

14.12.2010

1 (8)

Uraani ja sen yhdisteet

HTP-ARVON PERUSTELUMUISTIO

Yksilöinti ja ominaisuudet

CAS No:	7440-61-1
Atomipaino:	238,03
Kaava:	U
Synonyymit:	-
Tiheys:	19,05
Kiehumispiste	3818°C
Sulamispiste:	1132°C

Varoitusmerkit:	T+
R-lauseet:	26/28-33-53 (metalli); 26/28-33-51/53 (yhdisteet)

Uraani on hopean harmaa metalli, jonka yhdisteet ovat usein väriltään keltaisia, vihreitä, punaisia tai mustia. Metallia ei liukene veteen, mutta liukenee vahvoihin happoihin.

Osa sen yhdisteistä, kuten uranyylinitraatti, uraaniheksafluoridi, uranyylifluoridi, uraanitetrakloridi ja uraanipentakloridi ovat vesiliukoisia. Huonommin liukenevia ovat natriumdiuranaatti ja ammoniumdiuranaatti sekä liukenemattomia uraanitetrafluoridi, uraanitrioksidi, uraanidioksidi, uraaniperoksidi sekä triuraanioktaoksidi. Joidenkin lähteiden mukaan uraanitrioksidi olisi kuitenkin jossain määrin liukoinen.

Esiintyminen ja käyttö

Uraania esiintyy Suomen kallioperässä etenkin graniitissa. Etelä-Suomessa voi porakaivovesi olla hyvin uraanipitoista ja samalla radioaktiivista ylittäen usein kansainväliset raja-arvot WHO:n 15 µg/l ja EPA:n 30 µg/l. Kun keskimääräinen porakaivoveden uraanipitoisuus maassamme on 0,74 µg/l, voi se kohota pitoisuudeksi 10 - 700 µg/l siellä, missä kallioperässä on tavallista enemmän uraania. Korkein mitattu porakaivoveden uraanipitoisuus Suomessa on 12 400 µg/l (Salonen, 1995).

Uraanimetallia käytetään ydinvoimaloissa polttoaineena, ja sen yhdisteitä väriaineina keramiikassa tai laseissa. Histologisissa laboratorioissa käytetään joihinkin kudosvärjäyksiin uranyyliasettaattia. Laboratorioreagensseina käytetään uraaniyhdisteitä, kuten uranyylinitraattia.

Uraanin rikastuslaitoksella Englannissa mitattiin työilman keskipitoisuudeksi 0,0115 mg uraania/m³ (Chun Yu ja Sherwood, 1995).

Historiallisesti uraaniyhdisteitä on käytetty ennen insuliinin keksimistä diabeteslääkeinä (Kathren ja Burklin, 2008).

Aineenvaihdunta

Uraani imeytyy niukasti kaikilla tavanomaisilla altistumistavoilla. Hengitettynä elimistöön uraanipitoisesta pölystä imeytyy 0,76 - 5 %. Ruuansulatuskanavasta imeytyy alle 0,1 - 6 % riippuen yhdisteiden liukoisuudesta. Noin 2 % imeytyy juomavedestä ja ravinnosta peräisin olevasta uraanista (Leggett ja Harrison, 1995).

Ihmisillä ei ihon kautta imeytymistä tunneta hyvin. Uranyylinitraatti läpäisee ihon sarveiskerroksen viidessätoista minuutissa. 48 tunnin jälkeen uraania ei enää havaittu iholla osoittaen, että se oli imeytynyt verenkiertoon. Ehjältä iholta imeytyi noin 0,4 % levitetystä uranyylinitraatista 24 tunnin aikana (Petitot työtovereineen, 2007). Vesiliukoisuus on tärkeää imeytymiselle, eikä sitä tapahtunut liukenemattomilla yhdisteillä (uraanidioksidi, uranyyliasettaatti tai ammoniumdiuranaatti).

Imeytymistä voi tapahtua myös silmien sidekalvon kautta.

