

資 料

ウラン製錬所内空気ならびに従業者の尿中ウラン濃度

岡林弘之*¹, 比企みよ子*¹※, 渡辺征紀*¹, 本郷昭三*¹, 鈴木間左支*¹

(1972年5月26日受理)

The Concentrations of Uranium in the Air of a Uranium Refinery and
in the Urines of the WorkersHiroyuki OKABAYASHI,*¹ Miyoko HIKI,*¹※ Seiki WATANABE,*¹
Shozo HONGO*¹ and Masashi SUZUKI*¹

With the development of peaceful uses of atomic energy, the works dealing with uranium compounds have recently increased in the country. In the uranium refinery, there are several uranium compounds dusts in the air and workers there may encounter hazards to inhale the dusts.

The concentrations of uranium in the air of a uranium refinery and in the urine of the workers were measured. Uranium was found to be in the range of 9.6×10^{-11} — 3.7×10^{-9} g/l in the air of the refinery and, in the urine of the workers, in the range of 3.9×10^{-7} — 3.6×10^{-6} g/l. The concentrations in the air are higher than that of natural level by order of two to four and those in the urines higher than those of the general public order of one. It is considered that these high levels in the urine are due to inhalation in higher concentrations of air borne uranium of the working environment.

I 緒 言

原子力の平和利用が進むにつれて、国内においても、ウランを取り扱う事業場が次第に多くなってきた。

ウランは自然界に広く分布し、土壌・海水中に1~2 ppm程度含まれており、人は常時経気道・経口という経路でウランを摂取しているが、ウランを取り扱う事業場で作業を行なう人々は、いろいろな物理的・化学的形態のウランを含んだ粉塵を吸入する可能性が大きい。ウ

ランは放射性物質ではあるが、その毒性については、放射線によるものよりも、むしろ金属毒として腎臓に対する害が早く知られ、その毒性の程度は摂取されるウランの化学形によって、非常に異なることも、よく知られた事実である¹⁻³⁾。

また、体内に摂取されたウランが関連臓器に移行する割合は、経口の場合には、経気道のときよりも3けたほど低いといわれており⁴⁾、しかもウランは腎臓との親和性が強く、吸入摂取されたウランの相当量が尿中に排泄されるので、空气中濃度と尿中濃度の関連が、比較的つかみやすいと思われる。

動力炉・核燃料開発事業団人形峠鉱業所においては、採鉱業務とともにウランの製錬業務が行なわれており、重ウラン酸アンモニウム (ADU) が生産されている。

製錬作業を行なう場所の空气中ウラン濃度、ならびに従業者の尿中ウラン濃度を測定することは、作業者の健康管理上必要と思われるので、現地で採取した試料につ

*¹ 放射線医学総合研究所環境衛生研究部；千葉市穴川4-9-1 (〒280)

Div. of Environmental Hygiene, National Institute of Radiological Science; 9-1, Anagawa 4-chome, Chiba-shi, Chiba-ken.

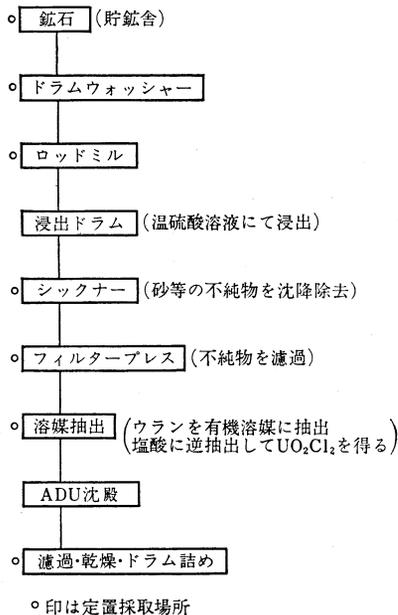
※ 現在：山梨県立女子短期大学；甲府市飯田5-11-1 (〒400)

Present Address: Yamanashi Prefectural Junior College for Woman; 11-1, Iida 5-chome, Kofu-shi, Yamanashi-ken.

