

19.9.2011

Koboltti ja sen epäorgaaniset yhdisteet

HTP-ARVON PERUSTELUMUISTIO

[Biologisten näytteiden viiteraja-arvon perustelumuiستio (vuodelta 2016) sivulta 12 alkaen]

Yksilöinti ja ominaisuudet

CAS No:	7440-48-4 (metalli)
EEC No:	027-001-00-9 (metalli)
EINECS No:	231-158-0 (metalli)
Kaava:	Co
Synonyymit:	-
Atomipaino:	58,9
Sulamispiste:	1493°C
Kiehumispiste:	2870°C
Tiheys:	8,92

Koboltti on hopeanvalkoinen metalli. Se ei liukene veteen. Kobolttikloridi, kobolttinitraatti, kobolttifosfaatti ja kobolttisulfaatti ovat vesiliukoisia. Kobolttikarbonaatti ja kobolttihydraatti sen sijaan eivät liukene veteen.

Varoitusmerkit:	Xn (metalli); T,N (kloridi, sulfaatti; asetaatti, nitraatti ja karbonaatti)
R-lauseet:	42/43-53 (metalli); 49-22-42/43-50/53-60-68 (kloridi ja sulfaatti); Carc.2; Repro 2; Muta 3 42/43-49-50/53-60-68 (asetaatti, nitraatti, karbonaatti); Carc. 2; Repro 2; Muta 3

Esiintyminen ja käyttö

Kobolttia käytetään magneeteissa, metallijauheissa, kovametalliseoksissa ja sen yhdisteitä maaleissa, pigmenteissä, keramiikassa, säteilylähteissä, katalyytteinä jne.

Suomessa kobolttisuoloja, oksideja sekä metallipulvereita valmistaa OMG Kokkola Chemicals Oy. Koboltille altistuvien määräksi Suomessa on arvioitu 1500 henkilöä (TTL, 2007).

Karsinogeenisiksi luokitelluille kobolttikloridille ja kobolttisulfaatille altistuneita oli vuonna 2008 ASA-rekisterin mukaan 285 ja 190 työntekijää. Kobolttikloridille altistuneista 82 oli laborantteja, 84 sotilaita, 31 lentokoneasentajia ja -korjaajia ja 26 kemistejä. Kobolttisulfaatille altistuneista 52 oli laborantteja ja vastaavia ja 42 kemianteollisuuden prosessinhoitajia.

Kovametalliterien hionnassa vuosina 1991 - 1993 suomalaisilla työpaikoilla suoritetuissa mittauksissa työilman kobolttipitoisuus hengitysvyöhykkeellä oli keskimäärin $0,04 \text{ mg/m}^3$ (Linnainmaa työtovereineen, 1996).

Työterveyslaitoksen työilmamittauksissa vuosina 1994 - 1998 oli keskimääräinen kobolttipitoisuus $0,095 \text{ mg/m}^3$ ja vuosina 1999 - 2003 $0,084 \text{ mg/m}^3$ (TTL, 2005). Koko tarkastelujaksona 1994 - 2003 ylitti HTP-arvon 19 % mittauksista, useimmiten metallituotteiden valmistuksen toimialalla työkalujen hionnassa, mutta myös metalliruiskutuksessa, erikoislasien sulatuslinjan vieressä sekä ruiskumaalauksessa. Yli puolet (55 %) mittauksista oli alle kymmenesosan HTP- arvosta.

Vastaavasti vuosien 2004 - 2007 välillä tehdyissä Työterveyslaitoksen kobolttimittauksissa, joita tehtiin 70, oli keskipitoisuus $0,33 \text{ mg/m}^3$ ja mediaani $0,001 \text{ mg/m}^3$. Voimassa olevan HTP- arvon ylityksiä mitattiin metallien jalostuksessa ja metallituotteiden valmistuksessa, joiden mittaukset muodostivat yli puolet mittauksista (Saalo työtovereineen, 2010).

Työterveyslaitoksen biomonitorointitulosten mukaan vuonna 2009 oli virtsan koboltin altistumattomien viiterajan ylityksiä 96 kappaletta, ja toimenpiderajan ylityksiä 11 henkilöllä hitsaus- ja huoltotoissa, koboltin puhdistuksessa ja kobolttituotteiden valmistuksessa ja pakkauksessa (TTL, 2010).

Aineenvaihdunta

Suun kautta rotille annetusta kobolttikloridista poistui ulosteen mukana 36 tunnin kuluessa 74,5 %. Laskimoon annetusta kobolttikloridista erittyi ulosteeseen 10,1 % (Ayala-Fierro työtovereineen, 1999).

Terveysvaikutukset

Ihmisiä koskevat tiedot

Koboltti ja sen epäorgaaniset yhdisteet voivat aiheuttaa ihon ja hengitysteiden yliherkkyyttä. Työperäisiä ihoallergioita on kuvattu (Foussereau ja Cavelier, 1988; De la Guadra ja Grau-Massanes, 1991; Kanerva työtovereineen, 1998; Dickel työtovereineen, 2001; Shum ja Gawkrödger, 2002; Asano työtovereineen, 2009). 39-vuotiaalla keramiikkakoristelijalla todettiin allergisen kosketushottuman lisäksi kobolttin aiheuttama välitön allergiareaktio, anafylaksia ja nokkosrokko (Krecisz työtovereineen, 2009).

Tapausselostuksia kobolttin tai sen yhdisteiden aiheuttamista työperäisistä astmoista on julkaistu (Gheysens työtovereineen, 1985; Shirakawa työtovereineen, 1988; Linna työtovereineen, 2003; Krabowiak työtovereineen, 2005). Erään tapauselostuksen mukaan timantinkiillottajan kobolttiaastmaan liittyi myös sydämen eteisperäisiä kohtauksittaisia rytmihäiriöitä (Wilk-Rivard ja Szeinuk, 2001).

Suomalaisessa tapaus-verrokkitutkimuksessa havaittiin koboltille altistuneilla 4,1-kertainen riski sairastua astmaan. Astmariski oli noin viisinkertainen alle 0,1 mg/m³:n kobolttisulfaattipitoisuudelle altistuneilla (Roto, 1980).

