IPCS

UNEP//ILO//WHO

国際化学物質簡潔評価文書

Concise International Chemical Assessment Document

No.44　Silver and Silver Compounds

銀および銀化合物

世界保健機関　国際化学物質安全性計画

国立医薬品食品衛生研究所　安全情報部

2006

目次

序言
1. 要約 3
2. 物質の特定および物理的･化学的性質 5
3. 分析方法 6
4. 環境の暴露源 7
5. 環境中の移動･分布・変換 9
6. 環境中の濃度 15
7. 実験室および自然界の生物への影響 19
7.1 水生環境 19
7.2 陸生環境 26
8. 影響評価 27
9. 国際機関によるこれまでの評価 31

参考文献 32

添付資料 1 原資料 49
添付資料 2 CICAD ピアレビュー 50
添付資料 3 CICAD 最終検討委員会 51

国際化学物質安全性カード
銀(ICSC0810) 54
硝酸銀(ICSC1116) 55

国際化学物質簡潔評価文書(Concise International Chemical Assessment Document)

No.44　銀および銀化合物(Silver and Silver Compounds)

序言

http://www.nihs.go.jp/hse/cicad/full/jogen.html を参照

1. 要約

銀および銀化合物(環境影響)に関する本 CICAD は、英国のモンクスウッドにある生態環境研究所 Centre for Ecology & Hydrology によって作成された。米国内務省の汚染物質危険有害性審査報告書「魚類、野生生物、および無脊椎動物に対する銀の危険有害性：総覧的レビュー(Eisler, 1997)」(*Silver hazards to fish, wildlife, and invertebrates: A synoptic review*)に基づき、Eisler(2000)を参照して更新し、2001 年 4 月文献検索により補完したものである。ヒトの健康面に関するレビューは本文書では取り扱わないが、ATSDR (1990)で見ることができる。原資料のピアレビューの経過および入手方法に関する情報を添付資料 1 に、本 CICAD のピアレビューに関する情報を添付資料 2 に示す。本 CICAD は 2001 年 10 月 29 日～11 月 1 日にカナダのオタワで開催された最終検討委員会で、国際評価として承認された。最終検討委員会の会議参加者を添付資料 3 に示す。IPCS が作成した国際化学物質安全性カードの銀(ICSC 0810)(IPCS,1999a)および硝酸銀(ICSC 1116)(IPCS,1999b)も本 CICAD に転載する。

銀は希少だが天然に存在する金属であり、他の元素と共に鉱石として堆積しているのがみられる。精錬作業、写真・電気部品の製造と廃棄、石炭の燃焼、人工雨からの放出が、生物圏における銀の人為的発生源の一部である。銀の地球規模の生物地球化学的な移動の特徴は、自然および人為的発生源による大気･水･陸地への放出、大気中微粒子の長距離に及ぶ移動、乾性・湿性の沈着、および土壌・底質への収着である。

河川、湖、および河口における銀のクリーンサンプリング法を用いた最新の測定値は、自然のままの汚染されていない地域で約 0.01μg/L、都市部や工業地域で 0.01～0.1μg/L であった。1980 年代後半に始まった、ウルトラクリーンサンプリング法の実施前に報告された銀濃度の取り扱いには、注意が必要である。1970 年代および 1980 年代に記録された代表的非生物学的物質の総銀最高濃度は、精錬所付近の空気 36.5ng/m^3、大気中の粉塵 2.0μg/m^3、油井かん水 0.1μg/L、ヨウ化銀による人工降雨 4.5μg/L、有害廃棄物投棄場近辺の地下水 6.0μg/L、米国ガルベストン湾の海水 8.9μg/L、写真製造の廃液排出口付近 260μg/L、蒸気井 300μg/L、処理済写真廃液 300μg/L、土壌 31mg/kg、特定の温泉水 43mg/L、花崗

岩 50mg/kg、原油 100mg/kg、河川の底質 150mg/kg であった。環境中の銀の濃度は低下していることに留意しなければならない。例えば、写真製造工場が近い米国のジェネシー川下流域では、1970 年代の 260μg/L から 1990 年代には検出限界未満(<10μg/L)まで低下した。生物学的に利用できるのは各環境コンパートメント中の総銀のほんの一部のみであることも忘れてはならない。

溶解銀の蓄積能は種間で非常に異なっている。海洋生物の場合に報告されている生物濃縮係数(生物生重量 1 kg あたり mg 単位の銀を媒体 1L あたり mg 単位の銀で除して算出)は、珪藻類 210、褐藻類 240、二枚貝 330、ホタテ貝 2300、カキ 18700 である一方、淡水生物類の生物濃縮係数は、ブルーギル(*Lepomis macrochirus*)でごくわずかから、ミジンコで 60 までの範囲に及ぶと報告されている。これらの値は実験室での試験において生物が利用可能な銀摂取量を示している。硫化銀や塩化銀のような毒性が弱い銀化合物による実験室の試験では、銀の蓄積は必ずしも有害作用にはつながらないことが分かる。環境中に通常みられる濃度では、食物連鎖を通じての水系における銀の生物濃縮は考えにくい。生物相における銀濃度の上昇が、下水吐出口、電気メッキ工場、鉱山廃棄物処理場、およびヨウ化銀散布区域の近辺で起こっている。現場収集で記録された最高濃度を乾燥組織重量 1kg あたり mg 単位の総銀で表すと、海洋哺乳動物の肝臓(他の哺乳動物よりもオーダーが 2 桁高い濃度を示したアラスカのシロイルカ[*Delphinapterus leucas*]を除く)1.5、魚の骨 6、植物 14、環虫 30、鳥の肝臓 44、キノコ 110、二枚貝軟部組織 185、腹足類 320 であった。

溶存銀イオン濃度が低く、水の pH・硬度・硫化物・溶存および粒子状有機物負荷量が上昇した状態、流水より止水状態での試験、さらに生物が飢餓状態ではなく十分に栄養を摂っている状態のほうが、銀イオンは淡水生物に対して一般に毒性が低い。銀イオンは微生物には毒性が非常に強い。しかし、速やかな錯体形成と吸着に起因する生物学的利用性の低下により、汚水処理場での微生物活性に対する強い抑制作用は概してみられない。遊離銀イオンは感受性の強い水生植物、無脊椎動物、および硬骨類の代表種に対し、1～5μg/L という名目上の水中濃度で致死性を示した。0.17μg/L という低濃度でマスの発生に有害影響が生じ、植物プランクトンの種の構成と遷移に対しては 0.3～0.6μg/L で生じている。

銀のスペシエーションおよびそれによる生物学的利用性について知ることは、銀の潜在的リスクを理解するのに不可欠である。遊離銀イオンの測定は、銀が生物に与えうる影響を評価する唯一の直接的方法である。スペシエーションモデルは、総銀測定値中、生物学的利用が可能な銀の割合を算定するのに利用できる。他のいくつかの金属とは異なり、自然のままの地域と大部分の市街地の淡水中バックグラウンド濃度は、毒性作用をもたらす濃度よりもかなり低い。生物学的利用に有利な条件下であると仮定しても、ほとんどの工

表1　銀およびその代表的な塩の物理的･化学的性質

性質	銀	硝酸銀	硫化銀	塩化銀

別名	Argebtum;
	argentum crede Cl 77820;
	shel lsilver;
	silver atom;
	silver colloidal;
	silflake;
	silpowder;
	silber
		Lunar caustic fused silver nitrate;
		moulded silver nitrate argenti;
		nitras;
		nitric acid silver(I) salt;
		nitric acid silver(1^+)salt;
		silver(1^+)nitrate
			Acanthite;
			argentous sulfide
				silver(I) chloride;
				silver monochloride

CAS No	7440-22-4	7761-88-8	21548-73-2	7783-90-6
化学式	Ag	$AgNO_3$	Ag_2S	AgCl
分子量	107.87	169.89	247.8	143.34
物理的状態	固体金属	結晶	灰黒色固体	白色固体
沸点	2212℃	440℃で分解	810℃で分解	1550℃
水溶性(20℃)	不溶	2160g/L	不溶	1.93mg/L
有機溶媒/酸への溶解度	硝酸に可溶、硫酸に不溶	エタノールおよびアセトンに可溶		
密度(20℃)	10.5g/cm^3	4.35g/cm^3	7.33g/cm^3	5.56g/cm^3

業地域の濃度は作用濃度ぎりぎりの線上にある。入手可能な毒性試験結果に基づくと、生体利用可能な遊離銀イオンが海洋環境で毒性をもたらすほど十分に高濃度であるとは考えにくい。

陸生植物では銀は主として根系に蓄積されるが、土壌に銀を含有する下水汚泥が混入していても、あるいは植物が銀鉱山由来の尾鉱で生育していても、土壌からの銀の蓄積量は少ない。野鳥や哺乳動物への銀の影響に関するデータは見当たらない。銀は家禽に対しては、飲料水中総銀 100 mg/L という低濃度、または飼料中総銀 200 mg/kg で害を及ぼす(硝酸銀で試験)。感受性が高い実験用哺乳動物は、総銀濃度(硝酸銀)が 250µg/L と低い飲料水で(脳組織変化)、6 mg/kg の飼料で(腎臓と肝臓に高度の蓄積)、あるいは 13.9 mg/kg 体重で(致死性)有害作用を受けた。

2.　物質の特定および物理的･化学的性質

銀は白色の延性･展性に富む金属で、純銀および銀鉱石として天然に存在する。銀化合物には、極めて光感受性が高く大気および水中では安定しているが、硫黄化合物に暴露すると容易に変色するものがある。金属銀は水には不溶だが、硝酸銀($AgNO_3$)など多くの塩は可溶である。自然環境では銀はおもに硫化物(Ag_2S)として存在するか、あるいはほかの金属、とくに鉛･銅･鉄･金の硫化物と結合しており、すべて基本的に不溶性である(ATSDR, 1990)。有機および無機の物質で構成されるコロイド相は、銀の水溶液中のもっとも重要な相である(Bell & Kramer, 1999)。一価の銀イオン(Ag^+)は、自然環境ではごくわずかしか存在しない。銀はアンチモン、砒素、セレン、およびテルルと容易に化合物を形成する

(Smith & Carson, 1977)。銀には 2 つの安定した同位元素(^{107}Ag、^{109}Ag)および 20 の放射性同位元素があるが、放射性同位元素で天然に存在するものはない。数種の銀化合物は、潜在的に爆発の危険性があり、シュウ酸銀($Ag_2C_2O_4$)は加熱すると爆発して分解し、銀アセチリド(Ag_2C_2)は触発しやすく、アジ化銀(AgN_3)は一定の条件下で自然に爆発する(Smith & Carson, 1977)。

銀およびその塩のおもな物理的･化学的性質を、表 1 に要約する。銀および硝酸銀のその他の性質については、本文献に転載した国際化学物質安全性カードの銀(ICSC 0810)および硝酸銀(ICSC 1116)を参照。

3. 分析方法

生物および非生物試料における銀の通常の測定には、分光光度法、比色分析法、ポーラログラフ分析法ほか、さまざまな分析法が用いられている。1980 年代後半から始まったウルトラクリーン金属サンプリング法の実施以前に報告された銀濃度は、慎重に取り扱う必要がある。

大気、土壌、および水中の銀濃度測定にもっとも広範囲に使用されている分析法は、原子吸光・プラズマ発光分光分析であろう。Rains ら(1984)は、フレーム原子吸光分光分析および直流プラズマ原子発光分光分析を用いて、固体廃棄物浸出液の銀濃度を測定した。2 つの方法による浸出液試料中の銀の検出限界は、それぞれ 0.473μg/mL および 0.38μg/L であった。

大気中の銀の測定、および飲料水・表層水・家庭および産業排水中に溶解・懸濁している銀、あるいは銀の総量の分析には、誘導結合プラズマ原子発光分光分析法が推奨されている。検出限界は大気圏で 26ng/mL、水圏で 7.0μg/L であった(ATSDR, 1990)。環境媒体中の銀の測定には、誘導結合プラズマ質量分析が用いられ、検出限界は 0.4ng/L である。

溶液中 0.1μg/L 程度に低い濃度の銀イオン測定のため、高感度の陽極溶出ボルタンメトリ法が開発された(Schildkraut, 1993; Song & Osteryoung, 1993; Schildkraut et al., 1998)。しかし、下水処理工場で見られるような大量の有機物を含む天然試料には、陽極溶出法はあまり役に立たない(Ownby et al., 1997)。

生体試料中痕跡量の銀(10^{-6}～$10g^{-9}$/g 試料)は、さまざまな分析法により正確に測定できる。これらの方法には、高周波プラズマトーチ原子発光分光分析、中性子放射化分析、黒

鉛炉(フレームレス)原子吸光分光分析、フレーム原子吸光分光分析、マイクロカップ原子吸光分光分析(micro-cup atomic absorption spectroscopy)などがある。さまざまなアトマイザーを用いた原子吸光分光分析が、もっとも広く使用される分析法である。黒鉛炉原子吸光分光分析には試料 1g あたり ng 以下という高い検出能があり、生物組織の分析に必要な試料は比較的小さくてすむ(DiVincenzo et al., 1985)。毛髪、便、尿、および血液の検出限界は、それぞれ 0.02μg/g、0.2μg/g、0.005μg/L、0.5μg/100mL であった。Starkey らは(1987)、血液試料中痕跡量の銀の測定に、黒鉛炉原子吸光分光分析の変法を使用し、検出限界 15ng/100mL を報告した。

痕跡量の銀を測定する分析方法は極めて複雑で、適正な容器を用いないと、溶液中の銀は採取後数時間で容器の内壁の影響を受け、検出できない可能性がある(Wen et al., 1997)。Wen らにより(1997)、水試料の紫外線照射による回収率が常に 100%に達することが分かった。さらに、高濃度コロイド溶液中の銀分析に、紫外線照射法が必要であることも判明した。有機物および硫化物片の存在により、天然水からの銀消失量が増加することが報告されている。

4. 環境の暴露源

銀は希少だが天然に存在する金属で、しばしば他の元素と結合し鉱石として堆積しているのがみられる(ATSDR, 1990)。輝銀鉱がおもな銀鉱石で、シアン化物や亜鉛の還元または電解処理により銀が抽出される(Fowler & Nordberg, 1986)。カナダではニッケル鉱石の精錬による副産物として、米国では鉛–亜鉛および斑岩銅鉱から、南アフリカではプラチナおよび金鉱床から頻繁に回収される(Smith & Carson, 1977)。米国内銀産出量の約 12～14%が鉛鉱から、約 4%が亜鉛鉱から回収される。二次的には、銀含有製品の製造時に発生する新しいスクラップ、コインや銀の延べ棒、および電気製品・古いフィルムや写真廃液・バッテリー・貴金属・銀器・ベアリングなどの古いスクラップから回収される(Smith & Carson, 1977)。

世界の銀生産は 7400 トン(1964 年)～9100 トン(1972 年)～9700 トン(1982 年)と増加した(Fowler & Nordberg, 1986)。1986 年には世界中で 13060 トンの銀が生産され、米国では 1986 年に 1100 トンが生産されたが、3900 トンが消費された(ATSDR, 1990)。1990 年には世界の鉱山からの銀の推定産出量は 14600 トンであった。主要産出国は、メキシコ(総産出量の 17%)、米国(14%)、ペルー(12%)、旧ソ連(10%)、カナダ(9%)である(Eisler, 1997)。Ratte の報告(1998)による 1995 年の世界の産出量は 14900 トンで、World Silver Survey 2000 によれば、1999 年の鉱山産出量は 15500 トンであった(Silver Institute, 2000)。

精錬作業、写真用品および電気製品の製造や廃棄、石炭の燃焼、人工雨からの放出が、生物圏における銀の人為的発生源の一部である(Eisler, 1997)。ヨウ化銀を使用した人工雨による降下は、必ずしも降雨地域には限定されず、ヨウ化銀散布地点の数百キロメートルも風下で銀が検出されている(Freeman, 1979)。

1978 年の米国における環境への銀の推定放出量は 2500 トンで、大部分が陸生および水生生態系への放出であり、写真産業だけで、人為的発生源から環境に放出される総銀量の約 47%を占めていた(Smith & Carson, 1977)。Purcell と Peters(1998)は、1978 年の米国における環境への銀の推定放出量を 2400～2500 トンとする、Scow らの報告(1981)を紹介している。29%が水生環境へ、68%が固体廃棄物として陸地に放出された。総放出量の 30%は天然の発生源由来であり、30%が写真の現像および製造によるものであったと報告されている。1999 年に米国で、有害化学物質排出目録(Toxic Release Inventory)に列挙された場所からの放出、排出、および廃棄物処理による環境への推定放出量は、銀が 270 トン、銀化合物が 1700 トンであった。銀化合物では放出量の 90%、銀では 40%が陸地へ放出されるが、銀放出量の 60%近くが発生源外での廃棄物処理による放出である(TRI, 1999)。

環境に放出された銀の大部分は陸生生態系に入り、そこでミネラル、金属、または合金として固定化する。農地は下水汚泥中の写真廃液から、年間 80 トンもの水銀を受け入れていると考えられる。水生環境へは、写真産業、尾鉱、および電気メッキから、年間に推定 150 トンもの銀が放出される(Smith & Carson, 1977)。大気には、さまざまな発生源から毎年 300 トンもの銀が放出される。

銀は装飾品や家庭用品としてほぼ 5000 年間、さらに貴金属、通貨、および富の基盤として 2000 年以上も使用されてきた。

1990 年には、米国で消費される純銀のうち、約 50%が写真および X 線、25%が電気製品および電子製品、10%が電気メッキした製品・純銀製品・宝飾品の製造、5%が銀ロウ付けに使用され、その他の用途に残る 10%が使用された(Eisler, 1997)。

