

詳細リスク評価書

No. 21 (中間報告詳細)

コバルト化合物

(塩化コバルト及び硫酸コバルトに限る。)

(Cobalt compounds,

limited to Cobalt chloride and Cobalt sulfate)

目次

本文
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

2010年〇6月

厚生労働省

化学物質のリスク評価検討会

はじめに

コバルトのリスク評価については、平成 20 年度にコバルト化合物（塩化コバルト及び硫酸コバルトに限る。）の初期リスク評価を行い、その結果を踏まえ平成 21 年度に詳細リスク評価を行ったものが本報告書である。一方、有害性に鑑みて対象を広げ、金属コバルト及びその他の化合物については、平成 21 年度に初期リスク評価を行い、平成 22 年度以降詳細リスク評価を行う予定となっている。コバルト化合物（塩化コバルト及び硫酸コバルトに限る。）に関する本詳細リスク評価書は、平成 21 年度中間報告とし、平成 22 年度以降にとりまとめる予定の「コバルト及びその化合物」としての詳細リスク評価書にその内容を反映させることとしている。

1 物理化学的性質

(1) 化学物質の基本情報

名称：コバルト化合物（塩化コバルト及び硫酸コバルトに限る。）

(Cobalt compounds, limited to Cobalt chloride and Cobalt sulfate)

	塩化コバルト	硫酸コバルト
化学式	CoCl ₂	CoSO ₄
別名	塩化コバルト(Ⅱ)	硫酸コバルト(Ⅱ)
分子量	129.84	155.00
CAS 番号	7646-79-9	10124-43-3
労働安全衛生 関係法令	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 172 号 (コバルト及びその化合物)	

(2) 物理的・化学的性状

	塩化コバルト	硫酸コバルト
外観	淡青色、吸湿性の粉末	薄紫～紺色の結晶
密度	3.4 g/cm ³	3.71 g/cm ³
沸点	1049℃	
融点	735℃	735℃ (分解)
蒸気圧	5.33 kPa (770℃)	
水への溶解性	53 g/100ml (20℃)	36.2 g/100ml (20℃)
オクタノール/水 分配係数 log Pow	0.85	

(3) 生産・輸入量、使用量、用途

塩化コバルト

生産・輸入量：情報なし

用途：乾湿指示薬、陶磁器の着色剤、メッキ、触媒の製造、保健用医薬品、毒ガスの吸着剤

硫酸コバルト

生産量：2005年 4000トン（推定） 輸入量：情報なし

用途：コバルト塩の原料、蓄電池、メッキ用、ペイント・インキの乾燥剤、陶磁器の顔料、触媒

2 有害性評価の結果

コバルト化合物（塩化コバルト及び硫酸コバルト）については、平成 20 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 21 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 20 年度にコバルト及びその化合物として評価書が作成されたが、その後の情報収集において、追加すべき知見等は得られていないので、当該有害性評価書を有害性評価結果として採用することとする（別添 1 及び 2 参照）。

(1) 重視すべき物質性状

コバルト化合物（塩化コバルト及び硫酸コバルト）は常温で固体であり、ほとんど気化しないが、粉末の状態では拡散するなどした場合には、ばく露濃度が高くなるおそれがある。また、水にも比較的よく溶けるため、皮膚・粘膜への刺激にも留意が必要である。なお、当該物質自体は不燃性であるが、火災時には刺激性もしくは有害なフュームやガスを放出するので、留意が必要である。

(2) 重視すべきばく露ルート（吸入、経口、経皮）

上述の様に、コバルト化合物（塩化コバルト及び硫酸コバルト）は固体（粉体又は結晶）であるため、取扱い時の飛散による吸入ばく露が問題となる。また、当該物質の溶液やミストの吸入、経皮ばく露も懸念されるところであり留意が必要である。

(3) 重視すべき有害性

①□ 発がん性：ヒトに対する発がん性が疑われる

発がん性については、IARC（国際がん研究機関）では、硫酸コバルト及び可溶性のコバルト塩は2B（ヒトに対する発がん性が疑われる）に区分されている。なお、

金属コバルト（炭化タングステンとの合金を除く）及びその化合物については2Bに区分されているが、コバルトと炭化タングステン合金については2A（人に対しておそらく発がん性がある）に区分されている。