Timantin hionnassa koboltille altistuneilla esiintyi silmien, nenän ja kurkun ärsytystä ja yskää sekä hengitysfunktion huononemista, kun altistustaso oli 0,0151 mg/m³ (Nemery työtovereineen, 1992).

Tapausselostuksia työn kobolttialtistuksen aiheuttamista sydänlihassairauksista on julkaistu (Kennedy työtovereineen, 1981; Jarvis työtovereineen, 1992). Altistustaso näissä on ollut 0,1-0,5 mg kobolttia/m³.

Suomalaistutkimuksessa on koboltille työssään altistuneilla havaittu muutoksia sydämen kaikututkimuksissa. Tutkijoiden mukaan kobolttin suomalainen HTP-arvo 0,05 mg/m³ ei ole kyllin alhainen estämään sydämen kaikututkimuksessa esiin tulevia

muutoksia, ja raja-arvon alentamista esitetään harkittavaksi (Linna työtovereineen, 2004).

Suomalaisella kobolttitehtaalla diagnosoitiin 22 kobolttiastmaa vuosien 1967 ja 2003 välisenä aikana. Ilmaantuvuus oli suurin osastoilla, joilla altistustaso oli korkein. Kuitenkin myös osastolla, jonka koboltin mediaani-ilmapitoisuudeksi tutkijat ilmoittivat $0,03 \text{ mg/m}^3$ todettiin viisi kobolttiastmaa keskimäärin 7,5 vuoden altistumisen jälkeen (Sauni työtovereineen, 2010).

Kovametallipölylle keskimäärin 6,9 vuotta altistuneilla havaittiin keuhkojen toiminta-arvojen heikkenemistä altistustasolla $0,0056 \text{ mg kobolttia/m}^3$ (Kennedy työtovereineen, 1995). Kovametallipölyn aiheuttama molemminpuolinen ilmarinta kuvattiin nuorella työkalujen teroittajalla, jolla oli esiintynyt kuivaa yskää ja etenevää hengenahdistusta vuoden ajan (Moreira työtovereineen, 2010). Kovametallipölylle altistuneiden kuolemantapauksia on julkaistu tapausselostuksina (Figuroa työtovereineen, 1992; Ruukonen ja Linnainmaa, 1996).

Koboltin tuotantolaitoksella altistuneilla 122 työntekijällä seurattiin keuhkojen toiminta-arvojen muutoksia kolmentoista vuoden ajan. Toiminta-arvojen, kuten uloshengityksen sekuntikapasiteetin, havaittiin alentuneen vain tupakoitsevilla altistuneilla (Verougstraete työtovereineen, 2004).

Kilpirauhashormonien pitoisuudessa on havaittu tilastollisesti merkitseviä muutoksia eräille kobolttiyhdisteille altistuneilla (Prescott työtovereineen, 1992; Swennen työtovereineen, 1993). Arvioitu altistustaso kobolttisinkkisilikaateille altistuneilla oli $0,05 \text{ mg kobolttia/m}^3$ ja kobolttioksidoille, koboltille ja kobolttisuoloille altistuneilla $0,125 \text{ mg kobolttia/m}^3$.

Belgialaistutkimuksessa tarkasteltiin vuosina 2008 - 2009 koboltin tuotantolaitoksen 249 työntekijän kilpirauhastoimintaa ja punasoluvaikutuksia. Havaintona oli, että haitallisia vaikutuksia kilpirauhaseen tai punasoluihin ei esiinny, kun altistustaso on alle suositellun biologisen raja-arvon $15 \text{ mikrogrammaa kobolttia/gramma kreatiniinia virtsassa}$ (Lantin työtovereineen, 2011).

IARC on luokitellut koboltin ja sen epäorgaaniset yhdisteet ihmiselle mahdollisesti syöpää aiheuttavaksi (ryhmä 2B; IARC, 1991).

Eläinkokeiden havainnot

Kobolttisuolojen välitöntä myrkyllisyyttä kuvaava LD50 suun kautta rotilla on 418 mg/kg kobolttikloridille, 424 mg/kg kobolttisulfaatille, 434 mg/kg kobolttinitraatille, 406 mg/kg kobolttibromidille, 387 mg/kg kobolttifosfaatille sekä 202 mg/kg kobolttioksidille (Speijers työtovereineen, 1982).

Altistettaessa kobolttisulfaatille rottia ja hiiriä pitoisuudella 0, 0,3, 1,0 ja 3,0 mg/m³ hengitysteitse kuusi tuntia päivässä viitenä päivänä viikossa kahden vuoden ajan havaittiin kaikilla pitoisuuksilla rotilla keuhkojen proteinoosia, keuhkorakkuloiden epiteelin poikkeavaa kasvua ja fibroosia. Myös nenän ja kurkun vaurioita havaittiin. Keuhkokasvaimia havaittiin pitoisuudella 3 mg/m³ koirilla ja pitoisuuksilla 1,0 ja 3,0 mg/m³ naarailla (Bucher työtovereineen, 1993).

HTP-arvon perusteet

Ruotsalaistutkimuksen mukaan koboltille kovametallipölystä 7-11 vuotta altistuneilla esiintyi vertailuryhmää enemmän nenän, silmien ja kurkun ärsytystä pitoisuudella 0,003 mg kobolttia/m³ (Alexandersson, 1979). Keuhkojen toiminta-arvojen huononemista havaittiin pitoisuudelle 0,008 mg kobolttia/m³ altistuneilla.

Työturvallisuussäännöksiä valmistelevan neuvottelukunnan asettama HTP-jaosto esittää, että kobolttin ja sen epäorgaanisten yhdisteiden haitallisia vaikutuksia voidaan vähentää asettamalla sen HTP-arvoksi 0,02 mg/m³ kahdeksan tunnin vertailuaikana.

Eri asettajien ilman epäpuhtauksien vertailu

Eri maissa on voimassa seuraavanlaisia työilman kobolttipitoisuuden raja-arvoja.

