詳細リスク評価書 (案)

No.__ (詳細)

コバルト及びその化合物 (Cobalt and Cobalt compounds)

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・・・・・・・・・・・・・-

2011年_月

厚生労働省

化学物質のリスク評価検討会

はじめに

コバルト及びその化合物については、平成20年度に塩化コバルト及び硫酸コバルトを対象としてリスク評価を開始したが、その有害性に鑑みて、平成21年度から、金属コバルト及びコバルト化合物全体に対象を広げてリスク評価を行うこととした。このリスク評価書では、平成20年度から22年度までに実施したリスク評価の結果を取りまとめた。

1 物理化学的性質

(1) 化学物質の基本情報

名称:コバルト及びコバルト化合物(Cobalt and Cobalt compounds) 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 主な物質:

	化学式	分子量	CAS番号
コバルト	Co	58.93(原子量)	7440-48-4
塩化コバルト	CoCl_2	129.84	7646-79-9
硫酸コバルト	CoSO_4	155.00	10124-43-3
酸化コバルト(Ⅱ)	CoO	74.93	1307-96-6
酸化コバルト(Ⅲ)	$\mathrm{Co_2O_3}$	165.86	1308-04-9

(2) 物理的化学的性状

	外 観	密度	沸点	融点	水への溶解性
		(g/cm ³)	(℃)	(\mathcal{C})	(20°C)
コバルト	銀~灰色の粉末	8.9	2870	1493	不溶
塩化コバルト	淡青色の粉末	3.4	1049	735	53 g/100ml
硫酸コバルト	薄紫〜紺色の結	3.7		735	36 g/100ml
	目目			(分解)	
酸化コバルト(Ⅱ)	黒~緑色の結晶	5.7~		1935	不溶
	又は粉末	6.7			
酸化コバルト(Ⅲ)	黒~灰色の結晶	5.2		895	不溶
	性粉末			(分解)	

(3) 生產量、用涂

コバルト

生産量: 1,332 t(2009年)

用 途:磁性材料、特殊鋼、超硬工具、触媒

塩化コバルト

生産量: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: 4,000t(2009 年)

用 途:コバルト塩の原料、蓄電池、メッキ、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

(1) 重視すべき物質性状

常温で固体であり、ほとんど気化しないが、粉末の状態で拡散した場合には、ばく 露濃度が高くなるおそれがある。高温工程では、有害なヒュームが発生する場合が ある。

また、塩化コバルト及び硫酸コバルトは水に比較的よく溶けるため、皮膚・粘膜やの刺激にも留意が必要である。

(2) 重視すべきばく露ルート(吸入、経口、経皮)

取扱時の粉じんの飛散、高温工程の場合にはヒュームの発生による吸入ばく露が 問題となる。また、塩化コバルト及び硫酸コバルトについては、溶液やミストの吸 入、経皮ばく露にも留意が必要である。

(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

IARC(国際がん研究機関)では、金属コバルト(炭化タングステンとの合金を除く)及びコバルト化合物については2B(ヒトに対する発がん性が疑われる)、コバルトと炭化タングステンとの合金については2A(ヒトに対しておそらく発がん性がある)に区分されている。

コバルト及びその化合物については、変異原性及び遺伝子障害性を示す数多く

の報告があることから、発がん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:

金属コバルト 吸入毒性: L C₅₀= 10 mg/1 (1 時間・ラット)

経口毒性: L D₅₀=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)

 $LD_{50}=42.2\sim418 \text{ mg/kg bw}$ (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)

 $LD_{50} = 418 \sim 768 \text{ mg/kg bw}$ (ラット)

主な影響:腹痛、下痢、吐き気、嘔吐。

- 皮膚感作性:あり。 アレルギー性接触皮膚炎等。
- 呼吸器感作性:あり。 気管支喘息等
- 反復投与毒性(生殖・発生毒性、発がん性が除く) 吸入によるヒト等の肺への影響:変性、間質性肺炎、X線像異常、肺機能異 常等
- 生殖毒性:あり。(マウス)

(4) 許容濃度等

○ ACGIH TLV-TWA: 0.02 mg/m³(Coとして)(1994年)

○ 日本産業衛生学会: 0.05 mg/m³(Co として)(1992年)

(5) 評価値

○ 一次評価値: 設定せず

閾値のない発がん性が認められるが、ユニットリスクに関する情報がない。

○ 二次評価値: 0.02 mg/m³(Co として) ACGIHのTLV-TWAを採用した。

3 ばく露評価の結果

(1) 主なばく露作業

有害物ばく露作業報告(年間 500 kg 以上の製造・取扱いがある事業場に報告を義務づけるもの)においては、平成 20 年に塩化コバルト及び硫酸コバルトを対象とし、21 年には「コバルト及びその化合物」全体を対象とした。