銀化合物は静菌性があるため、プールの水や飲料水の浄化のためのフィルター、および食品・薬品・飲み物の加工に使用される(ATSDR, 1990)。

硝酸銀は新生児眼炎の予防に、点眼薬として長年使用されてきた(ATSDR, 1990)。数種の銀含有薬剤が、火傷患者の治癒を促し、皮膚の潰瘍を治療するため、皮膚や粘膜への塗布剤として使用されている。銀含有の経口薬には、酢酸銀($AgC_2H_3O_2$)含有の禁煙トローチ、

銀コーティングした口臭予防ミントキャンディ、歯肉疾患治療用硝酸銀液剤などがある(ATSDR, 1990)。銀中毒のおそれ、ならびにサルファ剤および抗生物質の開発によって、粘膜への塗布や内服薬など広く行き渡った銀化合物の医療への適用は、この 50 年間でほとんどみられなくなった(Smith & Carson, 1977)。

5. 環境中の移動・分布・変換

銀の地球規模の生物地球化学的な移動の特徴は、自然および人為的発生源による大気・水・陸地への放出、大気中微粒子の長距離に及ぶ移動、湿性および乾性の堆積、土壌や底質への収着などである(ATSDR, 1990)。水の銀汚染のおもな発生源は、写真の現像時に下水へと直接廃棄される現像液中のチオ硫酸銀の錯体である(Smith & Carson, 1977)。下水の二次処理により、チオ硫酸銀錯体の大部分が不溶性の硫化銀に変換され、金属銀が生成する(Lytle, 1984)。公共処理施設では、都市下水や商業ベースの写真廃液を含む流入水から総銀量の約95%が取り除かれており、放流水に含まれる銀イオンは0.07μg/L未満だが、この濃度は流入水の銀濃度には左右されない(Lytle, 1984; Shafer et al., 1998)。汚水処理工場の流出水中の銀は、懸濁粒子に結合するか、またはチオ硫酸錯体・銀錯体コロイド・塩化銀(AgCl)コロイド・硫化銀・可溶性有機錯体として存在すると考えられる(Smith & Carson, 1977)。懸濁物に付着した銀、およびコロイド状や不溶性の塩としての銀は、最終的に底質へと沈殿する。水処理工場では、大半の銀は石灰処理により沈殿するか、ミョウバンによる処理で吸着される。いくらかは塩素化により塩化銀または可溶性塩化銀錯体に変換する(Smith & Carson, 1977)。総銀量1.85mg/Lを含む写真廃液を好気性分解しても、活性汚泥法には有害影響を与えなかった(Pavlostathis & Maeng, 1998)。事実上全ての銀は、混合懸濁液 1kg あたり 1840mg の割合で固形汚泥に結合していた。新しい汚泥および好気性に分解した固形汚泥を溶出処理した結果、規制値の 5mg/L の少なくとも 1/40 という低い銀濃度を示した(Pavlostathis & Maeng, 1998)。

大気中に放出される銀の形態は、硫化銀、硫酸銀(Ag_2SO_4)、炭酸銀(Ag_2CO_3)、ハロゲン化銀、および金属銀と考えられる(Smith & Carson, 1977)。生産工程で大気中に放出される銀の約 50%は 100km 以上も移動し、最終的に沈殿して堆積する(ATSDR, 1990)。

石炭火力発電所から放出される銀は、近辺の土壌に蓄積すると考えられる(Fowler & Nordberg, 1986)。土壌中の銀は、不溶性の塩としての沈殿により、さらに有機物・粘土・マンガンおよび鉄の酸化物による錯体形成または吸着により、大部分が不溶化する(Smith & Carson, 1977)。

銀はいくつかの酸化状態で天然に存在しており、通常は Ag^0 および Ag^+だが、ほかに Ag^{2+}および Ag^{3+}としても存在する可能性がある(ATSDR, 1990)。本報告書では、とくに記載がなければ“銀イオン”は Ag^+を意味する。淡水表層における銀は、一価のイオンとして、硫化物・重炭酸塩・硫酸塩と結合して、塩化物や硫酸塩との錯イオンの一部として、あるいは粒子状物質に吸着して存在する(ATSDR, 1990)。水相では、最低濃度の銀は単純な水硫化物(AgSH)、あるいは単純な高分子化合物 HS-Ag-S-Ag-SH として存在する(Bell & Kramer, 1999)。濃度が高くなると、硫化銀コロイドや多硫化錯体が形成される。銀イオンは、無機および有機種の硫化物イオンと強力に結合し、ng/L レベルの濃度で水中に溶解する(Bell & Kramer, 1999)。ごく微量の溶存銀は、硫化鉄の存在下で急速に吸着され、溶液中に残存する銀は硫化銀となる。しかしながら、都心部近辺の高度に汚染された水中、あるいは天然有機物を高濃度に含有する水中の、主たる溶存種は銀チオラート錯体の可能性がある(Adams & Kramer, 1998)。銀チオラートの化学的性質でもっとも重要かつ不可欠な面は、チオラート間における銀イオンの素早い交換で、これにより銀イオンは粒子状物質や微生物の細胞に結合・脱着する可能性がある。さらに銀チオラートはリガンドとして硫化水素または HS^-と急速に反応し、硫化銀を生成するが、逆のプロセスは遅い(Bell & Kramer, 1999)。一価のイオンは溶液中ではそれほど加水分解せず、穏やかな酸化剤と考えられている(Smith & Carson, 1977)。Ag^{2+} や Ag^{3+}などの高原子価の銀は、酸化剤としては Ag^0や Ag^+よりかなり効力が大きい(Kouadio et al., 1990; Sun et al., 1991)が、とくに水温 100℃近くの水生環境は不安定である(Smith & Carson, 1977)。

淡水および土壌中では、酸化条件下のおもな銀化合物は臭化物、塩化物、およびヨウ化物で、還元条件の場合は遊離金属および硫化銀である(ATSDR, 1990)。河川の水では、総銀量の 53～71%が一価のイオン、28～45%が塩化銀、0.6～2.0%が塩化銀イオン($AgCl^-$)であると、ある研究により報告されている(Whitlow & Rice, 1985)。汽水や海水の塩分が上昇すると、銀クロロ錯体($AgCl^0$、$AgCl^{2-}$、$AgCl_3^{2-}$、$AgCl_4^{3-}$)の濃度が上昇し、これらのクロロ錯体が多少の銀を溶存した形でとどめるので、人為的に発生した比較的少量の銀でも環境中の濃度を大幅に高める可能性がある(Luoma, 1994)。外洋では、銀のおもな溶存形態は $AgCl^{2-}$だが、もっとも生物学的に利用可能な形態は塩化銀中性モノクロロ錯体と考えられる(Bryan & Langston, 1992)。

銀の水圏における分配および土壌・底質中の移動を制御するおもなプロセスは、収着である(US EPA, 1980; ATSDR, 1990)。銀は土壌から地下水に浸出し、浸出率は pH の低下および排水の増加に伴い上昇する(ATSDR, 1990)。銀は二酸化マンガン、鉄化合物、および粘土鉱物に吸着され、これらの化合物が底質中への銀の堆積に関与する。一方、二酸化マンガンによる収着とハロゲン化物を伴う沈殿により、溶存銀の濃度が低下する結果、水柱中より底質中の濃度が高くなる(US EPA, 1980)。還元条件下では、底質に吸着された銀

は放出され、続いて金属銀に還元されるか、あるいは還元された硫黄と結合して不溶性の硫化銀を形成する(US EPA, 1980)。排水中の銀結合には、無機のリガンドが重要であることが判明した。これらのリガンドは、有酸素水中で何時間も何日間も安定している、硫化金属で構成されると考えられる。これらの親和性の強いリガンドと錯体形成すると、Ag(I)は 0 価の銀への光還元から保護される(Adams & Kramer, 1999a)。銀の粒群への分配から、かなりの割合の銀はコロイド相(30～35%)および溶存相(15～20%)であることが分かった。溶存相の濃度は、処理工場の流出・流入水中で比較的安定しており、銀が凝集や収着プロセスから余り影響を受けないリガンドと、強力に錯体形成していることが示唆される(Adams & Kramer, 1999b)。しかし、条件次第で、底質は水柱への銀の相当の発生源になりうる。ある研究では、乾燥重量にして 1kg あたり銀 1～27g および酸性揮発性硫化物 10nmol を含有した無酸素底質は、酸素を豊富に含んだ海水中で数時間から数日間も再懸濁した。銀 10.8g/kg 含有の底質と接した海水には銀 20μg/L が、銀 27g/kg 含有の底質と接した場合には 2000μg/L が含まれており、これが銀の海水への溶解度のようである(Eisler, 1997)。

海洋環境における遊離銀のアベイラビリティーは、塩化物イオンへの銀の親和性により、塩分に強く左右される(Sanders et al., 1991)。銀は植物プランクトンや懸濁底質に容易に収着するが、塩分上昇に伴い収着度は低下する。低塩水中で懸濁底質に収着した銀のほぼ 80%は、塩分が上昇すると脱着するが、植物プランクトンに吸着している場合、脱着は起こらない。したがって、細胞物質への銀の結合が河口における銀残存率を上昇させ、移動率を低下させる(Sanders & Abbe, 1987)。

米国カリフォルニアでは、湾岸の底質中人為的に発生した銀の濃度が 0.09μg/cm^2、天然由来の銀で 0.06μg/cm^2 であることから判断すると、湾岸の底質中には自然発生の銀より人為的に発生した銀のほうが 50%も多いことになる(Bruland et al., 1974)。銀は下水汚泥に固く結合しており、底質における銀濃度の上昇はしばしば下水吐出口付近に特徴的である。下水がない場合、酸化した底質中の銀は鉄酸化物や腐植物質と結合する(Bryan & Langston, 1992)。

河川による銀の海洋への輸送はかなりの量になり、1kg あたり 25mg もの銀を含有する米国ペンシルバニア州のサスケハナ川の懸濁物質は、毎年海洋に推定 4.5 トンもの銀を輸送することになる(US EPA, 1980)。

感受性の高い海藻は、銀 2μg/L(硝酸銀として)しか含まない水から、全細胞に対し 58mg/kg 乾燥重量もの高濃度の銀を蓄積する(Sanders & Abbe, 1987)。水生植物による取り込みおよび貯留量の測定には、溶存銀のスペシエーションと生物学的利用性が重要であ

る(Connell et al., 1991)。銀のアベイラビリティーは、遊離銀イオンおよび塩化銀のようなほかの銀錯体の濃度に左右される(Sanders & Abbe, 1989)。植物プランクトンによる銀取り込みは迅速で、銀濃度に比例し、水中の塩分濃度に反比例する。植物プランクトンに取り込まれた銀は、塩分濃度が上昇しても失われず、細胞物質と結合した銀の大部分が河口に貯留される(Sanders & Abbe, 1989)。例えば、珪藻類 *Thalassiosira* sp.は、媒質から容易に銀を蓄積するが、ひとたび取り込まれると、細胞が機構的に崩壊した後でも、銀は細胞膜に硬く結合している(Connell et al., 1991)。一般的に、銀の蓄積は主として遊離銀イオンの生物学的利用性によるものだが、Reinfelder と Chang(1999)は、広塩性の微細海藻類タラシオシラ・ワイスフロッギー(*Thalassiosira weissflogii*)では、生物学的に利用可能な無機銀の主要種は AgCl(aq)であると報告した。8nmol/L という低濃度の遊離銀イオンにおける淡水緑藻コナミドリムシ(*Chlamydomonas reinhardtii*)に関し、1 時間未満の短期実験を行ったところ、5μmol/L～4mmol/L の塩化物イオン濃度に従い、銀の取り込みが最大 4 倍まで著しく増加した(Fortin & Campbell, 2000)。

溶存銀の蓄積能力は、種によって大幅に異なる。生物生重量 1kg あたり mg 単位の銀を、媒質 1L あたりの銀(mg)で除して計算した生物蓄積係数は、珪藻類で 210、褐藻類で 240、イガイ類で 330、ホタテ貝で 2300、カキで 18700 との報告がある(US EPA, 1980)。微量金属のうち、海洋二枚貝類によってもっとも強力に蓄積されるのは銀である(Luoma, 1994)。^{110m}Ag を用いた研究から、銀の半減期はイガイ類で 27 日、ハマグリなどの二枚貝で 44～80 日、カキで 180 日以上であることが示唆される(Fisher et al., 1994)。カキなどの二枚貝では、銀蓄積の主要経路は溶存銀からで、懸濁底質や藻類の細胞に吸着した銀の取り込みはわずかな量であり、カキは吸着した銀を糞に排泄する(Abbe & Sanders, 1990; Sanders et al., 1990)。底生性二枚貝は、ある種の底質から銀を蓄積することができる。バルト海ハマグリ(バルチックシラトリ *Macoma balthica*)による底質に結合した銀の取り込み量は、方解石底質からは濃度の 3.6～6.1 倍であったが、マンガン・鉄・および生物由来の炭酸カルシウム底質からは濃度の 0.85 倍以下であった(US EPA,1980)。カキは食物と結合した銀を取り込むことはできなかったが、これは、銀が細胞表面に素早く吸着し、pH や酵素活性が変化しても固く結合したままであるためと考えられる(Connell et all, 1991)。海水 1L あたり銀 1.0mg の溶液中に 96 時間保留されていたアメリカカキ(*Crassostrea virginica*)では、銀濃度が 6.1～14.9mg/kg 軟部組織生重量まで上昇し、えらでは 5.9～33.9mg/kg であった(Thurberg et al., 1974)。同様のパターンが、ムラサキイガイ(*Mytilus edulis*)およびホンビノスガイ(*Mercenaria mercenaria*)でもみられた(Thurberg et al., 1974)。銀 10μg/L を含有する海水に 96 時間浸しておいた、アメリカウバガイ(*Spisula solidissima*)の成体には、銀 1.0mg/kg 軟部組織生重量がみられたのに対し、コントロールでは 0.08mg/kg であった(Thurberg et al., 1974)。カキによる溶存銀の取り込みは、温度が 15～25℃の範囲で上昇するに伴い増加した(Abbe & Sanders, 1990)。米国メリーランド

州で、放射性核種を毎日チェサピーク湾に放出している、原子力発電所近くで飼育されたアメリカカキは、^{110m}Ag を蓄積するが、冬と春より夏と秋の方が蓄積量は多かった(Rose et al., 1988)。

銀 20μg/L 含有溶液に 2 週間暴露したマガキ(*Crassostrea gigas*)の稚貝に、組織における高濃度の銀蓄積およびグリコーゲン貯蔵能力の低下がみられたが、30 日間の浄化後にはグリコーゲン貯蔵能力は回復し、溶解性の銀の 80%と不溶性銀の 27%が排除され、正常な生理状態に戻ったことが示された。マガキに含まれる不溶性銀の約 70%は、分解しない安定した無機物形態である硫化銀として捕捉されているので、食物連鎖による銀の移動のリスクは制限される。カキやハマグリの軟部組織に蓄積される銀は、大部分(69～89%)がアメーバ様細胞や基底膜に捕捉され、ホタテ貝やイガイ類では基底細胞と囲心腺に貯蔵される。全種類の二枚貝において、銀は硫化銀の形態で捕捉されていた。アメリカカキは、銀を含まない海水への移動後 30 日以内に、軟部組織に蓄積した銀の約 60%を排出したが、溶解性の銀が選択的に排出され、不溶性のものは保留された(Berthet et al., 1992)。二枚貝の銀保留能力には、近い関係にあるクラッソストレア属のカキ同士でも大幅な種差がある。例えば、銀の半減期はアメリカカキで 149 日だが、マガキではたったの 26 日である(ATSDR, 1990)。

銀 1μg/L という低い濃度に 24 ヵ月間暴露した海洋腹足類では、34mg/kg 軟部組織生重量という高濃度の銀の蓄積が見られ、暴露濃度が 5 および 10μg/L と高くなると、体内負荷量は 87mg/kg 生重量と増加した(Nelson et al., 1983)。

節足動物で、エビの一種 grass shrimp(*Palaemonetes pugio*)は、汽水中の溶存銀をその濃度に比例して素早く取り込んだが、銀負荷量の増加したプランクトンや砂屑性の食物源からは取り込まなかった(Connell et al., 1991)。生物濃縮係数が 70～4000 の範囲であることから判断すると、十脚甲殻類が海水から ^{110m}Ag を蓄積する能力には、大幅なばらつきがある(Pouvreau & Amiard, 1974)。この理由は不明だが、肝膵形態に関係すると考えられる(Eisler, 1997)。一般的に十脚甲殻類では、肝膵または消化腺が重要な銀貯蔵所であると認められている(Greig, 1975; Greig et al., 1977a, 1997b)が、そこに捕捉された銀は、感度の高い組織中よりも影響は少ないと考えられる。水生昆虫は、環境濃度に比例して銀を濃縮させる(Nehring, 1976)うえ、多くの魚種よりも効率が良い(Diamond et al., 1990)。3 種の水生昆虫における銀の生物濃縮係数を、総銀量 mg/kg 組織生重量を総銀量 mg/L 媒質で除して計算すると、炭酸カルシウム 30～65mg/L 含有の水中に 3～15 日暴露で、21～240 であり、ブルーギル(*Lepomis macrochirus*)では、28 日暴露後の値が 1 未満であった(US EPA, 1980)。

ニジマス(*Oncorhynchus mykiss*)による実験では、銀取り込みは、えら先端の粘膜にあるナトリウムイオンチャンネル経由であることが示された(Bury & Wood, 1999)。側底膜小胞による銀の取り込みは、担体を介した ATP 依存性輸送プロセスであり、時が経つと平衡に達し、ミカエリス–メンテン速度式に則っていた。えら側底膜の P 型 ATP アーゼは、銀を能動輸送する(Bury et al., 1999b)。