Asettaja	Vuosi	Vertailuaika						Huomautus
		8 h		15 min		Hetkellinen		
		ppm	mg/m ³	ppm	mg/m ³	ppm	mg/m ³	
Suomi	2009	-	0,05	-	-	-	-	Co:na
Ruotsi	2007	-	0,05	-	-	-	-	Co:na; ehdotus 2011: 0,01mg/m ³
Norja	2008	-	0,02	-	-	-	-	Co:na
Tanska	2007	-	0,01	-	-	-	-	Co:na
Hollanti	2007	-	0,02	-	-	-	-	Co:na
Saksa	2008	-	-	-	-	-	-	-
Englanti	2007	-	0,1	-	-	-	-	Co:na
ACGIH	2011	-	0,02	-	-	-	-	Co:na
EU	2009	-	-	-	-	-	-	-
Ehdotus, Suomi	2012	-	0,02	-	-	-	-	Co:na

Viitteet

- Alexandersson R (1979): Undersökningar över effekter av exposition för kobolt. II. Reaktionen i andningsorganen vid olika grad av exposition i hårdmetallindustri, *Arbete Hälsa* 2, 1-34
- Asano Y, Makino T, Norisugi O, ja muut (2009): Occupational Cobalt Induced Systemic Contact Dermatitis, *Eur J Dermatol* 19, 166-7
- Ayala-Fierro F, Firriolo J ja Carter D (1999): Disposition, Toxicity, and Intestinal Absorption of Cobaltous Chloride in Male Fischer 344 Rats, *J Toxicol Environ Health A*, 56, 571-591
- Bucher J, Hailey J, Roycroft J, ja muut (1999): Inhalation Toxicity and Carcinogenicity Studies of Cobalt Sulfate, *Toxicol Sci* 49, 56-67
- De la Guadra J & Grau-Massanes M (1991): Occupational Contact Dermatitis from Rhodium and Cobalt, *Contact Dermatitis* 25, 182-184
- Dickel H, Radulescu M, Weyher I, ja muut (2001): Occupationally-Induced 'Isolated Cobalt Sensitization', *Contact Dermatitis* 45, 246-247
- Figuroa S, Gerstenhaber B, ja muut (1992): Hard Metal Interstitial Pulmonary Disease Associated with a Form of Welding in a Metal Parts Coating Plant, *Am J Ind Med* 21, 363-73
- Foussereau J & Cavalier C (1988): Allergic Contact Dermatitis from Cobalt in the Rubber Industry, *Contact Dermatitis* 19, 217
- Gheysens B, Auwerx J, van den Eeckhout A, ja muut (1985): Cobalt-Induced Bronchial Asthma in Diamond Polishers, *Chest* 88., 740-744
- IARC (1991): Cobalt and Cobalt Compounds, IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans Vol 52, WHO, Lyon, France, 363-472
- Jarvis J, Hammond E, Meier R, ja muut (1992): Cobalt Cardiomyopathy. A Report of Two Cases from Mineral Assay Laboratories and a Review of the Literature, *J Occup Med* 34, 620-626
- Kanerva L, Estlander T & Jolanki R (1998): Bank Clerk's Occupational Allergic Nickel and Cobalt Dermatitis from Coins, *Contact Dermatitis* 38, 217-218
- Kennedy S, Chan-Yeung M, Marion S ja muut (1995): Maintenance of Stellite and Tungsten Carbide Saw Tips: Respiratory Health and Exposure – Response Evaluations, *Occup Environ Med* 52, 185-191
- Kennedy A, Dornan J & King R (1981): Fatal Myocardial Disease Associated with Industrial Exposure to Cobalt, *Lancet* 21, 412-414
- Krabowiak A, Dudek W, Tarkowski M ja muut (2005): Occupational Asthma Caused by Cobalt Chloride in a Diamond Polisher after Cessation of Occupational Exposure: A Case Report, *Int J Occup Med Environ Health* 18, 151-158
- Krecisz B, Kier-Swierczynska M, Krawczyk P, ja muut (2009): Cobalt-Induced Anaphylaxis, Contact Urticaria, and Delayed Allergy in a Ceramics Decorator, *Contact Dermatitis* 60, 173-4

- Lantin A, Mallants A, Vermeulen J, ja muut (2011): Absence of Adverse Effects on Thyroid Function and Red Blood Cells in a Population of Workers Exposed to Cobalt Compounds, *Toxicol Lett* 201, 42-6
- Linna A, Oksa P, Groundstroem K ja muut (2004): Exposure to Cobalt in the Production of Cobalt and Cobalt Compounds and Its Effects on the Heart, *Occup Environ Med* 61, 877-885
- Linna A, Oksa P, Palmroos P, ja muut (2003): Respiratory Health of Cobalt Production Workers, *Am J Ind Med* 44, 124-132
- Linnainmaa M, Kangas J ja Kalliokoski P (1996): Exposure to Airborne Metals in the Manufacture and Maintenance of Hard Metal and Stellite Blades, *AIHA J* 57, 196-201
- Moreira M, Cardoso Ada R, Silva D, ja muut (2010): Hard Metal Pneumoconiosis with Spontaneous Bilateral Pneumothorax, *J Bras Pneumol* 36, 148-51
- Nemery B, Casier P, Roosels D ja muut (1992): Survey of Cobalt Exposure and Respiratory Health in Diamond Polishers, *Am Review Respir Dis* 145, 610-616
- Prescott E, Netterstrom B, Faber J ja muut (1992): Effect of Occupational Exposure to Cobalt Blue Dyes on the Thyroid Volume and Function of Female Plate Painters, *Scand J Work Environ Health* 18,101-104
- Roto P (1980): Asthma, Symptoms of Chronic Bronchitis, and Ventilatory Capacity Among Cobalt and Zinc Production Workers, *Scand J Work Environ Health* 6 (Suppl.1), 1-49
- Ruokonen E, Linnainmaa M, ja muut (1996): A Fatal Case of Hard-Metal Disease, *Scand J Work Environ Health* 22, 62-5
- Saalo A, Vainiotalo S, Kiilunen M, ja muut (2010): Työympäristön kemikaalien altistumismittaukset 2004- 2007, Työympäristötutkimuksen raporttisarja 47, Työterveyslaitos, Helsinki, 122 s
- Sauni R, Linna A, Oksa P, ja muut (2010): Cobalt Asthma- A Case Series from a Cobalt Plant, *Occup Med* 60, 301-306
- Shirakawa T, Kusaka Y, Fujimura N, ja muut (1989): Occupational Asthma from Cobalt Sensitivity in Workers Exposed to Hard Metal Dust, *Chest* 95, 29-37
- Shum K & Gawkrödger D (2002): Occupational Cobalt Sensitivity in 2 Hard-Metal Press Operators, *Contact Dermatitis* 47, 239-240
- Speijers G, Krajnc E, Berkvens J ja muut (1982): Acute Oral Toxicity of Inorganic Cobalt Compounds in Rats, *Food Chem Toxicol* 20, 311-314
- Swennen B, Buchet J-P, Stanescu D ja muut (1993): Epidemiological Survey of Workers Exposed to Cobalt Oxides, Cobalt Salts, and Cobalt Metal, *Br J Ind Med* 50, 835-842
- TTL (2005): Työpaikkojen ilman epäpuhtausmittaukset 1994 - 2003, Työterveyslaitos, Helsinki, 106 s
- TTL (2010): Biologinen monitorointi. Vuositolasto 2009, Työterveyslaitos, Helsinki, 82 s
- Verougstraete V, Mallants A, Buchet J ja muut (2004): Lung Function Changes in Workers Exposed to Cobalt Compounds - A 13-Year Followup, *Am J Respir Crit Care Med* 170, 162-166
- Wilk-Rivard E & Szeinuk J (2001): Occupational Asthma with Paroxysmal Atrial Fibrillation in a diamond Polisher, *Environ Health Perspect* 109, 1303-1306

