詳細リスク評価書 (案)

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・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	1 1
別添 2	有害性評価書・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	16
別添3	ばく露作業報告集計表・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	2 9
別添4	測定分析法・・・・・・・・・・・・・・・	· 3 C

2015年〇月

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

(1) 化学物質の基本情報 2

名称:三酸化二アンチモン 3 4

別名:酸化アンチモン(III)

化学式: Sb₂O₃ 5 分子量:291.5 6

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

8 9 10

(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/cm³)	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℃)		

11 12

(3) 物理的化学的危険性

火災危険性	不燃性である。
	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。

13

14

15

16

17

18

19

20

(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:1,716,547kg(2011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、日本精鉱、東湖産業

2122

23

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がある)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(ヒトに対する発がん性が疑われるに分類しているので、「ヒトに対しておそらく発がん性がある」とした。

○閾値の有無の判断:判断できない

In vitro 復帰突然変異試験では、S9 の添加の有無にかかわらず、陰性であった。マウスリンパ腫細胞を用いた遺伝子突然変異試験でも陰性であった。ヒト末梢血リンパ球を用いた染色体異常試験では、S9 添加で陽性を示した。ヒト末梢血リンパ球及び V79 細胞を用いた姉妹染色分体交換 (SCE) 試験で、陽性を示した。枯草菌を用いた DNA 修復試験 (rec assay) でも陽性を示した。

In vivo 染色体異常試験では、単回経口投与マウス骨髄細胞で陰性、21 日間 反復投与で陽性であった。in vivo 小核試験では、単回,反復投与マウス骨髄 細胞とも陰性であった。In vivo 不定期 DNA 合成試験では三酸化二アンチモン単回投与ラット肝細胞で陰性であった。

三酸化二アンチモンに職業ばく露した男性労働者 23 人(平均年齢:41.7歳) のリンパ球に対する遺伝毒性が調べられた。リンパ球の姉妹染色分体交換試験 と小核試験結果はすべての群で陰性であったが、酸化的 DNA 損傷を検出する酵素処理コメットアッセイでは、高ばく露群 (0.12 ± 0.11µgSb/m³) は有意に高い陽性を示した。これらの結果は、酸化的ストレスを引き起こして DNA に酸化的損傷を起こしていることを示しているが、アンチモンと遺伝毒性との関連についてはさらに研究する必要があるとされている。

以上より、遺伝毒性は判断できないとしたため、閾値の有無についても判断できないとした。

(2) 発がん性以外の有害性

○急性毒性

経口毒性 : $LD_{50} = 34,600$ mg/kg bw以上 (ラット)

経皮毒性 : $LD_{50} = 7,904 \text{ mg/kg bw}$ (ラット) 腹腔内毒性 : $LD_{50} = 3,250 \text{ mg/kg bw}$ (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 mg/m^3 を 4 時間吸入ばく露した試験で、肺

- 65 の軽度の限局性変色、白色巣がみられた。
- 66 ○皮膚刺激性/腐食性:あり

根拠:アンチモンフューム及び三酸化二アンチモン粉じんは、全身(皮膚)ば
 く露によってアンチモン皮疹と呼称される皮膚炎を発症し、色素沈着、水疱性あるいは膿疱性発疹を前腕、胴体、顔などに生ずる。特に、夏場や高温作業で発症する。

○目に対する重篤な損傷性又は目刺激性:あり

根拠:三酸化二アンチモン 100 mg を眼に適用した試験で、重度の刺激性が認められた。

- ○皮膚感作性:判断できない
- ○呼吸器感作性:報告なし
- 76 反復投与毒性:

71

72

73

74

75

77

78

79

80

81

82

85

86

87

88

89

90

91

92

93

94

95

96

97

98

99

100

101

102

103

104

NOAEL 0.51mg/m³

三酸化二アンチモンの動物実験(ラット・12 か月吸入ばく露)で、肺クリアランス機能低下が 4.50 mg/ m^3 群で認められ、0.51 mg/ m^3 群で認められていないことから、NOAEL は 0.51 mg/ m^3 であると判断した。

- ○神経毒性:報告なし
 - ○生殖毒性:判断できない
- 83 ○遺伝毒性(変異原性を含む):判断できない 84 根拠:上記「閾値の有無の判断」の部分参照

(3) 許容濃度等

- OACGIH
- ばく露限界値(TLV-TWA): 0.5 mg/m³ as Sb(アンチモン及びその化合物、 1979: 設定年)

根拠:アンチモン及びその化合物の TWA 値 0.5 mg/m³ as Sb 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曝露による重大な影響、例えば心臓や血液の障害が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製造現場、1977:設定年)

(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。

根拠:人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。

〇日本産業衛生学会 許容濃度: 0.1mg/m^3 as Sb (アンチモン及びその化合物、スチビンを除く、2013)

1991 年の提案理由書においては、Brieger らの報告を引用し「硫化アンチモン(III)($0.6 \sim 5.5 \text{ mgSb/m}^3$)に8 ヶ月から2 年にわたって曝露された 労働者125 名の中から,6 名の突然死と2 名の慢性心疾患による死亡が見られた。心電図検査では,75 名中37 名の異常(ほとんどが1 波の異常)が認められた。この工場では、フェノール樹脂に硫化アンチモン(III)を混合してグラインダーの研盤磨を製造していたが、アンチモン導入以前には、このような死亡例はなく、アンチモンの使用の中止後は、突然死の症例は見られなくなった。しかし、数年後に心電図を再検査された56 名中12 名に異常が残存していた。」と「心臓毒性については,Brieger らの報告を見る限り、重要視すべきと考えられる」とし、0.1 mg/m³が提案されている。

ろう付け棒製造工場でアンチモンの溶融作業に従事した労働者3 名に皮膚炎が発症し、その作業場の空気中アンチモン濃度が8 時間-時間加重平均として 0.39 mgSb/m³と推定していることから、許容濃度はその値より低いことが望まれる。

三酸化二アンチモンに職業曝露した男性労働者のリンパ球における酸化的DNA損傷を検出する酵素処理コメットアッセイでは、 0.12μ gSb/m³群で陽性を示したが、曝露濃度が極めて低く他の要因が考えられ、採用できない。雌雄のF344 ラットを用いた三酸化二アンチモンの1年間吸入曝露試験により、肺クリアランス機能低下が 4.5 mg/m^3 (3.76 mgSb/m^3 相当) 群で認められ、 0.5 mg/m^3 (0.43 mgSb/m^3 相当) 群で認められていない。

以上を総合すれば、1991 年に提案された許容濃度 0.1 mg/m^3 は妥当なものと考えられる。

- ○DFG MAK: 設定無し
- ○NIOSH REL TWA: 0.5mg/m³ as Sb (アンチモン及びその化合物)
- 136 OSHA PEL: TWA: 0.5 mg/m³ as Sb (アンチモン及びその化合物)

- (4) 評価値
- 139 ○一次評価値:評価値なし
- 140 発がん性の閾値の有無が判断できないため、一次評価値はなし。
- 141 ○二次評価値:
- 142 日本産業衛生学会が勧告した許容濃度 0.1mg/m³を二次評価値とした。

144 3 ばく露実熊評価

(1) 有害物 ばく露作業報告の提出状況(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

○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」(以下「ガイドライン」という。)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 mg/m³を超えており、最大値は0.40 mg/m³であった。当該作業は「三酸化二アンチモンの計量、投入、袋詰めの作業」、「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、袋詰めの作業、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かをより詳細に分析する必要があるとされた。

○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(J,K)及び成形用樹脂に添加剤として混入しペレットを製造する1事業場(L)の計3事業場で追加調査を行った。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。

なお、上記のばく露実態調査の結果及び有害性評価結果をとりまとめ、詳細

185

186

187 188

189

三酸化二アンチモンに係る ばく露実態調査

の検討を行った。

	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	

190

191

192

193

194

195 196

197

198

199

200

201 202

203

204 205

206

207 208

209 210

211

212

213 214 215

216 217

○測定分析法(詳細な測定分析法は別添4に添付)

サンプリング:メンブランフィルターを用いたろ過捕集

· 分析法: ICP発光法、ICP質量分析法、黒鉛炉原子吸光行法

○対象事業場における作業の概要

調査対象事業場における三酸化二アンチモンの用途は、「三酸化二アンチモ ンを含有する製剤等の製造を目的とした原料としての使用」、「三酸化二アン チモンの製造|等であった。

リスク評価の中間報告として平成25年7月に公表したが、中間報告では評価値に

ついては結論が出ず、引き続き情報収集を行うこととし、平成26年度に評価値

2年間の ばく露実態調査の結果、8時間TWAの値が二次評価値0.1mg/m³を 超える値を示したのは、23年度調査の9事業場のうち4事業場の4名、24年度調 査の3事業場のうち、1事業場の4名で、計8名であった。

23年度の4事業場については、8時間TWAの値が二次評価値を超えた労働者の 主な作業は、三酸化二アンチモンの計量、投入、袋詰め、揮発精錬の作業であ った。また、これらの事業場のうち、3事業場4地点におけるスポット測定で、 二次評価値を超える値が確認された。