Forsythe ら(1996)は、緑藻のムレミカズキモ(*Selenastrum capricornutum*)およびオオミジンコ(*Daphnia magna*)を、それぞれ銀濃度 1 および 0.5μg/L の硝酸銀に暴露させた結果、生物濃縮係数 4.8 および 61 を得た。銀 0.5μg/L に暴露したブルーギルでは、顕著な蓄積はみられなかった。Coleman と Cearley(1974)によれば、オオクチバス(*Micropterus salmoides*)およびブルーギルによる銀の蓄積量は、銀イオン濃度の上昇および暴露期間の延長に伴い増加した。さまざまな硬骨類による ^{110m}Ag の生物濃縮係数は、98 日後で 40 と高水準を示した(Pouvreau & Amiard, 1974)。しかし、^{110m}Ag で標識した海洋性環形動物多毛類を摂食した、プレイス(*Pleuronectes platessa*)およびウチワザメ(*Raja clavata*)は、3 日後には摂食量の 4.2%を貯留していたが(Pentreath, 1974)、これは Pouvreau と Amiard(1974)が報告した高水準の銀生物濃縮係数が、吸着した銀の緩い結合によるものであった可能性を示唆している。銀 40μg/L 含有の海水で 2 ヵ月間飼育されたフラウンダー(*Pleuronectes* 種)では、腸管の銀濃度が 0.49mg/kg 生重量と高かったが、検査したほかの組織では 0.05mg/kg 未満であった(Pentreath, 1977)。同様に、暴露したエイ(*Raja* 種)の肝臓には 1.5mg/kg 生重量、腸管には 0.6mg/kg、心臓には 0.2mg/kg、脾臓・腎臓・鰓葉には 0.005～0.18mg/kg が含まれており(Pentreath, 1977)、硬骨類においては、通常は肝臓が銀のおもな貯蔵所であると考えられる(Garnier et al., 1990)。銀 14.5μg/L に 21 日間の暴露後、4 種の海洋硬骨類および 2 種の海洋軟骨魚類のほとんどの組織で、銀濃度が 2～20 倍に増加し、硬骨類の肝臓および軟骨魚類の鰓で最高濃度を示した。ブチカジカ(*Oligocottus maculosus*)では、塩分濃度が銀の蓄積に顕著な影響を与え、18‰での組織における濃度は 30‰の場合の約 6 倍であった。塩分濃度が低いと水中に中性の錯体 $AgCl_{aq}$ が存在し、生物蓄積が増加するが、高くなると生物学的利用性が低くマイナスに帯電した錯体 $AgCl_n^{1-n}$($AgCl_2^-$,$AgCl_3^{2-}$, $AgCl_4^{3-}$)のみが存在する(Webb & Wood, 2000)。

Hogstrand ら(1996)により、硝酸銀、チオ硫酸銀、および塩化銀に暴露したニジマスでは、銀は肝臓に蓄積されることが判明した。最高濃度は、チオ硫酸銀として 164mg/L に暴露したニジマスの肝臓にみられ、コントロールの 335 倍であった。金属と結合し、組織における金属の毒性を低下させるタンパク質であるメタロチオネインの、鰓および肝臓における濃度が水中銀濃度に伴い上昇し、最高濃度はチオ硫酸銀に暴露した魚の肝臓で認められた。高濃度のチオ硫酸銀および塩化銀への暴露により、ニジマスは肝臓に高濃度の銀を蓄積するが、これらの化合物は硝酸銀よりはるかに毒性が低いことが研究から明らかに

なった。チオ硫酸銀や塩化銀に暴露した魚の肝臓において、高濃度の銀による毒性がみられないことは、誘発されるメタロチオネインの増加により説明できると著者らは考えた。

環境中に通常みられる濃度では、水系における銀の食物連鎖による生物学的濃縮は考えにくい(Connell et al., 1991; Ratte, 1999)。名目濃度の 500 または 5000µg/L でチオ硫酸と錯体形成した銀は、10 週間にわたり藻類、オオミジンコ、イガイ類、ファットヘッドミノー(*Pimephales promelas*)などの淡水の食物連鎖で濃縮し、蓄積された(Terhaar et al., 1977)が、この研究では蓄積のメカニズムの理解が不完全である。しかし、硫化銀に汚染された底質は、水圏食物網へのおもな侵入経路とは考えられない。銀 444mg/kg 乾燥重量を硫化銀として含有した底質中で、28 日間飼育した水生貧毛類オヨギミミズ(*Lumbriculus variegatus*)は、0.18 という低い生物濃縮係数を示した(Hirsch, 1998b)。Fisher と Wang(1998)は、海洋草食動物、とくにイガイ類における銀の食性による移行は、摂食した食物粒子からの銀同化能力、摂餌速度、および銀排出率に左右されると報告した。銀同化能は通常 30%未満で、植物プランクトンより底質に関するほうが低かった。摂食した植物プランクトン粒子からの銀の同化能力と分布は、腸管通過時間、細胞内外の消化率、および低下した pH での金属の脱着などにより変化する。イガイ類に関する Fisher と Wang(1998)の動態モデルでは、溶質または微粒子のいずれの経路が主体となるかは、懸濁粒子に対する銀の分配係数および銀同化能にかかっていると推測される。

6. 環境中の濃度

地殻に存在する銀は比較的少なく、元素の天然存在度では 67 番目である。地殻内の含有量は 0.07mg/kg と推定され、おもに玄武岩(0.1mg/kg)や火成岩(0.07mg/kg)に集中している。銀濃度は、原油中および温泉や蒸気井の水中では高い傾向がある。非生物における銀濃度の上昇と関係のある人為的発生源には、溶融製錬、危険有害物廃棄場、ヨウ化銀による人工雨、金属鉱業、下水吐出口、そしてとくに重要な写真産業などがある。生物相における銀濃度は、下水吐出口、電気メッキ工場、鉱山廃棄物およびヨウ化銀による人工降雨の地域近辺の生体のほうが、遠隔地の同種の動植物より高かった(Eisler, 1997)。1980 年代後半に始まった、金属のウルトラクリーンサンプリングを用いる以前に報告された銀濃度は、注意して扱う必要がある。

おもな非生物学的物質で報告されている総銀最高濃度は、米国アイダホ州の製錬所近辺の大気 36.5ng/m^3(ATSDR, 1990)、大気中の粉塵 2.0µg/m^3(Freeman, 1979)、油田塩水 0.1µg/L(US EPA, 1980)、ヨウ化銀による人工降雨 4.5µg/L、危険有害物廃棄場近くの地下水 6.0µg/L(ATSDR, 1990)、米国テキサス州ガルベストン湾の海水 8.9µg/L(Morse et al.,

1993)、写真製造の廃液が流入するニューヨーク州ジェネシー川 260μg/L、蒸気井 300μg/L(US EPA, 1980)、処理済の写真廃液 300μg/L、アイダホ州のある地域の土壌 31mg/kg(ATSDR, 1990)、ある温泉水 43mg/L(US EPA, 1980)、花崗岩 50mg/kg(Fowler & Nordberg, 1986)、原油 100mg/kg、ジェネシー川のある地域の底質 150mg/kg であった(US EPA, 1980)。環境中の各媒体において生物学的に利用できるのは、総銀の一部にすぎないことは銘記する必要がある。最近のモニタリング研究では、ジェネシー川の水試料の濃度が検出限界以下(<10μg/L)に低下し、底質の最高値が 55mg/kg であった(DEC, 1993)。Gill らは(1997)ウルトラクリーンサンプリングにより、コロラド州の表層水および都市と産業からの排水をモニターした。濾過されていない試料の銀測定値にはオーダーが 4 桁以上の開きがあり、高くは産業排水の 33μg/L から、低いものでは 2ng/L であった。全般的に、産業廃棄物廃棄場上流の濾過されていない銀濃度は 3～20ng/L で、下流では 3ng/L～1μg/L であった。

銀は地殻における存在量が少なく、水中での流動性が低いので、天然水に認められる量は極めて少ない(US EPA, 1980)。淡水で記録された銀の最高濃度の一つ 38μg/L は、廃鉱となった金・銅・銀鉱山、オイルシェール抽出工場、ガソリンおよびコークスの精製所、ウラニウム処理施設などが上流にある米国コロラド川で認められた(US EPA, 1980)。

全体として米国における表層水の銀濃度は、1970～1974 年より 1975～1979 年のほうが低かった(ATSDR, 1990)。水の硬度および塩分次第で、表層水中の約 30～70%の銀は懸濁粒子に含まれると考えられる(Smith & Carson, 1977)。最近のクリーンサンプリング法を用いた、川、湖、河口での銀濃度は、自然のままの非汚染地域で 0.01μg/L、都市部および工業地域で 0.01～0.1μg/L を示した(Ratte, 1999)。

pH、塩分度、および底質の鉄・酸化マンガン・有機質の濃度が高いと、銀は海洋の底質に結合した状態でほぼ 100 年間存在する(Wingert-Runge & Andren, 1994)。金属、鉱山廃棄物、下水などが流入する河口の底質では、汚染のない底質よりも高い濃度の銀が認められる(>0.1mg/kg 乾燥重量)。ワシントン州ピュジェット湾の底質では、一部人間の活動に起因する銀の含有量がかなり多く、濃度は微粒子のほうが高かった(Bloom & Crecilius, 1987)。サンフランシスコ湾の底質の銀濃度は、1970 年代後半の 1.6mg/kg(15nmol/g 乾燥重量)から 1990 年代後半には 0.2mg/kg(1.8nmol/g)まで低下した(Hornberger et al., 1999)。海洋環形動物およびハマグリなどの二枚貝は、溶存銀および底質結合型の銀を蓄積する。海洋環形動物多毛類による底質からの銀の摂取量は、腐敗物質や銅の濃度が高い底質では減少し、マンガンや鉄の濃度が高い底質では増加した(Bryan & Langston,1992)。

生物の野外採取で記録された総銀の最高濃度を mg/kg 乾燥重量で表すと、海洋哺乳動物

の肝臓 1.5 (Szefer et al., 1994)、ヨウ化銀による人工降雨地域の生態系のマスの肝臓 2、骨 6(Freeman, 1979)、金属汚染のある地域の鳥の腎臓 7、肝臓 44(Lande, 1977)、海藻と大型植物 14(Eisler, 1981)、環形動物 30(Bryan & Hummerstone, 1977)、キノコ 110(Falandysz & Danisiewicz, 1995)、下水および鉱山廃水排出口近くのハマグリなどの二枚貝およびイガイ類の軟部組織 133～185(Luoma & Phillips, 1988; ATSDR, 1990)、南サンフランシスコ湾の腹足類 320(Luoma & Phillips, 1988)であった。人為的発生源による汚染から離れた地域の同類の生物にみられる銀濃度は、一般的にオーダーが一桁以上低かった。底生生物による海の底質からの銀の蓄積は、一部塩素との銀の安定した錯体形成によるもので、それが銀の分布と蓄積を促進させる(Ratte, 1999)。

銀は多くの生物における標準的な微量成分である(Smith & Carson, 1977)。陸生植物の銀濃度は通常 1.0mg/kg 灰重量(0.1mg/kg 乾燥重量)未満で、銀鉱山の近隣地域の樹木、潅木などの植物のほうが他の地域の植物より高く、種子、木の実、および果実は、他の部位よりも高い(US EPA, 1980)。海藻における銀蓄積(最大 14.1mg/kg 乾燥重量)は、取り込みではなく主として吸着によるもので、生物濃縮係数の 13000～66000 も珍しくない(ATSDR, 1990; Ratte, 1999)。

軟体動物における銀濃度は、近縁の種間や地域の異なる類似の種間で大幅に異なる(Bryan, 1973; Eisler, 1981)。検査した全種類の軟体動物の銀最高濃度は、内臓、とくに消化腺と腎臓に認められた(Eisler, 1981; Miramand & Bentley, 1992)。非汚染水域のカサガイの殻に高濃度の銀(5.3mg/kg 乾燥重量)がみられることから、銀が無機物の炭酸塩形成に能動的に関わっていることが示唆される(Navrot et al., 1974)が、これには検証が必要である(Eisler, 1997)。軟体動物の銀濃度は、港湾都市や河口の近く(Fowler & Oregioni, 1976; Berrow, 1991)、電気メッキ工場の排出口(Eisler et al., 1978; Stephenson & Leonard, 1994)、海のゴミ捨て場(Greig, 1979)、および下水吐出口など都市部の拠点(Alexander & Young, 1976; Smith & Carson, 1977; Martin et al., 1988; Anderlini, 1992; Crecelius, 1993)において概して高く、砂屑性有機底質や酸化鉄底質ではなく石灰性底質の軟体動物のほうが高い(Luoma & Jenne, 1977)。採取した季節(Fowler & Oregioni, 1976; Sanders et al., 1991)や緯度(Anderlini, 1974)もまた銀蓄積に影響を与える。バルト海二枚貝(Baltic clam)における銀濃度の季節的変動は、軟部組織重量の季節による相違と関係があり、底質の銀の量と関連していることが多い(Cain & Luoma, 1990)。メキシコ湾のカキでは、銀などの微量金属の濃度にかなりのばらつきがある。カキの組織における銀濃度に影響を与える要素は、カキの年齢・大きさ・性別・生殖段階・全身的健康状態・代謝、水の温度・塩分・溶存酸素・濁度、生物圏への自然および人為的投入、銀の化学種と他の化合物との相互作用などである(Presley et al., 1990)。チェサピーク湾のアメリカカキの全部位における銀濃度は、夏および塩分が上昇すると低下し、人間が活動する場所の近くでは上昇して

おり、カキが摂取する銀の形態には、一価の遊離イオンと非荷電性 $AgCl^0$ がある(Sanders et al., 1991; Daskalakis, 1996)。カリフォルニアイガイ(*Mytilus californicus*)の組織中銀濃度は、1977 年から 1990 年にかけて体内蓄積量が 10~70mg/kg 乾燥重量から 2mg/kg 未満と大幅に低下し、明らかに 1974 年の金属メッキ工場の閉鎖と、排水処理施設による排出率低下に関連がある(Stephenson & Leonard, 1994)。

節足動物では、フジツボ類から単離したピロリン酸顆粒が、自然条件下で銀や他の金属と結合し、効果的に無毒化する能力がある(Pullen & Rainbow, 1991)。米国コロラド州山中の湖のトビケラおよびユスリカ幼虫の銀濃度は、通常底質中の銀濃度を反映していたが、セストンは 20 日前の湖水の銀濃度と高い相関関係を示した(Freeman, 1979)。

別の研究によれば、魚の筋では銀濃度が 0.2mg/kg 乾燥重量を超えることは少なく、たいていは 0.1mg/kg 生重量未満であった。肝には 0.8mg/kg 生重量もの濃度がみられたが、一般に 0.3mg/kg 生重量を超えることはまれで、魚全体では 0.2mg/kg 生重量であった。北大西洋タラ(*Gadus morhua*)の肝臓には筋や卵巣よりかなり多量の銀が含有されており、他種の海洋硬骨類でも類似のパターンがみられた(Hellou et al., 1992; Szefer et al., 1993)。沖合いに生息する硬骨類の場合、廃棄物投機場近くで採取され、かなりの量の銀その他の金属の影響を受ける魚においてでさえも、銀の蓄積はまれである。例えば、ニューヨーク湾の処理場で採取した 7 種の海産魚の銀含有量を調べたところ、トガリカナダダラ(*Antimora rostrata*)の筋における濃度 0.15mg/kg 生重量がもっとも高かった(Greig et al., 1976)。同様に、ウィンターフラウンダー(*Pleuronectes americanus*)の肝臓でみられた高い銀濃度 0.8mg/kg 生重量は、同じ湾の一般地域で採取した試料の数値である(Greig & Wenzloff, 1977)。タイセイヨウズワイガニ(*Chionoecetes opilio*)とアカガレイの 1 種アメリカンプレイス(*Hippoglossoides platessoides*)を用いた研究室での実験結果と、人為源からの銀が相当量流入する河口での現場データの類似性から、海洋性底生捕食生物へのおもな銀移行経路は、捕食であることが示唆される(Rouleau et al., 2000)。

南極の鳥の筋における銀濃度(0.01mg/kg 乾燥重量)は、肝臓(0.02～0.46mg/kg 乾燥重量)や糞(0.18mg/kg 乾燥重量)のものより低かった(Szefer et al., 1993)。鳥類の組織、とくに肝臓における銀濃度は、金属汚染地域付近のものや、サンフランシスコ湾の潜水ガモで上昇がみられた。

1989 年に南極で採取した 3 種のアザラシの銀濃度は、最高が肝臓(1.55mg/kg 乾燥重量)、最低が筋(0.01mg/kg 乾燥重量)、その中間が腎臓(0.29mg/kg 乾燥重量)と胃の内容物(0.24mg/kg 乾燥重量)で認められた(Szefer et al., 1993)。正常仔をもつ正常な雌カリフォルニアアシカ(*Zalophus californicus*)の肝臓における平均銀濃度は、0.5mg/kg 乾燥重量で

あった(Martin et al., 1976)。南極アザラシの組織の銀濃度は、他の金属濃度と関連があり、おそらくはそれに左右されると考えられる(Szefer et al., 1993)。銀は、筋では亜鉛と逆相関関係にあり、肝臓ではニッケル、銅、亜鉛と相関し、腎臓では亜鉛ならびにカドミウムとの間に逆相関関係が認められた(Szefer et al., 1993)。Saeki ら(2001)は、北太平洋の 3 種のひれ足動物の試料を分析した。キタオットセイ(*Callorhinus ursinus*)では、肝臓と体毛の銀濃度が比較的高く、体内負荷量のほぼ 70%が肝臓でみられた。キタオットセイとトド(*Eumetopias jubatus*)の肝臓の銀濃度は、年齢と有意に相関していた。銀濃度(mg/kg 生重量)は、キタオットセイ 0.04～0.55、トド 0.1～1.04、ゼニガタアザラシ(*Phoca vitulina*)0.03～0.83 であった。Becker ら(1995)は、アラスカのシロイルカ(*Delphinapterus leucas*)の肝臓では、銀濃度がほかの海洋性哺乳動物の肝臓よりオーダーが 2 桁も高いと報告したが、有害影響の報告はなかった。