14.3.2016

Koboltti ja sen epäorgaaniset yhdisteet

BIOLOGISTEN NÄYTTEIDEN VIITERAJA-ARVON PERUSTELUMUISTIO

Yksilöinti ja ominaisuudet

CAS No:	7440-48-4 (metalli)
EEC No:	027-001-00-9 (metalli)
EINECS No:	231-158-0 (metalli)
Kaava:	Co
Synonyymit:	-
Atomipaino:	58,9
Sulamispiste:	1493°C
Kiehumispiste:	2870°C
Tiheys:	8,92

1 µg/l = 17 nmol/l

1 nmol/l = 0,059 µg/l

Koboltti on hopeanvalkoinen metalli. Se ei liukene veteen. Kobolttikloridi, kobolttinitraatti, kobolttifosfaatti ja kobolttisulfaatti ovat vesiliukoisia. Kobolttikarbonaatti ja kobolttihydraatti sen sijaan eivät liukene veteen.

Taulukko 1. Luokitus ja merkinnät

Kemiallinen yksilöinti	Luokitus (EY No 1272/2008)		Erityiset pitoisuusrajat ja M-kertoimet
	Vaaraluokka- ja kategoria-koodi(t)	Vaaralausekekoodit	
Koboltti CAS 7440-48-4	Resp. Sens 1; Skin Sens 1; Aquatic Chronic 4	H334 H317 H413	
Kobolttioksidi CAS 1307-96-6	Acute Tox. 1; Skin Sens 1; Aquatic Acute 1; Aquatic Chronic 1	H302 H317 H400 H410	
Kobolttisulfidi CAS 1317-42-6	Skin Sens 1; Aquatic Acute 1; Aquatic Chronic 1	H317 H400 H410	
Kobolttidikloridi CAS 231-589-4	Acute Tox 4 Skin Sens. 1 Resp. Sens 1 Carc. 1B Repr. 1B Aquatic Acute 1 Aquatic Chronic 1	H350i H302 H334 H317 H400 H410	Carc. 1B H350i: C \geq 0,01 %
Kobolttisulfaatti CAS 10124-43-3	Acute Tox 4 Skin Sens. 1 Resp. Sens 1 Muta. 2 Carc. 1B Repr. 1B Aquatic Acute 1 Aquatic Chronic 1	H350i H302 H334 H317 H400 H410	Carc. 1B H350i: C \geq 0,01 %

Esiintyminen ja käyttö

Kobolttia käytetään magneeteissa, metallijauheissa, kovametalliseoksissa ja sen yhdisteitä maaleissa, pigmenteissä, keramiikassa, säteilylähteissä, katalyytteinä jne.

Koboltille altistuvien määräksi Suomessa on arvioitu 1500 henkilöä (Kiilunen, 2013).

Karsinogeenisiksi luokitelluille kobolttikloridille ja kobolttisulfaatille altistuneita oli vuonna 2012 ASA-rekisterin mukaan 271 ja 272 työntekijää. Kobolttikloridille altistuneiksi ilmoitetuista henkilöistä 74 oli laborantteja, 35 lentokoneasentajia ja -korjaajia ja 23 kemianteollisuuden prosessinhoitajia. Kobolttisulfaatille altistuneista 80 oli kemianteollisuuden prosessinhoitajia ja 59 oli laborantteja ja vastaavia. (Saalo ja Soosaar 2014)

Kovametalliterien hionnassa vuosina 1991–1993 suomalaisilla työpaikoilla suoritetuissa mittauksissa työilman kobolttipitoisuus hengitysvyöhykkeellä oli keskimäärin $0,04 \text{ mg/m}^3$ (Linnainmaa ym., 1996).

Turvallisuus- ja kemikaaliviraston kemikaalituoterekisterin mukaan kobolttia valmistettiin Suomessa vuonna 2014 6910 tonnia ja sen maahantuontimäärä oli 6990 tonnia. Rekisteriin oli yhteensä ilmoitettu 40 tuotetta, käyttötarkoituksina muut kemikaalit (23 tuotetta), hitsaus- ja juottoaineet (12), pintakäsittelyaineet (2), maalit, lakat ja vernissat (2), välituotteet, liima- ja sideaineet, sekä väriaineet.

Kobolttisulfaattia valmistettiin Suomessa 1110 tonnia vuonna 2014. Maahantuontia ei esiintynyt. Tuotteita oli rekisteriin ilmoitettu 9 kappaletta, joista suurin osa kategoriaan pintakäsittelyaineet (6 tuotetta). Muita käyttötarkoituksia olivat prosessin säätäjät, välituotteet, sekä sähköiset galvanointiaineet.

Kobolttisulfidin valmistusmäärä Suomessa vuonna 2014 oli 78 tonnia (ei maahantuontia), käyttötarkoituksina prosessin säätäjät sekä muut kemikaalit (yhteensä neljä tuotetta).

