

**ホウ素 (Boron)**  
**(原著、全201頁、1998年発行)**

1. 要約、結論および勧告

1.1 要約

1.1.1 同定、自然界における存在および分析方法

ホウ素は自然界に存在する元素で、海洋、堆積岩、石炭、頁岩およびある種の土壤中にホウ酸塩として検出される。地殻では約 10 mg/kg(範囲: 玄武岩中の 5 mg/kg から頁岩中の 100 mg/kg)と海洋では約 4.5 mg/litre の濃度で、自然界に広く分布している。

最も重要なホウ酸の工業製品と鉱石はホウ砂ペンタ水和物(borax pentahydrate)、ホウ砂、過ホウ酸ナトリウム、ホウ酸、灰硼石(colemanite)と曹灰硼鉱(ulexite)である。ホウ素源がホウ酸、またはホウ酸塩の一種であっても、低濃度で、中性付近の pH で大部分の体液中にみられるものは、単量体の  $B(OH)_3$  が主に存在する分子種(一部は  $B(OH)_4^-$  として)であろう。これはホウ酸が非常に弱い酸(pKa 9.15)であるためである。過ホウ酸ナトリウムは加水分解によって過酸化水素とメタホウ酸塩になる; その結果、他のホウ酸塩とは幾分、異なる化学的、毒性学的性質を示すようになることがある。

誘導結合プラズマ(ICP: inductively coupled plasma)法が生物及び環境試料中の低濃度のホウ素の分析に適している; 比色定量法は注意して使用する必要がある。

1.1.2 生産、用途、環境中での運命、および暴露源

トルコ、米国、アルゼンチン、チリ、ロシア、中国とペルーの乾燥地帯に存在するが、経済的なホウ酸の鉱床はまれである。ホウ素鉱石 - 主に、灰硼石、曹灰硼鉱、天然硼砂とカーン石(kernite) - の世界総生産量は 1994 年には約 2,750,000 トンであった。 $B_2O_3$  として約 800,000 トンの工業用ホウ酸製品がホウ素鉱石から製造された。

ホウ酸塩の主な最終用途には、数多くの種々の利用だけでなく、絶縁体および織物規格のガラス繊維、洗濯用漂白剤(過ホウ酸ナトリウム)、硼珪酸ガラス、防火材料、農業用化学肥料と除草剤(微量元素として)、およびエナメル塗料、フリット frit、陶磁器の上薬としての利用が含まれる。

ホウ素は主に、岩石の風化、海水からのホウ酸の蒸発、および火山活動によって環境中にはいる。ホウ素はまた、少量ではあるが人為的な発生源からも放出される。人為的な発生源としては、農業用、廃棄物、燃料としての木材の燃焼、石炭および石油を用いた発電、ガラス製品の製造、家庭および工場におけるホウ酸塩/過ホウ酸塩の使用、ホウ酸塩の採鉱/加工、処理した木材/紙からの浸出、および下水/汚泥の処分が含まれる。これらの発生

源の多くは定量的に扱うことは困難である。

海洋からの蒸発、火山活動、および少量ではあるが、採鉱作業、ガラスおよび陶磁器の製造、農業用化学肥料の散布と石炭を用いた火力発電によって、微粒子および蒸気としてホウ酸塩とホウ酸が大気中に排出される。ホウ素は大気中には高い濃度では存在しない；しかし、常時、大気中に存在する総量は、大気量が莫大なため、かなり多い量になる。これらの水に対する溶解度に基づけば、ホウ酸塩は大気中にかなり多く残存するとは考えられない。

風化作用、およびはるかに少ない量ではあるが、下水の吐き口のように人為的な排出によって、ホウ素が水および土壌水中に放出される。吸着-脱着反応は水中のホウ素の運命に影響を及ぼす唯一の機序であることが予想される。ホウ素の吸着の程度は水の pH と溶液中のホウ素の濃度に依存している。

ホウ素は土壌粒子中に吸着し、その吸着の程度は土壌の種類、pH、塩度、有機物質含量、鉄およびアルミニウム酸化物含量、水酸化鉄および水酸化アルミニウム含量と粘土含量に依存している。ホウ素の吸着は、土壌の種類と条件によって、可逆的から不可逆的に変わることがある。