7. 実験室および自然界の生物への影響

7.1 水生環境

水中の銀イオンは水生の植物や動物に極めて有毒で(Nehring, 1976; Nelson et al., 1976; Calabrese et al., 1977a; Gould & MacInnes, 1977; Smith & Carson, 1977; US EPA, 1980; Buhl & Hamilton, 1991; Bryan & Langston, 1992)、水中濃度 1～5µg/L では、昆虫・ミジンコ・ヨコエビ・マス・カレイ・ウグイの代表種など、感受性の高い水生生物は死亡する。名目上の水中濃度 0.5～4.5µg/L でも、暴露したほとんどの生物種の蓄積度は高く、藻類・二枚貝・カキ・巻貝・ヨコエビ・マスでは成長に、カゲロウでは脱皮に、イガイでは組織変化に有害影響がみられた(Eisler, 1997)。

水生種への急性毒性は銀の形態によって大幅に異なり、遊離銀イオンのアベイラビリティーに相関する(Wood et al., 1994)。自然水系では、銀イオンは通常存在する溶存および懸濁物質と急速に錯体形成し、収着される。天然水中の銀錯体や収着された銀は、水生生物に対する毒性は遊離銀イオンよりオーダーが最低 1 桁低い(Rodgers et al., 1994; Ratte, 1999)。したがって強力に解離する硝酸銀はニジマスにとってきわめて有毒であり、7 日間半数致死濃度(LC_{50})は 9.1µg/L である。チオ硫酸銀、塩化銀、および硫化銀は比較的毒性が低かった(7 日間 LC_{50}>100000µg/L)が、おそらく銀イオンを水中から除去する陰イオンの能力によるものと考えられる(Wood et al., 1994, 1996b; Hogstrand et al., 1996)。水生種への銀化合物の毒性を表 2 に要約する。

表2 水生生物への銀化合物の毒性

生物	エンドポイント[a]	銀濃度(μg/L)[b]	参考文献
微生物			
海洋性			
海洋細菌 （深海性環形多毛類の管から単離）	10日間EC_{50}(増殖)	3000	Jeanthon & Prieur(1990)
銀抵抗性株	10日間NOEC	20000～40000	Jeanthon & Prieur(1990)
海洋藻	塩分7.5‰で5日間EC_{50}(増殖)	3.3	Sanders & Abbe(1989)
（渦鞭毛藻Prorocentrum mariae lebouriae）	塩分15～22.5‰で5日間EC_{50}(増殖)	6.7	Sanders & Abbe(1989)
	塩分30‰で5日間EC_{50}(増殖)	8.2	Sanders & Abbe(1989)
海洋珪藻類(*Skeletonema costatum*)	塩分7.5‰で5日間EC_{50}(増殖)	5.9	Sanders & Abbe(1989)
	塩分15‰で5日間EC_{50}(増殖)	15.4	Sanders & Abbe(1989)
	塩分22.5～30‰で5日間EC50(増殖)	20	Sanders & Abbe(1989)
	95時間EC_{50}(細胞数)	130～170	US EPA(1980)
淡水			
藻類(*Selenastrum capricomutum*)	7日間NOEC	10000[c]	Ratte(1999)
藻類(*Scenedesmus* sp.)	EC_{100}(増殖)	100～200	US EPA(1980)
原生動物(*Spirostomum ambiguum*)	2.8mg$CaCO_3$/Lで24時間LC_{50}	8.8	Nalecz-Jawecki et a.(1993)
	250mg$CaCO_3$/Lで24時間LC_{50}		
無脊椎動物			
海洋性			
ホンアメリカイタヤ(*Argopecten irradians*)*幼貝*	96時間LC_{50}	33	Carabrese et al.(1977b)
フランスニシキ(*Chlamys varia*)成魚	115時間LC_{50}	100	Berthet et al.(1992)
マガキ（*Grassostrea gigas*）成魚	209時間LC_{50}	100	Berthet et al.(1992)
アメリカカキ(*crassostrea viginica*)	48時間LC_{50}	5.8	Carabrese et al.(1977b)
胚仔			
アメリカカキ幼魚	12日間LC_{50}	25	Carabrese et al.(1977b)
ホンビノスガイ(*Mercenaria mercenaria*)*胚仔*	48時間LC_{50}	21	Carabrese et al.(1977b)
ホンビノスガイ幼魚	10日間LC_{50}	32.4	Carabrese et al.(1977b)
インタータイダルクラム(*Scrobicularia plana*)*成魚*	96時間LC_{50}	200	Berthet et al.(1992)
	250時間LC_{50}	100	Berthet et al.(1992)
ムラサキイガイ(*Mytilus edulis*)	21ヵ月LOEC(所見[d])	1	Carabrese et al.(1984)
ムールガイ(*mytilus galloprovincialis*)	110時間LC_{50}	100	Berthet et al.(1992)
淡水			
タイワンシジミ(*Corbicula fluminea*)	21日間NOEC(生存)	7.8	Diamond et al. (1990)
	21日間NOEC(成長)	2.6	Diamond et al. (1990)
	21日間LOEC(成長)	7.8	Diamond et al. (1990)
ナミウズムシ(*Dugesia dorotocephala*)	96時間LC_{50}	30	Ratte(1999)
	96時間LC_{50}	>1000000[e]	Ratte(1999)
	96時間EC_{50}	>1300[c]	Ratte(1999)
貧毛類(*Lumbriculus variegatus*)	96時間LC_{50}	>1000000[e]	Ratte(1999)
巻貝(*Planorbella trivolis*)	96時間LC_{50}	300	Ratte(1999)
	96時間LC_{50}		Ratte(1999)
	96時間LC_{50}	>1300[c]	Ratte(1999)
自由生活線虫(*Caemorhabditis elegans*)	96時間LC_{50}	102(10～4980)	Williams & Dusenbay(1990)
カイアシ類(*Acartia tonsa*)	96時間LC_{50}	36	US EPA(1980)
カイアシ類(*Acartia tonsa* & *A. hudsonica*)	48時間LC_{50}	43	Hook & Fisher(2001)
端脚類(*Ampelisca abdita*)	10日間LC_{50}	20	Berry et al. (1999)

表2 続き

生物	エンドポイント[a]	銀濃度(μg/L)[b]	参考文献
端脚類(*Gammarus pseudolimnaeus*)	44mgCaCO3/Lで96時間LC_{50}	4.5(3.7～5.5)	Lima et al. (1982)
端脚類(*Hyalella azteca*)	96時間LC_{50}	1.9(1.4～2.3)	Diamond et al. (1990)
	21日間NOEC(生存)	0.95	Diamond et al. (1990)
	21日間LOEC(生存)	1.9	Diamond et al. (1990)
オオミジンコ(*Daphnia magna*)	48時間EC_{50}	0.9	Nebeker et alo. (1983)
	96時間LC_{50}	5	Ratte(1999)
	96時間LC_{50}	20[f]	Ratte(1999)
	96時間EC_{50}	>1000000[e]	Ratte(1999)
	96時間LC_{50}	>1300[c]	Ratte(1999)
	38～75mg$CaCO_3$/Lで96時間LC_{50}	0.4～15.0	US EPA(1980)
	255mg$CaCO_3$/Lで96時間LC_{50}	45～49	US EPA(1980)
	21日間EC_{50}(成長)	3.5	Nebeker et alo. (1983)
ミジンコ類	96時間LC_{50}	10(0.25～49.0)	Williams & Dusenbay(1990)
ミジンコ類 (オカメミジンコ類およびエセネコミジンコ*Ceriodaphnia dubia*)	16mg$CaCO_3$/Lで48時間LC_{50}	27	Hook & Fisher(2001)
ユスリカ(*Chironomus tentans*)	10日間LC_{50}	57	Call et al. (1999)
	10日間LC_{50}	1170000～2750000g	Call et al. (1999)
カゲロウ類(*Ephemerella grande*)	7～15日間LC_{50}	4.0～8.8	US EPA(1980)
カゲロウ類(*Isonychia bicolor*)	96時間LC_{50}	6.8(5.5～7.8)	Diamond et al. (1990)
	14日間NOEC(羽化)	0.3	Diamond et al. (1990)
	14日間LOEC(羽化)	1.6	Diamond et al. (1990)
カゲロウ類(Stenonema sp.)	96時間LC_{50}	3.9(2.5～5.7)	Diamond et al. (1990)
カワゲラ類(Leuctra sp.)	96時間LC_{50}	2.5(1.7～3.2)	Diamond et al. (1990)
魚類			
海洋性			
ニジマス(*Oncorhynchus mykiss*)	塩分15～20‰で96時間NOEC 海水順化	401	Fergunson & Hogstrand(1998)
	塩分25‰で96時間LC_{50} 海水順化	401	Fergunson & Hogstrand(1998)
ブチカジカ(*Oligocottus maculosus*)	96時間LC_{50}	331(塩分25‰)	Shaw et al. (1998)
	168時間LC_{50}	119(塩分25‰)	Shaw et al. (1998)
	96時間LC_{50}	664(塩分32‰)	Shaw et al. (1998)
	168時間LC_{50}	472(塩分32‰)	Shaw et al. (1998)
シープスヘッドミノー(Cyprinodon varuegatus)幼	96時間LC_{50}	1400	US EPA(1980)
淡水			
モトルドスカルピン(Cottus bairdi)	30mg$CaCO_3$/Lで96時間LC_{50}	5.3	US EPA(1980)
	250mg$CaCO_3$/Lで96時間LC_{50}	14	US EPA(1980)
カダヤシ(Gambusia affinis)幼魚	96時間LC_{50}	23.5(17.2～27.0)	Diamond et al. (1990)
アメリカンフラグフィッシュ(*Jordanella floridae*)	44mg$CaCO_3$/Lで96時間LC_{50}	9.2(8.0～10.7)	Lima et al. (1982)
ブルーギル(*Lepomis macrochirus*)	96時間LC_{50}	31.7(24.2～48.4)	Diamond et al. (1990)
大西洋ギンザケ(*Mdnidia menidia*) 仔稚魚	96時間LC_{50}	110	US EPA(1980)
大西洋ギンザケ幼魚	96時間LC_{50}	400	US EPA(1980)
ギンマス(*Oncorhychus kisutch*)稚魚	96時間LC_{50}	11.1(7.9～15.7)	Buhl & Hamilton(1991)
ギンマス幼魚	96時間LC_{50}	12.5(10.7～14.6)	Buhl & Hamilton(1991)
ニジマス眼が判別できる胎仔～成魚	20～31mg$CaCO_3$/Lで 70日間LOEC(生存)	1.2	Davies et al. (1978)
	20～31mg$CaCO_3$/Lで 18ヵ月間LOEC(生存)	0.17	

表2 続き

生物	エンドポイント[a]	銀濃度(μg/L)[b]	参考文献
ニジマス幼魚	144時間LC_{50}	4.8	Davies et al. (1978)
	20～31mg$CaCO_3$/Lで96時間LC50	5.3～8.1	Davies et al. (1978)
	96時間LC_{50}	7.6～10.9	US EPA(1980); Nebeker et al. (1983)
	96時間LC_{50}	11.8	Hogstrand et al. (1996)
	96時間LC_{50}	161000[c]	Hogstrand et al. (1996)
	168時間LC_{50}	9.1	Hogstrand et al. (1996)
	168時間LC_{50}	137000[c]	Hogstrand et al. (1996)
	168時間LC_{50}	>100000[h]	Hogstrand et al. (1996)
	350mg$CaCO_3$/Lで96時間LC_{50}	13	Davies et al. (1978)
ニジマス成魚	低塩化物含有軟水(10μmol/L)における 96時間LC50	10.2	Grosell et al. (2000)
ニジマス稚魚	96時間LC_{50}	16.1(12.8～20.2)	Buhl & Hamilton(1991)
ニジマス幼魚	96時間LC_{50}	19.2(16～23.1)	Buhl & Hamilton(1991)
	93～105mg$CaCO_3$/Lで28日間LC50	10	US EPA(1980)
	96時間LC_{50}	9.2	Nebeker et al.(1983)
ニジマス眼が判別できる胎仔	96時間LC_{50}	200	Rombough(1983)
ニジマス胎仔/仔稚魚	60日間LOEC(成長)	0.1	Nebeker et al.(1983)
	60日間LOEC(生存)	0.5	Nebeker et al.(1983)
ニジマス胎仔	120mg$CaCO_3$/Lで32日間LOEC(生存)	13.5	Guadagnolo et al.(2001)
サマーフラウンダー(*Paralichthys dentatus*)*仔稚*	96時間LC_{50}	4.7	US EPA(1980)
サマーフラウンダー胎仔	96時間LC_{50}	8.0～48.0	US EPA(1980)
ファットヘッドミノー(*pimephales promelas*)	25～75mg$CaCO_3$/Lで96時間LC_{50}	5.3～20.0	US EPA(1980)
	流水式試験、96時間LC_{50}	5.6～7·4	Nebeker et al.(1983)
	止水式試験、96時間LC_{50}	9.4～9.7	Nebeker et al.(1983)
	44mg$CaCO_3$/Lで96時間LC_{50}	10.7(190.6～10.8)	Lima et al. (1982)
	255mg$CaCO_3$/Lで96時間LC_{50}	110～270	US EPA(1980)
	96時間LC_{50}	16(12～20)	LeBland et al.(1984)
	96時間LC_{50}	>280000[c]	LeBland et al.(1984)
	96時間LC_{50}	>240000[e]	LeBland et al.(1984)
ウィンターフラウンダー (*Pleuronectes americanus*)*胎仔*	96時間LC_{50}	200～450	US EPA(1980)
斑入りデイス(*Rhhinichthys osculus*)	軟水中96時間LC_{50}	4.9	US EPA(1980)
	硬水中96時間LC_{50}	14	US EPA(1980)
キタカワヒメマス(*Thymallus arcticus*)稚魚	96時間LC50	6.7(5.5～8.0)	Buhl & Hamilton(1991)
キタカワヒメマス幼魚	96時間LC50	11.1(9.2～13.4)	Buhl & Hamilton(1991)
ヨーロッパウナギ(*Anguilla anguilla*)	低塩化物含有軟水(10μmol/L)における96時間LC50	34.4	Grosell et al. (2000)
両生類			
ヒョウガエル(*Rana pipiens*)	胎仔や仔稚魚の死亡または発生異常に基づくEC50	0.7～0.8	Birge & Zuiderveen(1996)
	胎仔や仔稚魚の死亡または肉眼による奇形確認に基づく	10	Birge & Zuiderveen(1996)

a EC_{50}=半数効果濃度; EC=100%有効濃度; LC_{50}=半数致死濃度; NOEC=無影響濃度; LOEC=最小無作用濃度; CaCO=炭酸カルシウム
b 特に記述がない場合は試験に硝酸銀を使用
c チオ硫酸銀
d 器官の基底膜および結合組織における黄褐色～黒色粒子の蓄積
e 硫化銀
f 硫酸銀
g 硝酸銀を加えた底質、μg銀/kg底質乾燥重量
h 塩化銀

溶存銀イオン濃度が低く、水の pH・硬度・硫化物・溶存および粒子状有機物負荷量が上昇した状態、流水試験より止水試験の場合、さらに生物が飢餓状態ではなく十分に栄養が行き渡っている状態のほうが、全般的に銀イオンの淡水生物に対する毒性は低かった(Erickson et al., 1998; Bury et al., 1999a, 1999c; Karen et al., 1999; Ratte, 1999; Wood et al., 1999)。現在は、溶存有機炭素濃度が上昇していると、防護作用は最高になることで意見が一致している(Berry et al., 1999; Karen et al., 1999)。全試験種の中で銀への感受性がもっとも高いのは、栄養状態が悪く、若く、硬度や塩分濃度の低い水に暴露しているものであった(Smith & Carson, 1977; US EPA, 1980; LeBlanc et al., 1984; Erickson et al., 1998; Shaw et al., 1998)。海水に馴化したニジマスの場合、銀による死亡率は塩分濃度が高くなると上昇したが、塩分による毒性の上昇は、毒性の高い $AgCl_n$ の増加にではなく、不完全な低浸透圧調節能に関連したものであった(Ferguson & Hogstrand, 1998)。海洋端脚類スガメソコエビ科の *Ampelisca abdita* をさまざまな濃度の銀を加えた底質に暴露させたところ、底質の化学的性質も銀の毒性に影響を与えることが分かった(Berry et al., 1999)。概して、同時に抽出された金属に比べ酸揮発性硫化物が多い底質は、端脚類に対し毒性はなかった。同時抽出金属のほうが多い底質、および酸揮発性硫化物が測定できない底質は、概して有毒であった。酸揮発性硫化物を相当量含んだ底質は、有毒ではなかった(Berry et al., 1999)。

銀イオンは微生物に対し非常に有毒である(Ratte, 1999)。しかし、急速な錯体形成と吸着によって生物学的利用性が低下するので、汚水処理工場の微生物活性に対し全般に強い阻害作用はない(NAPM, 1974; Bard et al., 1976)。写真廃液中の銀はチオ硫酸錯体として存在し、これが汚泥中で不溶性の硫化銀に変換する。チオ硫酸銀も硫化銀も遊離銀イオンほどの阻害作用は示さない(NAPM, 1974; Bard et al., 1976; Pavlostathis & Maeng, 1998)。写真廃液は総銀濃度が 100mg/L までは汚泥の呼吸を阻害しなかったが、遊離銀イオンとしての濃度が 10mg/L では、呼吸が最大 84%阻害された(Leonhardt & Pfeiffer, 1985)。Pavlostathis と Maeng(2000)は、嫌気性分解過程に対する銀の影響は有意ではないと報告した。嫌気条件下では、廃水中の銀を含む活性汚泥(銀 5g/kg 汚泥乾燥重量)と銀を含まないコントロール汚泥の生分解性に有意差は認められなかった。メタン生成性の混合培地に硝酸銀または硫化銀(銀 100mg/L)のいずれかを加えた場合も、メタン生成の速度と量に影響がみられず、チオ硫酸銀によるメタン生成阻害は、過剰なチオ硫酸塩の蓄積によるものであることが分かった。