また、24年度の1事業場において、8時間TWAの値が二次評価値を超えた労働 者の主な作業は、粉体の投入、袋詰め等の作業であった。また、この事業場で の11地点におけるスポット測定で二次評価値を超える値が確認された。

なお、全ての作業は屋内で行われており、局所排気装置は約8割の作業で設置 されていた。

○測定結果

24年度の調査の結果、酸化炉、溶融炉の炉前作業、粉体作業を行う」事業場 において、5名中4名のTWA値が、0.28~0.33 mg/m³の範囲となった(他の 1名は 0.07 mg/ m^3)。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/ m³のTWA値を示した。また、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、 $0.0440~mg/~m^3$ のTWA値を示した。

このように、24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。

平成23、24年度の2年間のばく露実態調査の結果、上述のとおり個人ばく露測定 (8時間TWA) 値が二次評価値を超えた 5 事業場の 8 名のうち、最大値は、 0.40mg/m^3 となった。また、2年間のデータについて、コルモゴロフ・スミルノフ検定により正規性を確認の上、区間推定上側限界値(信頼率90%,上側5%)を求めたところ、 0.59mg/m^3 となった。

ガイドラインにより、個人ばく露最大値と区間推定上側限界値のうち、大きい方である区間推定上側限界値がばく露最大値となり、この値と二次評価値

 $0.1 mg/m^3$ を比較した結果、二次評価値を超えるばく露が確認された。なお、個人ばく露最大値 $0.40 mg/m^3$ も二次評価値を超える水準となっている。

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^3
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^3
(参考)上位10データで区間推定上側限界値	0.71 mg/m ³
(信頼率90%、上側5%)	0.71 mg/m²

4 リスクの判定及び今後の対応

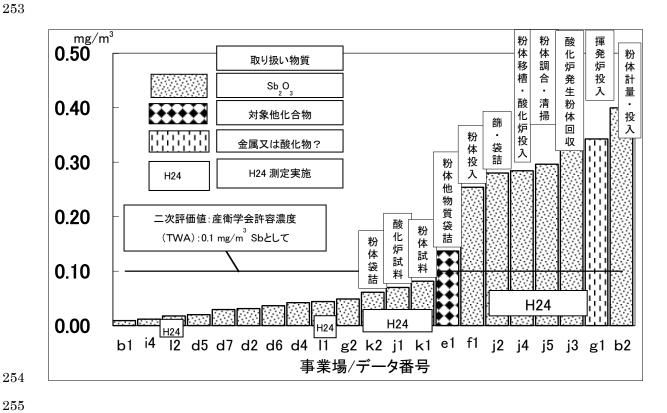
24年度のばく露実態調査の結果、酸化炉、溶融炉の炉前作業、粉体作業を行う事業場において高いばく露が確認されたが、これは、平成23年度における4事業場の調査において、粉体の取扱(投入、袋詰等)及び揮発炉作業等のばく露が高かったことと同様の結果を示すものであった。このため、三酸化二アンチモンの製造、取り扱い作業においては、リスクが高く、ばく露防止のための措置が必要と考えられる。

248

 $\frac{223}{224}$

237

アンチモンの個人ばく露測定結果 (8 時間TWA:上位 21 データ)



作業者	作業内容
b2	手計量作業、原料投入作業、自動計量作業
ј3	SUSコンテナ、フレコンバッグへの捕集、集じん機の捕集、滓取り、清掃(4時間)、酸化炉鋳付き除去、フレコン交換、酸化炉メタル追投入清掃(4時間)
j5	調合、荷造り、清掃(8時間)
j4	SUSコンテナ、フレコンバッグへの捕集、集じん機の捕集、滓取り、清掃(4時間)、酸化炉鋳付き除去、フレコン交換、酸化炉メタル追投入清掃(4時間)
j2	ターボ網点検・交換、調合、荷造り、粒径測定(3時間) ターボ網点検・交換、調合、荷造り、ホッパー確認、清掃(3時間)
f	ペブルミル仕込み作業(計量投入作業)、原料投入作業
g1	炉内残渣除去(2分×2回)、メタルインゴット投入(3分×2回)、 乾燥スライム投入(2分×1回)、炉内残渣除去(2分×2回)、メタ ルインゴット投入(3分×2回)、スコップによる床清掃及びその後 の投入(2分×1回)
e1	包装作業(46分)
k1	酸化炉発生(5時間)、サンプリング(2分間)、酸化炉発生(2時 間)
j1	
k2	袋詰め(4時間)、酸化炉発生(1時間)、袋詰め(1時間)
g2	フレコン充填作業(80分)
11	投入作業(50秒)
d4	混合機投入作業(30分)
d6	原料投入作業(24分)

d2	原料投入作業(2分)
d7	計量作業(60分)
d5	混合機投入(補助)作業/-分
12	ばく露作業なし
i4	計量作業(10分)、溶解槽への投入作業(5分)
b1	仕込み作業
h2	アンチモンの運搬・計量・投入/15分
i3	製品包装(55分)
d1	計量作業(1分)
С	投入作業(17分)
i5	取り出し作業(35分)、袋詰め作業(10分)
h5	特になし
i1	充填作業(ドラム缶取替え)(6分)
d8	着色剤計量・撹拌作業(405分)
e2	包装作業(46分)
h1	アンチモンの計量/20分
h3	特になし
е3	包装作業(46分)
d3	原料投入作業(1分)
a1	乾燥機からホッパーへ移替え(10分)、粉砕機に投入(10分)、粉砕機 運転(15分)、粗粉砕機に投入(10分)、容器詰め・計量(15分)
d9	連載(13万)、植材件機に及入(10万)、谷裔前の・計量(13万) 小分け作業 (405分)
uə	
0.9	原料計量(5分)、反応槽に投入、反応(40分)、洗浄、ろ過(15分)、
a2	乾燥機用バットに移替(10分)粉砕機に投入(10分)、洗浄、ろ過(15 分)、粉砕機運転、容器詰め・計量(10分)
1.4	
h4	アンチモン含有製品の包装/240分

三酸化二アンチモンは、その物性等から、飛散しやすいと考えられ、その製造・

取り扱い作業において、吸入によるおそれがあるものと考えられる。高いリスクが

作業工程に共通して確認されたことから、労働者の健康障害防止措置の検討が必要

この場合、三酸化二アンチモンの計量、投入、袋詰め及び炉作業等において高い

なお、アンチモンを含む樹脂の射出成形作業については、上記のガイドラインに

基づくばく露実態調査とは別に、平成26年度に実態調査を実施しているので、健康

障害防止措置の検討に当たっては、その結果も踏まえて検討する必要がある。

ばく露が確認されたことから、製造・取り扱い作業全般について健康障害防止措置

 と考えられる。

の検討が必要と考えられる。

ばく露実態調査集計表

276277

		個人ば〈露測定結果(mg/m³)			スポット測定結果 (mg/m³)			作業環境測定結果 (A測定準拠)(mg/m³)			
用途	対象事業場数	測定数	平均 (※1)	8時間T WAの平 均(※2)	最大 (※3)	単位 作業 場所数	平均 (※4)	最大値 (※3)	単位 作業 場所数	平均 (※5)	最大値 (※3)
三酸化二アンチモン	三酸化二アンチモン										
1.ばく露作業報告対象物 質の製造	4	12	0.107	0.068	0.343	19	0.162	2.69	4	0.008	0.230
2.他の製剤等の製造を目的とした原料としての使用	7	19	0.005	0.005	0.400	24	0.012	6.93	5	0.002	0.529
3,7難燃剤、顔料としての 使用	1	9	0.009	0.009	0.042	11	0.022	5.17	2	0.002	0.006
計	12	40	0.018	0.013	0.400	54	0.034	6.93	11	0.003	0.529

集計上の注:定量下限未満の値及び個々の測定値は測定時の採気量(測定時間×流速)により有効桁数が異なるが集計にはこの値を用いて小数点以下3桁で処理した(1以上は有効数字3桁)

- ※1:測定値の幾何平均値
- ※2:8時間TWAの幾何平均値
- ※3:個人ばく露測定結果においては、8時間TWAの、それ以外については測定値の、最大値を表す
- ※4:短時間作業を作業時間を通じて測定した値の単位作業場所ごとの算術平均を代表値とし、その幾何平均
- ※5:単位作業ごとの幾何平均を代表値とし、その幾何平均

有害性総合評価表

3

物質名:三酸化二アンチモン

有害性の種類	評 価 結 果						
アー急性毒性	<u>致死性</u>						
	<u>ラット</u> 吸入毒性:LC50 情報なし						
	経口毒性:LD50 =34,600 mg/kg 体重 以上						
	経皮毒性: LD ₅₀ = 7,904 mg/kg 体重						
	<u>マウス</u>						
	吸入毒性:LC ₅₀ 情報なし 経口毒性:LD ₅₀ 情報なし						
	程 1 毎性: LD50 情報なし 経皮毒性: LD50 情報なし						
	性及母は・ ID 50 情報なじ - ウサギ						
							