水溶液中のホウ酸イオンは本質的には完全に酸化状態にある。好氣的過程がそれらの種形成 speciation に影響を及ぼすとは考え難く、生体内変化の過程も報告されていない。そこで、生体内変化によりホウ素分子種に差異が生じるとは考えられない。

ホウ酸のオクタノール/水の分配係数は 0.175 であり、生体内に蓄積する可能性は低いことを示している。水生生物についての実験室での試験で、この可能性が確かめられている。植物はホウ素を蓄積する；しかし、取り込み量は土壌液の pH、温度、光の強度と他の元素(例えば、カルシウム、カリウム)の濃度によって影響を受ける。植物、昆虫、魚類中のホウ素の蓄積試験の結果、ホウ素は植物体中に蓄積するが、水生生物の食物連鎖で生物濃縮はしないことが示されている。

ホウ素は 10 から 300 mg/kg(平均 30 mg/kg)の範囲の濃度で、土壌中に存在し、土壌の種類、有機物質の含量と降雨量に依存している。地表水中のホウ素濃度は排液を出す区域の地質化学的性質、海洋沿岸地域への近さと工業および地方自治体の廃液放出などの要因に依存している。地表水中のホウ素濃度は 0.001 から 360 mg/litre と広い範囲であるが、ヨーロッパ、パキスタン、ロシアおよびトルコの水中の平均ホウ素濃度は 0.6 mg/litre 以下と典型的に低い。日本、南アフリカおよび南アメリカの水中ホウ素濃度は一般に 0.3 mg/litre 以下である。北アメリカの典型的な水中ホウ素濃度は 0.1 mg/litre 以下であり、約 90%は 0.4 mg/litre か、またはそれ以下である。

ホウ素は水生および陸生植物に蓄積するが、食物連鎖によって濃縮されることはない。ホウ素濃度は淡水の水面下の水中植物においては 26 と 382 mg/kg の間の範囲であり、淡水の抽水植物(emergent vegetation)においては 11.3 から 57 mg/kg、陸生植物においては 2.3 から 94.7 mg/kg 乾燥重量の範囲であることが示されている。湿重量で、海洋無脊椎動物と魚類中のホウ素濃度は 0.5 と 4 mg/kg の間であり、それらが曝される海水中濃度と同じである。2 種の淡水魚についての生物濃縮率(bioconcentration factor)は 0.3 であった。

周囲の大気中のホウ素濃度は 0.5ng/m<sup>3</sup> 以下から約 80 ng/m<sup>3</sup> の範囲であり、大陸の大気中の平均濃度は 20 ng/m<sup>3</sup> である。

地下水、淡水の地表水、と飲料水中のホウ素濃度がほぼ同じであることは、ホウ素が地下水および淡水の地表水を飲料水として使用するための処理で除かれないことを示して

いる。

ヒトのホウ素摂取量は、大気中から 0.44  $\mu\text{g}/\text{日}$ 、飲料水から 0.2 - 0.6  $\text{mg}/\text{日}$ と食物から 1.2  $\text{mg}/\text{日}$ であると予想される。土壌からのホウ素の平均摂取量は 0.5  $\mu\text{g}/\text{日}$ であると考えられる。理にかなった消費者用製品からのホウ素への推定暴露量は 0.1  $\text{mg}/\text{日}$ である。

### 1.1.3 体内動態および生物学的モニタリング

ホウ素の体内動態は次のような点から、種間で全く同じであると考えられる：

- a) ホウ酸塩はほぼ完全に吸収され(ヒトおよびラットにおいては約 95%)、経口摂取後、ホウ素が数種の哺乳動物の血液と体内組織に速やかに現れる。
- b) 哺乳動物においてホウ素は受動拡散によって体液全体に分布するらしい。軟組織および血液とは異なり、骨にはホウ素が選択的に取り込まれ(血清より 4 倍以上高い)、貯留時間が著しく長い。
- c) 生体におけるホウ酸の代謝は熱力学的に起こりにくい。そこで、体循環中のイオン種は全哺乳動物間で同じであることが予想される。酵素的代謝経路または代謝速度の種差を考慮する必要がないため、リスクを外挿する際の不確実性となる可能性のある主な原因が除かれる。
- d) 消失に関する動態(特に、消失経路と消失半減期)もヒトとラットでは同じであるらしい。

