

## アンチモンについて

## 1. 第1次答申の指摘事項

アンチモンに関して第1次答申で示された検討概要は以下の通りである。

「従来から要監視項目として挙げられていたものの、指針値を設定していなかった項目である。過去の検出状況を見ると、今回の指針値を超過する状況も見られるが、非常に限定的な水域において検出されており、また、その中には自然由来によると考えられる検出も含まれている状況にある。これらを踏まえ、当面要監視項目として設定し、公共用水域等における検出状況等の知見の収集に努めることとするが、その結果を踏まえ3年を目途に環境基準項目に追加するか否かについて再度検討を行う。」

## 2. 常時監視における検出状況

平成16～19年度における自治体の水質測定計画等によるアンチモンの検出状況は以下の通りである。

表 2-1. 自治体の水質測定計画等※による公共用水域からのアンチモンの検出状況

		指針値超過		10%超過		調査地点
		超過率(%)	超過地点	超過率(%)	超過地点	
河川	H16	<b>0.8</b>	<b>6</b>	0.9	7	770
	H17	<b>1.0</b>	<b>6</b>	2.4	15	624
	H18	<b>0.8</b>	<b>5</b>	2.6	17	653
	H19	<b>0.5</b>	<b>4</b>	2.4	19	797
湖沼	H16	0.0	0	0.0	0	53
	H17	0.0	0	0.0	0	32
	H18	0.0	0	0.0	0	33
	H19	0.0	0	0.0	0	33
海域	H16	0.0	0	1.4	2	142
	H17	0.0	0	2.2	2	92
	H18	0.0	0	0.0	0	81
	H19	<b>1.1</b>	<b>1</b>	3.4	3	87
公共用水域全体	H16	<b>0.6</b>	<b>6</b>	0.9	9	965
	H17	<b>0.8</b>	<b>6</b>	2.3	17	748
	H18	<b>0.7</b>	<b>5</b>	2.2	17	767
	H19	<b>0.5</b>	<b>5</b>	2.4	22	917

※H16年度の結果は、自治体の測定計画に基づく結果及び環境省が実施した存在状況調査結果の合計

※太字は、指針値超過

※河川での指針値超過は継続する地点の重複を除くと、H16-19で8地点である。

平成16～19年度における自治体の水質測定計画等による地下水からのアンチモンの検出状況は以下の通りである。

表 2-2. 自治体の水質測定計画等<sup>※</sup>による地下水からのアンチモンの検出状況

		指針値超過		10%超過		調査地点
		超過率(%)	超過地点	超過率(%)	超過地点	
地下水	H16	0.3	2	0.9	5	588
	H17	0.2	1	1.2	6	508
	H18	0.4	2	1.9	10	521
	H19	0.2	1	1.8	9	507

※自治体の水質測定計画等とは、都道府県の地下水質測定計画に基づく測定結果及び、自治体独自で実施している調査を合わせたもの。

### 3. 用途

アンチモンを排出する事業場の業種及び用途については以下の通りであり、鉄鋼、繊維、化学工業等で用いられている。第1次答申では、環境中への放出の大部分は精錬所から放出されるスラグとされている。

表 3. アンチモン使用業種、用途等

業種	用途
鉄鋼業、非鉄金属製造業	メッキの調整原料、セラミックス、鋳型、活字型。
繊維工業	合成繊維触媒原料（触媒の三酸化アンチモンが化学繊維上に残留し、染色工場における製錬等の工程で排出される。） 繊維難燃剤
化学工業、プラスチック製品製造業	無機顔料の製造過程で使用。 ゴム製品難燃剤
パルプ・紙・紙加工品製造業	紙の難燃助剤
電気機械器具製造業	電線絶縁体、半導体パッケージ用樹脂の難燃剤、半導体合金、はんだ、電子材料原料
窯業・土石製品製造業	透明ガラス製造に消泡剤としてSb添加。（ガラスの研磨、切断工程で排出される。）

### 4. 国内供給量、排出量等

#### (1) 国内供給量等

現在、国内では輸入地金を精製して高純度地金を製造し、さらに三酸化アンチモン等が製造されている。

アンチモン酸化物の生産量（三酸化アンチモン及び五酸化アンチモンの合計）やアンチモンの輸出入量は以下の通りであり、平成14年度～18年度の5年間は、国内供給量は概ね横ばいである。

