

43. アンチモン

[物質名] アンチモン; Sb

CAS=1314-60-9

43.1 物理化学的性状

常温における安定型（灰色アンチモン）は、銀白色の金属光沢を有する結晶。通常の地金の純度は99.8～99.5%程度で、不純物としてヒ素、硫黄、鉛などを含む。高純度のインゴットの自由表面にはきれいな星型大結晶模様があらわれ、「スターアンチモン」または「スターメタル」とよばれる。アンチモン化合物においては+3価、+5価、または-3価の状態で存在する。水素化物、ハロゲン化物は揮発性である。

名称	アンチモン	三酸化アンチモン	五酸化アンチモン	酒石酸アンチモンカリウム
化学式	Sb	Sb ₂ O ₃	Sb ₂ O ₅	K[Sb(C ₄ H ₄ O ₆)(OH ₂)]
原子/分子量	121.8	291.5	323.5	324.9
比重	6.68	5.19	3.78	2.61
融点	631	656		
沸点	1380	1425		
溶解度	--	1.6mg/100ml(15℃)	tr	17.8g/100g(50℃)

参考文献

化学大辞典（1964）共立出版。

43.2 生産量及び用途

金属アンチモンは最近、鉛、スズなどとの合金、さらに半導体材料として高純度品の需要が増している。酸化アンチモンは、各種樹脂・繊維の難燃剤、顔料、ガラス清澄剤などに用いられ、五酸化アンチモンは平成元年に約300tが、三酸化アンチモンは10300tが生産された。塩化アンチモン（三塩化、五塩化）は触媒、顔料などに用いられる。

参考文献

11691の化学商品（1991）化学工業日報社。

43.3 分析方法

工場排水試験の公定法ではローダミンB吸光光度法が指定されている（J I S K0102-62）が、微量なアンチモンを分析するには感度が十分でない。

原子吸光法が最も一般的な分析法である。206.8あるいは217.6nmの分析線が用いられる。フレイム法の場合、一般的に低温フレイムの方が感度的によいとされるが、0.2mg/Lの検出下限がえられるに過ぎない¹⁾。アンチモンの水素化物が揮発性であるため、水素化物発生法が利用でき、これによりフレイム法の1000倍程度感度が上がる。フレイムレス原子吸光法の検出下限は絶対値で0.005ngであり²⁾、検液中で0.2～0.3μg/L程度にあたる。また各種の元素による干渉が知られ

ているので、溶媒抽出が干渉除去、濃縮という点からも有効である。

I C P 発光法の感度はフレイム原子吸光法のそれよりややよい程度なので、溶媒抽出による濃縮が必要になる。一方 I C P 質量分析法はアンチモンに対しても非常に高感度な分析を可能にしている。検出下限としては $0.012 \mu\text{g/L}$ がえられる³³⁾。

参考文献

- 1) 不破敬一郎、下村滋、戸田昭三 編 (1980) 最新原子吸光分析 原理と応用 II 元素各論、廣川書店、東京。
- 2) 改訂三版 分析化学便覧 (1981) 丸善、東京。
- 3) 原口紘光、久保田正明、森田昌敏、宮崎章、不破敬一郎、古田直紀 (1988) I C P 発光分析法、共立出版、東京。

4.3.4 環境中での挙動

アンチモンの平均地殻存在量は 0.2mg/kg である。底質中のアンチモンの50%以上は抽出可能な鉄やアルミニウムと結合している¹³⁾。河川水のアンチモン濃度は $1 \mu\text{g/L}$ 以下であり、3 価、5 価のアンチモンにくわえ、メチル態のものが存在していることが知られている^{23) 24)}。海水中アンチモン濃度として $0.2 \mu\text{g/kg}$ という値が報告されている⁴³⁾。アメリカで行われたいくつかの飲料水調査では、多くの場合アンチモンは低いレベルで存在していることが判明している。水源として地下水を用いている場合、 $0 \sim 0.1 \text{mg/L}$ 、地表水を水源としている場合は $0.0003 \sim 0.04 \text{mg/L}$ であるという⁵³⁾。1980～1981年のアメリカの23都市の大気測定の結果 (1459試料)、ほとんどすべての試料で検出限界である $0.06 \mu\text{g/m}^3$ を越えず、わずかにアンチモンの存在が検出された試料で、その濃度は $0.03 \sim 0.036 \mu\text{g/m}^3$ であろうと見積られている⁶³⁾。

