

銅 Copper (原著、全360頁、1998年発行)

1. 要約および結論

1.1 同定、物理的・化学的特性

銅は赤褐色の延性と展性に富む金属である。周期表のIB族に属している。環境中に見られる銅化合物は通常は2価であるが、金属、+1と+3価の状態でも存在することがある。銅は多様な鉱酸塩と有機化合物、および金属の形で自然界に見いだされる。金属銅は水、塩あるいは弱酸性溶液への溶解性は乏しいが、水酸化アンモニウムまたは炭酸塩の塩基性溶液と、硝酸および硫酸に溶解する。

銅は高い電気および熱伝導率を有し、腐食されない。

1.2 分析方法

無機および有機の、多様な銅化合物種について、環境中および生物試料中の銅を定量するための一連の試料採取法、調製法と分析法が開発されている。試料採取および調製中に、空気、塵埃、容器または試薬から分析試料中へ汚染する銅が分析誤差の主な原因であり、"清浄"な方法が不可欠である。

銅定量の比色法と重量分析法は使用が簡単であり、安価であるが、その有用性は高感度を必要としない場合に限られている。種々のマトリックス中の低濃度の銅の測定に、原子吸光分析(AAS)法が最も広く用いられている。蛍光AASよりはむしろ黒鉛炉原子吸光分析(GF-AAS)の利用によって、検出感度が劇的に高まっている。試料の前処理、分離と濃縮法しだいであるが、水中の銅検出限界は、GF-AASでは約1 µg/litre、AASでは20 µg/litreであることが報告されており、組織中では0.05-0.2 µg/gレベルがGF-AASによって検出されている。高温高周波誘導結合アルゴンプラズマを光源とする原子発光分光分析法(ICP-AES)または質量分析法(ICP-MS)のような発光法の使用によって、より高感度に測定することができる。その他のより感度が高い特殊な方法として、X線蛍光、イオン選択性電極電位差法、陽極ストリッピングボルタンメトリーおよび陰極ストリッピングボルタンメトリーなどが利用できる。

1.3 ヒトおよび環境の暴露源

自然界における銅の暴露源には、風塵、火山、腐敗しかけている植物、山火事と海水のしぶきが含まれる。人為的な排出には、製錬所、鑄鉄工場、発電所と自治体の焼却炉のような燃焼に基づくものが含まれる。陸地への銅の主な放出は銅山および汚水汚泥の残物と表土からである。農業に使用した銅製剤は土壤に放出された銅の2%とみなされている。

多くの工業用、市販用銅製品を製造するため、銅鉱石が採掘され、溶融、精錬されてい

る。銅は肥料、殺菌剤、殺真菌剤、殺藻剤（アルジサイド algicide）および防汚ペイントだけでなく、料理用具と配水システムに広く使用されている。銅は家畜類と家禽類の疾病抑制用の他に、動物飼料添加剤および成長促進剤にも使用されている。銅は硫化物鉱石の浮選活性化剤、木材防腐剤製造、電気めっき、アゾ色素製造、織物染料の媒染剤、石油精製および銅化合物の製造に工業的に使用されている。

1.4 環境中の移動、分布および変化

銅は微粒子物質と会合して大気中に放出され、重力による沈降、乾燥堆積物、雨による流出と降下により除去される。除去速度と発生源からの移動距離は発生源の特性、粒子サイズと風速に依存している。

銅は土壌の自然風化と工場および下水処理施設からの放出で水中に放出される。銅化合物は藻類駆除のため、意図的に散布されることもある。水中の環境における銅の運命は、錯形成反応、含水金属酸化物、粘土および有機物への収着と生物学的蓄積を含む幾つかの過程により影響を受ける。銅の物理化学的形態(種族分類 speciation)に関する情報は総銅濃度より多くの情報を提供する。水中に放出された銅の多くは粒子状であり、沈殿により底に沈むか、底質中の有機物質、含水鉄、マンガン酸化物および粘土または水柱に吸着される。水中の環境における銅濃度と銅のバイオアベイラビリティ(生物学的利用能, bioavailability)は水の硬度とアルカリ度、イオン強度、pH と酸化還元電位、錯体を形成するリガンド、懸濁粒子物および炭素、および底質と水との相互作用のような要因に依存している。