感受性の高い水生植物は、銀濃度 3.3～8.2μg/L への 5 日間暴露では生育が悪く、130μg/L を超えると死滅した。金属には銀の有害影響から水生植物を保護するものもあるようである。高濃度の金属、とくに銅やニッケルを含有する小型湖の藻は、実験室で重金属の濃度を抑えた条件下で育てた同種の藻よりも、銀への耐容性が高かった(US EPA, 1980)。チェ

サピーク湾の植物プランクトン群は、実験的生態系で低濃度の銀(0.3～0.6μg/L)による影響を継続的に受けると著しく変化した。さらに高い銀濃度 2～7μg/L で 3～4 週間実験すると、マット状に繁茂する藍藻の一種 *Anacystis marina* の消滅、鎖状の珪藻(中心目)の一種 *Skeletonema costatum* の繁殖、さまざまな植物プランクトンにおける銀濃度の上昇(銀 8.6～43.7mg/kg 乾燥重量)がみられた(Sanders & Cibik, 1988; Sanders et al., 1990)。

硝酸銀を加えた淡水底質では、溶存銀の大部分が容易な生物学的利用性を示さず、双翅目の幼虫に対し致死性はなかった(Call et al., 1999)。双翅目の幼虫の 50%を死滅させる間隙水中の溶存銀濃度は、10 日間水のみの LC_{50} 値 57μg/L の最大 275 倍であり、溶存銀の大半が、死の原因となるほど容易に生物学的に利用されないことが分かる。これらの幼虫に著しい有害作用を引き起こした底質中の銀濃度(銀 200～500mg/kg 乾燥重量)は、通常環境中でみられる銀濃度より大幅に高かった(Call et al., 1999)。硫化銀として高濃度の銀 753mg/kg 乾燥重量を含有する底質中に 10 日間暴露したヨコエビの一種 *Hyalella azteca* の幼魚は、正常に成長し生存した(Hirsch, 1998c)。同様に、実験室で銀 444mg/kg 乾燥重量を硫化銀として加えた底質に、28 日間暴露した貧毛類のオヨギミミズ(*Lumbriculus variegatus*)では、成長に対する有意な影響はみられなかった(Hirsch, 1998b)。

淡水魚における銀の急性毒性は、鰓と銀イオンとの相互作用で側底膜の Na^+/K^+-ATPase 活性が阻害される場合のみ発現する。この酵素の破壊によりナトリウムおよび塩化物イオンの能動的取り込みが阻害され、したがって魚の浸透圧調節が阻害される(Wood et al., 1999)。ニジマスにおける銀のおもな毒性は、鰓でのイオン調節を阻止し、受動的流出を増加させずにナトリウムおよび塩化物イオンの能動的取り込みを中断することで、正味のイオン喪失を引き起こすことである(Webb & Wood, 1998)。しかし、ニジマスの鰓の銀濃度は、媒質の銀イオン濃度と相関関係になく、ナトリウムイオン流入速度とも、鰓の Na^+/K^+-ATPase 活性とも相関関係はみられなかった(Bury et al., 1999c)。Morgan ら(1996)の示唆によれば、ニジマスの銀毒性の作用部位は、鰓外部表層ではなく鰓上皮の細胞内部で、ナトリウムと塩化物イオンの輸送に関わる鰓の酵素である炭酸脱水酵素と関連すると考えられる。ニジマスの鰓および肝臓における銀濃度とメタロチオネイン濃度は、銀への暴露の増大に伴い上昇し、銀蓄積量の増加に伴う体内毒性は、銀によって誘導されたメタロチオネイン生成により低下するものと思われる(Hogstrand et al., 1996)。淡水における銀イオンのおもな毒性は、鰓の Na^+/K^+-ATPase 活性の阻害による鰓経由の活性ナトリウムおよび塩化物イオンの遮断であり、代謝によるアンモニアの生成および体内蓄積の上昇が、この急性ストレス症候群の一部としてみられる(Hogstrand & Wood, 1998)。硝酸銀に暴露したニジマスの過換気の原因は、動脈の血漿 pH および重炭酸イオン濃度の低下で表れた重度の代謝アシドーシスと考えられる。ニジマスに対する銀イオンの致死性は、おそらく鰓表層部への作用によるもので、ナトリウム・塩化物・水素イオンを破壊し、体液

量障害・血液濃縮を続発させ、最終的に心血管虚脱に至ると考えられる(Wood et al., 1994, 1996a, 1996b, 1996c)。水中から取り込んだ正味の酸当量によるニジマスのアシドーシスは、細胞内部では、血漿カリウムイオン濃度は変化することなく、カリウムイオンが継続して水中へと失われることを意味する(Webb & Wood, 1998)。

硝酸銀は淡水よりも海水中のほうが毒性は低い(Wood et al., 1996c, 1999)。この相違は、おそらく淡水中の有毒成分である遊離銀イオン濃度が海水では低く、塩化物濃度が高く、負電荷の銀クロロ錯体が優勢であることに起因するであろう。しかし、高濃度の硝酸銀は銀イオンがなくても海洋性無脊椎動物に対し有毒であるが、これは安定した銀クロロ錯体の生物学的利用性によるものである(Wood et al., 1996c; Ratte, 1999)。淡水中とは対照的に、海水中では血漿ナトリウムおよび塩化物イオン濃度は低下せずに上昇し、これが脱水と重なった結果死に至ると考えられる(Hogstrand & Wood, 1998)。高濃度の銀イオンに暴露した海洋性硬骨類には浸透圧調節不全が起こり、そのおもな毒性作用部位は腸である(Wood et al., 1999)。

銀イオンは、魚にとって銀の化学種のうちでもっとも毒性が高い。ファットヘッドミノーにとっては塩化銀の 300 倍、硫化銀の 15000 倍、チオ硫酸銀錯体の 17500 倍以上も毒性が高く、全事例で毒性は試験化合物の遊離銀イオン量を反映しており(LeBlanc et al., 1984)、同様のパターンがニジマスでも認められた(Hogstrand et al., 1996)。水の硬度が 1L あたり炭酸カルシウム 50～250mg、pH が 7.2～8.6 とそれぞれ上昇し、さらにフミン酸および銅の濃度が上昇するに伴い、銀はファットヘッドミノーに対し毒性が低くなり、飢餓状態のミノーは規則的に食餌を摂ったミノーよりも銀イオンに対する感受性が高かった(Brooke et al., 1994)。0.17μg/L という低濃度の銀に継続的に暴露したニジマスの卵では、胚毒性の上昇および未成熟な孵化がみられ、幼魚の成長速度は低下した(Davies et al., 1978)。ニジマスから眼が判別できるまでに成長した胚仔の卵嚢を除去すると、銀、銅、および水銀の塩に対する抵抗性が著しく低下したが、亜鉛や鉛の場合は低下しなかった(Rombough, 1985)。濃度 11μg/L の銀に 2～3 時間暴露したニジマスの幼魚の鰓における銀の蓄積は、カルシウム・ナトリウム・水素イオンなどのさまざまな陽イオン、および溶存有機炭素・チオ硫酸・塩化物などの錯体形成物質により著しく阻害されており、鰓に結合する銀の予測モデルを構築する際は、これらの要素を考慮する必要がある(Janes & Playle, 1995)。

ブチカジカ(*Oligocottus maculosus*)に対しては、塩分が低く、暴露期間が長く、媒質中のアンモニア濃度が高いほうが銀イオンの毒性は高いが、塩分 25‰の場合は銀の全身蓄積量と毒性に相関関係はなく、塩分 32‰の場合は取り込まなかった(Shaw et al., 1998)。

Hook と Fisher(2001)は、海洋橈脚類のカイアシ類(*Acartia tonsa*、*Acartia hudsonia*)および淡水枝角類のオカメミジンコ類(*Simocephalus* sp.)とニセネコゼミジンコ(*Ceriodaphnia dubia*)に 4 時間藻を与えたところ、カイアシ類は 4mg/kg、淡水枝角類は 2mg/kg 乾燥重量で、生殖への有意な影響が認められた。藻は、銀濃度がそれぞれ 0.1 および 0.05µg/L の水中に 4 日間、前もって暴露されたものである。

7.2 陸生環境

銀は土壌中濃度 540～2700mg/kg で、リン・硫黄･窒素の循環に対する土壌中の硝化菌の酵素を阻害すると報告されている(Domsch, 1984)。

陸生植物では銀は主として根系に蓄積するが、土壌に銀含有の下水汚泥が混入していたり、植物が銀鉱からの尾鉱上で生育する場合でも、土壌からの銀の蓄積量は概して少ない(Ratte, 1999)。植物をさまざまな濃度の硝酸銀含有溶液中で育てたところ、もっとも感受性の高い段階は発芽期であった。発芽に対する有害作用は、レタスの場合銀濃度 0.75mg/L(硝酸銀として)、ホソムギ(*Lolium perenne*)など他の試験植物の場合 7.5mg/L で認められた(Ratte, 1999)。Smith と Carson(1977)の報告によれば、溶存銀 9.8mg/L 含有のスプレーによりトウモロコシ(*Zea mays*)が死滅し、100～1000mg/L 含有の場合はトマト(*Lycopersicon esculentum*)およびインゲンマメ(*Phaseolus* spp.)が死滅した。トウモロコシ、レタス(*Lactuca sativa*)、カラスムギ(*Avena sativa*)、カブ(*Brassica rapa*)、ダイズ(*Glycine max*)、ホウレンソウ(*Spinacia oleracea*)、ハクサイ(*Brassica campestris*)などの種を、硫化銀および下水汚泥を添加し、乾燥重量 1kg 中 106mg もの銀を含む土壌に蒔いた(Hirsch et al., 1993; Hirsch, 1998a)。全ての植物は発芽し、ほとんどが試験した最高濃度の銀含有土壌で正常に発育した。レタス、カラスムギ、カブ、ダイズの生産高は、廃水中の銀を含む活性汚泥を加えた土壌のほうが、コントロール土壌より高かったが、ハクサイおよびレタスの生育には、土壌乾燥重量 1kg あたり銀 14mg 以上の濃度で有害影響がみられた。検査した全ての土壌中銀濃度で、レタス以外の全植物の食用部分における銀濃度は 80µg/kg 乾燥重量未満であり、汚泥中の硫化銀はほとんどの農産物にごくわずかしか利用されないことが示唆される。乾燥重量 1kg あたり 5 および 120mg の銀含有の土壌で育てたレタスでは、乾燥重量 1kg の葉の中にコントロールの 0.03mg に対し、それぞれ約 0.5 および 2.7mg もの銀が認められた(Hirsch et al., 1993; Hirsch, 1998a)。

Beglinger と Ruffing (1997)は、乾燥重量 1kg あたり 1600mg の銀を硫化銀として含有する土壌に、14 日間暴露したツリミミズ(*Lumbricus terrestris*)の死亡率、穴掘り時間、外見、あるいは重量に何の影響も認めなかった。

食物1kgあたり銀900mgの食餌を4週間摂取したシチメンチョウ(*Meleagris gallopavo*)の幼鳥で、心臓肥大、成長遅延、およびヘモグロビンとヘマトクリット値の低下がみられた(US EPA, 1980)。食物 1kg あたり硝酸銀として銀 200mg を混餌投与した正常な幼鳥で成長抑制、100mg/L を混水投与した場合に肝壊死という、銀の有害作用が報告された(Smith & Carson, 1977)。 銅の不足した食餌を与えた幼鳥では、食物 1kg 中銀 10mg 含有の場合、ヘモグロビン値の低下(十分な銅を含んだ食餌により回復)、50～100mg 含有では成長抑制および死亡率上昇という有害作用が認められた。ビタミン E 欠乏の幼鳥では、銀 1500mg/L の混水投与で成長遅延がみられた(Smith & Carson, 1977)。

野生の哺乳類への銀の影響に関するデータは見当たらない。硝酸銀として与えた銀イオンは、実験用マウス(*Mus* spp.)およびウサギ(*Oryctolagus* spp.)では、体重 1kg あたりそれぞれ 13.9 および 20mg の腹腔内注射で(US EPA, 1980; ATSDR, 1990)、イヌ(*Canis familiaris*)では 50mg/kg 体重の静脈注射で(Smith & Carson, 1977)、ラット(*Rattus* spp.)では 1586mg/L の混水投与 37 週間(ATSDR, 1990)で、それぞれ致死性を示した。亜致死作用は、濃度 250µg/L の銀を硝酸銀として混水投与したウサギ(脳所見) (Smith & Carson, 1977)、400µg/L を 100 日間混水投与したラット(腎障害)(US EPA, 1980)、95mg/L を 125 日間混水投与したマウス(不活発)、81mg/cm^2 を 8 週間毎日皮膚塗布したモルモット(*Cavia* spp.)(成長遅延)(ATSDR, 1990)、6mg/kg を 3 ヵ月間混餌投与したラット(腎臓と肝臓に高濃度の蓄積)、あるいは同じく 130～1110mg/kg 混餌投与の場合(肝壊死)(Smith & Carson, 1977)で報告された。

8. 影響評価

銀は希少だが天然に存在する金属で、しばしばほかの元素と結合し金属鉱石として堆積しているのがみられる。金属製錬作業、ある種の写真および電気製品の製造と廃棄、石炭の燃焼、人工降雨などからの放出物が、生物圏における銀の人為的発生源である。銀の地球規模の生物化学的移動の特徴は、天然および人為的発生源からの大気・水・陸地への放出、大気中での微粒子の長距離の移動、湿性および乾性堆積、土壌や底質への収着などである。

ごく最近、クリーンサンプリングを用いて川、湖、河口の銀濃度を測定したところ、汚染されていない地域で約 0.01µg/L、都市部や工業地域で 0.01～0.1µg/L であった。金属のウルトラクリーンサンプリング法は 1980 年代後半から用いられているが、それ以前に報告された銀濃度は、注意して取り扱う必要がある。1970 年代および 1980 年代に記録された代表的な非生物学的物質中の総銀最高濃度は、精錬所付近の空気 36.5ng/m^3、大気中の

粉塵 2.0μg/m³、油井かん水 0.1μg/L、ヨウ化銀による人工降雨 4.5μg/L、有害廃棄物投棄所近くの地下水 6.0μg/L、ガルベストン湾の海水 8.9μg/L、写真製造の廃液排出口付近 260μg/L、蒸気井 300μg/L、処理済の写真廃液 300μg/L、土壌 31mg/kg、ある温泉水 43mg/L、花崗岩 50mg/kg、原油 100mg/kg、河川の底質 150mg/kg であった。写真製造工場近くのジェネシー川下流域では、濃度が 1970 年代の 260μg/L から、1990 年代には検出限界未満(<10μg/L)まで低下していることが示すように、環境中の銀濃度の低下は記憶にとどめる必要がある。さらに、各環境コンパートメント中で生物学的に利用できるのは、総銀中ほんの一部に過ぎないことも忘れてはならない。

溶存銀蓄積能力は、種によって大幅に異なる。海洋生物の生物蓄積係数(生物生重量 1kg あたり mg 単位の銀を媒体 1L あたり mg 単位の銀で除して算出)は、珪藻類 210、褐藻類 240、イガイ 330、ホタテ貝 2300、カキ 18700 で、淡水生物の場合はブルーギルのごくわずかからミジンコの 60 までの範囲で報告されており、これらの数値は研究室の実験で生物学的に利用可能な銀の取り込みを表す。硫化銀や塩化銀などの毒性の低い銀化合物による試験では、銀の蓄積は必ずしも有害影響を誘発しないことが分かる。環境中に通常みられる濃度では、水系での食物連鎖による銀の生物濃縮は考えにくい。生物相における高濃度の銀は、下水吐出口、電気メッキ工場、鉱物廃棄場、人工雨のためヨウ化銀を用いた地域付近でみられる。野外採集物で記録された最高濃度を総銀 mg/kg 乾燥組織重量で表すと、海洋性哺乳類の肝臓(ほかの海洋性哺乳類よりオーダーが 2 桁高い濃度がみられるアラスカのシロイルカは除外)1.5、魚の骨 6、植物 14、環虫 30、鳥の肝臓 44、キノコ 110、二枚貝軟部組織 185、腹足類 320 であった。

溶存銀イオン濃度が低く、水の Ph・硬度・硫化物・溶存および微粒子状有機物負荷量が上昇した状態、流水より止水状態での試験、さらに動物が飢餓状態ではなく十分に栄養が行き渡っている状態のほうが、銀イオンは淡水生物に対し全般的に毒性が低かった。銀イオンは微生物に対し極めて毒性が高いが、急速な錯体形成と吸着により生物学的利用性が低下するため、汚水処理工場の微生物活性への強力な抑制作用はみられない。水生生物への銀の毒性のまとめとして、§7 表 2 の硝酸銀に関する全ての数値を図 1 に示す。遊離銀イオンは、感受性の強い水生の植物・無脊椎動物・硬骨類の代表種に対し、名目上の水中濃度 1～5μg/L で致死性を示した。有害影響は、0.17μg/L という低濃度でマスの発育にみられ、0.3～0.6μg/L では植物プランクトンの種の構成と遷移にみられた。