Uraani jakaantuu lähinnä luuston ja munuaisiin. Nieltä uraani erittyy lähinnä ulosteen mukana. Liukoisten uraaniyhdisteiden puoliintumisaika on päiviä tai viikkoja, vähemmän liukoisten yhdisteiden vuosia.

Terveysvaikutukset

Ihmisiä koskevat tiedot

Ihmisellä keskimääräiseksi tappavaksi annokseksi (LD50) suun kautta on arvioitu 5 grammaa ja hengitysteitse 1,0 grammaa (Kathren ja Burklin, 2008).

Kuolemantapauksia on sattunut onnettomuuksissa uraaniheksafluoridin päästyä vuotamaan työilmaan vuosina 1944 ja 1986. Vuoden 1944 onnettomuudessa altistusajaksi arvioitiin vain 17 sekuntia, mikä kuitenkin aiheutti kahden työntekijän kuoleman kahdestakymmenestä tunnin kuluessa vakavien kemiallisten palovammojen vaurioittaessa keuhkoja. Vuoden 1986 tapauksessa yksi työntekijä 23:sta kuoli keuhkopöhöön. Arvioitu pitoisuus oli 20- 120 mg uraaniheksafluoridia/m³ (Moore ja Kathren, 1985; Kathren ja Moore, 1986).

Tapauselostuksen mukaan uraaniheksafluoridi on aiheuttanut ärsytysastmaa eli ns. RADS:a. Tämä yhdiste muodostaa kosteuden kanssa uranyylifluoridia ja fluorivetyä, eikä varmaa ole, onko kyse ensisijaisesti uraanin vai fluoridin aikaansaamasta vaikutuksesta (Brooks työtovereineen, 1985).

Vapaaehtoiselle koehenkilölle ilmaantui nautittuaan yhden gramman uranyylinitraattia äkillinen pahoinvointi, oksentelua ja ripuli, mitkä hävisivät 24 tunnin kuluessa (Butterworth, 1955).

Tapausselostuksen mukaan 15 grammaa uranyyliasettaattia nielleelle henkilölle ilmaantui äkillinen munuais- ja maksavaurio, minkä lisäksi hänelle kehittyi anemia, paralyyttinen suolitukos sekä rabdomyolyyysi (Pavlakis työtovereineen, 1996).

Kaivoveden korkea uraanipitoisuus aiheutti munuaisten toimintaparametreissa poikkeamia kolmevuotiaalla amerikkalaislapsella. Munuaisvaurio korjaantui kolmessa kuukaudessa, kun kaivoveden käyttö lopetettiin (Magdo työtovereineen, 2007). Suomalaisutkimuksen mukaan juomaveden kautta saatu uraani on heikosti yhteydessä munuaistiehyiden toimintaan ilman selvää kynnyksarvoa, jolloin alhaisetkin uraanipitoisuudet voivat aiheuttaa munuaismyrkyllisyyttä (Kurtio työtovereineen, 2002). Suomalaisutkijoiden ryhmän mukaan juomaveden uraani saattaa aiheuttaa myös luustomyrkyllisyyttä (Kurtio työtovereineen, 2005). Myös kanadalaisutkimuksissa on uraanipitoisen juomaveden havaittu aiheuttaneen subkliinisiä muutoksia munuaisten toiminnassa (Zamora työtovereineen, 2009).

Äskettäin on kuvattu ilmeisesti ravinnon kautta lyijylle ja uraanille altistuneen nelikymppisen brittimiehen raskasmetallimyrkytys, joka aiheutti oireita monessa elinjärjestelmässä ruuansulatuskanava, munuaiset ja hermosto mukaan lukien. Massaspektrometria osoitti soluissa suuria lyijy- ja uraanipitoisuuksia. Antidootihoidon jälkeen potilas palasi työkykyiseksi 12 kuukaudessa (Ballardie työtovereineen, 2008).

Hengitysteitse uraanitetrafluoridille viiden minuutin ajan altistuneella havaittiin huihmausta ja ruokahaluttomuutta kuuden päivän ajan altistumisesta. Myös yli kahden kuukauden jälkeen ilmaantui viivästyneitä munuaisvaikutuksia, jotka jatkuivat lähes kolmen vuodenajan (Zhao ja Zhao, 1990).