	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 $2,760~\mathrm{mg/m^3}$ を $4~\mathrm{時間吸入ばく露した試験で、}$						
	肺の軽度の限局性変色、白色巣がみられた。						
2 土山油石山 万字							
イ 刺激性/腐 食性	皮膚刺激性/腐食性:あり						
良性	根拠:アンチモンフューム及び三酸化二アンチモン粉じんは、全身(皮膚)ばく露によってアンチモン皮疹と呼称される皮膚炎を発症し、色素沈着、水疱性あるいは膿疱						
	性発疹を前腕、胴体、顔などに生ずる。特に、夏場や高温作業で発症する。したがっ						
	て、アンチモンフューム、三酸化二アンチモンは皮膚刺激性を示す。						
	眼に対する重篤な損傷性又は眼刺激性:あり						
	根拠:三酸化二アンチモン 100 mg を眼に適用した試験で、重度の刺激性が認めら						
	れた。						
ウ 感作性	皮膚感作性:判断できない。						
	職業性に曝露された皮膚炎患者のパッチテスト結果から、三酸化二アンチモンは皮膚						
	感作性を有することが示唆されているが、事例が少なく、皮膚感作性の有無について						
	現時点では判断できない。						
	呼吸器感作性:報告なし						
	1 MARIETT IN II W						

工 反復投与

反復投与毒性:

毒性(生殖毒性/遺伝毒性/発がん性は除く)

NOAEL = 0.51 mg/m³ (三酸化二アンチモン: ラット、12 か月吸入ばく露、(ばく露 終了後 12 か月間観察)

雌雄各 65 匹/群のF 344 ラットに三酸化二アンチモン(純度: 99.68±0.10%)実測 濃度: 0、0.06、0.51、4.50 mg/ m³(空気動力学的粒径の中央値は 3.76 ± 0.84 μ m)を 6 時間/日、5 日間/週、1 年間ばく露し、ばく露終了後 1 年間観察した。また、途中検査を雌雄各 5 匹/群で、ばく露中の 6 か月、12 か月、暴露後の 6 か月後に行なった。生存率、体重、臨床化学検査と血液検査に異常は無く、肺の重量にも変化はなかった。用量依存的に肺に pinpoint black foci(黒いピンポイント病巣)、間質性炎症、細気管支周囲の肺胞マクロファージと異物を含む肺胞マクロファージの増加、肉芽腫性炎症と線維症がみられた。なお、著者らは、NOAEL値については言及していなかった。肺組織(湿重量)中の三酸化アンチモンを分析した結果では、雌雄の平均肺組織中三酸化アンチモン量が、ばく露量 0.06、0.51、0.51 0.5

EPA (1995) は、この試験結果を解析して以下の見解を示した。アンチモンの肺組織からのクリアランスの半減期は、低濃度、中濃度、高濃度の群で、2.3、3.6、9.5か月であり、高濃度群のクリアランスの半減期は、低濃度、中濃度群より3倍長い。これはクリアランスの機序が、この暴露レベルにおいて深刻に損なわれたことを示し、この影響は、一般的な粒子の過重負荷の現象でなく、主に三酸化アンチモンの本質的な毒性によるものであるとした。

EURARは、三酸化二アンチモンの吸入ばく露試験を解析し、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 は $0.51 \, \mathrm{mg} \, / \, \mathrm{m}^3$ とみなすことができると考察した。

産業衛生 (2013) は、1 年間吸入曝露試験 (Newton) により、肺クリアランス機能低下が 4.50 mg/m^3 群で認められ(80%)、 0.51mg/m^3 群で認められていないとした。

本有害性評価書では、肺クリアランス機能低下が 4.50 mg/ m^3 群で認められ(80%)、 0.51mg/m^3 群で認められていないことから、NOAELは 0.51 mg/m^3 であると判断した。 労働補正:労働時間補正 6/8、労働日数補正 5/5

不確実性係数 UF = 10

根拠:種差(10)

評価レベル = 0.038mg /m³

計算式: 0.51mg/m³×6/8×1/10=0.038 mg/m³

才 生殖毒性

生殖毒性:判断できない

根拠:旧ソ連のアンチモン冶金工場で金属アンチモン、三酸化二アンチモン、五硫化 二アンチモンを含む粉じんに職業性にばく露された女性労働者の生殖能力への影響が 調べられているが、混合ばく露であり詳細が不明なことから、生殖毒性については判断できないとした。

カ 遺伝毒性 (変異原性を

含む)

遺伝毒性:判断出来ない

根拠:ネズミチフス菌を用いた *in vitro* 復帰突然変異試験では、三酸化二アンチモンは、S9 の添加の有無にかかわらず、陰性であった。マウスリンパ腫細胞を用いた遺伝子突然変異試験でも陰性であった。ヒト末梢血リンパ球を用いた染色体異常試験では、S9 添加で陽性を示した。ヒト末梢血リンパ球及び V79 細胞を用いた姉妹染色分体交換 (SCE) 試験で、陽性を示した。枯草菌を用いた DNA 修復試験 (rec assay) でも陽性を示した。

in vivo 染色体異常試験では、三酸化二アンチモンの単回経口投与マウス骨髄細胞で陰性、21 日間反復投与で陽性であった。in vivo 小核試験では、三酸化二アンチモン単回,反復投与マウス骨髄細胞とも陰性であった。In vivo 不定期 DNA 合成試験では三酸化二アンチモン単回投与ラット肝細胞で陰性であった。

三酸化二アンチモンに職業ばく露した男性労働者 23 人(平均年齢:41.7歳)のリンパ球に対する遺伝毒性が調べられた。リンパ球の姉妹染色分体交換試験と小核試験結果はすべての群で陰性であったが、酸化的 DNA 損傷を検出する酵素処理コメットアッセイでは、高ばく露群($0.12\pm0.11\mu gSb/m^3$)は有意に高い陽性を示した。これらの結果は、酸化的ストレスを引き起こして DNA に酸化的損傷を起こしていることを示しているが、アンチモンと遺伝毒性との関連についてはさらに研究する必要があるとされている。

以上の結果より、遺伝毒性は判断出来ないとした。

キ 発がん性

発がん性の有無:三酸化二アンチモンは、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」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、アンチモン製造現場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:判断できない

根拠:

上記カのとおり、遺伝毒性について判断出来ないため、閾値の有無についても判断出来ないとした。

参考【閾値がない場合】

三酸化二アンチモンについてのユニットリスクに関する報告はない

参考【閾値がある場合】

三酸化二アンチモンの発がん性について信頼できる情報がない。 ク 神経毒性 神経毒性:報告なし 三酸化二アンチモン投与による実験動物への影響、三酸化二アンチモンに ばく露され た労働者への健康影響の中で、中枢・末梢神経系への影響は報告されていない。 ケ 許容濃度 ACGIH の設定 TLV-TWA: 0.5 mg/m³ as Sb (アンチモン及びその化合物、1979: 設定年) 根拠:アンチモン及びその化合物の TWA 値 0.5 mg/m³ as Sb 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 り返し曝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製造現場、1977:設定年) (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。 根拠:人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。 日本産業衛生学会等 TWA: $0.1 \text{ mg/m}^3 \text{ Sb}$ として (アンチモン及びその化合物、スチビンを除く、2013: 設 定年) 1991 年の提案理由書においては、Brieger らの報告を引用し「硫化アンチモ ン (III) $(0.6 \sim 5.5 \text{ mgSb/m3})$ に 8 ヶ月から 2 年にわたって曝露された労働 者 125 名の中から, 6 名の突然死と 2 名の慢性心疾患による死亡が見られた。 心電図検査では、75 名中37 名の異常(ほとんどが T 波の異常)が認められた。 この工場では、フェノール樹脂に硫化アンチモン(Ⅲ)を混合してグラインダ 一の研盤磨を製造していたが、アンチモン導入以前には、このような死亡例は

なく、アンチモンの使用の中止後は、突然死の症例は見られなくなった。しか し、数年後に心電図を再検査された 56 名中 12 名に異常が残存していた。」と 「心臓毒性については、Brieger らの報告を見る限り、重要視すべきと考えられ る」とし、0.1 mg/m3 が提案されている。

ろう付け棒製造工場でアンチモンの溶融作業に従事した労働者 3 名に皮膚炎が発症し、その作業場の空気中アンチモン濃度が 8 時間-時間加重平均として 0.39 mgSb/m3 と推定していることから、許容濃度はその値より低いことが望まれる。

三酸化二アンチモンに職業曝露した男性労働者のリンパ球における酸化的 DNA 損傷を検出する酵素処理コメットアッセイでは、 $0.12\,\mu$ gSb/m3 群で陽性を示したが、曝露濃度が極めて低く他の要因が考えられ、採用できない。雌雄の F344 ラットを用いた三酸化二アンチモンの 1 年間吸入曝露試験により、肺クリアランス機能低下が $4.5\,m$ g/m3 $(3.76\,m$ gSb/m3 相当) 群で認められ、 $0.51\,m$ g/m3 $(0.43\,m$ gSb/m3 相当) 群で認められていない。

以上を総合すれば、1991 年に提案された許容濃度 $0.1\,\mathrm{mg/m3}$ は妥当なものと考えられる。

別添2

1 2 <u>有害性評価書</u>

3

4 物質名:三酸化二アンチモン

5

6 1. 化学物質の同定情報 1)

7 名称:三酸化二アンチモン8 別名:酸化アンチモン(III)

9 化学式: Sb₂O₃

10 分子量:291.5

11 CAS 番号: 1309-64-4

12 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

13

14 2. 物理化学的情報

15 (1) 物理的化学的性状 1)