表 4-1. アンチモン酸化物国内供給量等の経年変化

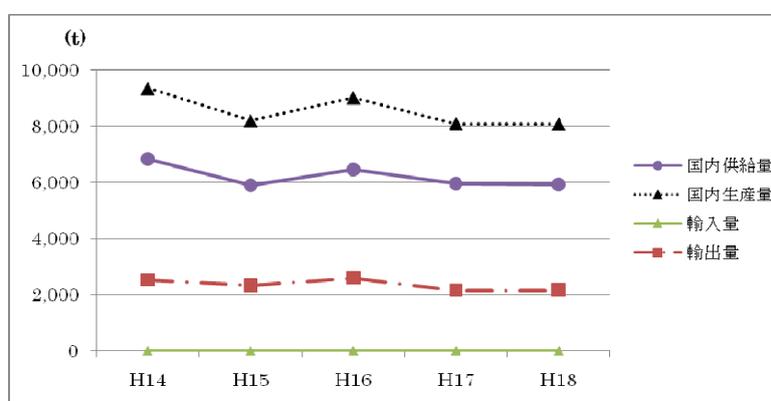
	国内供給量(t) ※1	国内生産量(t) ※2	輸入量(t) ※3	輸出量(t) ※3
H14	6,828	9,352	0	2,524
H15	5,880	8,200	0	2,320
H16	6,438	9,016	0	2,578
H17	5,941	8,092	0	2,151
H18	5,914	8,078	0	2,164

※1 「国内供給量」 = 「国内生産量」 + 「輸入量」 - 「輸出量」

※2 「14102 の化学商品」、「14303 の化学商品」、「14504 の化学商品」、「14705 の化学商品」、「14906 の化学商品」(五酸化アンチモン、三酸化アンチモンの合計)：化学工業日报社

※3 貿易統計(アンチモンの酸化物の値)：財務省

図 4-1. アンチモン酸化物国内供給量等の経年変化



## (2) 排出量等

平成 18 年度の PRTR データによるとアンチモンの排出量内訳は、埋立への排出が 99.1% に対し公共用水域への排出が 0.7% となっている。過去 4 年間の調査結果から、公共用水域へ排出する業種は非鉄金属製造業、鉄鋼業、化学工業、石油製品・石炭製品製造業、繊維工業等が挙げられ、平成 18 年度における内訳は、非鉄金属製造業(7.9%)、鉄鋼業(33.5%)、化学工業(27.6%)、石油製品・石炭製品製造業(15.3%)、繊維工業(10.0%)となっている。

一方、移動量は排出量の約 2/3 であり、そのほとんどが廃棄物(99.8%)への移動である。

表 4-2. アンチモン排出・移動量 (H18 年度 PRTR データ) (kg/年)

区分	大気	公共用水域	土壌	埋立	合計	
届出排出量	1,896	9,148	59	1,256,021	1,267,124	
届出外排出量	対象業種	54	41	0	5,683	5,778
	非対象業種					0
	家庭					0
	移動体					0
媒体別排出量合計	1,950	9,189	59	1,261,704	1,272,902	
媒体別排出量割合	0.2%	0.7%	0.0%	99.1%	100.0%	