Kobolttioksidia valmistettiin 38 tonnia, ja lisäksi Suomeen tuotiin 2,5 tonnia vuonna 2014. Tuotteita oli yhteensä 23 kappaletta ja kaikille oli käyttötarkoitukseksi ilmoitettu prosessin säätäjät.

Vuosien 2004–2007 välillä tehdyissä Työterveyslaitoksen kobolttimittauksissa, joita tehtiin 70, oli keskipitoisuus $0,33 \text{ mg/m}^3$ ja mediaani $0,001 \text{ mg/m}^3$. Siihen aikaan voimassa olevan HTP- arvon ($0,05 \text{ mg/m}^3$) ylityksiä mitattiin metallien jalostuksessa ja metallituotteiden valmistuksessa, joiden mittaukset muodostivat yli puolet mittauksista (Saalo ym., 2010).

Vuosina 2000–2014 Työterveyslaitoksella (TTL) määritettiin virtsan kobolttipitoisuus yhteensä 3729:stä työntekijöiden antamasta näytteestä. TTL:n vuosina 2010–2014 tekemien kobolttin biomonioroinnin tulokset on esitetty taulukossa 2. (TTL 2016)

Biomonitorointitulosten mukaan vuonna 2014 ylittyi TTL:n virtsan koboltin toimienpideraja (130 nmol/l) 52 näytteessä (N=406). Vuosina 2000–2014 kobolttipitoisuus 130 nmol/l ylittyi yhteensä 924 näytteessä. Korkeimmat 130 nmol/l ylittävien näytteiden keskimääräiset virtsan kobolttipitoisuudet mitattiin 'lyijyn, sinkin ja tinan valmistuksessa' (N=12), 'tieliikenteen terminaaloiminnassa' (N=10), 'muiden kiinteistöjen vuokrauksessa ja hallinnassa' (N=9), 'sähköjohtojen ja -laitteiden asennuksessa' (N=5), 'sähkön ja kaukolämmön yhteistuotannossa' (N=6) ja 'tieliikenteen tavarankuljetuksessa' (N=13).

Tämänhetkiseen HTP-arvoon (0,02 mg/m³) korreloiva virtsan kobolttipitoisuus 240 nmol/l ylittyi vuonna 2014 26 näytteessä (N=406). Vuosina 2000–2014 kyseinen pitoisuus ylittyi yhteensä 611 näytteessä. Altistumattomien viitearvona pidetään noin 25 nmol/l. (TTL, 2016).

Taulukko 2. Virtsan kobolttipitoisuuksien (nmol/l) mediaanit, keskiarvot 95 %-piste ja maksimi vuosina 2010–2014 (TTL 2016).

Vuosi	N	Md	ka.	95%	maks.
2010	202	41	163	613	2901
2011	310	12	152	917	4435
2012	398	19	141	670	3786
2013	617	14	138	500	16732
2014	406	19	77	325	1928

Aineenvaihdunta

Suun kautta rotille annetusta kobolttikloridista poistui ulosteen mukana 36 tunnin kuluessa 74,5 %. Laskimoon annetusta kobolttikloridista erittyi ulosteeseen 10,1 % (Ayala-Fierro ym., 1999).

Terveysvaikutukset

Ihmisiä koskevat tiedot

Koboltti ja sen epäorgaaniset yhdisteet voivat aiheuttaa ihon ja hengitysteiden yliherkkyyttä. Työperäisiä ihoallergioita on kuvattu (Foussereau ja Cavelier, 1988; De la Guadra ja Grau-Massanes, 1991; Kanerva ym., 1998; Dickel ym., 2001; Shum ja Gawkrödger, 2002; Asano ym., 2009). 39-vuotiaalla keramiikkakoristelijalla todettiin allergisen kosketushottuman lisäksi koboltin aiheuttama välitön allergiareaktio, anafylaksia ja nokkosrokko (Krecisz ym., 2009).

Tapausselostuksia koboltin tai sen yhdisteiden aiheuttamista työperäisistä astmoista on julkaistu (Gheysens ym., 1985; Shirakawa ym., 1988; Linna ym., 2003; Krabowiak ym., 2005). Erään tapauselostuksen mukaan timantkiillottajan kobolttiastmaan liittyi myös sydämen eteisperäisiä kohtauksittaisia rytmihäiriöitä (Wilk-Rivard ja Szeinuk, 2001).

Suomalaisessa tapaus-verrokkitutkimuksessa havaittiin koboltille altistuneilla 4,1-kertainen riski sairastua astmaan. Astmariski oli noin viisinkertainen alle 0,1 mg/m³:n kobolttisulfaattipitoisuudelle altistuneilla (Roto, 1980).

Timantin hionnassa koboltille altistuneilla esiintyi silmien, nenän ja kurkun ärsytystä ja yskää sekä hengitysfunktion huononemista, kun altistustaso oli 0,0151 mg/m³ (Nemery ym., 1992).

Tapausselostuksia työn kobolttialtistuksen aiheuttamista sydänlihassairauksista on julkaistu (Kennedy ym., 1981; Jarvis ym., 1992). Altistustaso näissä on ollut 0,1-0,5 mg kobolttia/m³.

Suomalaistutkimuksessa on koboltille työssään altistuneilla havaittu muutoksia sydämen kaikututkimuksissa. Tutkijoiden mukaan koboltin suomalainen HTP-arvo 0,05 mg/m³ ei ole kyllin alhainen estämään sydämen kaikututkimuksessa esiin tulevia muutoksia, ja raja-arvon alentamista esitetään harkittavaksi (Linna ym., 2004).

Suomalaisella kobolttitehtaalla diagnosoitiin 22 kobolttiastmaa vuosien 1967 ja 2003 välisenä aikana. Ilmaantuvuus oli suurin osastoilla, joilla altistustaso oli korkein. Kuitenkin myös osastolla, jonka koboltin mediaani-ilmapitoisuudeksi tutkijat ilmoittivat 0,03 mg/m³ todettiin viisi kobolttiastmaa keskimäärin 7,5 vuoden altistumisen jälkeen (Sauni ym., 2010).