銅の最大量の放出は陸地への放出である；主な放出源は採鉱作業、農業、処理作業場から出される固形廃棄物と汚泥である。土壌に堆積した殆ど銅は強く吸着し、表面から数センチメートルの土壌中に残存する。銅は有機物質、炭酸塩鉱物、粘土鉱物、含水鉄とマンガン酸化物に吸着し、砂地の酸性土壌から最も多く溶脱する。陸地の環境では、土壌自身の性質、pH、酸化物の存在、酸化還元電位、荷電した表面、有機物質とカチオン交換を含む多くの重要な要因が土壌中の銅の運命に影響を及ぼす。

銅が生物に取込まれる場合、環境からの銅の生物学的蓄積が起こる。蓄積因子は各種生物間で大きく異なるが、低濃度暴露の場合に高くなる傾向にある。ある種の動物(例えば、二枚貝など)と陸生植物(例えば、汚染された土壌に生育した植物など)では蓄積により生体負荷量が非常に多くなることがある。しかし、多くの生物は銅の生体濃度を調節することができる。

1.5 環境中濃度とヒトへの暴露

銅の空気中濃度は製錬所、発電所および焼却炉のような主要な汚染源からの近さに依存している。銅は自然界に存在する元素であるため、水中に広く分布している。しかし、水中環境における銅濃度を解釈する際には十分注意しなければならない。水系における銅の環境レベルは通常、総銅濃度または溶解した濃度で測定されているが、後者の方が銅のバイオアベイラビリティにより対応している。

地方の大気中における銅の平均バックグラウンド濃度は 5 から 50 ng/m³ の範囲であり、非汚染区域における海水中の銅濃度は 0.15 μg/litre、淡水中の銅濃度は 1-20 μg/litre であ

ることが判明している。底質は重要な銅の除去源であり、蓄積場所である。自然界の淡水の底質における銅のバックグラウンド濃度は 16 から 5000 mg/kg(乾燥重量)の範囲であり、海洋の底質中の銅濃度は 2 から 740 mg/kg(乾燥重量)の範囲である。酸素欠乏状態の底質では、銅は硫化物として強く結合しており、生物には利用されない。非汚染区域の土壌中の銅の平均濃度は 30 mg/kg(2-250 mg/kg の範囲)であると報告された。銅は植物、無脊椎動物および魚類に蓄積されている。銅の非汚染区域の生物より汚染区域の生物の方が銅濃度が高いと報告されている。

非職業的に暴露される健常人の銅の主な暴露経路は経口である。成人における日常の食餌からの銅の平均摂取量は 0.9 と 2.2 mg の間の範囲であり、大多数の調査では摂取量がこの範囲の下限であることが分かっている。摂取量の違いは世界中で行われている農業および食品加工作業の違いだけでなく、食事習慣の違いを反映している。ある場合、特に、腐食性の水が銅パイプにたまっている家庭では、飲料水中の銅が 1 日総摂取量に実質的に追加される可能性がある。腐食性の水を銅パイプで配水している場合に、銅の摂取量が 1 日数 mg 以上になることがあるが、銅パイプを使用していないか、または腐食性でない水を用いている家庭でも、飲料水からの銅の摂取量がまれに 0.1 mg/日を超えることがある。1 日の銅の経口総摂取量(食品プラス飲料水)は、時々、5 mg/日を超えることがあるが、一般に、1 から 2 mg/日の間である。他の全ての経路からの銅の摂取(吸入と経皮)は経口摂取と比較すれば重要ではない。吸入では、塵埃と煤煙から 0.3-2.0 ?g/日の銅が追加されている。銅の IUDs を使用している女性では、これからの銅の暴露は 1 日 80 ?g か、それ以下だけである。

1.6 実験動物およびヒトにおける体内動態と代謝

銅の恒常性には銅の不可欠性と毒性の 2 つが関係している。銅の不可欠性は多くの触媒性タンパク質と構造タンパク質への特異的な銅取込みに起因している。銅の摂取、タンパク質への取込みと排出の細胞内経路は哺乳動物で保存されており、銅自身により調節されている。