Uraanimalmin jatkojalostuslaitoksella työskennelleillä, pitkäaikaisesti liukenemattomalle uraanidioksidille altistuneilla havaittiin munuaisten toimintahäiriön merkinä valkuaisvirtsaaisuutta, aminohappoja virtsassa sekä muita poikkeamia biologisissa parametreissa (Thun työtovereineen, 1985).

Ydinpolttoaineen tuotantolaitoksella useille liukoisille ja liukenemattomille uraaniyhdisteille sekä rikastamossa uraaniheksafluoridille altistuneilla keskimäärin 52- ja 43-vuotiailla miehillä havaittiin vertailuryhmää enemmän kromosomipoikkeamia ja si-sarkromatidivaihdoksia. Genotoksiset vaikutukset olivat merkittävämpiä liukoisille uraaniyhdisteille altistuneilla (Martin työtovereineen, 1991).

Joissain uraanille kaivoksessa tai jatkojalostuslaitoksissa altistavissa töissä on epidemiologisten tutkimusten mukaan havaittu kohonnut munuaissyövän riski, vaikkakaan muiden syytekijöiden osuutta ei ole voitu pois sulkea (Fraser työtovereineen, 1993; Dupree-Ellis työtovereineen, 2000; Vacqueir työtovereineen, 2008). Eräässä näistä tutkimuksissa havaittiin myös 1,88-kertainen kroonisen munuaistulehduskuoleman riski (Dupree-Ellis työtovereineen, 2000).

Eläinkokeiden havainnot

Uraaniyhdisteiden äkillistä myrkyllisyyttä kuvaava LD50 suun kautta rotilla on 114 mg/kg uranyyliasetaatille. Myrkyllisimpinä yhdisteinä pidetään uraanitetrakloridia, uraaniperoksidia ja uranyylifluoridia. Uranyylifluoridilla alin tappava pitoisuus hengitysteitse hiirillä ja kaniineilla on ollut 0,15 mg uraania/m³ (ATSDR, 1999). Myrkyllisinä pidetään myös uraaninitraattia, uranyyliasetaattia, ammoniumdiuranaattia, natriumdiuranaattia ja uraanitrioksidia. Vähemmän myrkyllisiä ovat uraanitetrafluoridi, triuraanioktaoksidi ja uraanidioksidi.

Altistettaessa koiria hengitysteitse uraanitetrakloridille kuusi tuntia päivässä viitenä päivänä viikossa sekä 3 tuntia kuudentena päivänä vuoden ajan pitoisuudelle 0, 0,05 ja 0,2 mg uraania/m³ havaittiin vähäisiä mikroskooppisia vaurioita munuaistiehyissä suurimmalla pitoisuudella (Stokinger työtovereineen, 1953).

Altistettaessa marsuja ja kaniineja natriumdiuranaatille hengitysteitse pitoisuudella 15 mg uraania/m³ kuusi tuntia päivässä viitenä ja puolena päivänä viikossa viiden viikon ajan kuoli marsuista 13 % ja kaniineista 28 % (Rothstein 1949).

Altistettaessa rottia ihon kautta viitenä päivänä annoksella 237 mg uraania/kg uranyylinitraatille tai annoksella 1928 mg uraania/kg ammoniumuranyylikarbonaatille kaikki koe-eläimet kuolivat (De Rey työtovereineen, 1983).

Kaniineilla havaittiin uranyyliasetaattia koskeneessa tutkimuksessa munuaissolumuutoksia jo juomaveden mukana annetulla annoksella 0,05 mg uraania/kg (Gilman työtovereineen, 1998).

Ihon alle laitettu uraanidioksidi annoksella 0,125 g/kg aiheutti luustomuutoksia rotilla. Liukenemattomat uraaniyhdisteet eivät imeydy ihon läpi, mutta saattavat päästä ihonalaiskudokseen uraaninjalostustöissä tai sotilaallisessa käytössä ammusten sirpaleista (Diaz Sylvester työtovereineen, 2002).