Ruotsalaistutkimuksen mukaan koboltille kovametallipölystä 7-11 vuotta altistuneilla esiintyi vertailuryhmää enemmän nenän, silmien ja kurkun ärsytystä pitoisuudella 0,003 mg kobolttia/m³ (Alexandersson, 1979). Keuhkojen toiminta-arvojen huononemista havaittiin pitoisuudelle 0,008 mg kobolttia/m³ altistuneilla.

Kovametallipölylle keskimäärin 6,9 vuotta altistuneilla havaittiin keuhkojen toiminta-arvojen heikkenemistä altistustasolla 0,0056 mg kobolttia/m³ (Kennedy ym., 1995). Kovametallipölyn aiheuttama molemminpuolinen ilmarinta kuvattiin nuorella työkalujen teroittajalla, jolla oli esiintynyt kuivaa yskää ja etenevää hengenahdistusta vuoden ajan

(Moreira ym., 2010). Kovametallipölylle altistuneiden kuolemantapauksia on julkaistu tapausselostuksina (Figueroa ym., 1992; Ruukonen ja Linnainmaa, 1996).

Koboltin tuotantolaitoksella altistuneilla 122 työntekijällä seurattiin keuhkojen toiminta-arvojen muutoksia kolmentoista vuoden ajan. Toiminta-arvojen, kuten uloshengityksen sekuntikapasiteetin, havaittiin alentuneen vain tupakoitsevilla altistuneilla (Verougstraete ym., 2004).

Kilpirauhashormonien pitoisuudessa on havaittu tilastollisesti merkitseviä muutoksia eräille kobolttiyhdisteille altistuneilla (Prescott ym., 1992; Swennen ym., 1993). Arvioitu altistustaso kobolttisinkkisilikaateille altistuneilla oli 0,05 mg kobolttia/m³ ja kobolttioksidoille, koboltille ja kobolttisuoloille altistuneilla 0,125 mg kobolttia/m³.

Belgialaistutkimuksessa tarkasteltiin vuosina 2008–2009 koboltin tuotantolaitoksen 249 työntekijän kilpirauhastoimintaa ja punasoluvaikutuksia. Havaintona oli, että haitallisia vaikutuksia kilpirauhaseen tai punasoluihin ei esiinny, kun altistustaso on alle suositellun biologisen raja-arvon 15 mikrogrammaa kobolttia/gramma kreatiniinia virtsassa (Lantin ym. 2011).

IARC:in arvion mukaan, kobolttimetalli, kobolttisulfaatti sekä muita liukoisia kobolttisuoloja voidaan pitää ihmiselle mahdollisesti syöpää aiheuttavina aineina (ryhmä 2B; IARC, 2006, 1991).

Eläinkokeiden havainnot

Koboltin vaikutuksia koe-eläimissä on laajasti kuvattu mm. dokumenteissa ATSDR (2004), WHO (2006) ja IARC (2006).

Kobolttisuolojen välitöntä myrkyllisyyttä kuvaava LD50 suun kautta rotilla on 418 mg/kg kobolttikloridille, 424 mg/kg kobolttisulfaatille, 434 mg/kg kobolttinitraatille, 406 mg/kg kobolttibromidille, 387 mg/kg kobolttifosfaatille sekä 202 mg/kg kobolttioksidille (Speijers ym., 1982).

Altistettaessa kobolttisulfaatille rottia ja hiiriä pitoisuudella 0, 0,3, 1,0 ja 3,0 mg/m³ hengitysteitse kuusi tuntia päivässä viitenä päivänä viikossa kahden vuoden ajan havaittiin kaikilla pitoisuuksilla rotilla keuhkojen proteinoosia, keuhkorakkuloiden epiteelin poikkeavaa kasvua ja fibroosia. Myös nenän ja kurkun vaurioita havaittiin. Keuhkokasvaimia havaittiin pitoisuudella 3 mg/m³ koirilla ja pitoisuuksilla 1,0 ja 3,0 mg/m³ naarailla (Bucher ym., 1993).

Eläinkokeissa kobolttikloridilla ja kobolttisulfaattilla on nähty mutageenisia ja fertiiliteettivaikutuksia.

Ilma- ja virtsapitoisuuksien korrelaatiosta

Taulukossa 3 on esitetty havaitut korrelaatiot hengitysilman ja virtsan kobolttipitoisuuden välillä, sekä koboltin ilmapitoisuuksia 10 ja 20 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ vastaavat virtsan kobolttipitoisuudet. Vain yhtä tutkimusta lukuun ottamatta (Ichikawa ym., 1985), korrelaatiot perustuvat yksilökohtaisiin tietoihin. Korrelaatioiden perusteella verranto on jyrkin työviikon päättyessä, työpäivän jälkeen kerätyillä näytteillä. (Scansetti ym., 1998; Linnainmaa 1994; Linnainmaa ja Kiilunen 1997). Tämän perusteella voidaan todeta, että perjantai-iltapäivän näyte kuvaa lähiaikoina ja aikaisemmin tapahtunutta altistumista parhaiten.

Koboltille ja sen muille yhdisteille saadaan laskettua 20 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ vastaava virtsan kobolttipitoisuus: 119–441 nmol/l. Jos katsotaan perjantai-illan näytteitä, niin tulokset ovat kovametallipölylle altistuneilla 238–260 nmol/l. Tuloksista yksi on poikkeava ja muut asettuvat hyvin lähelle toisiaan eli niiden 95. piste on 255 nmol/l ja keskiarvo 248 nmol/l. 0,01 mg/m^3 ilmapitoisuutta vastaava virtsan kobolttipitoisuus työpäivän jälkeisessä näytteessä on 62–397 nmol/l välillä. Suurin osa taulukossa 3 esitetyistä tutkimuksista tukee 130 nmol/l arvoa.