	廃棄物	下水道	合計
移動量	819,504	1,262	820,765
移動量割合	99.8%	0.2%	100.0%

図 4-2. PRTR 排出・移動量【アンチモン及びその化合物】

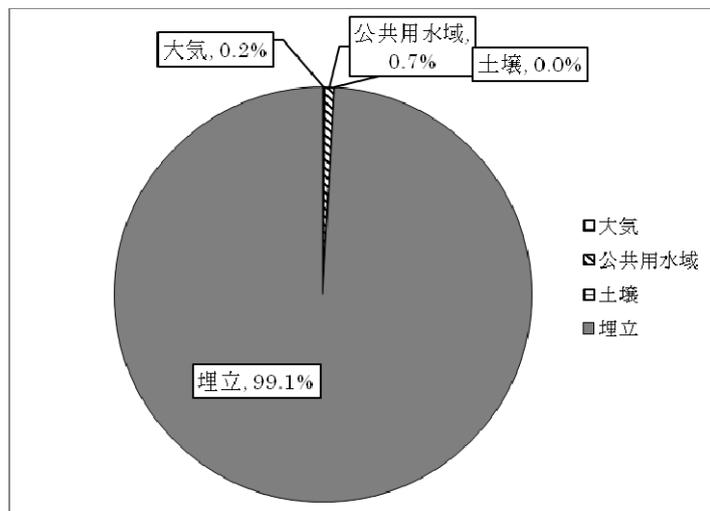
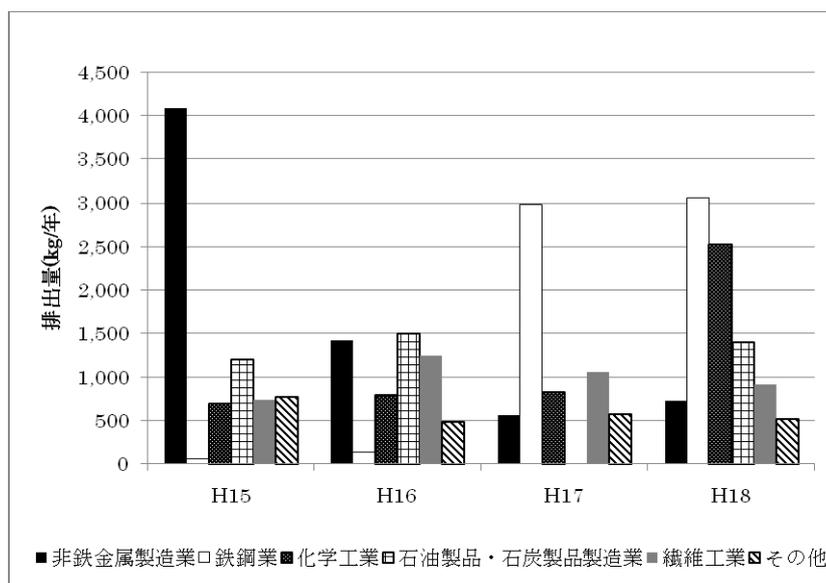


表 4-3. アンチモン排出量と公共水域へ排出する業種

年度	公共用水域への排出量 (kg/年)						合計
	2700	2600	2000	2100	1400	その他	
	非鉄金属 製造業	鉄鋼業	化学工業	石油製品・ 石炭製品製 造業	繊維工業		
H15	4,079	54	690	1,200	738	765	7,525
H16	1,428	137	793	1,500	1,248	477	5,583
H17	567	2,988	820		1,054	574	6,003
H18	726	3,068	2,527	1,400	918	509	9,148
H18 内訳	7.9%	33.5%	27.6%	15.3%	10.0%	5.6%	100.0%

図 4-3. アンチモン排出量と公共水域へ排出する業種



## 5. 超過原因の整理

### 5-1. 公共用水域

過去、アンチモンの指針値超過地点は限られており、以下に示す 11 地点である。その内、8 地点に関しては複数年で超過しており、福井県狐川、馬渡川や、愛媛県加茂川水域、砥部川水域で継続的な超過状況が見られている。