NTPにおけるマウスを用いた硫酸コバルトの吸入ばく露による発がん実験によれば、0, 0.3, 1.0, 3.0 mg/m³の硫酸コバルトを6時間/日、5日/週の条件で105週間吸入ばく露したところ、肺胞/気管支腫瘍（アデノーマ、カルシノーマ）がマウスの雌雄共に3.0 mg/m³の投与量で、またラットでは肺胞/気管支腫瘍、扁平上皮がん、悪性褐色性細胞腫が雌雄で1.0または3.0 mg/m³の投与量で認められた。

このほかにも、コバルト及びその化合物については数多くの実験、疫学調査が行われている。

これらのことから、コバルト化合物（塩化コバルト及び硫酸コバルト）はヒトに対する発がん性が疑われると判断される。

なお、コバルトおよびその塩について、エームス試験陽性であり、種々の哺乳類細胞や昆虫細胞を用いた系で小核形成、DNA一本鎖切断、姉妹染色分体交換、遺伝子変異などの変異原性および遺伝子障害性を示す数多くの報告がある。従ってがん原性には閾値がないと推測される。

② 発がん性以外の有害性

○ 急性毒性：

塩化コバルト及び硫酸コバルトに関する吸入、経皮毒性のデータはない。

金属コバルト：吸入毒性：LC₅₀=10mg/L（1時間・ラット）

：経口毒性：LD₅₀=6171~8610(mg/kg bw)（ラット）

塩化コバルト：経口毒性：LD₅₀=80(mg/kg bw)（マウス）

：LD₅₀=42.4~418(mg/kg bw)（ラット）

：LD₅₀=55~80(mg/kg bw)（モルモット）

硫酸コバルト：経口毒性：LD₅₀=123~584(mg/kg bw)（マウス）

：LD₅₀=418~768(mg/kg bw)（ラット）

主な影響：腹痛、下痢、吐き気、嘔吐。

○ 皮膚腐食性/刺激性：報告なし

○ 眼に対する重篤な損傷性/刺激性：判断できない

○ 皮膚感作性：あり 経皮：アレルギー性接触性皮膚炎等

○ 呼吸器感作性：あり 吸入：気管支喘息等

○ 反復投与毒性(生殖・発生毒性/発がん性は除く)：あり

ヒトで得られたNOAEL = 5.3 x 10⁻³ mg/m³ (コバルトとして)

吸入：肺への影響（変性、間質性肺炎、X線像異常、肺機能異常等）等

- 生殖毒性：あり（マウス）

（４）許容濃度等

ACGIH（米国産業衛生専門家会合）は、1994年、コバルト及び無機化合物のばく露限界値（TLV-TWA）として $0.02\text{mg}/\text{m}^3$ （Coとして）を設定した。また、日本産業衛生学会においては、コバルトおよび無機化合物の許容濃度として $0.05\text{mg}/\text{m}^3$ （Coとして）を設定している。

- ACGIH TLV-TWA： $0.02\text{mg}/\text{m}^3$ （Coとして）（1994年）
- 日本産業衛生学会： $0.05\text{mg}/\text{m}^3$ （Coとして）（1992年）

（５）評価値

初期リスク評価において、閾値のない発がん性が認められたが、ユニットリスクの情報がなく一次評価値なしとされた。詳細リスク評価においてもこれを採用することとする。

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 $0.02\text{mg}/\text{m}^3$ を採用したが、その後の情報収集において、新たな許容濃度の設定等はなされておらず、この値を二次評価値として採用することは妥当と判断される。

- 一次評価値： 評価値なし
- 二次評価値： $0.02\text{mg}/\text{m}^3$ （Coとして）

3 ばく露評価の結果

（１）主なばく露作業

平成20年におけるコバルト化合物（塩化コバルト及び硫酸コバルトに限る。）の有害物ばく露作業報告は、合計42事業場から、57作業についてなされ、作業従事労働者数の合計は504人（延べ）であった。また、対象物質の取扱量の合計は約3,340トン（延べ）であった。

ばく露実態調査対象事業場は、有害物ばく露作業報告のあったコバルト化合物（塩化コバルト及び硫酸コバルト）を製造し、又は取り扱っている事業場のうち、作業内容からばく露レベルが高いと推定される事業場を選定した。対象事業場においては、作業実態の聞き取り調査を行うとともに、個人ばく露測定等を実施した。

ばく露実態調査の結果、ばく露が高い作業として、コバルト化合物（塩化コバルト

及び硫酸コバルト) を原料として他の製剤を製造する工程でのコバルト化合物の投入作業、コバルト化合物を含むメッキ液の入ったメッキ槽での作業、コバルトを含有材の研磨作業等が確認された。

また、平成 21 年度において追加実施したばく露実態調査では、他製品製造においてコバルト化合物を触媒として使用する作業等が確認された。これらの作業の概要は下図の通りである。