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

1617

(2) 物理的化学的危険性 ¹⁾

火災危険性	不燃性である。
	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。

- 19 3. 生産·輸入量/使用量/用途
- 20 生産量: 6,845,800kg (2010年) (アンチモンの酸化物として) 2)
- 21 輸入量:報告なし2)
- 22 輸出量: 1,716,547kg (2011年) (アンチモンの酸化物として) 2)
- 23 生産/輸入量:1,000-10,000 トン未満(平成20年)3)
- 24 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、

25 ほうろう、吐酒石、合繊触媒、顔料2) 26

製造業者:山中産業、日本精鉱、東湖産業2)

27 28

29

30

31

32

33

34 35

36

37 38

39

40

41

42

43

44 45

46

4. 健康影響

[体内動態(吸収、分布、代謝、排泄)]

ヒト

・原子炉修理作業中の事故で125Sb-アンチモン酸化物のエアロゾル粒子にばく露された7人の 労働者の肺中残存が調べられた。粒径はおよそ5 µm, ばく露濃度は不明である。ホールボデ ィーカウンターで肺からγ線が検出されたが、肝臓及びその他の器官からは検出されなかっ た。ばく露180日後の肺にばく露直後の肺胞沈着量の51%以上が残存していた。肺からの消 失の半減期は、非喫煙者では $600 \sim 1,100$ 日であり、喫煙者では $1,700 \sim 3,700$ 日であった9。 ・鉛蓄電池製造に携わった労働者21人(鋳造部門7人、組立部門14人)の血液中と尿中のア ンチモン濃度が測定された。鋳造部門では三酸化二アンチモンに、組立部門では三酸化二ア ンチモンと水素化アンチモンにばく露された。血液と尿は就業開始時と終了時、休み明けの 開始時の3回採集された。作業部門の空気中アンチモン濃度の中央値(範囲)は、鋳造部門で は4.5 (1.18-6.6) µg Sb/m³, 組立部門では12.4 (0.6-41.5) µg Sb/m³であった。終了時の血 中濃度の中央値(範囲)は、鋳造労働者と組立部門ではそれぞれ2.6(0.5-3.4)、10.1(0.5-17.9) ugSb/L,終了時の尿中濃度の中央値(範囲)は、それぞれ3.9(2.8-5.6)、15.2(3.5-23.4)

・五酸化アンチモンとアンチモン酸ナトリウムを製造する工場労働者22名の1ないし2回の作 業前後の尿中アンチモン濃度差と個人ばく露量を測定したところ、対数変換で相関が高く(n =35, r=0.86) 、気中濃度 $500 \mu g Sb/m^3$ に対し、作業終了時の尿中排泄量の差は $35 \mu g Sb/g$ クレアチニンであった9。

ug Sb/gクレアチニンであった. 尿中排泄の半減期は両者とも4日間であった®。

47 48 49

50

51

(1) 実験動物に対する毒性

ア 急性毒性

致死性

52

	マウス	ラット	ウサギ
吸入 LC ₅₀	-	-	-
経口 LD50	-	34,600 mg/kg 体重以上 ⁴⁾	-
経皮 LD ₅₀	-	7,904 mg/kg 体重 ⁴⁾	-
腹腔内 LD50	-	3,250 mg/kg 体重 ⁴⁾	-

53 54

55

健康影響

ラットに三酸化二アンチモン2,760 mg/m3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18)。

イ 刺激性及び腐食性

ウサギに対する三酸化二アンチモンの経皮適用試験で、刺激性は認められなかった。一方、三酸化二アンチモン100 mgを眼に適用した試験で、重度の刺激性が認められた18。

ウ感作性

モルモットに対する三酸化二アンチモンのビューラー法による皮膚感作性試験で、皮膚刺激のない最大濃度の三酸化二アンチモンを剪毛した背部に閉塞適用して感作し、その2週間後に10%(w/v) 水溶液で惹起した結果、陰性であったという報告がある 18 。

エ 反復投与毒性(生殖毒性、遺伝毒性/変異原性、発がん性は除く)

吸入ばく露

- ・雌雄各 55 匹/群の F344 ラットに三酸化二アンチモン (純度:99.68±0.10%) 実測濃度:0、0.25、1.08、4.92、23.46 mg/m³ (空気動力学的粒径の中央値は3.05±0.21 μm) を 6 時間/日、5 日間/週、13 週間吸入ばく露し、その後 27 週間の観察期間を設けた試験で、雌雄の 4.92 mg/m³以上の群に肺の絶対及び相対重量増加、肺胞マクロファージ増加、23.46 mg/m³ 群に間質性肺炎、外来性微粒子を含む肺胞マクロファージの増加、雄の 23.46 mg/m³ 群に体重増加抑制がみられた。また、ばく露終了後の観察期間 27 週間後に、雌雄の 0.25mg/m³ 以上の群に肺胞マクロファージ及び外来性微粒子を含む肺胞マクロファージの増加、雌の 4.92mg/m³以上の群及び雄の 23.46mg/m³ 群に外来性微粒子を含むマクロファージの増加が肺の血管周囲/ 細気管支周囲に凝集したリンパ球集団にみられた。肺の重量が 4.92 mg/m³以上の群で増加し、23.46 mg/m³ 群では 27 週間後でも回復しなかった。また、ばく露濃度の増加とともに、三酸化二アンチモンの肺からの半減期が増大し、肺の粒子クリアランス機能がばく露濃度の増加とともに低下することが示された 9,21)。
- ・雌雄各65匹/群のF344 ラットに三酸化二アンチモン (純度: 99.68±0.10%) 実測濃度: 0、0.06、0.51、4.50 mg/m³ (空気動力学的粒径の中央値は3.76±0.84 μm) を6 時間/日、5 日間/週、1年間ばく露し、ばく露終了後1年間観察した。また、途中検査を雌雄各5匹/群で、暴露中の6か月、12か月、暴露後の6か月後に行なった。生存率、体重、臨床化学検査と血液検査に異常は無く、肺の重量にも変化はなかった。用量依存的に肺にpinpoint black foci(黒いピンポイント病巣)、間質性炎症、細気管支周囲の肺胞マクロファージと異物を含む肺胞マクロファージの増加、肉芽腫性炎症と線維症がみられた。なお、著者らは、NOAEL値については言及していなかった。肺組織(湿重量)中の三酸化アンチモンを分析し結果では、雌雄の平均肺組織中三酸化アンチモン量が、ばく露量0.06、0.51、4.50 mg/m³で、ばく露終了時で10.6、119.5、1,460μg/g、比が1:11:138、ばく露終了後12か月後で0.3、11.4、608.5μg/g、比が1:38:2,028であった9)、19)、21)。

EPA (1995) は、この試験結果を解析して以下の見解を示した。アンチモンの肺組織からのクリアランスの半減期は、低濃度、中濃度、高濃度の群で、2.3、3.6、9.5か月であり、高濃度群のクリアランスの半減期は、低濃度、中濃度群より3倍長い。これはクリアランスの機序が、このばく露レベルにおいて深刻に損なわれたことを示し、この影響は、

96 一般的な粒子の過重負荷の現象でなく、主に三酸化アンチモンの本質的な毒性によるもの 97 であるとした²⁰⁾。

EURARは、三酸化二アンチモンの吸入ばく露試験を解析し、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 は $0.51~\rm mg/m^3$ とみなすことができると考察した 26 。

日本産業衛生学会(2013)は、1 年間吸入ばく露試験により、肺クリアランス機能低下 が 4.50 mg/m^3 群で認められ(80%)、 0.51 mg/m^3 群で認められていないとした9)。

102103104

105

98 99

100

101

[神経毒性]

三酸化二アンチモン投与による実験動物への健康影響の中で、中枢・末梢神経系への影響は報告されていない。

106107108

109

110

111

112

113

114

115

才 生殖毒性

吸入ばく露

・雌SDラットに三酸化二アンチモン0、2.6、4.4、6.3 mg/m³ エアロゾル(空気動力学的 粒径の中央値は1.59-1.82 μm)、妊娠0日から妊娠19日まで、1日6時間鼻部吸入ばく露し、 妊娠20 日に帝王切開して、児動物を取り出した。母動物には、死亡や体重増加の抑制は みられず、赤血球数にもばく露の影響は認められなかった。母動物の肺重量の増加と急性 肺炎は、2.6 mg/m³群から認められたが、体重と摂餌量には変化はなかった。胎児体重、 頭臀距離、性比、外表、内臓、骨格検査で異常は認められなかった(この報告²³)は、学 会の発表要旨であり、試験の詳細は不明である)。

116117118

119120

121

124

125

126

127128

129

130

131

経口投与/経皮投与/その他の経路等

・雄CD-1マウス及びWistarラットに三酸化二アンチモン0、12、1,200 mg/kg/日をマウスには5日/週、ラットには3日/週で4週間強制経口投与し、精巣への影響を調べた試験で、すべての投与群に精巣の影響はみられなかった18)。

122123

カ 遺伝毒性(変異原性)