Lisääntymisterveydelle haitallisia vaikutuksia on havaittu uranyyliasetaatin aiheuttaneen jo pitoisuudella 0,5 mg/kg/pv tiineille rotille ihon alle annettuna. Uranyylinitraatti on aiheuttanut kivesvaurioita koirasrotille suun kautta annetulla annoksella 0,07 mg/kg kuudentoista viikon altistusaikana (Domingo, 2001).

Neurologisia vaikutuksia on havaittu rotilla kerta-annoksella uranyyliasetaattia lihakseen annoksella 0,1 – 0,3 mg uraania/kg (Barber työtovereineen, 2004; Barber työtovereineen, 2007).

HTP-arvon perusteet

Uraanin ja sen yhdisteiden työilma-arvoa asetettaessa keskeisiä ovat sen munuaisvaikutukset, joita on kokeellisesti lievämuotoisena havaittu jo lyhytaikaisessa altistuksessa pitoisuudella 0,2 mg uraania/m³.

Työturvallisuussäännöksiä valmisteleva neuvottelukunta esittää, että uraanin ja sen yhdisteiden haitallisia vaikutuksia voidaan vähentää säilyttämällä sen HTP-arvona 0,2 mg/m³ kahdeksan tunnin vertailuaikana liukenemattomille yhdisteille ja asettamalla HTP-arvoksi 0,05 mg/m³ liukoisille yhdisteille.

Eri asettajien ilman epäpuhtauksien raja-arvojen vertailu

Asettaja	Vuosi	Vertailuaika						Huomautus
		8 h		15 min		Hetkellinen		
		ppm	mg/m ³	ppm	mg/m ³	ppm	mg/m ³	
Suomi	2009	-	0,2	-	-	-	-	U:na
Ruotsi	2007	-	-	-	-	-	-	-
Norja	2008	-	0,2	-	-	-	-	U:na
Tanska	2007	-	0,2	-	-	-	-	U:na
Hollanti	2007	-	-	-	-	-	-	-
Saksa	2010	-	-	-	-	-	-	-
Englanti	2007	-	-	-	-	-	-	-
ACGIH	2010	-	0,2	-	0,6	-	-	U:na
EU	2009	-	-	-	-	-	-	-
Sveitsi	2009	-	0,2	-	-	-	-	U:na
Ehdotus, Suomi	2012	-	0,05/ 0,2	-	-	-	-	liukoi- set/liukene- mattomat U:na