いて、ウランの定量を行なった。

II ウラン製錬工程

ウラン鉱石は、第1図に示すような工程で処理される。すなわち鉱石を砕粉し、硫酸溶液中で加温浸漬する。温浸後、砂などの不純物を沈降および濾過の操作によって除去し、貴液（ウランを含んだ硫酸溶液）を得る。貴液よりウランを有機溶媒（tri-*n*-octyleamine, ケロシン）に抽出した後、塩酸溶液に逆抽出して UO_2Cl_2 溶液を得る。この溶液に水酸化アンモニウムを加えて、ウランを重ウラン酸アンモニウム（ADU）として沈殿させ、その沈殿を濾し取り、乾燥し、ADU 粉末としてドラム缶に詰める。



第1図 ウラン製錬作業工程

III 試料採取法

1. 空気試料の採取

1) 固定サンプラーによる採取

貯鉱舎・ドラムウォッシュャ・ロッドミル・シックナー・フィルタープレス・抽出ミキサセトラおよび ADU 作業場（階上：濾過・乾燥，階下：ドラム詰め）の各場所において、柴田化学製エアサンプラー、Gelman 製 Little giant (low volume sampler) および Hurricane (high volume sampler) の各サンプラーに、ミリポアフィルター（AA，径 47mm）を装着し、作業者の呼吸区域における床上約 1m の位置で採取した。柴田化学

製のエアサンプラーと low volume sampler の流量率は毎分 25l，high volume sampler は 60l/min の流量率で、1時間～5時間採取をした。全採取量は $(1.1 \sim 12.9)\text{m}^3$ であった。

2) パーソナルサンプラーによる採取

作業工程を大きく選鉱と精製に分け、主としてその業務に従事する作業員 1 名ずつに、Casella のパーソナルエアサンプラーを携帯させ、25mm 径のグラスフィルターを装着したフィルターホルダーを上衣の襟の所に着けて、作業を行なわせた。パーソナルサンプラーの流量率は 1.7l/min で、作業時間中のみ採取した。

空気採取量は、130～615l であった。

2. 尿試料の採取

尿は製錬所内作業員のうち、12名から採取し、尿 500ml あたり 4ml の割合で濃塩酸を加え、塩酸性として持ち帰り、ウランの定量に供した。なおパーソナルサンプラーを携帯した 2 名の尿は、採取できなかった。

IV ウラン分析法

1. 分析法の検討

ウラン分析法としては、放射化分析法・蛍光光度定量法・重量分析法・容量分析法・ポーラログラフ法など⁵⁾があるが、感度が良く、操作が比較的簡単な蛍光光度定量法を採用した。蛍光光度定量法には、試料に紫外線を照射したときに発する蛍光を、試料からの反射光としてうける方法と、試料を透過した光をうける方法があるが後者の方がばらつきが少ないといわれている⁹⁾ので、透過光をうける装置を用いた。

また尿中ウランを定量するのに、尿 1～0.1ml を直接白金皿にとり、乾燥後融剤を加えて溶解し、蛍光光度を測定してウラン量を算出する方法⁶⁾もあるが、ウラン含有量の少ない試料では検出が困難と思われるので、尿は 100ml を用いた。

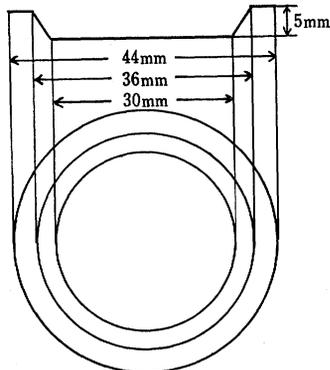
灰化した試料からウランを濃縮分離するためには、イオン交換樹脂法⁷⁾・溶媒抽出法⁸⁾があるが、操作時間が少なくすむために、溶媒抽出法を採用した。なお、灰化試料が多量の塩類を含んでいる場合には、試料溶液から直接ウランを溶媒に抽出することがむずかしいので、その場合にはイオン交換樹脂などを用いて、塩類を除去してから溶媒抽出を行なわなければならない。しかし本実験で採取した試料量、すなわち尿 100ml あるいは空気試料 13m³ 程度の場合には、直接に溶媒中に抽出することができた。以上の検討ののち、阪上・市川の方法⁹⁾に準じ、ウランの定量を行なった。分析方法は次のとおりである。

2. 試料の処理

尿 (100 ml) およびミリポアフィルターは濃硝酸・過酸化水素水を用いて完全に湿式灰化を行なった。ガラスフィルターは湿式灰化できないため、濃硝酸溶液で加温浸漬し、浸出液を湿式灰化した。これらの灰化残渣は硝酸に溶解し、分析試料としたが、ウラン含量の多い試料については、その一部分を分析試料とした。