銅は胃腸管から主に吸収される。食餌中の銅の 20%から 60%は吸収され、残りは糞中へ排泄される。銅が基底側膜を一旦通過すると、血清アルブミンに結合して肝臓へ輸送される。銅の恒常性にとって肝臓は重要な臓器である。胆汁を介する排泄、または細胞内および細胞外タンパク質に取込まれて、銅が分配される。主な排泄経路は胆汁中へである。末梢組織への銅の輸送は血清アルブミン、セルロプラスミン、または低分子錯体に結合して、血漿を介して行われる。

哺乳動物における銅の恒常性を調べる方法には食餌分析とバランス試験がある。銅の欠乏と過剰を理解するためには、アイソトープとこれらの過程の標準化した生化学的分析が不可欠である。

恒常性による制御を超えた場合の銅の生化学的毒性は、直接あるいは酸素ラジカル機構による DNA、膜およびタンパク質のような生体分子の構造と機能に及ぼす銅の作用によって引き起こされる。

1.7 実験動物および *in vitro* 試験系に及ぼす影響

銅の単回経口投与による毒性は動物種間で大きく異なる(LD₅₀ は 15-1664 mg Cu/kg 体重の範囲)。水溶性の高い塩類(硫酸銅(II)、塩化銅(II))は水溶性の低い塩類(水酸化銅(II)、酸化銅(II))より一般に毒性が強い。死亡する前に、胃内出血、頻脈、血圧低下、溶血クリーゼ、痙攣および麻痺が起こる。経皮暴露による LD₅₀ 値は、ラットとウサギではそれぞれ、> 1124 と > 2058 mg Cu/kg 体重と報告された。吸入による LC₅₀ (暴露期間は明記されていない)はウサギにおいては > 1303 mg Cu/kg 体重であり、1.3 mg Cu/m³ に 1 時間、暴露させたモルモットにおいては呼吸機能が低下した。

硫酸銅(II) 305 mg Cu/kg/日を 15 日間、ラットに経口的に与えた混餌試験では、血液生化学および血液学的変化(特に貧血)と肝臓、腎臓および肺に有害な作用を示した。他の銅化合物および他の動物種でもその作用は質的に同じであった。この試験における無影響量(NOEL)は 23 mg Cu/kg 体重/日であった。しかし、ヒツジでは特に感受性が高く、硫酸銅(II)または酢酸銅(II)、1.5-7.5 mg Cu/kg 体重/日の反復投与で、進行性の肝障害、溶血クリーゼを起し、最終的には死亡した。

ラットとマウスを用いた長期暴露試験において、138 mg Cu/kg 体重/日(ラット)と 1000 mg Cu/kg 体重/日(マウス)を摂取後、用量依存的な成長の減少以外の明らかな毒性徴候は示さなかった。無毒性量(NOEL)は、ラットにおいては 17 mg Cu/kg 体重/日、雌雄のマウスにおいてはそれぞれ、126 と 44mg Cu/kg 体重/日であった。その作用には肝臓の炎症と腎尿細管上皮の変性が含まれていた。

生殖および発生毒性試験は限定されていた。長期間、30 mg Cu/kg 体重/日、以上を投与したラットにおいて、精巣変性と新生児の体重と臓器重量の減少がみられ、高投与量群(> 80 mg Cu/kg 体重/日)においては胎児毒性と奇形がみられた。

硫酸銅(II)は細菌を用いる試験で変異原性を示さなかったが、ラット肝細胞における用量依存的な不定期 DNA 合成の増加がみられた。マウスの小核試験において、1 試験では最高静脈投与量(1.7 mg Cu/kg 体重)で染色体切断の有意な増加が示されたが、5.1 mg Cu/kg 体重まで静脈投与した他の試験では影響はみられなかった。

神経毒性試験では、行動に及ぼす影響は示さないが、神経化学的变化が 20-40 mg Cu/kg 体重/日の経口投与後に報告されている。免疫毒性試験は限定されているが、約 10 mg Cu/kg 体重/日を飲料水から経口摂取させたマウスにおいて、体液性および細胞性免疫機能の低下が示された。