図 コバルト化合物 (塩化コバルト及び硫酸コバルト) の製造・取扱作業の概要

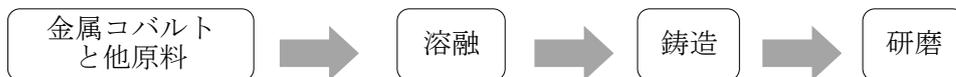
- コバルト化合物 (塩化コバルト及び硫酸コバルト) を原料とした他製品の製造



- コバルト化合物を含むメッキ液を使ったメッキ作業



- コバルト含有材の研磨作業



- コバルト化合物を触媒として利用



(2) ばく露実態調査結果の概要

ばく露実態調査では、事業場に対し、製造・取扱い状況について聞き取り調査を行い、その結果、ばく露が高いと予想された作業について、個人ばく露測定等を実施した。

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)

- ・ 個人ばく露測定：捕集剤にポンプを接続して捕集

- ・作業環境測定：捕集剤にポンプを接続して捕集
- ・スポット測定：捕集剤にポンプを接続して捕集
- ・分析法：原子吸光法

② 測定結果

平成 20 年度のばく露実態調査においては、コバルト化合物を製造し、又は取り扱っている 7 事業場（うち 1 事業場は金属コバルトの取り扱い）に対し、特定の作業に従事する 21 人の労働者に対する個人ばく露測定を行うとともに、13 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、12 地点についてスポット測定を実施した。

個人ばく露測定結果（8 時間 TWA）の最大値は、二次評価値を大きく上回る 0.396 mg/m³であったことから、詳細リスク評価に移行した。但し、この最大値は金属コバルトの取扱い作業における値であり、コバルト化合物（塩化コバルト及び硫酸コバルト）に限ると、8 時間 TWA の最大値は 0.0974 mg/m³となる。

これを受けて、平成 21 年度においては、関係業界との連携・協力のもと、ばく露が高いと予想される 7 事業場を調査対象に追加し、作業に従事する 29 人の労働者に対する個人ばく露測定を行うとともに、8 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、15 地点においてスポット測定を実施した。

2 年間のばく露実態調査における 50 人の個人ばく露測定の結果、8 時間 TWA の最大値は 0.396mg/m³となった。また、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 0.0707mg/m³（自然対数に変換した値については、おおむね正規分布していることを確認済み）となった。

○ 測定データの最大値： 0.396mg/m³

（参考）全データの区間推定上側限界値： 0.0707mg/m³

(3) ばく露の高い作業の詳細

これらの作業のうち、金属コバルト及び他原料から超耐熱合金を製造する 1 事業場において、当該物質の研磨作業において二次評価値を大きく上回る 0.396mg/m³超（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、1.368mg/m³の最大値が示されている。

当該物質の casting・研磨の作業方法は、溶融炉からサンプルを採取、切断し、グラインダーで研磨するもので、 casting 品を手動研磨機で切断する際、及びグラインダーで研磨する際に、コバルト含有合金の粉じんにはばく露していると考えられる。

作業場所には側方吸引式局所排気装置が設置されている。また、ばく露が見込まれる作業に従事する労働者については、防じんマスクが使用されていた。

一方、コバルト化合物を原料として他の製剤を製造する作業においては、フレコンの硫酸コバルトを溶解槽に投入する作業において、0.0974mg/m³という高いばく露が

みとめられた。この作業場のA測定では0.8342 mg/m³という最大値が記録されている。作業場所には囲い式及び外付け式局所排気装置が設置されており、保護具として使い捨て防粉じんマスクが使用されていた。

また、コバルト化合物を含むメッキ液でメッキを行う作業においては、8時間TWAの最大値で0.0428 mg/m³のばく露が認められ、二次評価値を上回った。最大値を記録した事業場ではスポット測定、A測定とも二次評価値を超える濃度が確認された。メッキ作業においては、メッキ槽への硫酸コバルトの投入、アノード位置の調整、メッキ作業、メッキ済み製品のサンプリング分析等を行うものである。作業場所には上方吸引外付け式局所排気装置が設置されていたが、呼吸用保護具は使用されていなかった。

これらの作業を通じて対象物質の粉末やミストを吸入ばく露するおそれがあると考えられる。

4 リスク評価の詳細

(1) 暴露限界値との関係 (TWA8hの分布、TWA8hの最大値)