表 5-1. アンチモン指針値超過地点

No	区分	都道府県	水域名	地点名称	H8	H9	H10	H11	H12	H13	H14	H15	H16	H17	H18	H19
1	河川	秋田県	旧花岡川	滝の沢放水路合流点	—	—	—	—	—	—	—	<b>0.024</b>	0.012	<b>0.021</b>	0.0065	0.015
2	河川	福井県	磯部川	磯部川（安沢橋）	<b>0.029</b>	0.019	<b>0.026</b>	0.014	0.004	0.006	0.01	0.019	0.012	0.020	<b>0.037</b>	0.018
3	河川	福井県	狐川	狐川（狐橋）	<b>0.045</b>	<b>0.026</b>	<b>0.029</b>	0.020	<b>0.062</b>	0.005	0.01	0.013	<b>0.053</b>	<b>0.048</b>	<b>0.025</b>	<b>0.032</b>
4	河川	福井県	馬渡川	馬渡川（末端）	<b>0.11</b>	<b>0.064</b>	<b>0.044</b>	<b>0.022</b>	0.018	<b>0.04</b>	<b>0.09</b>	<b>0.14</b>	<b>0.04</b>	<b>0.032</b>	<b>0.031</b>	<b>0.031</b>
5	河川	福井県	八ヶ川	八ヶ川（水門）	0.015	0.0033 3	0.003	0.0083	0.017	0.004	0.01	0.012	<b>0.024</b>	<b>0.037</b>	0.001 <sup>※1</sup>	0.001 <sup>※1</sup>
6	河川	大阪府	見出川	見出橋	—	—	—	<b>0.025</b>	0.0005	—	—	—	—	—	—	—
7	河川	奈良県	葛城川	枯木橋	0.001	0.004	0.002	—	—	<b>0.11</b>	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
8	河川	愛媛県	加茂川 水域	加茂川水域 St-7	<b>0.097</b>	<b>0.084</b>	0.0176 7	0.020	<b>0.17</b>	<b>0.18</b>	<b>0.13</b>	<b>0.075</b>	<b>0.16</b>	<b>0.3</b>	<b>0.19</b>	<b>0.24</b>
9	河川	愛媛県	砥部川 水域	砥部川水域 St-2	<b>0.11</b>	<b>0.048</b>	<b>0.022</b>	<b>0.0063</b>	<b>0.099</b>	<b>0.09</b>	<b>0.09</b>	<b>0.043</b>	<b>0.033</b>	<b>0.092</b>	<b>0.069</b>	<b>0.082</b>
10	海域	愛媛県	新居浜 港航路 跡地	新居浜海域 St-8	0.0015	0.002	<0.01	<b>0.025</b>	<b>0.048</b>	0.006	0.0025	<0.001	<0.001	<0.001	0.001	<0.001
11	河川	長崎県	東大川	佐代姫橋上堰	—	—	—	—	—	—	—	—	<b>0.023</b>	0.00015	—	—

※ 太字は、指針値超過

※1 八ヶ川では H17 年度に測定回数を年 4 回にしたところ、1 回のみ基準値を大きく調査する測定結果が得られた。福井県によると八ヶ川では、九頭竜川合流点付近で時期により本川である九頭竜川からの流入水の影響で停滞水域となることがあった。このため H18 年度より測定地点をより上流部へ変更している。

アンチモンが継続的に指針値を超過している 8 地点の超過理由は以下の通りであり、事業場由来の指針値超過は福井県磯部川、狐川、馬渡川、八ヶ川、鉱山由来は秋田県旧花岡川、愛媛県加茂川水域、砥部川水域と考えられる。

表 5-2. H8-18 年度公共用水域アンチモン指針値超過地点と排出源

排出源の分類	水域名	状況
①事業所由来 (4 地点)	福井県磯部川 福井県狐川 福井県馬渡川 福井県八ヶ川	福井県狐川、馬渡川、八ヶ川の 3 地点はいずれも上流に Sb 排出 PRTR 事業場（染色整理業者）が有る。福井県磯部川上流には PRTR 事業場はないが、染色整理業者が上流に多数存在。これらに共通しているのは、ポリエステル繊維の染色業である。
②地質及び休 廃止鉱山由来 (3 地点)	愛媛県加茂川水域 愛媛県砥部川水域	地質及び休廃止鉱山の影響が考えられる。
	秋田県旧花岡川	地質及び休廃止鉱山の影響が考えられる。
③最近 5 年間 (H13 年度以 降) 超過無し (1 地点)	愛知県新居浜	H15 年度の調査*) では、上流の三硫化アンチモン製造工場を推定検出原因として指摘されている。現在、地点のある新居浜港湾付近でのアンチモン取扱は終了している。

\*) 平成 15 年度水質汚染未規制物質等排出状況調査（環境省）

## 5-2. 地下水

指針値を超過した地点は、滋賀県と仙台市であり、滋賀県については同一地域で継続監視をしている。滋賀県における検出状況は以下の通りであり、継続して指針値超過している。滋賀県の指針値超過原因としては、アンチモン精錬の事業場由来と考えられており、同一地域で継続的な超過状況が見られる。

一方、平成 18 年に 1 地点で指針値を超過した仙台市の事例については、周囲に事業場等の発生源はなく、原因不明である。なお、平成 20 年度に当該超過地点で再度調査した結果、アンチモンは検出されていない。

表 5-3. 滋賀県のアンチモン超過地点数の経年変化 ※ ( ) 内は調査地点数

	H15	H16	H17	H18	H19
超過地点数	2 (5)	2 (5)	1 (5)	1 (3)	1 (2)

