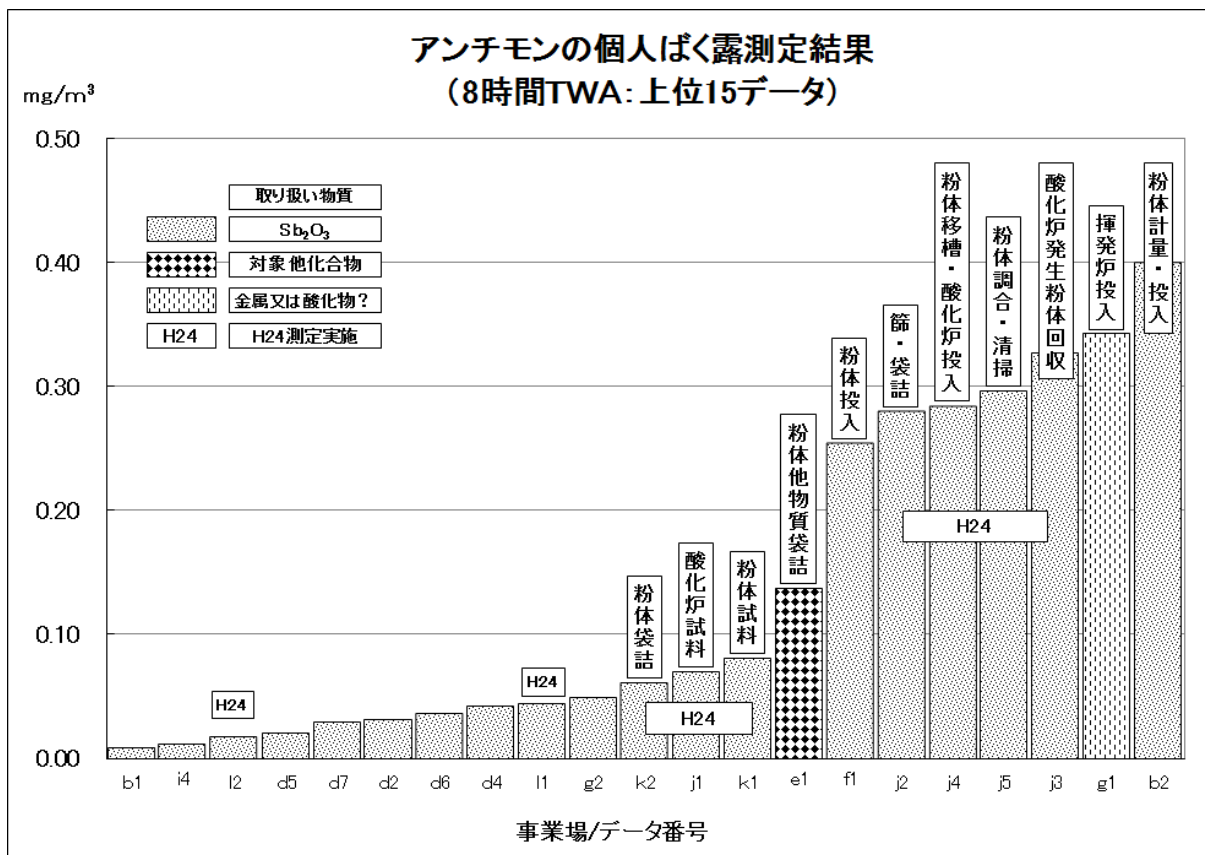
ばく露実態調査は、三酸化二アンチモンについて、製造2事業場（K、L）及び成形用樹脂に添加剤として混入するペレットの製造原料として投入する事業場（J）の追加調査を行った。これらの事業場において9人について個人ばく露測定を行うとともに2単位作業場で作業環境測定基準に基づくA測定を、15地点でスポット測定を実施した。

## ●三酸化二アンチモンに係る ばく露実態調査

|         |         |         |
|---------|---------|---------|
|         | 初期評価    | 詳細評価    |
| 実施年度    | 23年度    | 24年度    |
| 実態調査事業場 | 9 事業場   | 3 事業場   |
| 個人ばく露測定 | 31人     | 9 人     |
| A測定     | 9 単位作業場 | 2 単位作業場 |
| スポット測定  | 39地点    | 15地点    |

- ・調査の結果、酸化炉、溶融炉の炉前作業、粉体作業を行うJ事業場において、5名中4名のTWA値が、0.280～0.327 mg/m<sup>3</sup>の範囲となった（他の1名は0.07 mg/m<sup>3</sup>）。また、K事業場は酸化炉に金属アンチモンを投入して発生したヒュームを空気酸化して三酸化二アンチモンとし、バグフィルターで回収する工程で、0.0813 mg/m<sup>3</sup>のTWA値を示した。
- ・L事業場では、粉体の三酸化二アンチモンを押出し成形機の混練槽に投入し、樹脂と混合し、ペレットを押出し成形する作業を測定したところ、0.0440 mg/m<sup>3</sup>のTWA値を示した。
- ・平成23年度の評価結果と総合して評価すると、本年度に実施した調査でも平成23年度の結論「粉体(三酸化二アンチモン主体)の取扱（投入、袋詰等）及び揮発炉作業等のばく露が高い」を追認するものであった。

図：三酸化二アンチモンの個人ばく露濃度測定結果（8時間TWA：上位21データ）



## (2) 最大ばく露濃度の推定

ランダムサンプリングであるか否かの問題はあるが、23年度および24年度測定データについてコロモゴロフ・スミルノフ検定の結果、「対数正規性の検定」では「対数正規分布に適合する」との結果であり、対数変換データで区間推定上側限界値を算出すると、測定データの最大値（TWA値）0.40 mg/m<sup>3</sup>に対し、0.59 mg/m<sup>3</sup>が得られた。

表：三酸化二アンチモンの最大ばく露濃度の推定

|                                        |                        |
|----------------------------------------|------------------------|
| 使用データ数                                 | 39                     |
| 個人ばく露実測データの最大値(TWA値)                   | 0.40 mg/m <sup>3</sup> |
| コルモゴロフ・スミルノフ検定(KS検定)                   | 対数正規分布に適合              |
| 区間推定上側限界値(信頼率90%、上側5%)                 | 0.59 mg/m <sup>3</sup> |
| (参考)上位10データで区間推定上側限界値<br>(信頼率90%、上側5%) | 0.71 mg/m <sup>3</sup> |