3. ウランの濃縮・分離

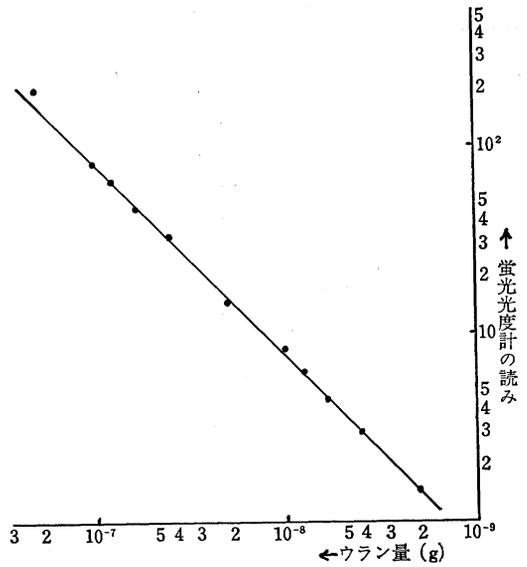
試料溶液を 50 ml のビーカーで乾固した後、残渣を 5 ml の硝酸溶液 (15 : 85) にとかし、塩析剤として硝酸アルミニウム 9.5 g を加え、加温溶解し、温時ビーカーの内容物を分液ロートに移す。冷却後、分液ロートに酢酸エチル 10 ml を加え、2 分間振盪し、ウランを有機層に抽出した。分液ロートを静置し、水層をすて、有機層を No. 5 B の濾紙で濾過して、水分を除去した。濾過した有機層から 1 ml を秤取し、内径 30 mm、深さ 5 mm の白金皿 (第 2 図) に入れ、白金皿を水でぬらした濾紙を敷いたバットの上に置き、冷却しながら酢酸エチルを燃焼除去した。酢酸エチルを除去した白金皿は、湯煎の上で乾固した。



第 2 図 白金皿

4. ウランの蛍光光度定量

白金皿の上に分離・濃縮したウランに対して、溶融剤 (Na₂CO₃ 45.5 g, K₂CO₃ 45.5 g, NaF 9 g の割合に混合したものを 700°C で溶融し、冷後乳鉢で粉碎したもの) 2 g を加え、700°C のマッフル炉で 5 分間溶融した。その間 2.5 分経過したときに、白金皿を静かにゆり動かして内容物をよく混合した。溶融完了後、白金皿を冷却し固化した溶融体を取り出し、蛍光光度計 (Aloka FMT-3) で蛍光光度を測定した。硝酸ウラニルを溶解・希釈して作った標準液を用い、試料測定と同じ方法で作った標準試料によって作成した検量線を用いて、試料中のウラン量を算出した。ウランの検量線は (10⁻⁹~10⁻⁷) g



第 3 図 ウラン検量線

の範囲では、良い直線性を示した (第 3 図)。

V 測定結果ならびに考察

ウラン製錬所内の空気に含まれるウラン量は、第 1・2 表のとおりであった。測定結果に示した μCi の値は、検出されたウラン量から換算した値である。

作業別による空气中ウラン濃度の差は、固定サンプラーによる採取試料の測定値によれば、ADU 作業場を除いては、ほとんどみとめられなかった。これは、製錬所が山の斜面に建設されており、建物全体が煙突のような形となり、各作業段階には、ADU 作業を除いて隔壁がなく、また試料を採取したのが、暖房を必要とする時期^{*1}であったために、下の空気が上昇し、作業場全体の空気が比較的均一化されていたためと思われる。ADU 作業場以外の作業場の空气中濃度は、(9.6×10⁻¹¹~3.7×10⁻⁹) g/l [(3.2×10⁻¹⁴~1.2×10⁻¹²) $\mu\text{Ci}/\text{ml}$] で、ICRP の (MPC)_a の 1/2000~1/50 程度であった。しかし、一般環境の空气中ウラン濃度 (千葉市周辺^{*2}・米国の値⁷⁾) にくらべると、約 2 けた高い値となる。

ADU 作業場 (濾過・乾燥・ドラム詰め) は、他の作業場に比べてウラン濃度が高く、特に作業中には、ICRP の最大許容濃度に相当する測定値が得られた。この値は一般環境の空气中濃度に比べて、4 けたほど高い値となる。