Taulukko 3. Korrelaatiot kobolttipitoisuuksien välillä hengitysilmassa ja virtsassa. $(C_{\text{virtsassa}} = \mu\text{g/l}, C_{\text{ilma}} = \mu\text{g/m}^3)$

Altiste	N	20 $\mu\text{g/m}^3$ ilman kobolttipitoisuutta vastaava arvioitu kobolttipitoisuus virtsassa	10 $\mu\text{g/m}^3$ ilman kobolttipitoisuutta vastaava arvioitu kobolttipitoisuus virtsassa	Viite
Kovametalli, pöly	10	15 $\mu\text{g/l} \sim 255$ nmol/l	130 nmol/l	(Alexandersson ja Lidums 1979; Alexandersson 1988)
Kovametalli, pöly	175	14 $\mu\text{g/l} \sim 238$ nmol/l	129 nmol/l	(Ichikawa ym. 1985)
Kovametalli, pöly	26	7 $\mu\text{g/l} \sim 119$ nmol/l	63 nmol/l	(Scansetti ym. 1998)
	26	15 $\mu\text{g/l} \sim 255$ nmol/l	132 nmol/l	
Kovametalli, pöly	75	360 nmol/l	207 nmol/l	(Linnainmaa 1994; Linnainmaa ja Kiilunen 1997)
Kobolttisuolat ja jauhe	48	26 $\mu\text{g/l} \sim 441$ nmol/l	397 nmol/l	(Angerer ym. 1985)

*yhtälö antaa tuloksen suoraan nmol/l.

Saksassa ilmoitettujen EKA-arvojen mukaan ilmapitoisuutta 0,01 mg/m^3 vastaava virtsapitoisuus on 6 $\mu\text{g/l}$ (102 nmol/l) ja pitoisuutta 0,025 mg/m^3 vastaava pitoisuus on 15 $\mu\text{g/l}$ (255 nmol/l) (DFG 2006).

Biologisen viiteraja-arvon perusteet

Koboltille kovametallipölystä altistuneilla työntekijöillä esiintyi vertailuryhmää enemmän nenän, silmien ja kurkun ärsytystä pitoisuudella 0,003 mg kobolttia/m^3 . Keuhkojen toiminta-arvojen huononemista on havaittu pitoisuudelle 0,008 mg kobolttia/m^3 altistuneilla.

Kemian työsuojeluneuvottelukunta esittää, että koboltin ja sen epäorgaanisten yhdisteiden haitallisia vaikutuksia voidaan vähentää asettamalla virtsan

kobolttipitoisuuden viiteraja-arvoksi 130 nmol Co/l. Tämä pitoisuus vastaa 8 h altistumista ilman kobolttipitoisuudelle 0,01 mg/m³

Eri asettajien ilman epäpuhtauksien vertailu

Eri maissa on voimassa seuraavanlaisia biologisten näytteiden kobolttipitoisuuden raja-arvoja.

Asettaja	Vuosi*	Virtsapitoisuus		Huomautus
		nmol/l	µg/l	
Suomi	2014	-	-	
USA (ACGIH)	2014		15	Vastaa noin 255 nmol/l
Ehdotus, Suomi	2016	130		Vastaa noin 7,7 µg/l

(ACGIH 2015, STM 2014)

Viitteet

- ACGIH, The American Conference of Governmental Industrial Hygienists (2015): 2015 TLVs® and BEIs® with 7th Edition Documentation, CD-ROM, Publication #0114CD. Cincinnati, USA.
- Alexandersson, R. (1988). "Blood and urinary concentrations as estimators of cobalt exposure." *Archives of Environmental Health* 43: 299-303.
- Alexandersson (1979). "Undersökningar över effekter av exposition för kobolt. II. "Reaktioner i andningsorganen vid olika exposition i hårdmetallindustri" *Arbete och hälsa* 2: 1-34.
- Alexandersson, R. ja V. Lidums (1979). "Undersökningar över effekter av exposition för kobolt. IV. Koboltkoncentrationen i blod och urin som expositionsindikator." *Arbete och hälsa* 8: 1-23.
- Angerer, J., R. Heinrich, ym. (1985). Occupational Exposure to Cobalt Powder and Salts - Biological Monitoring and Health Effects. Proceedings of an International Conference, Heavy Metals in the Environment, Athens, September 1985. Luxembourg, Commission of the European Communities: 11-13.
- Asano Y, Makino T, Norisugi O, ym. (2009): Occupational Cobalt Induced Systemic Contact Dermatitis, *Eur J Dermatol* 19, 166-7
- ATSDR, Agency for Toxic Substances and Disease Registry. (2004). Toxicological Profile for Cobalt. Toxic Substance Portal
- Ayala-Fierro F, Firriolo J ja Carter D (1999): Disposition, Toxicity, and Intestinal Absorption of Cobaltous Chloride in Male Fischer 344 Rats, *J Toxicol Environ Health A*, 56, 571-591
- Bucher J, Hailey J, Roycroft J, ym. (1999): Inhalation Toxicity and Carcinogenicity Studies of Cobalt Sulfate, *Toxicol Sci* 49, 56-67
- De la Guadra J ja Grau-Massanes M (1991): Occupational Contact Dermatitis from Rhodium and Cobalt, *Contact Dermatitis* 25, 182-184
- DFG, Deutsche Forschungsgemeinschaft (2006): Addendum zu Cobalt und Cobaltverbindungen. Grenzwerte in biologischem Material
- Dickel H, Radulescu M, Weyher I, ym. (2001): Occupationally-Induced 'Isolated Cobalt Sensitization', *Contact Dermatitis* 45, 246-247
- Figuroa S, Gerstenhaber B, ym. (1992): Hard Metal Interstitial Pulmonary Disease Associated with a Form of Welding in a Metal Parts Coating Plant, *Am J Ind Med* 21, 363-73
- Foussereau J ja Cavalier C (1988): Allergic Contact Dermatitis from Cobalt in the Rubber Industry, *Contact Dermatitis* 19, 217
- Gheysens B, Auwerx J, van den Eeckhout A, ym. (1985): Cobalt-Induced Bronchial Asthma in Diamond Polishers, *Chest* 88., 740-744
- IARC (2006): Cobalt in Hard Metals and Cobalt Sulfate, Gallium Arsenide, Indium Phosphide and Vanadium Pentoxide, IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans Vol 86, WHO, Lyon, France
- IARC (1991): Cobalt and Cobalt Compounds, IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans Vol 52, WHO, Lyon, France