コバルト化合物(塩化コバルト及び硫酸コバルト)を製造し・取り扱う労働者の個人ばく露測定(8時間平均ばく露濃度(TWA8h))の結果については、測定を実施した50人中、8人(16%)が二次評価値(0.02mg/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0.396mg/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、参考値ながら0.0707mg/m³となり、二次評価値0.02mg/m³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、ばく露の高い作業の中で、メッキ作業におけるコバルト化合物の槽への投入作業は比較的短時間であるものの、全体としての作業頻度や作業時間が特に少ないとは言えず、その間にも調整、サンプリング等によるばく露が推測されることから、このような作業場においてはばく露濃度の低減を図る必要がある。

一方、触媒としての利用における作業については、同様に粉体を扱うものの、投入後のばく露が少ないと考えられ、コバルト含浸シート(湿度インジケータ)の取扱い作業については、二次評価値を大きく下回っており、飛散がないためばく露の可能性は低いと考えられる。

コバルト化合物(塩化コバルト及び硫酸コバルト)については、皮膚、呼吸器の感受性が指摘されており、呼吸用保護具、保護手袋等の保護具が必須と考えられる。

(2) 判定結果（措置の要否）

区分	評価値との比較結果 (測定点数、%)				(参考) 区間推定上限値 (上側 5%)	判定 結果
	2次値 超	2次値 以下	全 体	TWA の 最大値 (mg/m ³)	全体(mg/m ³)	
全 体	8 (16)	42 (84)	50 (100)	0.396	<u>0.0707</u> 23.3	要
金属コバルトと他 原料から合金製造	4 (67)	2 (33)	6 (100)	0.396		要
コバルト化合物の 製造	0 (0)	2 (100)	2 (100)	0.0009		要
他製剤の製造原料	1 (11)	8 (89)	9 (100)	0.0974		要
メッキの作業	3 (27)	8 (73)	11 (100)	0.0428		要
触媒としての利用	0 (0)	6 (100)	6 (100)	0.0035		不要
コバルト含浸シー トの取扱い	0 (0)	16 (100)	16 (100)	0.00004		不要

5 ばく露要因の解析

コバルト化合物（塩化コバルト及び硫酸コバルト）は、取扱い時に粉体が飛散すると考えられ、当該物質の製造・取り扱い全般について、当該物質の粉じんを吸入するおそれがあることが示唆される。

ばく露リスクの高かった作業のうち、コバルト化合物（塩化コバルト及び硫酸コバルト）を取り扱う作業では、固体の投入作業が存在したことから、作業工程に共通するリスクと考えられる。