*1 昭和 46 年 2 月 8 日~10 日に採取。

*2 千葉市およびその周辺で採取した空气中のウラン濃度は (0.9~5.3)×10⁻¹² g/l であった。

第1表 ウラン製錬所内空气中ウラン濃度(1) 固定サンプラーにより採取

試料採取場所	試料数	ウラン濃度範囲 (g/l)	平均濃度 (g/l)	換算値 ($\mu\text{Ci/ml}$)
グリズリ (作業なし)	1	1.1×10^{-10}	1.1×10^{-10}	0.4×10^{-13}
貯 鋳 舎 (作業中)	2	$9.6 \times 10^{-11} \sim 2.4 \times 10^{-10}$	1.7×10^{-10}	0.6×10^{-13}
ドラムウォッシャー (作業なし)	1	3.7×10^{-9}	3.7×10^{-9}	1.2×10^{-12}
〃 (作業中)	3	$1.4 \times 10^{-10} \sim 1.2 \times 10^{-9}$	5.0×10^{-10}	1.7×10^{-13}
ロッドミル (作業中)	3	$2.9 \times 10^{-10} \sim 8.8 \times 10^{-10}$	5.4×10^{-10}	1.8×10^{-13}
シットナー (作業中)	2	$2.5 \times 10^{-10} \sim 8.5 \times 10^{-10}$	5.5×10^{-10}	1.8×10^{-13}
フィルタープレス (作業中)	2	$2.1 \times 10^{-10} \sim 4.6 \times 10^{-10}$	3.3×10^{-10}	1.1×10^{-13}
抽出ミキサセトラ (作業中)	1	3.9×10^{-10}	3.9×10^{-10}	1.3×10^{-13}
ADU (階上: 濾過・乾燥) 作業なし	1	7.8×10^{-9}	7.8×10^{-9}	2.6×10^{-12}
〃 (階下: ドラム詰め) 作業なし	1	5.8×10^{-9}	5.8×10^{-9}	1.9×10^{-12}
〃 (階上) 作業中	1	4.4×10^{-8}	4.4×10^{-8}	1.5×10^{-11}
〃 (階下) 作業中	1	1.8×10^{-7}	1.8×10^{-7}	0.6×10^{-10}

第2表 ウラン製錬所内空气中ウラン濃度(2) パーソナルサンプラーによる採取

作業別	ウラン濃度 (g/l)	換算値 ($\mu\text{Ci/ml}$)
選 鋳	1日目	4.6×10^{-9}
	2日目	5.2×10^{-10}
	3日目	2.1×10^{-10}
精 製	1日目	8.3×10^{-10}
	2日目	2.9×10^{-10}
	3日目	1.4×10^{-8}

第3表 ウラン製錬所作業者尿中ウラン濃度

試料名	ウラン濃度 (g/l)	尿中排泄量 (g/day)
A (選鋳)	3.6×10^{-6}	3.5×10^{-6}
B (選鋳)	1.7×10^{-6}	
C (ボイラー)	1.5×10^{-6}	
D (選鋳)	7.4×10^{-7}	7.5×10^{-7}
E (選鋳)	7.0×10^{-7}	6.7×10^{-7}
F (精製)	7.0×10^{-7}	
G (選鋳)	5.6×10^{-7}	4.9×10^{-7}
H (精製)	5.3×10^{-7}	4.1×10^{-7}
I (精製)	4.9×10^{-7}	4.6×10^{-7}
J (ボイラー)	4.2×10^{-7}	2.4×10^{-7}
K (精製)	4.2×10^{-7}	
L (選鋳)	3.9×10^{-7}	3.6×10^{-7}

第4表 尿中ウラン濃度測定値の比較

区 分	試料数	ウ ラ ン 濃 度	備 考
ウラン取り扱い作業者	8	$(2.4 \times 10^{-7} \sim 3.5 \times 10^{-6}) \text{g/day}$	} 放医研にて測定
〃	12	$(3.9 \times 10^{-7} \sim 3.6 \times 10^{-6}) \text{g/l}$	
一般人 (岡山県)	504	$(0.00 \sim 0.26 \times 10^{-6}) \text{g/day}$	} 岡山衛研にて測定 文献番号 7)
〃 (シカゴ)	11	$(0.4 \times 10^{-7} \sim 0.18 \times 10^{-6}) \text{g/l}$	
〃 (ニューヨーク)	26	$(0.3 \times 10^{-7} \sim 0.3 \times 10^{-6}) \text{g/l}$	

しかし、試料採取当時は試験操作時で、作業時間が非常に短いこと、およびマスク着用等防護方法が行き届いていたために、被曝量はごく低いものと思われる。また現在では、ADU 作業工程を他の作業場より隔離し、換気を充分に行なっているということであるから、空气中ウラン濃度は、この表の値よりも低くなっていると思われる。

パーソナルエアサンプラーによって採取した粉塵中のウラン濃度測定値では、精製作業に従事した人の3日目の試料から、 $1.4 \times 10^{-8} \text{g/l}$ という値が得られたが、このときはADUの濾過・乾燥・ドラム詰め作業が行なわれており、その影響ではないかと思われる。