ネズミチフス菌を用いた in vitro 復帰突然変異試験では、三酸化二アンチモンは、S9 の添加の有無にかかわらず、陰性であった。マウスリンパ腫細胞を用いた遺伝子突然変異試験でも陰性であった。ヒト末梢血リンパ球を用いた染色体異常試験では、S9 添加で陽性を示した。ヒト末梢血リンパ球及び V79 細胞を用いた姉妹染色分体交換 (SCE) 試験で、陽性を示した。枯草菌を用いた DNA 修復試験 (rec assay) でも陽性を示した。

in vivo 染色体異常試験では、三酸化二アンチモンの単回経口投与マウス骨髄細胞で陰性、21 日間反復投与で陽性であった。in vivo 小核試験では、三酸化二アンチモン単回,反復投与マウス骨髄細胞とも陰性であった。In vivo 不定期 DNA 合成試験では三酸化二アンチモン単回投与ラット肝細胞で陰性であった。9。

	試験方法	使用細胞種・動物種	結果							
In vitro		ネズミチフス菌TA98、TA100 (-S9、+S9)								
	復帰突然変異試験	ネズミチフス菌TA98、TA100、TA1535、TA1537	_							
		大腸菌WP2(-S9、+S9)								
	前進突然変異	マウスリンパ腫細胞 (L5178Y) (-S9、+S9)	_							
	染色体異常	ヒト末梢血リンパ球 (-S9)								
	朱巴肸共币	ヒト末梢血リンパ球 (+S9)	+							
	姉妹染色分体交換試験	V79 細胞(-S9)								
	柳	ヒト末梢血リンパ球(-S9)	+							
	DNA 修作 was assess	枯草菌(-S9)	+							
	DNA 修復 rec assay	枯草菌(-S9)	+							
In vivo	染色体異常	マウス骨髄細胞 (経口 単回)	_							
	朱巴肸共币	マウス骨髄細胞 (経口 21日間反復)	+							
	小核試験	マウス骨髄細胞 (経口 単回)	_							
	/ 1/2 計例失	マウス骨髄細胞 (経口 7~21日間反復)	_							
	不定期DNA合成	ラット肝細胞胞 (経口 単回)	_							

キ 発がん性

吸入ばく露

- ・対照群を含めて各群41 45匹の雌F344ラットに、三酸化アンチモン(純度99.4%、ひ素0.002%、鉛0.20%)を一日当たり平均チャンバー濃度(6時間の平均)1.9±1.8(低濃度群)と5.0±3.8mg(高濃度群)三酸化アンチモンmg/m³(空気動力学的粒径の中央値は5.06 6.9 μm)、6時間/日、5日/週で1年間の吸入ばく露とその後15か月間まで観察した。発生した肺腫瘍は、スキルス癌 (合計の頻度は、対照、低濃度、高濃度群においてそれぞれ0/41、0/44、15/45)でばく露終了時からばく露終了後約1年で屠殺された高ばく露濃度群のみで観察された。扁平上皮癌も同様に、ばく露終了後約1年で屠殺された高ばく露濃度群で2/45観察された。細気管支肺胞性腺腫は高濃度群で増加した(合計の頻度は、対照、低濃度、高濃度群においてそれぞれ1/41、1/44、4/45であった)25)。
- ・雌雄各90匹/群のWistarラットに、空気動力学的粒径の中央値2.8μmの三酸化アンチモン (純度80%、ひ素40μg/g、鉛2,300μg/g、Ti 2,300μg/g未満、Sn 2,100μg/g)とアンチモン鉱石 (純度46%、ひ素792μg/g、鉛2,500μg/g)を10分間(一日3回)のサンプル平均で、45.5 mg 三酸化アンチモン/ m³または、38.05 mg アンチモン鉱石/ m³濃度で、7時間/日、5日/週で1年間吸入ばく露とその後20週間まで観察した。雌ラットのみで肺の腫瘍の発生頻度の増加が、41週からみられた。 投与開始41 72週間では、三酸化アンチモンで70匹中19匹(27%)、アンチモン鉱石で68匹中17匹(25%)に肺の腫瘍が発生した。対照では69匹中0匹であった。三酸化アンチモンの肺の腫瘍のうち、5/19はスキルス癌、9/19は扁平上皮癌で、11/19は細気管支肺胞腺腫と細気管支肺胞癌であり、6例のラットでは一つのタイプ以上の肺腫瘍が出現した。アンチモン鉱石では、4/17はスキルス癌、

9/17は扁平上皮癌で、6/17は細気管支肺胞腺腫と細気管支肺胞癌であり、3例のラットで
 は一つのタイプ以上の肺腫瘍が出現した²⁴。

・雌雄各65匹/群のF344 ラットに三酸化二アンチモン(純度: 99.68±0.10%、ヒ素濃度記載なし)0、0.06、0.51、4.50 mg/ m³(空気動力学的粒径の中央値は3.76±0.84 μ m)を6時間/日、5日間/週、1年間ばく露し、ばく露終了後1年間観察した。この試験では、広範囲に及ぶ肉眼的検査と病理組織学的検査が行われたが、がんの発生率は増加しなかった。検査された組織には鼻腔介、喉頭、気管、右葉の肺(左葉は三酸化アンチモンの分析に用いられた)、そして気管支周辺のリンパ節が含まれていた 21 。

EURAR²⁶は、三酸化二アンチモン吸入ばく露による上述の3つの発がん研究の用量ー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とした。即ち、Newtonら²¹⁾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_2O_3 の肺内蓄積では半減期が2ヵ月であり、肺当たり2 mg Sb_2O_3 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5.0mg/m³群から明確に認められるとして、NOAELは0.51 mg/m³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NOAEL0.51 mg/m³が肺腫瘍発現の閾値とみなすことができると考察した。

経口投与/経皮投与・その他の経路等

・調査した範囲では情報は得られていない。

- 180 (2) ヒトへの影響(疫学調査及び事例)
- 181 ア 急性毒性
- 182 調査した範囲では情報は得られていない。

- 184 イ 刺激性及び腐食性
- ・ろう付け棒製造工場でアンチモンの溶融工程に従事し、皮膚炎を罹患した労働者 3 人の症
 186 例報告がある ¹⁸⁾。
 - ・陶磁器製造の5 工場でエナメル装飾作業に従事した労働者190 人(女性119 人、男性71 人:皮膚炎患者22 人、皮膚炎既往症者44 人、健常者124 人)と、92 人のボランティアを対象に、皮膚感作性が調べられた。皮膚炎患者は全員手に皮膚炎を発症し、そのうちの5 人には前腕にも皮膚炎が認められた18。

- 192 ウ 感作性
- 193 ・ろう付け棒製造工場でアンチモンの溶融工程に従事し、皮膚炎を罹患した労働者 3 人の症

例報告がある。アンチモン鋳塊を破砕して、るつぼで断片を溶融する作業に 3 年間従事した 28 歳の労働者が前腕、胴、額に小胞状の丘疹や膿疱の発疹を生じた。作業場の空気中アンチモン濃度は 8 時間・時間加重平均として 0.39 mgSb/m³ と測定され、尿中から 53.2 μ gSb/I のアンチモンが検出された。非ばく露の人の尿中濃度は 1.0 μ gSb/I 以下であった。同一の作業に従事した 33 歳の労働者では、腕に小胞状の丘疹や膿疱、胴体に乾燥した湿疹様斑点がみられた。 31 歳のもう 1 人には、前腕に紅斑状の丘疹、脚と背に丘疹が認められた。 3 人ともアンチモン関連作業から離れた後皮膚炎は完治した。金属アンチモンは溶融過程で蒸発し、空気中で凝固する際に酸化されて、三酸化二アンチモンのフュームを生ずることが知られていることから、患者は作業中に金属アンチモンの粉じんや三酸化二アンチモンのフュームにばく露されたと、著者らは推定している 18)。

・陶磁器製造の5 工場でエナメル装飾作業に従事した労働者190 人(女性119 人、男性71 人:皮膚炎患者22 人、皮膚炎既往症者44 人、健常者124 人)と、92 人のボランティアを対象に、皮膚感作性が調べられた。皮膚炎患者は全員手に皮膚炎を発症し、そのうちの5人には前腕にも皮膚炎が認められた。労働者の48人がパッチテスト陽性を示し、うち6人が重複して陽性を示し、対照群はすべて陰性であった。28人が硫化ニッケルに、2人が三酸化二アンチモン粉末に陽性を示した。皮膚感作性物質であると結論するには、今後の研究が必要であると、著者らは結論している18。

 $\frac{220}{221}$

204

- エ 反復ばく露毒性(生殖毒性、遺伝毒性、発がん性は除く)
 - ・三酸化二アンチモン製造工場でアンチモン粗鉱と三酸化二アンチモンの粉じんにばく露された労働者28人 (25~61歳、ばく露期間1~15年)を対象に胸部X線検査と肺機能検査が行われた。37か所の作業区域での空気中アンチモン濃度は0.081~138 mg Sb/m³であった。27人の尿中アンチモン濃度は0~1.02 mg Sb/Lであった。13人の肺のX線検査で、肺にピンヘッド様の小さい不透明な斑点が散在している像が観察された3人がじん肺(粉じんを吸入することで生じた刺激による肺の炎症)、5人が擬陽性と診断された。観察された不透明像は三酸化二アンチモンによる陰影であると推察された。一方、14人の肺機能検査が行われたが、X線検査で異常が認められた8人のうち3人の肺機能は正常であったなど、X線検査と肺機能検査との検査結果の間に関連性のある結果は得られなかった。また、じん肺患者3人を含む7人の心電図検査では、1人に軽微な徐脈が認められたが、6人が正常であり、じん肺と心電図の結果との関連性は示されなかった。