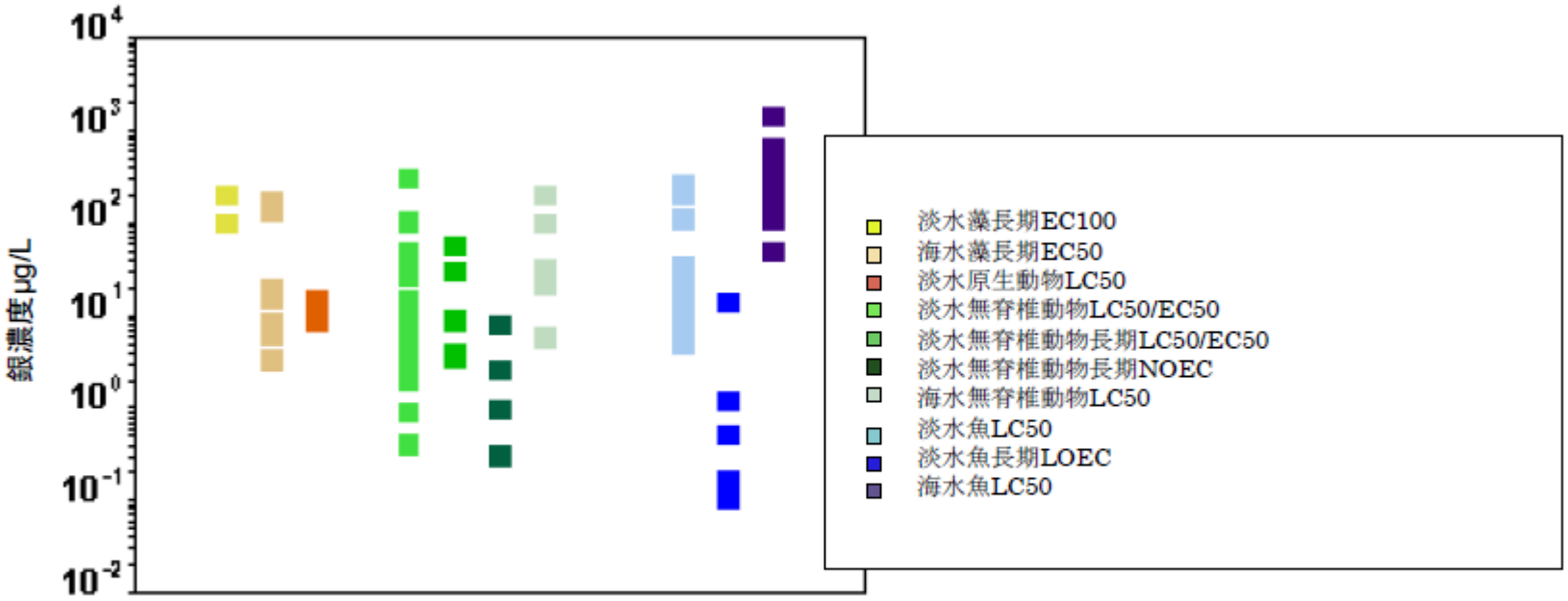
銀のスペシエーションとそれによる生物学的利用性について知ることは、銀の潜在的リスクを理解するうえで不可欠である。リスク評価が可能な環境コンパートメントは表層水のみである。海洋や河口の生物による研究で報告されたかなり低い毒性(図 1)は、塩水では塩化物イオンとの錯体形成により生物学的利用性が低下することを表している。毒性試験

の結果に基づくと、生物学的に利用可能な遊離銀イオンが、海洋環境において毒性を発現するほど高濃度になるとは考えにくい。しかし、淡水試験に比べ海水試験は数が少ない。図 1 の海洋生物に関する数値は、生物学的に利用可能な銀ではなく、試験液中の総銀濃度を測定したものである。淡水生物に関しては、報告された毒性試験のほとんどが硝酸銀で試験され、報告された濃度は遊離銀イオン濃度を反映するものとされているが、実際に測定された例は少ない。図 1 の魚類および無脊椎動物に対する慢性毒性試験から得られた最小作用濃度(LOEC)および無作用濃度(NOEC)から、作用は遊離銀約 0.1µg/L より高い濃度で生じることが分かる。

表層水の銀濃度の数値はほとんどが総銀で表されている。これらの濃度と表層水中の銀の毒性との関連は少ない。生物に与える影響を評価する唯一の方法は、遊離銀イオンの測定である。総銀測定値中、生物にとって生物学的利用が可能な銀の割合を評価するのに、スペシエーションモデルの使用も考えられる。例えば、水域ごとの水質による金属作用濃度の差異を評価するため、Biotic Ligand Model が目下開発中である。これは溶存金属濃度の毒性への影響だけでなく、金属のスペシエーションとそれによる生物学的利用性をも考慮するものである。さらに、毒性作用部位における金属などの陽イオンと生物との競合する相互作用も組み込まれる。今のところこのモデルは、ファットヘッドミノー、ニジマス、およびミジンコに対する銀の急性毒性を、さまざまな水質状態に関してファクター2 の誤差範囲で予測するのに用いられている(Di Toro et al., 2001)。McGeer ら(2000)は、ニジマスに対する Biotic Ligand Model を 10 研究中 31 のデータセットで検証し、公表されている硝酸銀の急性毒性データと良く一致することを確認した。他のいくつかの金属とは異なり、汚染のない地域やほとんどの市街地におけるバックグラウンド濃度(0.01µg/L; 上述)は、毒性を引き起こす濃度に比べれば非常に低い。***生物学的利用に有利な状態と仮定しても***、大半の工業化地域の濃度 0.1µg/L は作用濃度ぎりぎりの線上にある。陽イオン濃度が低く(軟水など)、有機リガンド濃度が低く、懸濁底質量が少なく、pH が低い場合に、銀の生物学的利用性はもっとも高い。銀の点放出源は中毒濃度を超える可能性があると考えられるが、実際の毒性は放出された銀の形態や受け入れる水の化学的性質に強く左右される。

陸生植物では、銀は主として根系に蓄積されるが、銀を含有する下水汚泥が土壌に混入していたり、植物が銀鉱からの尾鉱で生育する場合でも、土壌からの銀の蓄積量は全般的に少ない。培養液中で生育した植物にとっては発芽期がもっとも感受性の高い時期であり、硝酸銀としての銀濃度 0.75mg/L を超えると、もっとも感受性の高い種で発芽への有害作用が予測された。硫化銀と下水汚泥が混入した土壌では、試験したもっとも感受性の高い植物が銀 14mg/kg 土壌乾燥重量で有害影響を受けた。野鳥や哺乳類への銀の影響に関するデータは見当たらない。硝酸銀で試験すると、飲用水 1L あたり総銀 100mg、または食餌

図1　水生生物における銀(硝酸銀)の毒性濃度のプロット



注：プロットした値は銀を硝酸銀として媒質に加えて行った試験からのもので、銀は遊離銀として存在すると考えられる(自然環境では考えにくい状況)。硫酸銀を用いた1試験では、ミジンコに対する短期LC50が20μg/Lであった。銀のその他の塩(硫化銀、チオ硫酸銀、塩化銀)を用いた試験では毒性は大幅に低く、短期LC50が>1300～>1000000μg/Lであった。

1kg あたり総銀 200mg という低濃度で、銀は家禽類にとって有害であった。感受性の高い実験用哺乳類では、飲用水 1L あたり 250μg、食餌 1kg あたり 6mg、または体重 1kg あたり 13.9mg という低濃度で有害作用がみられた。しかし、暴露と生物学的利用性に関する不確実性を考慮すると、これらの LOEC を自然環境に関して評価するのは困難である。

9. 国際機関によるこれまでの評価

銀および銀化合物の環境への影響に関するこれまでの国際的評価は確認できない。

参考文献

Abbe G, Sanders J (1990) Pathways of silver uptake and accumulation by the American oyster (*Crassostrea virginica*) in Chesapeake Bay. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 31:113–123.

Adams N, Kramer J (1998) Reactivity of Ag^{+} ion with thiol ligands in the presence of iron sulfide. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 17(4):625–629.

Adams N, Kramer J (1999a) Determination of silver speciation in wastewater and receiving waters by competitive ligand equilibration/

solvent extraction. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 18(12):2674–2680.

Adams N, Kramer J (1999b) Silver speciation in wastewater effluent, surface waters, and pore waters. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 18(12):2667–2673.

Alexander G, Young D (1976) Trace metals in southern California mussels. *Marine Pollution Bulletin*, 7:7–9.

Anderlini V (1974) The distribution of heavy metals in the red abalone, *Haliotis rufescens*, on the California coast. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 2:253–265.

Anderlini V (1992) The effect of sewage on trace metal concentrations and scope for growth in *Mytilus edulis* and *Perna canaliculus* from Wellington Harbour, New Zealand. *Science of the Total Environment*, 125:263–288.

ATSDR (1990) *Toxicological profile for silver*. Atlanta, GA, US Department of Health and Human Services, Public Health Service, Agency for Toxic Substances and Disease Registry (TP-90-24).

Bard C, Murphy J, Stone DL, Terhaar C (1976) Silver in photoprocessing effluents. *Journal of the Water Pollution Control Federation*, 48:389–394.

Becker PR, Mackey EA, Demiralp R, Suydam R, Early G, Koster BJ, Wise SA (1995) Relationship of silver with selenium and mercury in the liver of two species of toothed whales (Odontocetes). *Marine Pollution Bulletin*, 30(4):262–271.

Beglinger JM, Ruffing CJ (1997) Effects of silver sulfide on the terrestrial earthworm. In: Andren A, Bober T, eds. *Transport, fate, and effects of silver in the environment. Proceedings of the 5th international conference.* 28 September – 1 October 1997, Hamilton, Ontario. Madison, WI, University of Wisconsin Sea Grant Institute, pp. 313–314.

Bell R, Kramer J (1999) Structural chemistry and geochemistry of silver-sulfur compounds: Critical review. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 18(1):9–22.

Berrow S (1991) Heavy metals in sediments and shellfish from Cork Harbour, Ireland. *Marine Pollution Bulletin*, 22:467–469.

Berry W, Cantwell M, Edwards P, Serbst J, Hansen D (1999) Predicting toxicity of sediments spiked with silver. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 18(1):40–48.

Berthet B, Amiard J, Amiard-Triquet C, Martoja M, Jeantet A (1992) Bioaccumulation, toxicity and physico-chemical speciation of silver in bivalve molluscs: ecotoxicological and health consequences. *The Science of the Total Environment*, 125:97–122.

Birge W, Zuiderveen J (1996) The comparative toxicity of silver to aquatic biota. In: Andren W, Bober T, eds. *Transport, fate and effects of silver in the environment. Abstracts of the 3rd international conference*. 6–9 August 1995, Washington, DC. Madison, WI, University of Wisconsin Sea Grant Institute, pp. 79–85.

Bloom N, Crecilius E (1987) Distribution of silver, mercury, lead, copper and cadmium in central Puget Sound sediments. *Marine Chemistry*, 21:377–390.

Brooke L, Erickson R, Kahl M, Vande-Venter F, Harting S, Markee T, Stephan C, Spehar R (1994) Effects of laboratory test conditions on the toxicity of silver to aquatic organisms. In: Andren A, Bober T, eds. *Transport, fate, and effects of silver in the environment. Proceedings of the 2nd international conference*. 11–14 September 1994. Madison, WI, University of Wisconsin Sea Grant Institute, pp. 119–122.

Bruland K, Bertine K, Koide M, Goldberg E (1974) History of metal pollution in southern California coastal zone. *Environmental Science and Technology*, 8:425–432.

Bryan G (1973) The occurrence and seasonal variation of trace metals in the scallops *Pecten maximus* (L.) and *Chlamys opercularis* (L.). *Journal of the Marine Biological Association of the United Kingdom*, 53:145–166.

Bryan G, Hummerstone L (1977) Indicators of heavy metal contamination in the Looe estuary (Cornwall) with particular regard to silver and lead. *Journal of the Marine Biological Association of the United Kingdom*, 57:75–92.

Bryan G, Langston W (1992) Bioavailability, accumulation and effects of heavy metals in sediments with special reference to United Kingdom estuaries: a review. *Environmental Pollution*, 76:89–131.

Buhl K, Hamilton S (1991) Relative sensitivity of early life stages of Arctic grayling, coho salmon, and rainbow trout to nine inorganics. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 22:184–197.

Bury N, Wood C (1999) Mechanism of branchial apical silver uptake by rainbow trout is via the proton-coupled Na(+) channel. *American Journal of Physiology — Regulatory Integrative and Comparative Physiology*, 277(5):R1385–R1391.

Bury N, Galvez F, Wood C (1999a) Effects of chloride, calcium, and dissolved organic carbon on silver toxicity: Comparison between rainbow trout and fathead minnows. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 18(1):56–62.

Bury N, Grosell M, Grover A, Wood C (1999b) ATP-dependent silver transport across the basolateral membrane of rainbow trout gills. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 159(1):1–8.

Bury N, McGeer J, Wood C (1999c) Effects of altering freshwater chemistry on physiological responses of rainbow trout to silver exposure. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 18(1):49–55.

Cain D, Luoma S (1990) Influence of seasonal growth, age, and environmental exposure on Cu and Ag in a bivalve indicator, *Macoma balthica*, in San Francisco Bay. *Marine Ecology — Progress Series*, 60:45–55.

Calabrese A, MacInnes J, Nelson D, Miller J (1977a) Survival and growth of bivalve larvae under heavy-metal stress. *Marine Biology*, 41:179–184.

Calabrese A, Thurberg F, Gould E (1977b) Effects of cadmium, mercury, and silver on marine animals. *Marine Fisheries Review*, 39:5–11.

Calabrese A, MacInnes J, Nelson D, Greig R, Yevich P (1984) Effects of long term exposure to silver or copper on growth, bioaccumulation and histopathology in the blue mussel *Mytilus edulis*. *Marine Environmental Research*, 11:253–274.

Call D, Polkinghorne C, Markee T, Brooke L, Geiger D, Gorsuch J, Robillard K (1999) Silver toxicity to *Chironomus tentans* in two freshwater sediments. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 18(1):30–39.

Coleman R, Cearley J (1974) Silver toxicity and accumulation in largemouth bass and bluegill. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 12:53–61.

Connell D, Sanders J, Riedel G, Abbe G (1991) Pathways of silver uptake and trophic transfer in estuarine organisms. *Environmental Science and Technology*, 25:921–924.

Crecelius E (1993) The concentration of silver in mussels and oysters from NOAA National Status and Trends Mussel Watch sites. In: Andren A, Bober T, Crecelius E, Kramer J, Luoma S, Rodgers J, Sodergren A, eds. *Transport, fate, and effects of silver in the environment. Proceedings of the 1st international conference*. 8–10 August 1993. Madison, WI, University of Wisconsin Sea Grant Institute, pp. 65–66.

Daskalakis K (1996) Silver in oyster soft tissue: relations to site selection and sampling size. In: Andren A, Bober T, eds. *Transport, fate, and effects of silver in the environment. Abstracts of the 3rd international conference*. 6–9 August 1995, Washington, DC. Madison, WI, University of Wisconsin Sea Grant Institute.

Davies P, Goettl J, Sinley J (1978) Toxicity of silver to rainbow trout. *Water Research*, 12:113–117.

DEC (1993) *Lower Genesee River Project. Phase 1 report — summary 1992 results*. Albany, NY, New York State Department of Environmental Conservation, 147 pp.

Diamond J, Mackler D, Collins M, Gruber D (1990) Derivation of freshwater silver criteria for the New River, Virginia, using representative species. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 9:1425–1434.

Di Toro DM, Kavvadas CD, Mathew R, Paquin PR, Winfield RP (2001*) The persistence and availability of metals in aquatic environments.* Ottawa, Ontario, International Council on Metals and the Environment, 67 pp.

DiVincenzo G, Giordano C, Schriever L (1985) Biological monitoring of workers exposed to silver. *International Archives of Occupational and Environmental Health*, 56:207–215.

Domsch K (1984) Effects of pesticides and heavy metals on biological processes in soil. *Plant and Soil*, 76: 367–378.

Eisler R (1981) *Trace metal concentrations in marine organisms*. New York, NY, Pergamon Press, 687 pp.

Eisler R (1997) *Silver hazards to fish, wildlife and invertebrates: A synoptic review*. Washington, DC, US Department of the Interior, National Biological Service, 44 pp. (Biological Report 32 and Contaminant Hazard Reviews Report 32).

Eisler R (2000) Silver. In: *Handbook of chemical risk assessment. Health hazards to humans, plants, and animals. Volume 1. Metals*. Boca Raton, FL, Lewis Publishers, pp. 499–550.

Eisler R, Barry M, Lapan R, Telek G, Davey E, Soper A (1978) Metal survey of the marine clam *Pitar morrhuana* collected near a Rhode Island (USA) electroplating plant. *Marine Biology*, 45:311–317.

Erickson R, Brooke L, Kahl M, Venter F, Harting S, Markee T, Spehar R (1998) Effects of laboratory test conditions on the toxicity of silver to aquatic organisms. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 17(4):572–578.

Falandysz J, Danisiewicz D (1995) Bioconcentration factors (BCF) of silver in wild *Agaricus campestris*. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 55:122–129.

Ferguson E, Hogstrand C (1998) Acute silver toxicity to seawater-acclimated rainbow trout: Influence of salinity on toxicity and silver speciation. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 17(4):589–593.

Fisher N, Wang W (1998) Trophic transfer of silver to marine herbivores: A review of recent studies. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 17(4):562–571.

Fisher N, Wang W, Reinfelder J, Luoma S (1994) Bioaccumulation of silver in marine bivalves. In: Andren A, Bober T, eds. *Transport, fate, and effects of silver in the environment. Proceedings of the 2nd international conference*. 11–14 September 1994. Madison, WI, University of Wisconsin Sea Grant Institute, pp. 139–140.

Forsythe BL, Cobb GP, La Point TW, Klaine S (1996) The bioconcentration and bioaccumulation of silver in an experimental freshwater ecosystem. In: Andren A, Bober T, eds. *Transport, fate, and effects of silver in the environment. Proceedings of the 4th international conference*. 25–28 August 1996. Madison, WI, University of Wisconsin Sea Grant Institute, pp. 185–188.

Fortin C, Campbell P (2000) Silver uptake by the green alga *Chlamydomonas reinhardtii* in relation to chemical speciation: Influence of chloride. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 19(11):2769–2778.