鑄造作業については、**溶解時の**ヒュームや**研磨時の**粉じんへのばく露が作業工程共通のリスクと推測される。

以上から、コバルト化合物（塩化コバルト及び硫酸コバルト）について、ばく露の高い作業については、健康障害防止措置の導入が考慮されるべきである。

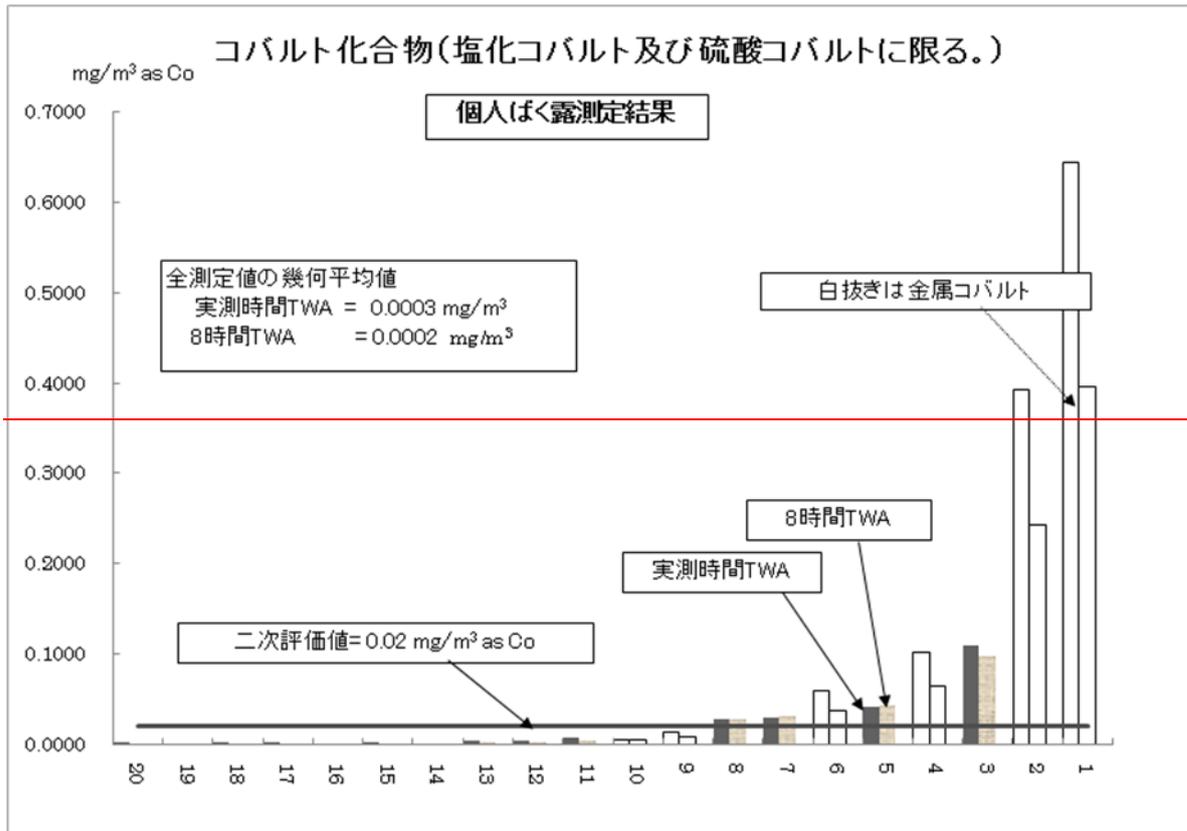
区分	判定結果	判定の理由・根拠	リスク低減措置の方針
金属コバルトと他原料から合金製造	作業工程共通	当該物質のヒュームや <u>研磨粉じん</u> にばく露	発散抑制措置、呼吸用保護具の使用等を考慮
コバルト化合物の製造、他製剤の製造原料、メッキ（コバルト化合物の固体を取り扱う作業）	同上	開放系で行われる当該物質の粉じんやミストにばく露	同上

6 結論（まとめ）

ばく露要因の解析の結果、リスクの高い作業として、金属コバルトと他原料からの合金製造作業、コバルト化合物の他製剤の製造原料としての使用、メッキ作業が確認された。

当該作業のばく露レベルは、二次評価値 $0.02\text{mg}/\text{m}^3$ 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。

また、コバルト化合物（塩化コバルト及び硫酸コバルト）については皮膚、呼吸器の感作性が指摘されており、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。



用途	対象事業場数	個人ばく露測定結果、ppm			スポット測定結果、ppm			作業環境測定結果(A測定準拠)、ppm				
		測定数	平均(※1)	8時間TWAの平均(※2)	最大値(※3)	単位作業場数	平均(※4)	最大値(※3)	単位作業場数	平均(※5)	標準偏差	最大値(※3)
コバルト化合物(塩化コバルト及び硫酸コバルトに限る)												
1.ばく露作業報告対象物質の製造	1	2	0.0011	0.0004	0.0009	0	-	-	1	0.0105	-	0.0409
2.他製剤の製造原料としての使用	4	9	0.0002	0.0002	0.0974	8	0.0076	0.0423	4	0.0393	0.0779	0.8342
6.表面処理又は防錆を目的とした使用(メッキ)	3	11	0.0038	0.0018	0.0428	8	0.0329	0.1769	7	0.0086	0.0180	0.0800
3.触媒、添加剤としての使用	3	6	0.0001	0.00004	0.0035	6	0.0071	0.0242	2	0.0005	0.0001	0.0015
12.その他(コバルト含浸シートの取扱い)	2	16	0.00001	0.00001	0.00004	2	0.0004	0.0007	4	0.0004	0.0000	0.0004
コバルト化合物(金属コバルト)												
2.他製剤の製造原料としての使用	1	6	0.0710	0.0476	0.396	3	0.0241	0.0560	3	0.3403	0.4812	1.3680
計	14	50	0.0003	0.0002	0.396	27	0.0163	0.1769	21	0.0596	-	1.3680
集計上の注: 定量下限未満の値及びこ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原則として小数点以下4桁で処理した。複数の用途に係る事業場があるため、対象事業場数の合計は一致しない。 ※1: 測定値の幾何平均値 ※2: 8時間TWAの幾何平均値 ※3: 個人ばく露測定では8時間TWAの最大値、それ以外では実測値の最大値を表す ※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ごとの幾何平均を代表値とし、その算術平均 ※5: 単位作業ごとの幾何平均を代表値とし、その平均												

~~ばく露実態調査結果(コバルト化合物(塩化コバルト及び硫酸コバルト))~~