[神経毒性]

三酸化二アンチモンにばく露された労働者への健康影響の中で、中枢・末梢神経系への影響は報告されていない。

才 生殖毒性

230 ・旧ソ連のアンチモン冶金工場で金属アンチモン、三酸化二アンチモン、五硫化二アンチモ 231 ンを含む粉じんに職業性にばく露された女性労働者の生殖能力への影響が調べられた。アン チモン工場の女性従業員に対して1962~1964年の間、アンチモン検出測定と年2回の婦人科検診が行われた。アンチモンの空気中濃度の記載はないが、ばく露された女性全員の血液、尿及び糞便中にアンチモンが検出された。血液中平均アンチモン濃度は、アンチモン製造従事者群(161人)では53 mg Sb/L、研究・保守管理従事者群(157人)では40 mg Sb/L、対照群(115人)では3.3 mg Sb/Lであり、アンチモンばく露群の血液中濃度は対照群の12~16倍であった。また、製造及び研究・保守部門の出産経験者(人数不詳)において、アンチモンが母乳(平均3.3 mg Sb/L)、羊水(平均62 mg Sb/L)、胎盤(32~126µg Sb/g)、臍帯血(平均63 mg Sb/L)中に検出された。婦人科検診の結果、月経周期の異常が対照群では35.7%みられたのに対してばく露群では61.2%であった。自然流産が対照群では4.1%に対して、ばく露群では12.5%、未熟児出産が対照群1.2%に対して、ばく露群では3.4%であった。新生児の体重は対照・ばく露群ともにほぼ同じであったが、ばく露群からの子供の体重増加に遅延が認められた18。

242

カ 遺伝毒性

自動車の座席の難燃加工に従事し、三酸化二アンチモンに職業ばく露した男性労働者23 人 (平均年齢:41.7歳) のリンパ球に対する遺伝毒性が調べられた。対照群として年齢、喫煙 習慣で調整マッチした非ばく露の労働者23 人が選ばれた。ばく露群は、高ばく露群17 人 と低ばく露群6 人に分けられ、空気中平均アンチモン濃度はそれぞれ 0.12 ± 0.11 (n=26)、 $0.052\pm0.038\,\mu$ gSb/m3 (n=15) であった。リンパ球の姉妹染色分体交換試験と小核試験 結果はすべての群で陰性であったが、酸化的DNA損傷を検出する酵素処理コメットアッセイでは、陽性の頻度は対照群で3/23、高ばく露群で11/17、低ばく露群で1/6 であり、高ばく露群は有意に高い陽性を示した。これらの結果は、酸化的ストレスを引き起こしてDNAに酸化的損傷を起こしていることを示しているが、アンチモンと遺伝毒性との関連についてはさらに研究する必要があると、著者(Cavalloら)は考察している。しかし、Cavalloらの論文は、ばく露濃度が極めて低く、この濃度で遺伝毒性が発現するとなると重大な知見であるが、交絡因子、再現性など検討が必要である $9^0,22^0$ 。

キ 発がん性

英国北東部のアンチモン製錬工場で1961 年初に勤務していた男性労働者1,420 人を対象に発がんに関する1961 から1992 年までの間の前向きコホート研究が行われた。この期間中にアンチモン製造及び保守部門の労働者は金属アンチモン、三酸化二アンチモン、金属ヒ素、三酸化ヒ素、二酸化硫黄、芳香族多環炭化水素などにばく露されたが、各ばく露量についての定量的なデータはなかった。1992 年末までに357 人が死亡し、29 人が移動した。アンチモン部門では、全がん死亡は、期待値54.7人に対し観察値69 人(有意水準p=0.07)で、肺がん死亡は、期待値23.9 人に対し観察値37 人(p=0.016)と有意な増加がみられた。保守管理部門では、全がん死亡は期待値18.2 人に対し観察値34 人(p=0.002)、肺がんによる死亡は期待値8.1 人に対し観察値15 人(p=0.038)、その他の腫瘍による死亡は期待値8.4 人に対し観察値18 人(p=0.006)と増加がみられたが、ジルコン部門及び事務・

270 管理部門では腫瘍による死亡率の増加は認められなかった。しかし、多くの化学物質にばく

露されているために、化学物質を特定できなかった。喫煙に関するデータはない。ヒ素によ

272 る肺がんは良く知られており、交絡因子としてヒ素が排除できていない%。

273 米国テキサス州アンチモン製錬工場で1937 から1971年までの間に3 ヶ月以上雇用されたヒ

スパニック男性労働者928 人を対象に追跡調査が行われた。対照に用いたテキサス州のヒス

パニック住民の肺がん死亡率と比較すると、肺がんで死亡した労働者の死亡率は高く、標準

死亡比(SMR)は1.39(90% CI: 1.01-1.88)であった。しかし、交絡変数が多く、また、

適切な対照群が得られていないために、結論をくだせないと著者らは考察している⁹⁾。

277278279

271

274

275276

発がんの定量的リスク評価

三酸化二アンチモンについてのユニットリスクに関する報告はない 5),6),7)。

281 282

284

286

287

290

291

292

293294

295

296297

298299

300

280

発がん性分類

283 IARC: 2B (三酸化二アンチモン) 8)

産衛学会: 2B(酸化アンチモン(III)、アンチモン及びアンチモン化合物)9

285 NTP 12th: 報告なし 11)

ACGIH: A2 (三酸化二アンチモン製造現場) 12),13),14)

EU CLP: Carc. Cat.2 (三酸化二アンチモン) 10)

288289

(3) 許容濃度の設定

ACGIH TLV:

TWA: 0.5 mg/m³ as Sb (アンチモン及びその化合物、1978)、2012 年に変更予定なし 12),13),14)

勧告根拠(要約): TLV-TWA (1978)

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 mg/m³(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。

301302303

304

305

306 307 A2(三酸化二アンチモン $(\mathrm{Sb}_2\mathrm{O}_3)$ 製造現場、1980)、 2012 年に変更予定なし $^{12),13),14)$

勧告根拠(要約): A2 (1980)

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、 Sb_2O_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。

日本産業衛生学会 許容濃度 19)

TWA: 0.1 mg/m³ as Sb (アンチモン及びその化合物、スチビンを除く、1991)

勧告根拠:

1991 年の提案理由書においては、Brieger らの報告を引用し「硫化アンチモン(III)(0.6 ~ 5.5 mgSb/m3) に 8 ヶ月から 2 年にわたって曝露された労働者 125 名の中から、6 名の突然死と 2 名の慢性心疾患による死亡が見られた。心電図検査では、75 名中 37 名の異常(ほとんどが T 波の異常)が認められた。この工場では、フェノール樹脂に硫化アンチモン(III)を混合してグラインダーの研盤磨を製造していたが、アンチモン導入以前には、このような死亡例はなく、アンチモンの使用の中止後は、突然死の症例は見られなくなった。しかし、数年後に心電図を再検査された 56 名中 12 名に異常が残存していた。」と「心臓毒性については、Brieger らの報告を見る限り、重要視すべきと考えられる」とし、 $0.1 \, \text{mg/m3}$ が提案されている。

ろう付け棒製造工場でアンチモンの溶融作業に従事した労働者 3 名に皮膚炎が発症し、その作業場の空気中アンチモン濃度が 8 時間-時間加重平均として 0.39 mgSb/m3 と推定していることから、許容濃度はその値より低いことが望まれる。

三酸化二アンチモンに職業曝露した男性労働者のリンパ球における酸化的 DNA 損傷を検出する酵素処理コメットアッセイでは、 $0.12~\mu$ gSb/m3 群で陽性を示したが、曝露濃度が極めて低く他の要因が考えられ、採用できない。雌雄の F344 ラットを用いた三酸化二アンチモンの 1 年間吸入曝露試験により、肺クリアランス機能低下が 4.5 mg/m3(3.76 mgSb/m3 相当) 群で認められ、0.51~mg/m3(0.43~mgSb/m3 相当)群で認められていない。

以上を総合すれば、1991 年に提案された許容濃度 0.1~mg/m3 は妥当なものと考えられる。

DFG MAK 15)

設定なし(アンチモン及びその化合物、スチビンを除く)

NIOSH REL 16)