## 6. 事業場由来のアンチモン指針値超過状況の特徴

### (1) アンチモン排出事業場による公共用水域の全国状況

アンチモンについて、平成 18 年 PRTR 情報から、アンチモン排出業種について、公共用水域への排出量全体の 89% を占める年間排出量 100kg 以上の 14 事業場に関して、所在する自治体と業種、放流先について整理を行った。その結果、アンチモンの公共用水域への排出は福井県以外の自治体においても多量排出事業者は存在していた。

表 6-1. 平成 18 年度 PRTR 調査 Sb 大量排出事業者（100kg/年以上）概要

No	業種	所在 都道府県	排出量 (kg)	H16-19 年における測定状況	
				排出水域	平均濃度 (単位：mg/L)
1	繊維工業	福井県	370	八ヶ川	0.02
2		福井県	170	狐川	<b>0.04</b>
3		茨城県	100	磯川	0.0004
4	パルプ・紙・紙加工品 製造業	静岡県	100	岳南排水路	0.0001
5	化学工業	秋田県	330	旧雄物川	<0.005
6		三重県	1,200	伊勢湾	—
7		兵庫県	440	播磨海域	<0.0002
8		岡山県	250	水島水域	<0.0005
9	石油製品・石炭製品	和歌山県	1,400	下津初島海域	—
10	プラスチック製品製造 業	神奈川県	180	東京湾	<0.001
11	鉄鋼業	広島県	3,000	備讃瀬戸	<0.0005
12	非鉄金属製造業	秋田県	280	小坂川	0.019
13		山口県	200	響灘	<0.001
14	電気機械器具製造業	徳島県	160	富岡港	—

(2) 福井県におけるアンチモン指針値超過地点に係る水域の特徴と対策

(ア) 水域の特徴

このうち、経年的に指針値を超過している福井県での 4 河川での特徴としては、下記のとおり、アンチモン排出事業場の排水量に対して、排出先河川が十分な希釈水量を有していないことが挙げられる。

表 6-2. 福井県におけるアンチモン指針値の継続超過地点の状況

No	水域名	流域の染色事業場の状況		河川流量 (単位：m <sup>3</sup> /日)	希釈倍率
		事業場数	排水量合計 (単位：m <sup>3</sup> /日)		
1	磯部川	13	5,830	114,910 (7,780~220,320)	20 倍 (1.3~38 倍)
2	狐川	4	9,930	37,150 (36,700~37,600)	3.7 倍 (3.7~3.8 倍)
3	馬渡川	1	20,530	33,750 <sup>*</sup> (32,400~35,100)	1.6 倍 (1.6~1.7 倍)
4	八ヶ川	5	14,919	110,192 (26,784~206,496)	7.4 倍 (1.8~13.8 倍)

※平成 20 年度から実施している環境導水の導入前の値

(イ) 福井県等における対策

福井県では、平成 20 年度（11 月より）から馬渡川に対して環境用水の導水を実施している。また、狐川においても同様に環境用水の導水に関して、関係者と協議、検討を行っている。

また、事業場排水からのアンチモン除去について、排水処理技術の開発に係る研究を行ってきたが実用化には至っていない。

## 7. まとめ

アンチモンは、全国的に使用はされているものの、公共用水域及び地下水での指針値超過状況は、第1次答申時と同様に特定の地域における事例のみであった。

その中で、人為的な要因で指針値を超過する福井県での公共用水域での事例については、指針値超過河川では、流域に所在するアンチモン排出事業場の排水量に対して十分な希釈水量を有していないという地域的な特徴があった。