Viitteet

- ATSDR (1999): Toxicological Profile for Uranium, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, US Department of Health and Human Services, Public Health Service, Atlanta, GA, 379 s
- Ballardie F, Cowley R, Cox A, ja muut (2008): A Man Who Brought the War Home with Him, *Lancet* 372, 1926
- Barber D, Hancock S, McNally A, ja muut (2005): Neurological Effects of Acute Uranium Exposure, *Toxicol Sci* 84 (1-S), 123
- Barber D, Hancock S, McNally A, ja muut (2007): Neurological Effects of Acute Uranium Exposure with and without Stress, *Neurotoxicology* 28, 110-1119
- Brooks S, Weiss M & Bernstein I (1985): Reactive Airways Dysfunction Syndrome (RADS). Persistent Asthma Syndrome after High Level Irritant Exposures, *Chest* 88, 376-384
- Butterworth A (1955): The Significance and Value of Uranium in Urine Analysis, *Trans Assoc Ind Med Offrs* 5, 30-43
- Chun Yu R & Sherwood R (1996): The Relationships between Urinary Elimination, Airborne Concentration, and Radioactive Hand Contamination for Workers Exposed to Uranium, *AIHA J* 57, 615-620
- De Rey B, Lanfanchi H & Cabrini R (1983): Percutaneous Absorption of Uranium Compounds, *Environ Res* 30, 480-491
- Diaz Sylvester P, Lopez R, Ubios A, ja muut (2002): Exposure to Subcutaneously Implanted Uranium Dioxide Impairs Bone Formation, *Arch Environ Health* 57, 320-325
- Domingo J (2001): Reproductive and Developmental Toxicity of Natural and Depleted Uranium: A Review, *Reproductive Toxicology* 15, 603-609
- Dupree- Ellis E, Watkins J, Ingle J, ja muut (2000): External Radiation Exposure and Mortality in a Cohort of Uranium Processing Workers, *Am J Epidemiol* 152, 91-95
- Fraser P, Carpenter L, Maconochie N, ja muut (1993): Cancer Mortality and Morbidity in Employees in Three United Kingdom Atomic Energy Authority 1946-86, *Br J Cancer* 67, 615-624
- Gilman A, Villeneuve D, Secours V, ja muut (1998): Uranyl Nitrate: 91-Day Toxicity Studies in the New Zealand White Rabbit, *Toxicol Sci* 41, 129-137
- Kathren R & Burklin R (2008): Acute Chemical Toxicity of Uranium, *Health Phys* 94, 170-179
- Kathren R & Moore R (1986): Acute Accidental Inhalation of Uranium: a 38-Year Follow-Up, *Health Phys* 51, 609-620
- Kurtio P, Auvinen A, Salonen L, ja muut (2002): Renal Effects of Uranium in Drinking Water, *Environ Health Perspect* 110, 337-342

Kurttio P, Komulainen H, Leino A, ja muut (2005): Bone as a Possible Target of Chemical Toxicity of Natural Uranium in Drinking Water, *Environ Health Perspect* 113, 68-72

Leggett R & Harrison J (1995): Fractional Absorption of Ingested Uranium in Humans, *Health Phys* 68, 484-498

Magdo H, Forman J, Graber N, ja muut (2007): Grand Rounds: Nephrotoxicity in a Young Child Exposed to Uranium from Contaminated Well Water, *Environ Health Perspect* 115, 1237-1241

Martin F, Earl L & Tawn E (1991): A Cytogenetic Study of Men Occupationally Exposed to Uranium, *Br J Ind Med*, 48, 98-102

Moore R & Kathren R (1985): A World War II Uranium Hexafluoride Inhalation Event with Pulmonary Implications for Today, *JOM* 27, 753-756

Pavlakakis N, Pollock C, McLean G, ja muut (1996): Deliberate Overdose of Uranium: Toxicity and Treatment, *Nephron* 72, 313-317

Petitot F, Frelon S, Moreels A, ja muut (2007): Incorporation and Distribution of Uranium in Rats after a Contamination on Intact or Wounded Skin, *Health Phys* 92, 464-474

Rothstein A (1949): *Kirjassa: Pharmacology and Toxicology of Uranium Compounds*, McGraw-Hill, 588-607

Salonen L (1995): Luonnon radioaktiiviset aineet pohjavesiongelmana Suomessa, *Vesitalous* 4, 13- 18

Stokinger H, Baxter R, Dygert H, ja muut (1953): Toxicity Following Inhalation for 1 and 2 Years, *Kirjassa: Voegtlin C & Hodge H (ed) Pharmacology and Toxicology of Uranium Compounds, Vol 3&4*, McGraw-Hill, NY, 1370-1677

Thun M, Baker D, Steenland K, ja muut (1985): Renal Toxicity in Uranium Mill Workers, *Scand J Work Environ Health* 11, 83-90

Vacquier B, Caer S, Rogel A, ja muut (2008): Mortality Risk in the French Cohort of Uranium Miners: Extended Follow-Up 1946-1999, *Occup Environ Med* 65, 597-604

Zamora M, Zielinski J, Moodie G, ja muut (2009): Uranium in Drinking Water: Renal Effects of Long-Term Ingestion by an Aboriginal Community, *Arch Environ Occup Health* 64, 228-241

Zhao S & Zhao F (1990) Nephrotoxic Limit and Annual Limit of Intake for Natural U, *Health Phys* 58, 619-623