アンチモンの生物濃縮に関する情報は見あたらない。

参考文献

- 1) Creclius, E. A., Bothner, M. H., and Carpenter, R. (1975) Geochemistries of arsenic, antimony, mercury, and related elements in sediments of Puget Sound. Environ. Sci. Technol. 9, 325-333.
- 2) Andraea, M. O., Asmode, J., and Van't Dack, L. (1981) Determination of antimony (III), antimony (V) and methylantimony species in natural waters by atomic absorption spectrometry with hydride generation, Anal. Chem., 53, 1766-1771.
- 3) Byrd, J. T. and Andraea, M. O. (1982) Distribution of arsenic and antimony species in the Baltic Sea, Trans. Am. Geophys., 63, 71.
- 4) Venugopal, B. and Luckey, T. D. (1978) Toxicity of Group V Metals and Metalloids, in, Metal toxicity in mammals vol. 2, Plenum Press, New York.
- 5) US EPA (1988) STORET water quality data base, US Environmental Protection Agency, Washington DC.
- 6) Draft presented for WHO drinking water guideline for antimony, 1988.

4.3.5 人の健康への影響

(1) 吸収・分布・代謝・排泄

S b の消化管吸収率は高くはない。ラットの胃内投与 (4.4mg 酒石酸アンチモニルカリウム=PA T) の結果、15%が吸収された。SbCl₃を用いた実験では、BALB/cの妊娠マウスで7% (半減期6時間と仮定) が、牛で、<5%が吸収された。ハムスターにおいては、胃内投与した S b (III) および (V) (ともに酒石酸塩) とも吸収は非常に低かった。その際の生物学的半減期は1日未満であった。

S b の体内分布に関する情報は、動物種、投与化学形態、投与後の時間などにより一定していない。1100mgの S b (Sb₂O₃) を7日間投与したラットでは、副腎・甲状腺に、腹腔内投与した BALB/cマウスでは、投与後2～6時間で小腸と骨、マウスにデキストラングリコシドアンチモン (DGA) あるいはアンチモン酸 N-メチルグルカミン (MGA) を筋肉内投与した場合は肝臓と脾臓であった。また体内で S b (V) → (III) の還元が起こることを示唆した結果がある。

S b の排泄も動物種、投与化学形態などにより報告は異なる。ラット、マウス、ハムスター、モルモット、ウサギ、犬、ヒトで、S b (III) は尿及びふん便中に、S b (V) はふん便中が少なく (<5%)、尿中が主 (10～80%) であったが、マウスのみ違っていた。DGAあるいはMGAを投与したマウスおよびラットは、投与後48時間に10%前後の S b を尿中に排泄したに過ぎない。SbCl₃を牛に経口投与 (21.1mg/kg) した場合、82%がふん便中に排泄された。ヒトでは S b (III) より S b (V) の方がすみやかに尿中排泄される。

(2) ヒトへの健康影響

132あるいは198mgの S b (1～1.5mg/kg bw) の摂取により、激しい嘔吐と下痢により、死亡した例がある。2mg S b (III) /kgの投与を2週間間隔で2回うけた住血吸虫症の4歳の少女、および同量の S b (III) を1週間間隔で2回うけた鉤虫症の70歳の女性の急死が報告されている。

リーシュマニア症の治療目的で600mg S b (V) /日を16人に静脈内投与した結果、副作用がみられなかったとの報告がある。

住血吸虫症の治療のためにフアジン (S b (III)) の筋注および PAT (S b (V)) の静注をほぼ毎日1カ月間行った。投与量は $0.24 \sim 0.89 \text{mg S b/kg/日}$ と推定された。その結果、心電図上の異常はみられなかった。

5.5mg S b/m^3 の旋盤作業所の労働者で、14/113に高血圧 (>150/90mmHg)、37/75に心電図 (T波) の異常、7/111に潰瘍がみられた。

リーシュマニア症の治療のために S b (V) (グルコン酸アンチモンナトリウム) を投与した59人のケニア人で、量 ($10 \sim 60 \text{mg/kg/日}$)、および投与期間依存的な心電図の異常がみられた。

Sb₂O₃およびSb₂O₅ダストに曝露した職業歴9～31年の S b 精錬所の労働者61人 (年齢31～54) に、じん肺症とアンチモン皮膚炎がみられた。

(3) 短期毒性

ラットおよびマウスにおけるPATの経口投与によるLD₅₀は $115 \sim 600 \text{mg S b/kg}$ であるが、ウサギでは 15mg/kg という報告がある。静注、腹腔内投与による、マウス、ラット、モルモット、ウサギにおける種々の S b 化合物によるLD₅₀は、 $11 \sim 329 \text{mg S b/kg}$ である。