Fowler B, Nordberg G (1986) Silver. In: Friberg L, Nordberg G, Vouk V, eds. *Handbook on the toxicology of metals. Volume II. Specific metals.* New York, NY, Elsevier, pp. 521–530.

Fowler S, Oregioni B (1976) Trace metals in mussels from the N.W. Mediterranean. *Marine Pollution Bulletin*, 7:26–29.

Freeman R (1979) Ecological kinetics of silver in an alpine lake ecosystem. In: Marking L, Kimerle R, eds. *Aquatic toxicology. Proceedings of the 2nd annual symposium on aquatic toxicology*. Philadelphia, PA, American Society for Testing and Materials, pp. 342–358 (ASTM Special Technical Publication 667).

Garnier J, Baudin J, Foulquier L (1990) Accumulation from water and depuration of ^{110m}Ag by a freshwater fish, *Salmo trutta* L. *Water Research*, 24:1407–1414.

Gill GA, Wen L-S, Lehman R, Tang D, Santschi P (1997) Silver in Colorado watersheds. In: Andren A, Bober T, eds. *Transport, fate, and effects of silver in the environment. Proceedings of the 5th international conference*. 28 September – 1 October 1997, Hamilton, Ontario. Madison, WI, University of Wisconsin Sea Grant Institute, pp. 155–160.

Gould E, MacInnes J (1977) Short-term effects of two silver salts on tissue respiration and enzyme activity in the cunner (*Tautoglolabrus adspersus*). *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 18:401–408.

Greig R (1975) Comparison of atomic absorption and neutron activation analyses for determination of silver, chromium, and zinc in various marine organisms. *Analytical Chemistry*, 47:1682–1684.

Greig R (1979) Trace metal uptake by three species of mollusks. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 22:643–647.

Greig R, Wenzloff D (1977) Trace metals in finfish from the New York Bight and Long Island Sound. *Marine Pollution Bulletin*, 8:198–200.

Greig RA, Wenzloff DR, Pearce JB (1976) Distribution and abundance of heavy metals in finfish, invertebrates, and sediments collected at a deepwater disposal site. *Marine Pollution Bulletin*, 7:185–187.

Greig R, Adams A, Wenzloff D (1977a) Trace metal content of plankton and zooplankton collected from the New York Bight and Long Island Sound. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 18:3–8.

Greig R, Wenzloff D, Nelson B, Shelpuk C (1977b) Trace metals in organisms from ocean disposal sites of the middle eastern United States. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 6:395–409.

Grosell M, Hogstrand C, Wood C, Hansen H (2000) A nose-to-nose comparison of the physiological effects of exposure to ionic silver versus silver chloride in the European eel (*Anguilla anguilla*) and the rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*). *Aquatic Toxicology*, 48(2–3):327–342.

Guadagnolo C, Brauner C, Wood C (2001) Chronic effects of silver exposure on ion levels, survival, and silver distribution within developing rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) embryos. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 20(3):553–560.

Hellou J, Warren W, Payne J, Belkhode S, Lobel P (1992) Heavy metals and other elements in three tissues of cod, *Gadus morhua* from the northwest Atlantic. *Marine Pollution Bulletin*, 24:452–458.

Hirsch M (1998a) Availability of sludge-borne silver to agricultural crops. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 17(4):610–616.

Hirsch M (1998b) Bioaccumulation of silver from laboratory-spiked sediments in the oligochaete (*Lumbriculus variegatus*). *Environmental Toxicology and Chemistry*, 17(4):605–609.

Hirsch M (1998c) Toxicity of silver sulfide-spiked sediments to the freshwater amphipod (*Hyalella azteca*). *Environmental Toxicology and Chemistry*, 17(4):601–604.

Hirsch M, Ritter M, Roser K, Garrisi P, Forsythe S (1993) The effect of silver on plants grown in sludge-amended soils. In: Andren A, Bober T, Crecelius E, Kramer J, Luoma S, Rodgers J, Sodergren A, eds. *Transport, fate, and effects of silver in the environment. Proceedings of the 1st international conference*. 8–10 August 1993. Madison, WI, University of Wisconsin Sea Grant Institute, pp. 69–73.

Hogstrand C, Wood C (1998) Toward a better understanding of the bioavailability, physiology and toxicity of silver in fish: Implications for water quality criteria. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 17(4):547–561.

Hogstrand C, Galvez F, Wood C (1996) Toxicity, silver accumulation and metallothionein induction in freshwater rainbow trout during exposure to different silver salts. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 15:1102–1108.

Hook S, Fisher N (2001) Sublethal effects of silver in zooplankton: importance of exposure pathways and implications for toxicity testing. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 20(3):568–574.

Hornberger M, Luoma MS, Cain D, Parchaso F, Brown C, Bouse R, Wellise C, Thompson J (1999) *Bioaccumulation of metals by the bivalve Macoma balthica at a site in South San Francisco Bay between 1977 and 1997: long term trends and associated biological effects with changing pollutant loadings.* US Geological Survey (USGS Open File Report 99-55) [cited in Luoma et al., 2001].

IPCS (1999a) *International Chemical Safety Card — Silver*. Geneva, World Health Organization, International Programme on Chemical Safety (ICSC 0810).

IPCS (1999b) *International Chemical Safety Card — Silver nitrate*. Geneva, World Health Organization, International Programme on Chemical Safety (ICSC 1116).

Janes N, Playle R (1995) Modeling silver binding to gills of rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*). *Environmental Toxicology and Chemistry*, 14:1847–1858.

Jeanthon C, Prieur D (1990) Susceptibility to heavy metals and characterization of heterotrophic bacteria isolated from two hydrothermal vent polychaete annelids, *Alvinella pompejana* and *Alvinella caudata*. *Applied and Environmental Microbiology*, 56:3308–3314.

Karen D, Ownby D, Forsythe B, Bills T, La Point T, Cobb G, Klaine S (1999) Influence of water quality on silver toxicity to rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*), fathead minnows (*Pimephales promelas*), and water fleas (*Daphnia magna*). *Environmental Toxicology and Chemistry*, 18(1):63–70.

Kouadio I, Kirschenbaum L, Mehrota R (1990) The oxidation of iodide by the tetrahydroxoargentate (III) ion in aqueous alkaline media. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, 1990:1928–1933.

Lande E (1977) Heavy metal pollution in Trondheimsfjorden, Norway, and the recorded effects on the fauna and flora. *Environmental Pollution*, 12:187–198.

LeBlanc G, Mastone J, Paradice A, Wilson B, Lockhart H, Robillard K (1984) The influence of speciation on the toxicity of silver to fathead minnow (*Pimephales promelas*). *Environmental Toxicology and Chemistry*, 3:37–46.

Leonhardt K, Pfeiffer W (1985) Die Wirkung von Schwermetallen im Klarschlamm-Kupfer, Zink und Silber. *Berichte – Wassergüte Wirtschaft und Gesundheitsingenieurwesen Technische Universitat Munchen*, 62: 61–155.

Lima A, Curtis C, Hammermeister D, Call D, Felhaber T (1982) Acute toxicity of silver to selected fish and invertebrates. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 29:184–189.

Luoma S (1994) Fate, bioavailability and toxicity of silver in estuarine environments. In: Andren A, Bober T, eds. *Transport, fate and effects of silver in the environment. Proceedings of the 2nd international conference*. 11–14 September 1994. Madison, WI, University of Wisconsin Sea Grant Institute, pp. 151–155.

Luoma S, Jenne E (1977) The availability of sediment-bound cobalt, silver, and zinc to a deposit-feeding clam. In: Drucker H, Wildung R, eds. *Biological implications of metals in the environment*. Washington, DC, US Energy Research and Development Administration, pp. 213–230 (ERDA Symposium Series 42).

Luoma S, Phillips D (1988) Distribution, variability, and impacts of trace elements in San Francisco Bay. *Marine Pollution Bulletin*, 19:413–425.

Luoma SN, Hogstrand C, Bell RA, Bielmyer GK, Galvez F, LeBlanc GA, Lee BG, Purcell TW, Santore RC, Santschi PH, Shaw JR (2001) Biological processes. In: Andren A, Bober T, eds. *Transport, fate, and effects of silver in the environment. Proceedings of the 6th international conference*. 21–25 August 1999. Madison, WI, University of Wisconsin Sea Grant Institute, pp. 71–100.

Lytle P (1984) Fate and speciation of silver in publicly owned treatment works. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 3:21–30.

Martin J, Elliot P, Anderlini V, Girvin D, Jacobs S, Risebrough R, Delong R, Gilmartin W (1976) Mercury–selenium–bromine imbalance in premature parturient California sea lions. *Marine Biology*, 35:91–104.

Martin M, Stephenson M, Smith D, Gitierrez-Galindo E, Munoz G (1988) Use of silver in mussels as a tracer of domestic wastewater discharge. *Marine Pollution Bulletin*, 19:512–520.

McGeer JC, Playle RC, Wood CM, Galvez F (2000) A physiologically based biotic ligand model for predicting the acute toxicity of waterborne silver to rainbow trout in freshwaters. *Environmental Science and Technology*, 34:4199–4207.

Miramand P, Bentley D (1992) Concentration and distribution of heavy metals in tissues of two cephalopods, *Eledone cirrhosa* and *Sepia officinalis*, from the French coast of the English Channel. *Marine Biology*, 114:407–414.

Morgan L, Galvez F, Munger R, Wood C, Henry R (1996) The physiological effects of acute silver exposure in rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*). In: Andren A, Bober T, eds. *Transport, fate, and effects of silver in the environment. Abstracts of the 3rd international conference*. 6–9 August 1995, Washington, DC. Madison, WI, University of Wisconsin Sea Grant Institute.

Morse J, Presley B, Taylor R, Benoit G, Santschi P (1993) Trace metal chemistry of Galveston Bay: water, sediment, and biota. *Marine Environmental Research*, 36:1–37.

Nalecz-Jawecki G, Demkowicz-Dobrzanski K, Sawicki J (1993) Protozoan *Spirostomum ambiguum* as a highly sensitive bioindicator for rapid and easy determination of water quality. *The Science of the Total Environment*, Supplement 2:1227–1234.

NAPM (1974) *Environmental effect of photoprocessing chemicals. Volume 1.* New York, NY, National Association of Photographic Manufacturers.

Navrot J, Amiel A, Kronfeld J (1974) *Patella vulgata*: a biological monitor of coastal metal pollution — a preliminary study. *Environmental Pollution*, 7:303–308.

Nebeker A, McAuliffe C, Mshar R, Stevens D (1983) Toxicity of silver to steelhead and rainbow trout, fathead minnows and *Daphnia*. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2:95–104.

Nehring R (1976) Aquatic insects as biological monitors of heavy metal pollution. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 15:147–154.

Nelson D, Calabrese A, Nelson B, MacInnes J, Wenzloff D (1976) Biological effects of heavy metals on juvenile bay scallops, *Argopecten irradians*, in short-term exposures. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 16:275–282.

Nelson D, Calabrese A, Greig R, Yevich P, Chang S (1983) Long-term silver effects on the marine gastropod *Crepidula fornicata*. *Marine Ecology — Progress Series*, 12:155–165.

Ownby DR, Karen DJ, Shupack DP, Day BS, La Point TW, Klaine SJ, Cobb GP (1997) Using spectroscopy and voltammetry to evaluate silver activity in aquatic toxicity evaluations. In: Andren A, Bober T, eds. *Transport, fate, and effects of silver in the*

environment. Proceedings of the 5th international conference. 28 September – 1 October 1997, Hamilton, Ontario. Madison, WI, University of Wisconsin Sea Grant Institute, pp. 59–62.

Pavlostathis S, Maeng S (1998) Aerobic biodegradation of a silver-bearing photoprocessing wastewater. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 17(4):617–624.

Pavlostathis S, Maeng S (2000) Fate and effect of silver on the anaerobic digestion process. *Water Research*, 34(16): 3957–3966.

Pentreath R (1977) The accumulation of ^{110m}Ag by the plaice, *Pleuronectes platessa* L. and the thornback ray, *Raja clavata* L. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*, 29:315–325.

Pouvreau B, Amiard J (1974) *Etude experimentale de l'accumulation de l'argent 110m chez divers organismes marine*. Paris, Commissariat à l'Energie Atomique (Report CEA-R-4571).

Presley B, Taylor R, Boohe P (1990) Trace metals in Gulf of Mexico oysters. *The Science of the Total Environment*, 97/98:551–593.

Pullen J, Rainbow P (1991) The composition of pyrophosphate heavy metal detoxification granules in barnacles. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*, 150:249–266.

Purcell TW, Peters JJ (1998) Sources of silver in the environment. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 17(4): 539–546.

Rains T, Watters R, Epstein M (1984) Application of atomic absorption and plasma emission spectrometry for environmental analysis. *Environment International*, 10:163–168.

Ratte HT (1998) *Silberverbindungen – Umweltverhalten, Bioakkumulation und Toxizität*. Landsberg, Ecomed Vlg.

Ratte H (1999) Bioaccumulation and toxicity of silver compounds: A review. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 18(1):89–108.

Reinfelder J, Chang S (1999) Speciation and microalgal bioavailability of inorganic silver. *Environmental Science and Technology*, 33(11):1860–1863.

Rodgers J, Deaver E, Rogers P (1994) Evaluations of the bioavailability and toxicity of silver in sediment. In: Andren A, Bober T, eds. *Transport, fate, and effects of silver in the environment. Proceedings of the 2nd international conference*. 11–14 September 1994. Madison, WI, University of Wisconsin Sea Grant Institute, pp. 131–137.

Rombough P (1985) The influence of the zona radiata on the toxicities of zinc, lead, mercury, copper and silver ions to embryos of steelhead trout *Salmo gairdneri*. *Comparative Biochemistry and Physiology*, 82C:115–117.

Rose K, Summers J, Mclean R, Domotor S (1988) Radiosilver (Ag-110m) concentrations in Chesapeake Bay oysters maintained near a nuclear powerplant: a statistical analysis. *Environmental Monitoring and Assessment*, 10:205–218.

Rouleau C, Gobeil C, Tjälve H (2000) Accumulation of silver from the diet in two marine benthic predators: the snow crab (*Chionoecetes opilio*) and the American plaice (*Hippoglossoides platessoides*). *Environmental Toxicology and Chemistry*, 19(3):631–637.

Saeki K, Nakajima M, Loughlin T, Calkins D, Baba N, Kiyota M, Tatsukawa R (2001) Accumulation of silver in the liver of three species of pinnipeds. *Environmental Pollution*, 112(1):19–25.

Sanders J, Abbe G (1987) The role of suspended sediments and phytoplankton in the partitioning and transport of silver in estuaries. *Continental Shelf Research*, 7:1357–1361.

Sanders J, Abbe G (1989) Silver transport and impact in estuarine and marine systems. In: Suter G, Lewis M, eds. *Aquatic toxicology and environmental fate. Volume 11.* Philadelphia, PA, American Society for Testing and Materials, pp. 5–18 (ASTM Special Technical Publication 1007).

Sanders J, Cibik S (1988) Response of Chesapeake Bay phytoplankton communities to low levels of toxic substances. *Marine Pollution Bulletin*, 19:439–444.

Sanders J, Abbe G, Riedel G (1990) Silver uptake and subsequent effects on growth and species composition in an estuarine community. *The Science of the Total Environment*, 97/98:761–769.

Sanders J, Riedel G, Abbe G (1991) Factors controlling the spatial and temporal variability of trace metal concentrations in *Crassostrea virginica* (Gmelin). In: Elliot M, Ducrotoy J, eds. *Estuaries and coasts: spatial and temporal intercomparisons.* Proceedings of the Estuarine and Coastal Sciences Association Symposium, 4–8 September 1989, University of Caen, France. Fredensborg, Olsen & Olsen, pp. 335–339 (ECSA Symposium 19).

Schildkraut D (1993) Application of analytical voltammetric methods to the determination of silver at sub ng/mL levels. In: Andren A, Bober T, Crecelius E, Kramer J, Luoma S, Rodgers J, Sodergren A, eds. *Transport, fate, and effects of silver in the environment. Proceedings of the 1st international conference.* 8–20 August 1993. Madison, WI, University of Wisconsin Sea Grant Institute, pp. 5–7.

Schildkraut D, Dao P, Twist J, Davis A, Robillard K (1998) Determination of silver ions at sub microgram-per-liter levels using anodic square-wave stripping voltammetry. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 17(4):642–649.

Scow K, Goyer M, Nelken L et al. (1981) *Exposure and risk assessment for silver.* Technical report prepared for Office of Water Regulations and Standards, US Environmental Protection Agency, Washington, DC, by Arthur D. Little, Inc., Cambridge, Massachusetts (PB85-211993).

Shafer M, Overdier J, Armstrong D (1998) Removal, partitioning, and fate of silver and other metals in wastewater treatment plants and effluent-receiving streams. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 17(4):630–641.

Shaw J, Wood C, Birge W, Hogstrand C (1998) Toxicity of silver to the marine teleost (*Oligocottus maculosus*): Effects of salinity and ammonia. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 17(4):594–600.

Silver Institute (2000) *World Silver Survey 2000.* Washington, DC, The Silver Institute.

Smith I, Carson B (1977) *Trace metals in the environment. Volume 2. Silver*. Ann Arbor, MI, Ann Arbor Science Publishers, 469 pp.

Song S, Osteryoung J (1993) Determination of silver (I) ion by anodic tripping in flow injection system. In: Andren A, Bober T, Crecelius E, Kramer J, Luoma S, Rodgers J, Sodergren A, eds. *Transport, fate, and effects of silver in the environment. Proceedings of the 1st international conference*. 8–10 August 1993. Madison, WI, University of Wisconsin Sea Grant Institute, pp. 109–111.

Starkey B, Taylor A, Walker A (1987) Measurement of silver in blood by electrothermal atomic absorption spectrometry (ET-AAS). *Annals of Clinical Biochemistry*, 24:191–193.