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

345 OSHA PEL ¹⁷⁾

346 TWA: 0.5 mg/m³ as Sb (アンチモン及びその化合物)

347

- 348 参考: EPA の RfC (inhalation reference concentration; 吸入参照濃度:ヒトの健康への悪 349 影響が生じないと見込まれる1日当たりのばく露レベルの科学的な推定値) について
- EPA (1995) は、吸入経路での三酸化アンチモンについてのベンチマーク濃度を Newton et351al. (1994) が実施した 1 年間吸入暴露試験結果から得られた雌ラットの肺の慢性間質性炎症
- 352 10%の超過リスクに対応する 95%信頼区間の下限 (BMC10) から 0.87 mg 三酸化アンチモン/
- 353 m³と決定した。この値を実験条件の 6 時間/日、5 日/週投与から連続投与に変換すると、
- 354 BMC10は 0.16 mg 三酸化アンチモン/m³となった。さらに、胸部での RDDR(Regional Dose
- 355 Deposited Ratio : 局所的な沈着用量率比) 0.46 からヒトに相当する BMC_{10} は、0.074 mg/ m^3
- 356 と計算された。 UF は、種間の外挿に 3、種内の変動に 10、データベースの不十分さに 3、
- 357 そして標準的な亜慢性試験よりも1年間と長いが、生涯ばく露より短いことによる3でUF
- 358 の積 300 とした。 RfC は、BMC₁₀ を UF の 300 で割り、 0.2 μg 三酸化アンチモン/ m³と計
- 359 算された。 試験の信頼性は、RfC の導出に使用された Newton の試験が、首尾よく行われ、
- 360 良く文書化されてはいたが、生涯ばく露の研究ではなく、十分な生殖と発生についての毒性
- 361 試験がないことから中程度とし、RfCの信頼性も中程度であるとした 20)。

362 363

377

引用文献

- 364 1) IPCS:国際化学物質安全性カード(ICSC)日本語版: 三酸化アンチモン ICSC 番号 0012 (2003 365 更新)
- 366 2) 化学工業日報社:16313の化学商品(2013年)
- 3673) 経済産業省: 化学物質の製造・輸入量に関する実態調査(平成 20 年実績)結果報告(平成36813 年度実績)
- 4) National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH): Registry of Toxic 370 Effects of Chemical Substances (RTECS) (CD 版(2009))
- 5) US. Environmental Protection Agency (EPA). Quantitative Estimates of Carcinogenic Risk in Toxicological Reviews in the Support of Summary Information on the Integrated Risk Information System (IRIS). EPA, NCEA, NC, USA.
- 374 (http://cfpub.epa.gov/ncea/iris/index.cfm?fuseaction=iris.showSubstanceList)
- World Health Organization (WHO) Regional Office for Europe: "Air Quality Guidelines for Europe, Second Edition",(2000)
 - (http://www.euro.who.int/document/e71922.pdf)
- 7) California Environmental Protection Agency (Cal/EPA): Hot Spots Unit Risk and Cancer Potency Values (2009)
- 380 (http://www.oehha.ca.gov/air/hot_spots/2009/AppendixA.pdf_)
- 381 8) International Agency for Research on Cancer (IARC). Antimony Trioxide and Antimony
- Trisulfide. In: IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans.
- 383 IARC Monographs Vol 47, Lyon: IARC, 1989; 291 305.

- 384 9) (社)日本産業衛生学会: 許容濃度の暫定値の提案理由 (2013 年度)、産業衛生学雑誌 55 巻 9 385 号 209-214 頁 (2013)
- 386 10) EC Joint Research Centre:
- 387 11) http://esis.jrc.ec.europa.eu/index.php?PGM=cla National Institute of Health:Report on Carcinogens in the twelveth edition, 2011
- 389 (http://ntp.niehs.nih.gov/ntp/roc/twelfth/roc12.pdf) assessed on August 31, 2012.
- 390 12) American Conference of Governmental Industrial Hygienists (ACGIH). 2012 TLVs and 391 BEIs based on the Documentation of Threshold Limit Values for Chemical Substances 392 and Physical Agents & Biological Exposure Indices. ACGIH, Cincinnati, OH, USA.
- 393 13) ACGIH. Antimony and Compounds. In: Documentation of the Threshold Limit Values 394 (TLVs) for Chemical Substances and Physical Agents & Biological Exposure Indices 395 (BEIs) with 7th Edition (CD-ROM issued in 2009), ACGIH, Cincinnati, OH, USA.
- 396
 14) ACGIH. Antimony Trioxide. In: Documentation of the Threshold Limit Values (TLVs) for
 397 Chemical Substances and Physical Agents & Biological Exposure Indices (BEIs) with
 398 7th Edition (CD-ROM issued in 2009), ACGIH, Cincinnati, OH, USA.
- 399 15) Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG): List of MAK and BAT values (2007)
- 16) National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH). NIOSH Pocket Guide
 to Chemical Hazards. Antimony and antimony hydride(stibine). NIOSH, Cincinatti, OH
 USA.
- 403 (http://www.cdc.gov/niosh/npgd0036.html or /npgd056.html563.html)
- 404 17) Occupational Safety and Health Administration (OSHA), US. Department of Labor.
- 405 Permissible Exposure Limits (PELs). TABLE Z-1 Limits for Air Contaminants.
- 406 (http://www.osha.gob/pls/oshaweb/owadisp.show_document?p_table=STANDARDS&p_i 407 d=9992)
- 408 18) (独)製品評価技術基盤機構、有害性評価書_アンチモン及びその化合物(2008)
 409 (http://www.safe.nite.go.jp/pdf/No-132.pdf)
- 410 19) 日本産業衛生学会、許容濃度暫定値(1991)の提案理由、産業医学 33 巻 4 号 299-305(1991)
- 411 20) EPA (1995). IRIS (Integrated Risk Information System) Antimony trioxide.antimony oxide.
- 413 (http://www.epa.gov/iris/subst/0676.htm)
- 414 21) Newton PE, Bolte HF, Daly IW, Pillsbury BD, Terrill JB, Drew RT, Ben-Dyke R, Sheldon 415 AW, Rubin LF. Subchronic and chronic inhalation toxicity of antimony trioxide in the rat.
- 416 Fundam Appl Toxicol 1994; 22: 561 576.
- 22) Cavallo D, Iavicoli I, Setini A, Marinaccio A, Perniconi B, Carelli G, Iavicoli S. Genotoxic
 risk and oxidative damage in workers exposed to antimony trioxide. Environ Mol
 Mutagenesis 2002; 40: 184 189.
- 23) Newton PE, Schroeder RE, Zwick L,Serex T. Inhalation developmental toxicity studies in rats with antimony trioxide (SB₂O₃). In Society of Toxicology 43rd Annual Meeting,

422	Baltimore, Maryland, Toxicological Science 2004; 78: 38.
423	24) Groth DH, Settlere LE, Burg JR, Busey WM, Grant GC, Wong L. Carcinogenic effects of
424	antimony trioxide and antimony ore concentrate in rats. J Toxicol Environ Health 1986;
425	18:607-626.
426	25) Watt WD. Chronic inhalation toxicity of antimony trioxide: Validation of the threshold
427	limit value. Ph.D. thesis, Wayne State University, Detroit, Mich. 1983.
428	26) European Union Risk Assessment Report (EURAR) "Antimony Trioxide" ENECS No:
429	215-175-0, November 2008, Swedish Chemicals Inspectorate, Sweden, published by
430	Office for Official Publications of the European Communities, Luxembourg.
431	

ばく露作業報告集計表(アンチモン及びその化合物)