## 参考. アンチモン個票

### 1. 物質情報

名称	アンチモン		
CAS No.	7440-36-0		
元素/分子式	Sb		
原子量/分子量	121.8		
環境中での挙動	<p>環境中への放出の大部分は、アンチモン又は酸化アンチモンの製造時に精錬所から放出されるスラグによるものである。大気中には微粒子として放出され、大気中オキシダントにより酸化されて三酸化二アンチモン (<math>\text{Sb}_2\text{O}_3</math>) となると考えられている。水系への放出は、通常微粒子と関連しており、移動後河川河口部などの堆積層に沈降する。水中で溶解しているものも懸濁物、生体、堆積物への移行等があり、また種々の条件で酸化・還元を受ける。溶解性のものは、自然水系の好気条件下ではアンチモン酸型の+5 価の状態と考えられる。水中に存在する化学種としては、<math>\text{Sb(III)}</math>、<math>\text{Sb(V)}</math>化合物及び微生物のメチル化により生成したメチルスチボン酸又はジメチルスチボン酸の4種が知られている事例がある。</p> <p>アンチモンは土壌中のコロイドに強く吸着され、コロイド微粒子と共に地下水を移動する。堆積物からの水中への再放出は、pHの影響を強く受け、pHが高くなると急に増加する。有害廃棄物処理場からのアンチモンの検出率は、米国では12%前後で、その濃度は幾何平均値で8~17ppm程度である。アンチモンはヨウ化アルキル或いは臭化アルキルと反応して塩を作るので、精錬鉍滓の埋立でこれが起こると、アンチモンの地中移動性を大きく高めることになる。なお、アンチモンの生物蓄積性は高くない。</p>		
化合物の例	酒石酸アンチモンカリウム( $\text{KSbOC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ )、三酸化アンチモン( $\text{Sb}_2\text{O}_3$ )、五酸化アンチモン( $\text{Sb}_2\text{O}_5$ )		
物理的性状	アンチモン	三酸化アンチモン	五酸化アンチモン
	銀白色で光沢があり、硬くてもろい金属又は暗灰色の粉末	白色の結晶性粉末	黄白色粉末
比重	6.7	5.2ないし5.7 結晶構造により異なる	3.8
水への溶解性	溶けない	1.4mg/100ml(30℃)	わずかに溶ける

### 2. 主な用途及び生産量

主な用途	<p>金属アンチモン : 半導体合金、セラミックス、活字型、鋳型、はんだ</p> <p>三酸化アンチモン: 各種樹脂、ビニル電線、帆布・紙・塗料等の難燃助剤、高級ガラス清澄剤、ほうろう、吐酒石、合成繊維触媒原料、顔料</p> <p>五酸化アンチモン: 各種樹脂・繊維の難燃剤、顔料、ガラス清澄剤、電子材料原料</p>
生産量等 (平成18年)	<p>生産量:(三酸化アンチモンと五酸化アンチモンの合計) 8,078t</p> <p>輸入量:(アンチモンの酸化物) 0t</p> <p>輸出量:(アンチモンの酸化物) 2,164t</p>

### 3. 現行基準等

#### (1)国内基準値等

環境基準値	0.02mg/l (要監視項目指針値)
水道水質基準値	0.015mg/l (水質管理目標設定項目目標値)
化管法	第1種指定化学物質 (政令番号25)

#### (2)諸外国基準値等

WHO飲料水質ガイドライン	0.02mg/l (第3版)
USEPA	0.006mg/l
EU	0.005mg/l

4. 水環境における検出状況等（指針値 0.02mg/l）

公共用水域（平成 19 年度測定計画に基づく調査）	917 地点中 超過 5 地点(0.5%) 10%値超過 22 地点(2.4%)
地下水（平成 19 年度測定計画に基づく調査）	438 地点中 超過 0 地点(0%)
地下水（上段調査及び平成 19 年度自治体独自調査合算値）	507 地点中 超過 1 地点(0.2%) 10%値超過 9 地点(1.8%)

5. P R T R 制度による全国の届出排出量（平成 18 年度）

公共用水域	9,148kg
合計	1,267,124kg

6. 指針値の導出方法等

要監視項目設定当初、Schroeder ら（1970）のラットへの 2 年間の飲水投与を行った実験で得られた LOAEL 0.43mg/kg/day から、不確実係数 500（LOAEL 使用を考慮）を適用して、TDI は 0.00086mg/kg/day となり、これに水の寄与率 10%、体重 50kg、飲料水量 2l/day とし、指針値を 0.002mg/l としていた。

平成 11 年答申において、毒性についての定量的評価を確立するには十分な試験結果がない状況で指針値を示すことは、不確実な毒性評価をもとに環境中の存在状況について適切とはいえない評価を誘導する可能性があるとして、平成 11 年 2 月 22 日付でそれまでの指針値を削除した。

その後の知見として、Poon ら(1998)のラットを用いた飲水投与試験結果についての Lynch ら(1999)による再評価から、肝及び骨髄毒性を根拠にした NOAEL 6mg/kg/day に不確実係数 1,000 を適用して TDI は 6 $\mu$ g/kg/day となる。水の寄与率 10%、体重 50kg、飲料水量 2l/day から指針値を 0.02mg/l とした。

**（第 1 次答申「別紙 2」から抜粋に一部、最新情報に改訂）**