- Ichikawa, Y., Y. Kusaka, ym. (1985). Biological monitoring of cobalt exposure, based on cobalt concentrations in blood and urine. *Int Arch Occup Environ Health* 55: 269-276.
- Jarvis J, Hammond E, Meier R, ja muut (1992): Cobalt Cardiomyopathy. A Report of Two Cases from Mineral Assay Laboratories and a Review of the Literature, *J Occup Med* 34, 620-626
- Kanerva L, Estlander T ja Jolanki R (1998): Bank Clerk's Occupational Allergic Nickel and Cobalt Dermatitis from Coins, *Contact Dermatitis* 38, 217-218
- Kennedy S, Chan-Yeung M, Marion S ym. (1995): Maintenance of Stellite and Tungsten Carbide Saw Tips: Respiratory Health and Exposure – Response Evaluations, *Occup Environ Med* 52, 185-191
- Kennedy A, Dornan J ja King R (1981): Fatal Myocardial Disease Associated with Industrial Exposure to Cobalt, *Lancet* 21, 412-414
- Kiilunen M. (2013): Biologinen monitorointi. Vuositilasto 2012, Työterveyslaitos, Helsinki
- Krabowiak A, Dudek W, Tarkowski M, ym. (2005): Occupational Asthma Caused by Cobalt Chloride in a Diamond Polisher after Cessation of Occupational Exposure: A Case Report, *Int J Occup Med Environ Health* 18, 151-158
- Krecisz B, Kier-Swierczynska M, Krawczyk P, ym. (2009): Cobalt-Induced Anaphylaxis, Contact Urticaria, and Delayed Allergy in a Ceramics Decorator, *Contact Dermatitis* 60, 173-4
- Lantin A, Mallants A, Vermeulen J, ym. (2011): Absence of Adverse Effects on Thyroid Function and Red Blood Cells in a Population of Workers Exposed to Cobalt Compounds, *Toxicol Lett* 201, 42-6
- Linna A, Oksa P, Groundstroem K, ym. (2004): Exposure to Cobalt in the Production of Cobalt and Cobalt Compounds and Its Effects on the Heart, *Occup Environ Med* 61, 877-885
- Linna A, Oksa P, Palmroos P, ym. (2003): Respiratory Health of Cobalt Production Workers, *Am J Ind Med* 44, 124-132
- Linnainmaa, M. (1994). Kemiolliset haitat kovametalli- ja stelliittiterien työstössä. Lisensiaattitutkimus. Kuopio, Kuopion Yliopisto.
- Linnainmaa, M. ja M. Kiilunen (1997). Urinary cobalt as a measure of exposure in the wet sharpening of hard metal and stellite blades. *Int Arch Occup Environ Health* 69(3): 193-200.
- Linnainmaa M, Kangas J ja Kalliokoski P (1996): Exposure to Airborne Metals in the Manufacture and Maintenance of Hard Metal and Stellite Blades, *AIHA J* 57, 196-201
- Moreira M, Cardoso Ada R, Silva D, ym. (2010): Hard Metal Pneumoconiosis with Spontaneous Bilateral Pneumothorax, *J Bras Pneumol* 36, 148-51
- Nemery B, Casier P, Roosels D, ym. (1992): Survey of Cobalt Exposure and Respiratory Health in Diamond Polishers, *Am Review Respir Dis* 145, 610-616
- Prescott E, Netterstrom B, Faber J, ym. (1992): Effect of Occupational Exposure to Cobalt Blue Dyes on the Thyroid Volume and Function of Female Plate Painters, *Scand J Work Environ Health* 18,101-104

- Roto P (1980): Asthma, Symptoms of Chronic Bronchitis, and Ventilatory Capacity Among Cobalt and Zinc Production Workers, *Scand J Work Environ Health* 6 (Suppl.1), 1-49
- Ruokonen E, Linnainmaa M, ym. (1996): A Fatal Case of Hard-Metal Disease, *Scand J Work Environ Health* 22, 62-5
- Saalo A, Soosaar A, ym. (2014) ASA 2012, Syöpäsairauden vaaraa aiheuttaville aineille ja menetelmille ammatissaan altistuneiksi ilmoitetut Suomessa. Työterveyslaitos, Helsinki.
- Saalo A, Vainiotalo S, Kiilunen M, ym. (2010): Työympäristön kemikaalien altistumismittaukset 2004-2007, Työympäristötutkimuksen raporttisarja 47, Työterveyslaitos, Helsinki.
- Sauni R, Linna A, Oksa P, ym. (2010): Cobalt Asthma- A Case Series from a Cobalt Plant, *Occup Med* 60, 301-306
- Scansetti, G., G. Maina, ym. (1998). Exposure to cobalt and nickel in the hard-metal production industry. *Int Arch Occup Environ Health* 71(1): 60-3.
- Shirakawa T, Kusaka Y, Fujimura N, ym. (1989): Occupational Asthma from Cobalt Sensitivity in Workers Exposed to Hard Metal Dust, *Chest* 95, 29-37
- Shum K ja Gawkrödger D (2002): Occupational Cobalt Sensitivity in 2 Hard-Metal Press Operators, *Contact Dermatitis* 47, 239-240
- Speijers G, Krajnc E, Berkvens J, ym. (1982): Acute Oral Toxicity of Inorganic Cobalt Compounds in Rats, *Food Chem Toxicol* 20, 311-314
- STM, Sosiaali- ja terveysministeriö (2014): HTP-arvot 2014. Haitallisiksi tunnetut pitoisuudet. Helsinki, Sosiaali- ja terveysministeriön julkaisuja 2014:2.
- Swennen B, Buchet J-P, Stanescu D, ym. (1993): Epidemiological Survey of Workers Exposed to Cobalt Oxides, Cobalt Salts, and Cobalt Metal, *Br J Ind Med* 50, 835-842
- TTL, Työterveyslaitos (2016): Työhygieenisten altistumismittausten rekisteri, Työterveyslaitos, Helsinki.
- Verougstraete V, Mallants A, Buchet J, ym. (2004): Lung Function Changes in Workers Exposed to Cobalt Compounds - A 13-Year Followup, *Am J Respir Crit Care Med* 170, 162-166
- WHO (2006) Concise International Chemical Assessment Document 69. Cobalt and inorganic cobalt compounds. World Health Organization, Geneva.
- Wilk-Rivard E ja Szeinuk J (2001): Occupational Asthma with Paroxysmal Atrial Fibrillation in a diamond Polisher, *Environ Health Perspect* 109, 1303-1306