$100 \text{mg} \sim 2$ あるいは 3g/日 まで S b 化合物を毎日増量しながらラットに投与したところ、Sb₂O₃、Sb₂O₅は 2g/日 まで、NaSbO₃は 3g/日 まで毒性を示さなかった。PATは 500mg/日 まで致死毒性を示さなかった。

ウサギに 5.6mg S b/kg/日 のPATを7日間、あるいは22日間投与したところ、血中・尿中非タンパク性窒素含量が増加した。胃・小腸・肝臓・腎臓などの形態および顕微鏡検査の結果、組織学的変化のLOAELとして 5.6mg/kg という値がえられた。

(4) 長期毒性及び発がん性

ラットを用い、PAT、Sb₂O₃、Sb₂O₅、NaSbO₃を $0.1 \text{mg} \sim 4 \text{mg/日}$ 、PAT、Sb₂O₃を $1 \sim 200 \text{mg/日}$ 、K SbO₃を $3 \sim 1000 \text{mg/日}$ まで、増量しながら107～131日間、餌に混ぜて与えた。低いレベルで成長促

進がみられたが、PATの200mg/日(485mg S b/kg/日)以外に中毒症状はみられなかった。

ニッケルあるいはクロムとS bとを含む顔料(22および36mg S b/kg/日)を91日間ラットに与えても中毒症状はみられなかった。

0あるいは5mg S b/L (PAT)の飲料水をマウスに離乳時からあたえた。12あるいは18カ月後に初め体重減少あるいは体重増加量の減少がみられ、雌の寿命がやや短くなった。解剖の結果、肝臓の脂肪変性はみられず、この指標のLOAELは0.5mg S b/kg/日であった。

0あるいは5mg S b/L (PAT)の飲料水をマウス、ラットに離乳時からあたえたが、S bの発がん性は認められなかった。

ラットおよびブタに $1.6 \pm 1.5 \text{ mg S b/m}^3$ および $4.2 \pm 3.2 \text{ mg S b/m}^3$ (Sb_2O_3)のダストを1日6時間、週5日、1年間吸入曝露したところ、ラットに呼吸器がんが曝露期間・曝露レベル依存して発生した。 Sb_2O_3 吸入曝露により雌のラットにのみ呼吸器がんが発症したとの報告もある。

(4) 生殖及び胎仔毒性

2カ月間の 250 mg/m^3 の Sb_2O_3 の吸入実験の結果、不妊および胎仔数の減少がみられた。ウサギ・マウスに対し、PAT(2.2 mg S b/kg)および組成不明の有機S b化合物の投与実験の結果、雌の場合不妊・流産・胎児損傷があるが、雄のマウスでは不妊がみられなかった。なおヒトにおいてS bの職業曝露のある女性の方がない女性より後期の流産が多いことを示唆する結果がある。

(5) 遺伝毒性

Bachillus subtilis (H17とM45)を用いた試験系で、 SbCl_3 、 SbCl_5 、 Sb_2O_3 は変異原性を示した。培養ヒト白血球に対しPATと酒石酸アンチモンナトリウムが、ラットの骨髄細胞に酒石酸アンチモンペラジンを、それぞれ変異原性を示した。

4.3.6 水生生物への影響

淡水及び海水生物に対して、アンチモンが毒性を示すかどうかを決定するのに十分なデータがない。

酒石酸アンチモン(Ⅲ)カリウムと三塩化アンチモン(Ⅲ)のDaphnia magnaに対する毒性は両者にそれほど差がないことが示されている。可溶性の三酸化アンチモン(Ⅲ)や同種の化合物の毒性は認められていない。Daphnia magnaやファットヘッドミノウの LC_{50} や EC_{50} は $9,000 \mu\text{g/L}$ から $21,900 \mu\text{g/L}$ の範囲にある。これらの生物種に対する慢性毒性濃度は、それぞれ、 $1,600 \mu\text{g/L}$ 及び $5,400 \mu\text{g/L}$ である。したがって、急性/慢性毒性濃度の比は、それぞれ14と3.5になる。淡水藻類のSelenastrum capricornutumは、以上の動物種よりも感受生が高く、 $610 \mu\text{g/L}$ で増殖阻害が現れる。ブルーギルのアンチモン全量分析では、対照系に比べて差がなかった。

海水生物に対して三酸化アンチモン(Ⅲ)の毒性試験がいくつか行われているが、確定した結果が得られていない。

クライテリア

淡水生物に対して急性及び慢性毒性濃度はそれぞれ、 $9,000 \mu\text{g/L}$ 、 $1,600 \mu\text{g/L}$ という結果が得られており、試験された生物種よりも感受性の高い生物種については、これらの濃度レベルよりも低いところで影響が現れると考えられる。藻類に対するアンチモンの毒性は $610 \mu\text{g/L}$ で現れる。

海水生物に対するアンチモンの毒性試験が不十分で急性及び慢性毒性についてコメントできない。

参考文献

U.S. EPA (1980) Ambient water quality criteria for Antimony. PB81-117319.