1.8 ヒトに及ぼす影響

銅は必須元素であり、有害な健康影響は銅の過剰と欠乏に関係している。銅の欠乏は貧血、好中球減少症と骨異常に関連しているが、臨床的に明らかな欠乏はヒトにおいては比較的少ない。血清銅とセルロプラスミン濃度は中等度から高度の銅欠乏の測定に有用であるが、軽度の欠乏に対しては測定感度が低く、バランス試験データが臨床的効果の予測に用いられることがある。

偶発的な急性銅中毒の発生以外には、通常の人々においてその影響が殆んど示されていない。自殺を目的としたか、事故による経口暴露に伴う単回暴露後の作用は、金属性味覚、上腹部痛、頭痛、悪心、めまい、嘔吐と下痢、頻脈、呼吸困難、溶血性貧血、血尿、胃腸管の大出血、肝および腎不全と死亡であると報告されている。高濃度の銅を含む飲料水の単回および反復摂取でも胃腸管への作用がみられ、銅の慢性摂取による肝不全が報告され

ている。経皮暴露は全身性の毒性には関連しないが、感受性の高い人々にアレルギー反応を誘発する可能性がある。高濃度の銅を含む空気の職業的吸入で金属蒸気熱が報告されており、呼吸に及ぼす他の作用は銅を含む混合物への暴露(例えば、ポルドー混液 Bordeaux mix、採鉱および精錬)に起因しているが、銅の役割は証明されていない。200 mg Cu/日の推定摂取量になるような高い気中濃度に暴露されたとと思われる作業者に銅によると推定される毒性徴候(例えば、血清銅濃度の上昇、肝腫大)が発現した。生殖毒性および発がん性に関する入手できるデータはリスクアセスメントするためには不十分である。

多くの集団が一般の人々より銅の欠乏または過剰に対して感受性が高く、銅の恒常性を失うらしいことが記述されている。銅欠乏により通常、致命的な症状を発現するメンケス病 Menkes disease; 銅の進行性蓄積をもたらす状態のウイルソン病(肝レンズ核変性症 hepatolenticular degeneration); および鉄過剰負荷の臨床症状を呈する遺伝性セルロプラスミン欠乏症を含む、ある種の疾患には明らかな遺伝的根拠がある。インドの小児期肝硬変 Indian childhood cirrhosis(ICC)と特発性銅中毒(ICT)は、明確には証明されていないが、遺伝的銅過敏に関連すると考えられている銅過剰に係する病気である。銅が肝臓に蓄積する小児期初期の致命的な肝疾患である。少なくともある例では、この疾患の発生率は多量の銅摂取に関係していた。

銅過剰に敏感と考えられる他の集団は、血液透析患者と慢性肝疾患患者である。銅欠乏にリスクのある集団には、乳児(特に低出産体重児/未熟児、栄養不良が回復しつつある小児、牛乳だけで育てられている乳児)、吸収不良の症状のある人々(例えば、セリアック病(coeliac disease)、スプルー(sprue)、嚢胞性線維症)、および全栄養を非経口的に摂取している患者が含まれる。銅欠乏は心血管疾患の病因に関係している。

1.9 実験室および野外試験における他の生物に及ぼす影響

銅の有害な影響は銅の不可欠性と比較して検討する必要がある。銅は全ての生物にとって必須な元素であり、生物の栄養学的な銅の必要性を確かめる注意を払う必要がある。少なくとも 12 種の主なタンパク質はそれらの構造の不可欠要素として銅を必要としている。銅はヘモグロビン合成の際の鉄の利用に不可欠であり、甲殻類と軟体動物は酸素運搬の主要な血液タンパク質として銅含有ヘモシアニンを有している。植物においては、銅は炭水化物、窒素および細胞壁代謝に関連する数種の酵素の成分である。

銅の有害性を評価する際に欠くことの出来ない要因には銅のバイオアベイラビリティがある。銅の粒子への吸着および有機物質との錯体形成反応は銅の蓄積と作用発現の程度を大きく制限することがある。他のカチオンと pH もバイオアベイラビリティに著しく影響することがある。