21年には、合計 296事業場から 885作業について報告があり、対象物質の主な用途は、「他の製剤等の製造を目的とした原料としての使用」、「触媒又は添加剤と

しての使用」等、主な作業の種類は、「計量、配合、注入、投入、又は小分けの作業」、「充填又は袋詰めの作業」等であった。

これらの報告結果、ばく露予測モデル(コントロールバンディング)によるばく露レベルの推定等をもとに、ばく露レベルが高いと推定される事業場を選定し、20~22年度にばく露実態調査を行った。

これらの結果、コバルト及びその化合物のばく露の高い作業として、

- ア 合金の製造における溶解、切断、研磨等の作業
- イ コバルト化合物の製造における袋詰め、サンプリング等の作業
- ウ 原料としてコバルト化合物を使用する場合における原料投入等の作業
- エ 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が確認された。

(2) ばく露実熊調査結果の概要

ばく露実態調査は、上記の方法により選定した 23 の事業場の特定の作業に従事する 96 人の労働者に対する個人ばく露測定を行うとともに、73 地点においてスポット測定を、28 単位作業場において作業環境測定基準に基づく A 測定を実施した。 ※ 個人ばく露測定は、呼吸域でのばく露条件下でのサンプリングである。

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)
 - ・サンプリング

個人ばく露測定: $37mm \phi$ メンブランフィルター (AAWP03700・日本ミリポア(株)) (捕集剤にポンプを接続して捕集)

作業環境測定及びスポット測定: $47mm \phi メンブランフィルター (AAWP04700・日本ミリポア(株)) (捕集剤にポンプを接続して捕集)$

·分析法:黒鉛炉原子吸光法

② 測定結果

対象とする物質及びその用途が多岐にわたること、また、ばく露測定の結果、 金属コバルトを取り扱う事業場において特に高いばく露がみられたことから、測 定結果の集計に当たっては、「主に金属コバルトの取扱いを行う事業場」と「主 にコバルト化合物の製造又は取扱いを行う事業場」に区分して行った。

ア 主に金属コバルトの取扱いを行う事業場

主に金属コバルトの取扱いを行う事業場(事業場数: 6、個人ばく露測定対象者数: 35)においては、個人ばく露測定結果 (8 時間 TWA) の最大値が 0.875 mg/m³、信頼率 90 %で区間推定した上限値(上側 5 %)が 0.271 mg/m³ で、両方とも二次評価値を大きく上回った。

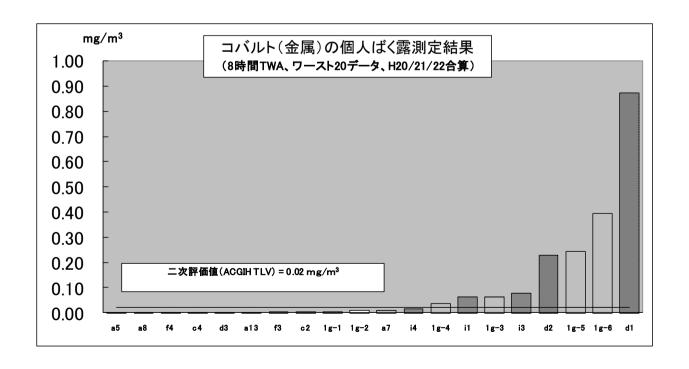
○ばく露最大値の推定

- ・測定データの最大値: 0.875 mg/m³
- ・全データの区間推定上側限界値: 0.271 mg/m³
 (以上より、ばく露最大値は 0.875 mg/m³)

(参考) 上位 10 データの区間推定上限限界値 1.362 mg/m³

金属コバルトの用途に着目すると、コバルトを原料とした合金の製造を行う事業場(3事業場)では、いずれの事業場でも8時間 TWA が二次評価値を上回る労働者がみられ、合計で13人の対象労働者のうち8人が二次評価値を上回った。また、これらの事業場では、個人ばく露測定、スポット測定及びA測定の平均値が、いずれも二次評価値を上回った。

一方、その他の調査対象事業場(3事業場)では、コバルトを含有する合金 を原料とした他の製品の製造等を行っているが、いずれの事業場においても、 個人ばく露測定結果(8時間 TWA)は二次評価値を下回った。



ばく露実態調査の結果(1)

(主に金属コバルトの取扱いを行う事業場)