別 添 3

						12月	月途						② 事 業	③ 作 業	当該作 事労働 (人)	業従る	製剤等の	製造量 (トン)	▪消費量	対	象物の量 (トン)	<u>=</u>		当該作	業従事の	寺間(時間	引/月)		①換気 (.設備設置 (作業数)	状況		18	保護具 [,] (作業	使用状炎 数)	7		(①性 作業	犬 数)	(*	②温度作業数)
①作業の種類	①対象物の製造	②他の製剤等の原料として使用	③触媒又は添加剤として使用	田	⑤洗浄を目的とした使用	6表面処理又は防錆を目的とし	⑦顔料、染料、塗料又は印刷イ	8除草、殺菌、剥離等を目的と	⑨試験分析用の試薬として使用	⑩接着を目的とした使用	⑪建材の原料として使用	⑫その他	- 場数※ 1	、数 <u>※</u> 2	·····································	⑤事業場当たり平均	6総量※3	⑦事業場当たり平均		9総量※3	⑩事業場当たり平均	⑪労働者当たり平均	1 ~	2 21~ 51 50hr 10	3 4 ~ 101h	14総従事時間※4	⑤事業場当たり平均※4	⑥労働者当たり平均※4	局所排気装置	ブッシュプル 全体換気装置	その他	防じんマスク	防毒マスク	保護衣		なし	その他	固体 3	粉末	液体体	50℃未満	50℃以上100℃未満100℃以上
30 印刷の作業			1							1	1		1	2	8	8.0	0.3	3 0	.3 0.		0.0	0.0		1	1	110	110.0	13.8			2			1	2	2		1		1	1	
31 掻き落とし、 剥離又は回収 の作業	6	2										5	6	13	125	20.8	9689.3	3 1614	.9 77.	705.	3 117.6	5.6	9	3	1	270	45.0	2.2	9	Ę	5	13		11	8 13	3	5	8	4	1	4	
32 乾燥の作業		4	1				1						5	6	15	3.0	50.	10	.0 3.	3 13	5 27.0	9.0	5	1		85	17.0	5.7	4	3	3 2	6		3	6 6	6		1	3	2	4	
33 計量、配 合、注入、投入 又は小分けの	13	121	183			1	94			1	1 2	2 14	229	431	5066	22.1	103423.	5 451	.6 20.	16729.	73.1	3.3	288	51	48 36	12765	55.7	2.5	367	14 137	41	378	24	122 2	18 367	9	10	42	353	36	421	5
A サンプリン ブ、分析、試験 スは研究の作	4	15	6						5	5		3	9	33	129	14.3	4651.2	2 516	.8 36.	3534.	392.7	27.4	23	3	7	860	95.6	6.7	31	1 6	6	28	1	5	30 19			3	27	3	30	2
5 充填又は袋 きめの作業	21	19	9				5			1	1		32	55	452	14.1	18759.	586	.2 41.	5 5945.	185.8	13.2	38	4	6 5	1595	49.8	3.5	39	3 16	6	45	5	16	45 48	3	1	5	39	11	45	10
7 成型、加工 スは発泡の作		16	54			3	1				-	1 18	41	93	1784	43.5	5606.	136	.7 3.	1 170.	3 4.2	0.1	46	17	9 21	4355	106.2	2.4	41	1 30	34	21	0	8	23 59	26	7	73	6	14	45	3
表 8 清掃又は廃 乗物処理の作 **	4	6		4	1	1						2	9	17	131	14.6	5468.8	607	.6 41.	7 27	30.7	2.1	15	2		220	24.4	1.7	9	1	7	13	3	2	15 11			4	10	3	17	
9 接着の作業										7	7		3	7	104	34.7	29.0	9	.9 0.	3	0.3	0.0	3	2	1	225	75.0	2.2	2		j	1			1 6	5 1				7	6	
0 染色の作業			1										1	1	8	8.0	4:	43	.0 5.	8.	8.6	1.1	1			10	10.0	1.3	1			1			1					1	1	
1 洗浄、払しよ (、浸漬又は脱) よう	1		1										2	2	20	10.0	2.	1	.1 0.	2.	1.1	0.1	2			20	10.0	1.0	2			1		1	2 2	2		2			1	
2 吹き付け塗 長以外の塗装 又は塗布の作			5			1	4					3	8	13	76	9.5	964.3	120	.5 12.	7 41.	5.2	0.5	5	0	1 7	1000	125.0	13.2	9	1 7	1	5	2	4	6 9	3			6	7	10	3
#3 鋳造、溶融 又は湯だしの作 業	11	16	3									3	23	34	502	21.8	94606.0	4113	.3 188.	5 5865.	3 255.0	11.7	18	5	11	1730	75.2	3.4	28	10	3	31	2	27	30 31		4	15	8	11	7	:
l4 破砕、粉砕 又はふるいわけ D作業	12	9	5				2					1	19	29	100	5.3	464 ⁻	244	.6 46.	382	201.3	38.2	15	9	5	840	44.2	8.4	21	14	6	26	2	11	22 27	7		9	20		29	
45 はんだ付け 等の作業										2	2		2	2	16	8.0	20	10	.0 1.	3	0.5	0.1			2	150	75.0	9.4	1		1			1	2 1			2			1	
16 吹き付けの 作業												4	3	4	16	5.3	40.8	13	.6 2.	1.	0.5	0.1	1	1	2	295	98.3	18.4	2	3	3	3		2	3 3	3		3	1			
7 保守、点 食、分解、組立 又は修理の作	3	2	1										4	6	98	24.5	34105.2	8526	.3 348.	3463.	865.8	35.3	3	3		135	33.8	1.4	5	3	3	5		2	6 6	6		2	3	1	5	
9 ろ過、混合、 覚拌、混練又は n熱の作業	1	28	44			1	33					4	49	111	1184	24.2	212629. ⁻	4339	.4 179.	2442.	3 49.9	2.1	76	19	10 6	2925	59.7	2.5	87	43	13	95	27	40	52 100	1	1	15	79	17	100	2
50 その他	1		3				2					3	8	10	29	3.6	433	541	.4 149.	3537.	442.2	122.0	6	2	1	255	31.9	8.8	9	3	3	5	5	2	7 9			1	6		8	
合計 (①以降は全作 業における割	77	238	317	4	1	6	142	0	5	5 12	2 3	60	(※) 360	869	9863		499068.9	9		46685.			65%	14% 1	11% 11%				77%	2% 33%	13%	78%	8%	30% 5	5% 83%	5%	3%	21%	65%	13% 0%	85%	3% 12

^{※1 1}事業場で複数の作業を行っている場合は重複してカウントしているので、実際の事業場数より多くなっている。ただし、合計欄は実事業場数。 ※2 用途が不明である作業を含む。 ※3 同一の労働者又は製剤等で複数の作業に重複してカウントされる場合があるので、実際の労働者数又は製剤等の量より多く見積もっている場合がある。 ※4 コード1:10時間、コード2:35時間、コード3:75時間、コード4:125時間として算出

アンチモン及びその化合物標準測定分析法

構造式: Sb₂O₃ SbCl₃、Sb₂S₃、NaSbO₃·3H₂O₄ Sb

CAS No.: Sb₂O₃ 1309-64-4, SbCl₃ 10025-91-9, Sb₂S₃ 1345-04-6, NaSbO₃·3H₂O 15432-85-6, Sb

7446-36-0

許容濃度等: 日本産業衛生学会: 0.1mg/m3

> (Sb として、スチビンを除く) ACGIH 金属: 0.5mg/m3

物性等(Sb として)

分子量:121.76: Sb-metal 沸点(℃): 587 分子量:291.52: Sb₂O₃ 沸点(°C): 1550 SbCl₂ 分子量:228.12: 沸点(°C): 224 Sb₂S₃ 分子量:339.72: 沸点(℃): 1150 NaSb0₃ • 3H₂0 分子量:246.8: 沸点(℃): 1427

別名 三酸化アンチモン:酸化アンチモン(III)、セスキ酸化アンチモン、塩化アンチモン(Ⅲ):三塩化アン チモン、トリクロロアンチモン、アンチモン酸トリナトリウム;アンチモン酸トリナトリウム、アンチモン 酸三ナトリウム、 三硫化二アンチモン:硫化アンチモン(III);スチブナイト;三硫化二アンチモン;三硫化ア ンチモン、金属アンチモン

サンプリング

サンプラー : 作業環境 47mm φ

> 個人ばく露 35mm φ メンブランフィルター

(AAWP04700、03500 日本ミリポア

(株))

サンプリング流量:2.0~10.0L/min

サンプリング時間: 2. OL/min 480min(8h)

10.0L/min 10min

採気量: 100L 以上

保存性:溶解後少なくとも8日間は常温で安定。 ブランク:分析時はブランクフィルターが必要

精 度

回収率

各化合物別に 78.2-104.5%

ICP 発光分析法

 $\overline{\mu}$ 大限(3 σ) 0.01 μ g/mL(最終試料液濃度) 定量下限 (10σ) 0.05 μ g/mL (最終試料液濃度)

5. 00µg/m³ (採気量 10L/min×10min・

最終試料液量 10mL)

0.52µg/m³ (採気量 2L/min×480min・ 最終試料液量 10mL)

ICP 質量分析法

検出下限 (3σ) 0.03ng/mL(最終試料液濃度) 定量下限(10σ) 0. 1 ng/mL(最終試料液濃度)

0.01ug/m³(採気量 10L/min×10min・最終試 料液量 10mL)

0.001ug /m³ (採気量 2L/min×480min・最終 試料液量 10mL)

黒鉛炉原子吸光法

検出下限 (3σ) 1. 7ng/mL(最終試料液濃度)定量下限 (10 σ) 5 ng/mL (最終試料液濃度)

0.5µg/m³(採気量 10L/min×10min・最終試 料液 量 10mL)

0.05µg/m³(採気量 2L/min×480min・最終試 料液量 10mL)

分 析

分析方法:ICP 発光法、ICP 質量分析法, 黑鉛炉原子吸 光法

溶解:

試料を採取したメンブランフィルターに塩酸 (1+1) 4ml、過酸化水素 1 m を加え約 90℃で 30 分 加熱し。冷却後、3%塩酸を加えて 10ml に定容する。 総アンチモンとして定量

機器: ICP 発光分析装置 JY2000 ULTRACE (JOBIN YVON)

ICP 質量分析装置 Agilent7700 ICP-MS (Agilent) 黒鉛炉原子吸光装置 HITACHI Z5010

ICP 発光分析装置測定条件

217. 581nm 測定波長 1.0KW 出力

プラズマガス アルゴン 1L/min

試料注入量 約 1mL/min

ICP 質量分析装置測定条件

測定質量数(m/z) 121(定量用), 123(検討用)

出力 1.4KW

キャリアーガス アルゴン 1L/min

試料注入量 約 1mL/min

黒鉛炉原子吸光装置測定条件

217. 63nm 測定波長

温度条件

dry 80~120°C 60 s, ash 1000°C 10 s atom 2300°C 10 μ l

試料注入量

検量線:

酸溶液(塩酸 3%)で調整

黒鉛炉原子吸光法

Ong, 1.0, 3.0, 5.0, 10.0ng/mL

ICP 質量分析法

0, 0. 1, 0. 5, 1. 0, 5. 0, 10. 0, 50. 0, 100ng/mL

ICP 発光分析法

0, 0. 1, 0. 5, 1. 0, 5. 0, 10. 0, 50. 0, 100 μ g/mL

定量法:絶対検量線法