銅は種々の水生生物に対して、生殖、生化学的、生理学的および行動に有害な影響を及ぼすことが示されている。1-2 $\mu\text{g/litre}$ と低い銅濃度が水生生物に有害作用を有することが示されている。しかし、この情報の解釈と応用に際し、生物種の感受性とバイオアベイラビリティにより大きく異なることを考慮する必要がある。

自然界の植物プランクトンの群落において、クロロフィル a と窒素固定が 20 $\mu\text{g/litre}$ の銅濃度で著しく減少し、炭素固定は 10 $\mu\text{g/litre}$ で著しく減少した。藻類の成長抑制に基づく $\text{EC}_{50\text{s}}$ (72 時間)は 47 から 120 $\mu\text{g Cu/litre}$ の範囲である。

淡水無脊椎動物の 48 時間の $\text{L(E)C}_{50\text{s}}$ は、ミジンコ類に対する 5 $\mu\text{g Cu/litre}$ から貝虫

類(ostracod)に対する 5300 $\mu\text{g Cu/litre}$ の範囲である。海洋無脊椎動物の 96 時間の $\text{LC}_{50\text{s}}$ は、アメリカイタヤガイ(bay scallop)に対する 29 $\mu\text{g Cu/litre}$ からシオマネキ(fiddler crab)に対する 9400 $\mu\text{g Cu/litre}$ の範囲である。淡水魚と海洋魚に対する銅の急性毒性は大いに異なる。淡水魚の 96 時間の $\text{LC}_{50\text{s}}$ は 3 $\mu\text{g Cu/litre}$ (ホッキョクカワヒメマス: Arctic grayling)から 7340 $\mu\text{g Cu/litre}$ (クロマス科の淡水魚 bluegill)の範囲である。海洋魚類の 96 時間の $\text{LC}_{50\text{s}}$ は、マスノスケ(chinook salmon)に対する 60 $\mu\text{g Cu/litre}$ からボラ(grey mullet)に対する 1400 $\mu\text{g Cu/litre}$ の範囲である。

植物は微量元素として銅が必要であるが、土壌中の銅濃度が高い場合、毒性が非常に強くなることがある。金属毒性の一般にみられる明らかな症状は小さい黄白化葉と早期落葉である。成長は止まり、根付きの開始と側根の発達が悪い。根の発達の低下は水分と養分の取込みの低下を生じ、それで代謝が障害され、成長が遅延すると考えられている。細胞レベルでは、銅が多く酵素を阻害し、植物生化学面(光合成、色素合成と膜の完全性 membrane integrity を含む)と生理学面(脂肪酸類、タンパク質代謝と呼吸および窒素固定過程の障害による障害を含む)の幾つかを妨げる。

土壌中の銅に暴露させたミミズの試験において毒性作用がみられている; 繭の形成 cocoon production は最も感度の高いパラメータで、50-60 mg Cu/kg で著しい有害作用を示す。

土壌微生物に及ぼす野外での有害な影響は銅含有肥料を散布した地域、銅-亜鉛製錬所に近い地域における銅濃度の高まりと相関している。銅含有殺真菌剤を散布した柑橘類栽培地域において、葉の黄白化が土壌中銅濃度によく相関してみられている。

銅に対する耐性が植物プランクトン、水生および陸生無脊椎動物、魚類と陸生植物の環境中で証明されている。植物について提案されている耐性機序には、細胞壁物質への金属の結合、金属-耐性酵素の存在、有機酸類との錯体形成とそれに続く液胞への移動、および特定のチオールに富むタンパク質またはフィトケラチン(phytochelatin)への結合が含まれる。

1.10 結論

1.10.1 ヒトの健康

経口摂取許容範囲(AROI)の下限は 20 $\mu\text{g Cu/kg}$ 体重/日である。成人基礎必要量と銅の吸収、保持、および貯蔵の変動についての許容量からこの数値に達している(WHO, 1996)。幼児においては、この数値が 50 $\mu\text{g Cu/kg}$ 体重/日である。

成人における AROI の上限は不確実であるが、そう多くはなく、数 mg/日(幾つかの場合、2-3 mg/日以上)の範囲であるらしい。この評価は銅汚染飲料水の胃腸管に及ぼす作用の試験だけに基いている。AROI の上限に関するより特定な値はいかなる階層の一般人についても確かめることは出来なかった。有害な健康影響を引き起こす銅の食品からの摂取量についての情報は十分ではない。