ウラン製錬作業に従事している作業者の尿中ウラン濃度は、第3表に示すとおりであった。採取した12検体のうち8検体は1日尿であったから、1日尿中排泄量も併記した。他の4検体は、勤務時間中の尿しか採取できなかったため、試料1Iについてのウラン量を記した。尿中排泄量は $(3.7 \times 10^{-7} \sim 3.6 \times 10^{-6}) \text{g/l}$ であり、作業別の排泄量の差はみとめられなかった。

1日尿中排泄量としては $(2.4 \times 10^{-7} \sim 3.5 \times 10^{-6}) \text{g}$ で、岡山県衛生研究所が測定した人形峠鋳業所付近の住民・岡山県御津町、津高町住民の尿中ウラン濃度¹⁰⁾ならびにニューヨーク・シカゴの住民の尿中ウラン濃度^{7,11)}

にくらべて、約1けた高い値が得られた。ウラン取り扱い者と一般人の尿中ウラン濃度の比較結果を、第4表に示す。

飲食物に含まれるウラン量はかなり多く、通常1~5 μg 、平均2 μg のウランを毎日摂取していると考えられている⁴⁾が、消化管からの吸収は非常に少ないといわれている⁴⁾。

一方、ウラン製錬工程の各段階で生成すると思われるウラン化合物は、硫酸ウラニル・塩化ウラニルなどで、いずれも化学的に可溶性の物質である。可溶性ウラン化合物は、尿に排泄されることは、動物実験の結果からも明らかである¹²⁾。したがってウラン製錬作業に従事した人の尿中に、一般人の値よりも1けた高いウラン濃度が測定されたのは、作業環境に含まれるウラン化合物の吸入摂取によるものと思われる。

VI 結 語

(1) ウラン製錬所内の空気中ウラン濃度は、一般環境にくらべて約2けた高く、特にADUの乾燥・ドラム詰め作業のときは、空気中の濃度が高くなる。

(2) ウラン製錬作業従事者の尿に含まれるウラン濃度は、一般人のそれよりも約1けた高く、これは作業環境中のウランの吸入摂取によるものと思われる。

参 考 文 献

- 鈴木間左支；ウラニウムの障害と対策(1)，セイフティダイジェスト，**4**，128~133 (1958)。
- 鈴木間左支；ウラニウムの障害と対策(2)，セイフティダイジェスト，**4**，239~242 (1958)。
- C. VOEGTLIN and H. C. HODGE；“Pharmacology and Toxicology of Uranium Compounds,” (1949), Nati. Nucl. Energy Series VI 1—4, McGraw-Hill.
- ICRP；体内放射線の許容線量，ICRP シリーズ2 (1959)。
- 浜口 博；放射化分析による微量ウランの定量，分析化学，**6**，256~260 (1957)。
- 岩瀬栄一，北原三郎ほか；鉱石中のウランの分析法I~III，分析化学，**6**，261~270，390~395，469~474 (1957)。
- 青山安雄；透過型フルオロメーターによる微量ウランの定量(第1報)，日本化学雑誌，**82**，336~339 (1961) など。
- 赤石 準；固体蛍光法による尿中ウランの定量，JAERI 5002 (1960)。
- HASL；“Manual of Standard Procedures,” NYO-4700 E-U-01-01—03-04 (1967)。
- WHO；“Methods of Radiochemical Anylysis,” 132—143 (1966) など。
- 望月常一，大場きみじ；岩石中のウラン分析法，地質調査所化学分析法，No. 46 (1970)。
- G. A. WELFORD and R. BAIRD；Uranium Levels in Human Diet and Biological Materials, *Health Phys.*, **13**, 1321—1325 (1967) など。
- R. J. GUEST and J. B. ZIMMERMAN；Determination of Uranium in Uranium Concentrates, Use of Ethyl Acetate, *Anal. Chem.*, **27**, 931—935 (1955)。
- 阪上正信，市川倫夫；微量ウランの蛍光定量，分析化学，**10**，645~650 (1961)。
- 山本隆志，増田邦義，額田 要；ウランの環境汚染に関する研究(第6報) 日常食・人尿中のウランについて，日本放射線影響学会第14回大会講演要旨，A 111 (1971)。
- G. A. WELFORD, R. S. MORSE and J. S. ALERCIIO；Urinary Uranium Levels in Non-Exposed Individuals, *Amer. Indust. Hyg. J.*, **21**, 68—70 (1960)。
- 比企みよ子ほか；硝酸ウラニルエアロゾル吸入被曝によるウランの体内分布と排泄，日本保健物理協議会第7回研究発表会要旨集，p. 30 (1972)。