		個人ばく露測定結果			スポット測定結果			作業環境測定結果			
用 途	対象	: mg/m ³			: mg/m ³			(A測定準拠)			
	事業								: mg/m ³		
	場数	測定	平均	8時間T	最大値	単位	平均	最大	単位	平 均	最大
		数	(※1)	WAの平均	(※3)	作業		値	作業		値
				(3 2)		場数	(※4)	(3)	場数	(3 5)	(3)
コバルトを原											
料とした合金	3	13	0.044	0.035	0.875	10	0.023	1.25	3	0.152	1.37
の製造											
合金を原料と											
した他の製品	2	8	0.001	0.001	0.004	7	0.001	0.004	1	0.000	0.000
の製造											
その他	1	14	0.000	0.000	0.010	8	0.001	0.002	_	_	_
合 計	6	35	0.003	0.002	0.875	25	0.003	1.25	4	0.034	1.37

集計上の注:定量下限未満の値及び有効桁数が異なる数値についても、当該数値を用いて小数点 以下3桁(数値が1以上の場合は3桁)で処理した。

※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、それ以外においては測定値の最大値を示す。

※4:短時間作業を作業時間を通じて測定した値を単位作業ごとに算術平均し、その幾何平均値を示す。

※5:単位作業ごとに幾何平均し、それをさらに幾何平均した数値を示す。

イ 主にコバルト化合物の製造又は取扱いを行う事業場

主にコバルト化合物の製造又は取扱いを行う事業場(事業場数:17、個人ばく露測定対象者数:61)においては、個人ばく露測定結果(8時間 TWA)の最大値が0.144 mg/m³、信頼率90%で区間推定した上限値(上側5%)が0.034 mg/m³で、前記の主に金属コバルトの取扱いを行う事業場よりもばく露レベルは低いものの、最大値、区間推定値ともに二次評価値を上回った。

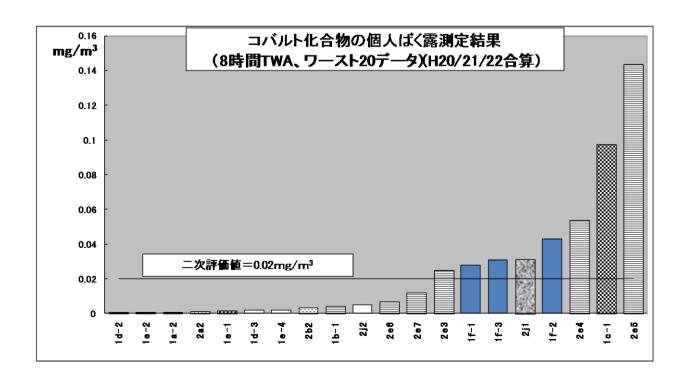
○ばく露最大値の推定

- ・測定データの最大値: 0.144 mg/m³
- ・全データの区間推定上側限界値: 0.034 mg/m³
 (以上より、ばく露最大値は 0.144 mg/m³)

(参考) 上位 10 データの区間推定上限限界値 0.188 mg/m³

コバルト化合物の用途等に着目すると、コバルト化合物の製造を行う事業場 (3事業場)では、対象労働者 13人のうち4人、メッキ作業を行う事業場 (3事業場)では、対象労働者 11人のうち3人、コバルト化合物を原料とした製品の製造を行う事業場 (5事業場)では、対象労働者 14人のうち1人の個人ばく露測定結果 (8時間 TWA)が二次評価値を上回った。

一方、コバルト化合物を触媒として使用している事業場(4事業場)及び湿度検知のためにコバルト化合物含有製品を使用している事業場(2事業場)においては、すべての対象労働者において、個人ばく露測定結果(8時間 TWA)は二次評価値を下回った。



ばく露実態調査の結果(2)

(主にコバルト化合物の製造又は取扱いを行う事業場)

	対	個人ばく露測定結果					スポット測定結果			作業環境測定結果		
用途	象	: mg/m ³				: mg/m ³			(A測定準拠)			
	事							: mş			ng/m³	
	業	測	平均	8時間T WA	最大	単位	平均	最大	単位	平均	最大	
	場	定		の平均	値	作業		値	作業		値	
	数	数	(※1)	(※2)	(※3)	場数	(※4)	(3)	場数	(3 5)	(3)	
コバルト化									_			
合物の製造	3	13	0.0046	0.0034	0.144	21	0.004	1.71	5	0.005	0.598	
コバルト化												
合物を原料	5	14	0.0001	0.0001	0.097	10	0.001	0.042	6	0.001	0.834	
とした他の												
製品の製造												
メッキ作業	3	11	0.0038	0.0018	0.043	8	0.021	0.177	7	0.002	0.080	
<u></u> 触媒として												
の使用	4	7	0.0001	0.0001	0.004	7	0.002	0.024	2	0.000	0.002	
 湿度検知の												
ためのコバ	2	16	0.0000	0.0000	0.000	2	0.000	0.001	4	0.000	0.000	
ルト化合物				2.000		_	3.300	3.331		3.333	3.300	
含有製品の												
使用												
合 計	17	61	0.0003	0.0002	0.144	48	0.003	1.71	24	0.001	0.598	