ヒトに適合させるモデルには不確実性があるため、入手できる動物を用いた毒性データは AROI の上限の設定には有用ではないと考えられた。動物のデータに不確実係数を用いて評価する従来の安全性評価法では、銅のような必須元素の特性を適切に検討することはできない。

入手できるヒトへの暴露に関する全世界、特にヨーロッパとアメリカのデータから、銅の過剰摂取より銅摂取の欠乏による健康影響の方がリスクが大きい。

1.10.2 環境に及ぼす影響

水中で高いバイオアベイラビリティを有する水生生物の保全には、溶解した銅の総濃度を 10 µg/litre 以下に制限する必要がある；しかし、適切な濃度限界は生物および懸念される場所における暴露条件に依存しており、関連している全データの今後の評価に基づいて決めるべきである。

多くの部位において、銅のバイオアベイラビリティを制限している物理化学的要因が銅の高濃度上限の正当な根拠となるであろう。受水中の銅のバイオアベイラビリティが確かに測定できることを放出する人が証明できたとしても、規制基準には銅の種族分類を考慮に入れるべきである。

環境中の銅の試料を採取し、分析する場合、"清浄"な手法を使用することが重要である。

銅は必須元素であるため、銅が毒性発現濃度になることを回避する方法には、勧告する濃度が自然界の濃度以下になるような安全補正係数を組み入れるべきではない。

2. 今後の研究

2.1 健康保全

1. 食餌中、特に、菜食主義者の食餌中の銅のバイオアベイラビリティを決定する。
2. ヒトの集団について、十分ではない銅欠乏および勧告濃度以上の銅過剰摂取の場合の有害な影響を確認する方法を開発する。これには銅のバイオアベイラビリティと体内蓄積を明らかにするための安定同位元素法の評価を含むべきである。
3. 単回および慢性暴露の毒性(例えば、胃腸管に及ぼす影響)を発現させる飲料水中の銅濃度とその他の品質に関するパラメータを決定する。
4. 銅の胎盤通過を含めて、銅の恒常性に影響を及ぼす機序の特徴を示す。
5. ICC 集団について、a) 遺伝的要素、b) ICT との関連性、c) 基本的障害に関する機序、d) ICC と ICT の早期診断法、を決めるための研究を行う。

2.2 環境保全

1. 銅に関する既存の物理化学的種族分類法の妥当性の確認と改良法の開発についての今後の研究が必要である。これらの方法は適切な生物学的検定を用いて標準化すべきである。銅に関して、より高感度で迅速な生物学的検定法の開発も必要である。
2. 銅の生物学的蓄積と銅の各種族に対する毒性反応およびバイオアベイラビリティと毒性に影響を及ぼすその他の物理化学的要因に関する予測モデルを開発すべきである。
3. 深海生物に対する銅の毒性に関して、十分なデータは入手できなく、この領域における今後の研究が必要である。
4. "実際の"土壌に利用でき、全国的に妥当性があると考えられる、より実際的な土壌毒性試験の開発を考慮すべきである。代替となる、より適当な無脊椎動物試験の生物種

を調査すべきである。銅の身体負荷量に相関する銅のバイオアベイラビリティ測定に関する研究に着手すべきである。

3. 国際機関によるこれまでの評価

国際がん研究機関は1977年に銅 8-ヒドロキシキノリンについて評価し(IARC, 1977)、1987年に再評価を行った(IARC, 1987)。ヒトにおける銅 8-ヒドロキシキノリンの発がん性に関するデータはなく、動物試験データも不十分であると結論した。そこで、銅はグループ3 - ヒトに対する発がん性のリスクについて分類できない - に分類された。第26回 FAO/WHO 合同食品添加物および食品汚染物質専門家委員会において、銅の許容1日負荷量、0.5 mg/kg 体重とした以前の勧告が一時的に再確認された(WHO, 1982)。全ての銅発生源からの暫定的許容1日摂取量(PTDI)は0.5 mg Cu/kg 体重と設定された。WHO 飲料水ガイドラインの改正期間中(WHO, 1989)、銅が再評価された。JECFA から出された銅のPTDI(WHO, 1982)を用いて、暫定的ガイドライン値は2 mg Cu/litre と提案された(WHO, 1993)。