4.3.7 処理方法¹⁾

水中のアンチモンを除去する方法には凝集沈澱や活性炭吸着が考えられるが、いずれも低い除去率しかえられていない。

アンチモン(Ⅲ)の初期濃度を $0.52\text{--}2.08 \text{ mg/L}$ として除去実験した例では、次のような結果がえられている。まず粘度吸着について、粘土濃度 $500\text{--}2,000 \text{ mg/L}$ 、 $\text{pH}5.0\text{--}9.5$ の条件でカオリンとベントナイトを用いて実験した結果、ベントナイト濃度 $2,000 \text{ mg/L}$ で $\text{pH}9.5$ のときアンチモンの除去率が最も高く 48.8% で、 $\text{pH}7.0$ のときには除去率がたかだか 30% 程度であった。また、凝集沈澱について、カオリン又はベントナイトを $100\text{--}2,000 \text{ mg/L}$ 加えて硫酸アルミニウムを用いて実験した結果、中性付近の凝集域でのアンチモン除去率は 15.0% 以下であり、水酸化アルミニウムとの共沈による除去は期待できないことが明らかとなった。さらに、粉末活性炭吸着について、活性炭注入率 500 及び $1,000 \text{ mg/L}$ 、 $\text{pH}5.0$ 及び 7.0 で実験した結果、活性炭注入率 $1,000 \text{ mg/L}$ で $\text{pH}5.0$ のときアンチモンの除去率が最も高く 20.0% であった。

参考文献

1) 中村文雄、真柄泰基、風間ふたば(1987) 臭素イオン及びアンチモンの除去性に関する研究、水道協会雑誌、Vol.56、No.11、p.37-45.

4.3.8 法規制等

(1) 規制対象物質の指定¹⁾

存在形態により下記で規制対象となっている。

毒物劇物取締法

危険物船舶運送及び貯蔵規則

航空法

港則法

(2) 労働環境大気許容濃度

米国 ACGIH²⁾ 時間加重平均値: - ppm (0.5 mg/m^3)

(アンチモンおよびアンチモン化合物。アンチモンとして)

時間加重平均値: - ppm (0.5 mg/m^3)

(三酸化アンチモンの取り扱いと使用。アンチモンとして)

O S H A²⁾ 時間加重平均値: - ppm (0.5 mg/m^3)

(アンチモンおよびアンチモン化合物。アンチモンとして)

N I O S H²⁾ 時間加重平均値: - ppm (0.5 mg/m^3)

(アンチモンおよびアンチモン化合物。アンチモンとして)

(3) 環境水水質基準⁴⁾

米国EPA

人の健康保護に関する基準(リスクレベル10⁻⁶)

水生生物及び飲料水経由の暴露: 0.146 mg/L

水生生物経由のみの暴露: 45 mg/L

淡水生物に対する基準 急性毒性: 9 mg/L

慢性毒性: 1.6 mg/L

(4) 飲料水水質基準

米国EPA 最大汚染濃度目標値(MCLG)(案)⁵⁾: 0.003 mg/L 1990年

最大汚染濃度(MCL)(案)⁶⁾: 0.01 mg/L 又は

0.005 mg/L 1990年

(5) 発がん性評価

米国EPA⁶⁾: D(動物実験で発がん性の証拠が不十分で、分類が不可能なもの)

参考文献

- 1) 化学工業日報社(1992) 11892の化学商品.
- 2) American Conference of Governmental Industrial Hygienists and U.S. Department of Labor, Occupational Safety and Health Administration(1989) Threshold Limit Values and Biological Exposure Indices for 1989-1990, 29 CFR Part 1910, Air Contaminants, Final Rule. Fed. Reg. 54(12):2332-2983, January 19, 1989.
- 3) National Institute for Occupational Safety and Health(1988) NIOSH Recommendations for Occupational Safety and Health Standards 1988.
- 4) U.S. EPA(1987) Quality Criteria for Water 1986.
- 5) U.S. EPA(1990) Fed. Reg. 55(143), July 25, 1990.
- 6) U.S. EPA(1990) Drinking Water Regulations and Health Advisories. April 1990.