集計上の注:定量下限未満の値及び有効桁数が異なる数値についても、当該数値を用いて小数点以下3桁(個人ばく露測定結果の平均は小数点以下4桁、数値が1以上の場合は3桁)で 処理した。

※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、それ以外においては測定値の最大値。

※4:短時間作業を作業時間を通じて測定した値を単位作業ごとに算術平均し、その幾何平均値を示す。

※5:単位作業ごとに幾何平均し、それをさらに幾何平均した数値を示す。

(3) ばく露の高い作業の詳細

コバルト及びその化合物の用途等の別に、高いばく露のみられた作業を整理すると 以下のとおり。

①コバルトを原料とした合金の製造

コバルトを原料とした合金を製造する事業場においては、原料を溶解炉で溶解する作業において、最も高い個人ばく露(8時間 TWA:0.875mg/m³)が測定され、原料の鋳込み、合金の切断、研磨、製品の充填等の作業においても高いばく露がみられた。

② コバルト化合物の製造

コバルト化合物の製造を行う事業場においては、コバルト化合物の袋詰め等の作業において、最も高い個人ばく露(8時間 TWA: $0.144 mg/m^3$)が測定され、袋詰めを行う作業場でのA測定においても $0.598 mg/m^3$ と非常に高いばく露がみられた。

また、製造過程でのサンプリングや製品の篩い分け等の作業においても高いば く露がみられた。

③ コバルト化合物を原料とした製品の製造

コバルト化合物を原料として製品の製造を行う事業場においては、コバルト化合物を溶解槽に投入する作業(その後の清掃等を含む。)において、最も高い個人ばく露(8時間 $TWA:0.097mg/m^3$)が測定された。また、この作業場では、A測定においても $0.834mg/m^3$ と非常に高いばく露がみられた。

④ コバルト化合物を使用したメッキ作業

メッキ作業を行う事業場においては、電気メッキの電極を取り扱う作業において、高いばく露(8時間 TWA の最大値: 0.043mg/m³)がみられた。

4 ばく露要因の解析

(1) 高いばく露が認められた作業

前述のように、コバルト及びコバルト化合物は常温で固体であることから、粉体としての飛散に最も注意が必要である。ばく露実態調査結果では、

- ① コバルトを含有する合金の製造における合金の切断、研磨、製品の充填等
- ② コバルト化合物の製造におけるサンプリング、篩い分け、袋詰め等
- ③ コバルト化合物を原料とした製品の製造における原料投入等

において、粉じんの飛散によると考えられる高いばく露が認められた。

また、高温の作業である合金製造時の溶解等では、ヒュームの飛散によると考えられる高いばく露が認められた。

なお、ばく露実態調査において、高いばく露が認められたメッキの作業については、 原料としてのコバルト化合物の投入時の粉じんの飛散、メッキ液の表面からのコバル ト化合物を含有するミストの飛散等がばく露要因として考えられるが、作業実態等を 調査し、ばく露要因をさらに解析する必要がある。

(2) 高いばく露が認められなかった作業

ばく露実態調査で、コバルトを含有する合金を原料とした製品の製造、触媒としてのコバルト化合物の使用、湿度検知のためのコバルト化合物含有製品の使用等において、高いばく露が認められなかったことから、粉じんの飛散等の可能性の低い状態に加工された製品等を使用する場合には、当該製品が破損する場合等を除き、有害なばく露の可能性が低いものと考えられる。

5 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、合金の製造段階、コバルト化合物の製造段階、コバルト化合物を原料とした製品の製造段階における粉じん又はヒュームの飛散する作業が確認された。これらの作業については、粉じん等発散抑制、呼吸用保護具の使用等の措置を検討することが必要である。

また、メッキの作業におけるばく露については、その要因をさらに解析して措置を 検討することが必要である。

一方、コバルトを含有するものであっても、粉じんの飛散等の可能性の低い状態に加工された製品等を使用する場合には、有害なばく露の可能性が低いものと考えられる。ただし、製品の破損等によるばく露の可能性もあるので、事業者による自主的なリスク管理が必要である。

なお、今回のリスク評価は、空気中への飛散によるばく露が中心となっているが、 コバルト及びコバルト化合物は、皮膚感作性があり、また、塩化コバルト、硫酸コバルト等は水溶性であることから、経皮ばく露等にも十分注意が必要であり、この観点からも、事業者による自主的なリスク管理が必要である。