1.1 物質の同定、物理的・化学的特性、分析方法

a 同定

周期表の 29 番目の元素であり IB 族の 1 番目の銅は、4 種の酸化状態を示す。つまり、金属銅 Cu^0 、銅イオン Cu^+ 、第二銅 Cu^{2+} 、および 3 価の銅イオン Cu^{3+} である。銅は有機金属化合物も生成する。自然の同位体存在度は ^{63}Cu が 69.17%と ^{65}Cu が 30.83%であり、元素に平均相対原子質量 63.546 を付与している(Lide & Frederikse, 1993b)。安定な同位元素の制限範囲およびそれらの共通分布が、同位元素の分布研究を妨げてきた。有益な放射性的銅同位元素は、 ^{64}Cu (半減期 12.701 h)と ^{67}Cu (半減期 61.92 h)がある。これらは β^- -粒子と γ -線の生成と共に崩壊し(Lide & Frederikse, 1993b)、そして物理学、生物学の研究のためにシンクロトロンで生産されている。

銅は多種多様な鉱物塩と有機化合物に見いだされる。さらに、元素または金属の形態で自然環境にも存在しうる。銅は、色が鈍い光沢のある赤褐色で、可鍛性があり、よい熱伝導体であり、そして優れた電気伝導体である。金属形態は、低温の乾燥空気に対しては非常に安定しているが、湿潤な空気中で徐々に反応を進めヒドロキシカルボネイト(hydroxycarbonate)を生成するか、またはヒドロキシスルフェート(hydroxysulfate)を生成し、後者は表面全体に緑色がかった灰色の非晶質膜(アモルファス・フィルム)を形成し、下地の金属を一層の酸化攻撃から守る。銅は水、塩溶液、およびわずかに酸性の溶液に僅かに可溶である。しかし、硝酸、硫酸に溶解し、さらに酸素の存在下で水酸化アンモニウム、炭酸アンモニウム、およびシアン化アンモニウムの塩基性溶液に溶解する(Cotton & Wilkinson, 1989)。金属形状(Cu^0)の電子構成は $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4p^1$ である。普通の溶液の酸化状態は、第一銅($\text{Cu}(I) 3d^{10}$)、または第二銅($\text{Cu}(II) 3d^9$)形態である。銅の化学は、特に生物系において、電子/酸化状態により深く影響される。酸化状態間の容易な交換により、生物系必須のまたは有害な性質でありうる酸化還元特性が、銅に賦与されている。

銅(II)は自然な水環境の中では最も重要な酸化状態のものである。どのような存在の銅(I)も、錯体生成によって安定化しない限り、どのような酸化試薬の存在によっても、または不均化反応において、迅速に酸化される。銅(II)イオンは、酸素の媒介で、 H_2O , OH^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} などの無機配位子へ、そしてフェノールおよびカルボキシル基の媒介で有機配位子に優先的に結合する(Cotton & Wilkinson, 1989)。このように自然サンプル中のほとんどすべての銅は、有機化合物により錯体化する。(Neubecker & Allen, 1983; Nor, 1987; Allen & Hansen, 1996)。

多くの銅化合物と錯体類は、水に可溶性で、独特な水 - 青 - 緑の色がある。ほんのわずかの化合物に銅の 3 価形態が見いだされ、これは強い酸化剤である(Cotton & Wilkinson, 1989)。自然および鉱物環境において、2 価の酸化状態は、鉄、アルミニウム、およびマンガンなどのさまざまな水和金属酸化物に容易に吸着する(Grant et al., 1990)。

銅の同定、定量化、および種分化については、セクション 2.3 と 2.4 に述べる。水と土

壤中の種分化への影響は、セクション 2.4.1 に説明している。

2.2 物理的および化学的特性

表 1 に銅およびその塩のうちいくつかの物理的および化学的特性を要約している。

[表 1. 銅及び幾つかのその塩の物理的・化学的特性](#)