Stephenson J, Leonard G (1994) Evidence for the decline of silver and lead and the increase of copper from 1977 to 1990 in the coastal marine waters of California. *Marine Pollution Bulletin*, 28:148–153.

Sun Y, Kirshenbaum L, Kouadio I (1991) Kinetics and mechanism of the multi-step oxidation of ethylenediaminetetracetate by $[Ag(OH)_4]^-$ in alkaline media. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, 1991:2311–2315.

Szefer P, Pempkowiak J, Skwarzec B, Bojanowski R, Holm E (1993) Concentration of selected metals in penguins and other representative fauna of the Antarctica. *The Science of the Total Environment*, 138:281–288.

Szefer P, Szefer K, Pempkowiak J, Skwarzec B, Bojanowski R, Holm E (1994) Distribution and coassociations of selected metals in seals of the Antarctic. *Environmental Pollution*, 83:341–349.

Terhaar C, Ewell W, Dziuba S, White W, Murphy P (1977) A laboratory model for evaluating the behavior of heavy metals in an aquatic environment. *Water Research*, 11:101–110.

Thurberg F, Calabrese A, Dawson M (1974) Effects of silver on oxygen consumption of bivalves at various salinities. In: Vernberg F, Vernberg W, eds. *Pollution and physiology of marine organisms*. New York, NY, Academic Press, pp. 67–78.

TRI (1999) *Toxic Release Inventory*. US Environmental Protection Agency (http://www.epa.gov/TRI).

US EPA (1980) *Ambient water quality criteria for silver*. Washington, DC, US Environmental Protection Agency (440/5-80-071).

Webb N, Wood C (1998) Physiological analysis of the stress response associated with acute silver nitrate exposure in freshwater rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*). *Environmental Toxicology and Chemistry*, 17(4):579–588.

Webb N, Wood C (2000) Bioaccumulation and distribution of silver in four marine teleosts and two marine elasmobranchs: influence of exposure duration, concentration, and salinity. *Aquatic Toxicology*, 49(1–2):111–129.

Wen L-S, Tang D, Lehman R, Gill G, Santschi P (1997) Dissolved and colloidal Ag in natural waters — analytical aspects. In: Andren A, Bober T, eds. *Transport, fate, and effects of silver in the environment. Proceedings of the 5th international conference*. 28 September – 1 October 1997, Hamilton, Ontario. Madison, WI, University of Wisconsin Sea Grant Institute, pp. 415–420.

Whitlow S, Rice D (1985) Silver complexation in river waters of central New York. *Water Research*, 19:619–626.

Williams P, Dusenbery D (1990) Aquatic toxicity testing using the nematode, *Caernorhabditis elegans*. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 9:1285–1290.

Wingert-Runge B, Andren A (1994) Desorption behavior of silver from natural sediments under freshwater and marine conditions. In: Andren A, Bober T, eds. *Transport, fate, and effects of silver in the environment. Proceedings of the 2nd international conference*. 11–14 September 1994. Madison, WI, University of Wisconsin Sea Grant Institute, pp. 89–93.

Wood C, Munger S, Galvez F, Hogstrand C (1994) The physiology of silver toxicity in freshwater fish. In: Andren A, Bober T, eds. *Transport, fate, and effects of silver in the environment. Proceedings of the 2nd international conference*. 11–14 September 1994. Madison, WI, University of Wisconsin Sea Grant Institute, pp. 109–114.

Wood C, Hogstrand C, Galvez F, Munger R (1996a) The physiology of waterborne silver toxicity in freshwater rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*): 1. The effects of ionic Ag^+. *Aquatic Toxicology*, 35:93–109.

Wood C, Hogstrand C, Galvez F, Munger R (1996b) The physiology of waterborne silver toxicity in freshwater rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*): 2. The effects of silver thiosulfate. *Aquatic Toxicology*, 35:111–125.

Wood C, Morgan I, Galvez F, Hogstrand C (1996c) The toxicity of silver in fresh and marine waters. In: Andren A, Bober T, eds. *Transport, fate, and effects of silver in the environment. Abstracts of the 3rd international conference*. 6–9 August 1995, Washington, DC. Madison, WI, University of Wisconsin Sea Grant Institute.

Wood C, Playle R, Hogstrand C (1999) Physiology and modeling of mechanisms of silver uptake and toxicity in fish. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 18(1):71–83.

添付資料 1　原資料

Eisler R (1997) *Silver hazards to fish, wildlife, and invertebrates: A synoptic review*. Washington, DC, US Department of the Interior, National Biological Service, 44 pp. (Biological Report 32 and Contaminant Hazard Reviews Report 32)

原資料は 3 人の内部レビュアーと 3 人の外部レビュアーによりピアレビューが行われた。レビュアーのコメントに対する著者の回答が納得できるものであったことが US Geological Survey Patuxent Wildlife Research Center の Assistant Director により承認され、原資料の採録が正式に承認された。

添付資料 2　CICAD ピアレビュー

銀および銀化合物に関する CICAD 原案は、IPCS 窓口機関や参加機関と連絡をとった後、検討のため IPCS が認定した機関と組織、ならびに専門家に送られた。以下の関係各機関からコメントが寄せられた。

R. Benson, Drinking Water Program, US Environmental Protection Agency, Denver, CO, USA

C. Cubbison, National Center for Environmental Assessment, US Environmental Protection Agency, Cincinnati, OH, USA

J.W. Gorsuch, Eastman Kodak Company, Rochester, NY, USA

C. Hiremath, National Center for Environmental Assessment, US Environmental Protection Agency, Washington, DC, USA

J. Kielhorn, Fraunhofer Institute of Toxicology and Aerosol Research, Hanover, Germany

G. Koennecker, Fraunhofer Institute of Toxicology and Aerosol Research, Hanover, Germany

S. Tao, Center for Food Safety and Applied Nutrition, Food and Drug Administration, College Park, MD, USA

J. Temmink, Wageningen University, Wageningen, The Netherlands

M. Vojtisek, National Institute of Public Health, Prague, Czech Republic

添付資料 3—CICAD 最終検討委員会

カナダ、オタワ　2001 年 10 月 29 日～11 月 1 日

メンバー

Mr R. Cary, Health and Safety Executive, Merseyside, United Kingdom

Dr T. Chakrabarti, National Environmental Engineering Research Institute, Nehru Marg, India

Dr B.-H. Chen, School of Public Health, Fudan University (formerly Shanghai Medical University), Shanghai, China

Dr R. Chhabra, National Institute of Environmental Health Sciences, National Institutes of Health, Research Triangle Park, NC, USA (*テレビ会議参加者*)

Dr C. De Rosa, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Department of Health and Human Services, Atlanta, GA, USA (*座長*)

Dr S. Dobson, Centre for Ecology and Hydrology, Huntingdon, Cambridgeshire, United Kingdom (*副座長*)

Dr O. Faroon, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Department of Health and Human Services, Atlanta, GA, USA

Dr H. Gibb, National Center for Environmental Assessment, US Environmental Protection Agency, Washington, DC, USA

Ms R. Gomes, Healthy Environments and Consumer Safety Branch, Health Canada, Ottawa, Ontario, Canada

Dr M. Gulumian, National Centre for Occupational Health, Johannesburg, South Africa

Dr R.F. Hertel, Federal Institute for Health Protection of Consumers and Veterinary Medicine, Berlin, Germany

Dr A. Hirose, National Institute of Health Sciences, Tokyo, Japan

Mr P. Howe, Centre for Ecology and Hydrology, Huntingdon, Cambridgeshire, United Kingdom (*共同報告者*)

Dr J. Kielhorn, Fraunhofer Institute of Toxicology and Aerosol Research, Hanover, Germany (*共同報告者*)

Dr S.-H. Lee, College of Medicine, The Catholic University of Korea, Seoul, Korea

Ms B. Meek, Healthy Environments and Consumer Safety Branch, Health Canada, Ottawa, Ontario, Canada

Dr J.A. Menezes Filho, Faculty of Pharmacy, Federal University of Bahia, Salvador, Bahia, Brazil

Dr R. Rolecki, Nofer Institute of Occupational Medicine, Lodz, Poland

Dr J. Sekizawa, Division of Chem-Bio Informatics, National Institute of Health Sciences, Tokyo, Japan

Dr S.A. Soliman, Faculty of Agriculture, Alexandria University, Alexandria, Egypt

Dr M.H. Sweeney, Document Development Branch, Education and Information Division, National Institute for Occupational Safety and Health, Cincinnati, OH, USA

Dr J. Temmink, Department of Agrotechnology & Food Sciences, Wageningen University, Wageningen, The Netherlands

Ms D. Willcocks, National Industrial Chemicals Notification and Assessment Scheme (NICNAS), Sydney, Australia

EU 代表

Dr K. Ziegler-Skylakakis, European Commission, DG Employment and Social Affairs, Luxembourg

オブザーバー

Dr R.M. David, Eastman Kodak Company, Rochester, NY, USA

Dr R.J. Golden, ToxLogic LC, Potomac, MD, USA

Mr J.W. Gorsuch, Eastman Kodak Company, Rochester, NY, USA

Mr W. Gulledge, American Chemistry Council, Arlington, VA, USA

Mr S.B. Hamilton, General Electric Company, Fairfield, CN, USA

Dr J.B. Silkworth, GE Corporate Research and Development, Schenectady, NY, USA

Dr W.M. Snellings, Union Carbide Corporation, Danbury, CN, USA

Dr E. Watson, American Chemistry Council, Arlington, VA, USA

事務局

Dr A. Aitio, International Programme on Chemical Safety, World Health Organization, Geneva, Switzerland

Mr T. Ehara, International Programme on Chemical Safety, World Health Organization, Geneva, Switzerland

Dr P. Jenkins, International Programme on Chemical Safety, World Health Organization, Geneva, Switzerland

国際化学物質安全性カード

銀 ICSC番号 0810

銀
SILVER
Argentium
C.I. 77820
Ag
原子量 107.9

CAS番号 7440-22-4
RTECS番号 VW3500000
ICSC番号 0810

災害／暴露のタイプ	一次災害／急性症状	予防	応急処置／消火薬剤
火災	粉末を除き、不燃性。		
爆発			
身体への暴露		**粉塵の拡散を防ぐ！**	
吸入		局所排気または呼吸用保護具。	新鮮な空気、安静。
皮膚		保護手袋。	多量の水かシャワーで皮膚を洗い流す。
眼		安全眼鏡、または粉末の場合には呼吸用保護具と眼用保護具の併用。	数分間多量の水で洗い流し(できればコンタクトレンズをはずして)、医師に連れて行く。
経口摂取		作業中は飲食、喫煙をしない。	

漏洩物処理	貯蔵	包装・表示
・こぼれた物質を容器内に掃き入れる;湿らせてもよい場合は、粉塵を防ぐために湿らせてから掃き入れる。 ・残留分を注意深く集め、安全な場所に移す。 ・**この物質を環境中に放出してはならない**。	・アンモニア、濃い過酸化水素溶液、強酸から離しておく。	

重要データは次ページ参照

Prepared in the context of cooperation between the International Programme on Chemical Safety & the Commission of the European Communities © IPCS CEC 1993

国際化学物質安全性カード

銀 ICSC番号 0810

重要データ

物理的状態; 外観:
白色の金属。オゾン、硫化水素またはイオウに暴露すると黒ずむ。

物理的危険性:

化学的危険性:
アセチレンにより衝撃に敏感な化合物を生じる。酸と反応し、火災の危険をもたらす。濃い過酸化水素溶液と接触すると激しく分解し、酸素ガスが生じる。乾燥時にアンモニアと接触すると、爆発性の化合物を生成する。

許容濃度:
TLV(金属):0.1 mg/m³(TWA) (ACGIH 2001)

暴露の経路:
次の経路で体内に吸収される:吸入、経口摂取。

吸入の危険性:
20℃ではほとんど気化しない;しかし、拡散すると浮遊粒子が急速に有害濃度に達することがある。

短期暴露の影響:
大量の金属性銀の蒸気を吸入すると、肺水腫を伴う肺の損傷を起こすことがある。

長期または反復暴露の影響:
眼、鼻、咽頭、皮膚の灰青色の変色(銀中毒)を生じることがある。

物理的性質
・沸点:2212℃
・融点:962℃
・比重(水=1):10.5
・水への溶解性:溶けない

環境に関するデータ
・環境に有害な場合がある;水生生物への影響に特に注意すること。

注

付加情報

© IPCS, CEC, 1993

訳注：掲載の ICSC 日本語版は本 CICAD 日本語版作成時のものです。ICSC は更新されることがあります。http://www.nihs.go.jp/ICSC/　を参照してください。

国際化学物質安全性カード

硝酸銀

ICSC番号:1116

硝酸銀
SILVER NITRATE
$AgNO_3$
分子量:169.89

CAS登録番号:7761-88-8
RTECS番号:VW4725000
ICSC番号:1116
国連番号:1493
EC番号:047-001-00-2

災害／暴露のタイプ	一次災害／急性症状	予防	応急処置／消火薬剤
火災	不燃性だが、他の物質の燃焼を助長する。火災時に刺激性あるいは有毒なフュームやガスを放出する。	**引火性物質との接触禁止。**	大量の水周辺の火災時：全ての消火薬剤の使用可。
爆発			火災時：水を噴霧して容器類を冷却する。
身体への暴露		**粉塵の拡散を防ぐ！　作業環境管理を厳密に！**	
吸入	咽頭痛、咳、灼熱感、息切れ、息苦しさ、紫色(チアノーゼ)の唇や爪、紫色(チアノーゼ)の皮膚、めまい、頭痛、吐き気、錯乱、痙攣、意識喪失。症状は遅れて現われることがある。 「注」参照。	局所排気または呼吸用保護具。	新鮮な空気、安静。人工呼吸が必要になることがある。医療機関に連絡する。
皮膚	痛み、発赤、皮膚熱傷、水疱。 他の症状については「吸入」参照。	保護手袋、保護衣。	多量の水で洗い流した後、汚染された衣服を脱がせ、再度洗い流す。医療機関に連絡する。
眼	発赤、痛み、重度の熱傷、視力喪失。	顔面シールド、または粉末の場合には呼吸用保護具と眼用保護具の併用。	数分間多量の水で洗い流し(できればコンタクトレンズをはずして)、医師に連れて行く。
経口摂取	腹痛、灼熱感、ショック/虚脱。 他の症状については「吸入」参照。	作業中は飲食、喫煙をしない。	口をすすぐ。**吐かせない。** 医療機関に連絡する。

漏洩物処理	貯蔵	包装・表示
・こぼれた物質を密閉式容器内に掃き入れる。湿らせてもよい場合は、粉塵を避けるために湿らせてから掃き入れる。 ・残留分を多量の水で洗い流す。 ・**おがくず他可燃性吸収剤に吸収させてはならない。** ・**この物質を環境中に放出してはならない。** ・(個人用保護具：自給式呼吸器付完全保護衣)。	・可燃性物質、還元性物質から離しておく。 ・「化学的危険性」参照。 ・暗所に保管。 ・密封。	・EU分類 記号：C, N R：34-50/53 S：(1/2-)26-45-60-61 ・国連危険物分類(UN Hazard Class)：5.1 ・国連包装等級(UN Packing Group)：II

重要データは 次ページ参照

Prepared in the context of cooperation between the International Programme on Chemical Safety & the Commission of the European Communities © IPCS CEC 1993

国際化学物質安全性カード

硝酸銀

ICSC番号:1116

重要データ

物理的状態; 外観:
無臭、無色の透明または白色の結晶。

物理的危険性:

化学的危険性:
加熱すると分解し、窒素酸化物などの有毒なフュームを生じる。強力な酸化剤で、可燃性物質や還元性物質と激しく反応する。アセチレン、アルカリ、ハロゲン化物他多くの混触危険な化合物と反応し、火災や爆発の危険をもたらす。ある種のプラスチック、ゴム、被膜剤を侵す。

許容濃度:
TLV(Agとして)：0.01 mg/m³ (TWA) (ACGIH 2004)。

MAK：(吸入性画分) 0.01 mg/m³; ピーク暴露限度カテゴリーII(2); 妊娠中のリスクグループ:IIc (DFG 2004)。
(訳注：詳細は DFG の List of MAK and BAT values を参照)

暴露の経路:
体内への吸収経路：エーロゾルの吸入、経口摂取。

吸入の危険性:
20℃ではほとんど気化しないが、とくに粉末の場合、噴霧もしくは拡散すると浮遊粒子が急速に有害濃度に達することがある。

短期暴露の影響:
眼、皮膚、気道に対して腐食性を示す。
経口摂取すると、腐食性を示す。
血液に影響を与え、メトヘモグロビンを生成することがある。
これらの影響は遅れて現われることがある。
医学的な経過観察が必要である。

長期または反復暴露の影響:
血液に影響を与え、メトヘモグロビンを生成することがある。
吸入または経口摂取により、全身性銀中毒、眼および皮膚の灰色色素沈着、爪の褐色化を引き起こすことがある。

物理的性質	・沸点以下444℃で分解する ・融点：212℃ ・水への溶解性：非常によく溶ける
環境に関するデータ	・水生生物に対して毒性が非常に強い。

注

・暴露の程度によっては、定期検診が必要である。
・この物質により中毒を起こした場合は、特別の処置が必要である。指示のもとに適切な手段をとれるようにしておく。
・汚染された衣服は(火災の危険があるため)、多量の水ですすぎ洗いする。

Transport Emergency Card(輸送時応急処理カード)：TEC(R)－51G02-I+II+III
NFPA(米国防火協会)コード：H(健康危険性)1；F(燃焼危険性)0；R(反応危険性)0；OX

付加情報

© IPCS, CEC, 1993

訳注：掲載の ICSC 日本語版は本 CICAD 日本語版作成時のものです。ICSC は更新されることがあります。http://www.nihs.go.jp/ICSC/　を参照してください。