実験的に無毒性量(NOAEL)を定めている動物種である、ヒトとラット間の体内動態のパラメータ値の類似性はこの 2 動物種間のリスクを外挿する際の不確実性を減少させている。

### 1.1.4 実験動物およびヒトに及ぼす影響

発生および生殖毒性に関するデータでは、ラットにおける胎児体重の減少が重大な影響であることを示している。胎児体重の減少についての NOAEL は 9.6  $\text{mg}$  ホウ素/ $\text{kg}$  体重/ $\text{日}$ である。ラットが軽度の胎児体重の減少(~5%)と肋骨異常を示す最小毒性量(LOAEL)は約 13  $\text{mg}$  ホウ素/ $\text{kg}$  体重/ $\text{日}$ である。用量の増加に伴ってみられる影響(およびそれらを発現させる用量)は:

- a) ラットの肋骨に及ぼすさらに強い影響と精巢の病理的異常(~25  $\text{mg}$  ホウ素/ $\text{kg}$  体重/ $\text{日}$ );
- b) ウサギにおける胎児体重の減少と胎児の心血管系の先天異常の増加、およびラットにおける重篤な精巢の病理的異常(~40  $\text{mg}$  ホウ素/ $\text{kg}$  体重/ $\text{日}$ );
- c) ラットにおける精巢萎縮と生殖不能(~55  $\text{mg}$  ホウ素/ $\text{kg}$  体重/ $\text{日}$ )
- d) マウスにおける胎児体重の減少(~80  $\text{mg}$  ホウ素/ $\text{kg}$  体重/ $\text{日}$ ).

マウスとラットを用いた動物試験で、ホウ酸の発がん性は証明されないことが示された。ヒトについてのデータはなく、動物データも限られているため、ホウ素はヒトに対して発がん性を示すとは分類されない。

ホウ素化合物への暴露に関連した健康影響を評価するためのヒトにおける少数の試験が実施されている。入手されているデータは、暴露が上部気道、鼻咽頭および眼への短期

間の刺激効果と関連していることを示している。これらの作用は短期間の作用であり、可逆的である。減少率(rate of attrition) (47%)であったので、健康労働者効果を完全に除外することはできないが、唯一の長期(7年)の追跡調査では長期間の健康影響を証明することはできなかった。2つの記述的調査(descriptive studies)で暴露に関連した受精能と二次性比(secondary sex ratios)を評価した。選び出した標本(sample)について、受精能に有害な影響が証明されたと報告した調査はない。雌の出産割合の多いことが推定されているが、統計的に有意性がなく、性比に影響を及ぼすことが知られている他の共変量(co-variates)に注意を払っていないため、この知見の注意深い解釈が正当な根拠となる。妊娠期間 time-to-pregnancy、受胎遅延、自然流産および雄精子の検査 analyses など、生殖に関する結果の全容 spectrum を評価している試験は確認されていない。感受性の高い可能性がある集団を確認し、生殖に及ぼす影響をより十分に評価するため、健康および受精能に関連する他の生活様式 lifestyle または行動要因(behavioural factors)の役割をさらに研究する必要がある。

#### 1.1.5 環境中の生物に及ぼす影響

細菌はホウ素に対して比較的耐性がある。急性および慢性的な影響を及ぼす濃度は 8 と 340 mg ホウ素/litre の範囲であり、大部分の値は 18 mg ホウ素/litre より大きい。より感受性のあるものは原生動物類(protozoa)である。鞭毛虫類の(*Entosiphon*)とゾウリムシの1種(*Paramecium*)についての試験では72時間の無影響濃度(NOECs)とEC<sub>3</sub>値は0.3と18 mg ホウ素/litre の間であった。

ホウ素は青緑色細菌類(cyanobacteria)と珪藻類(diatoms)に対しては必須の微量栄養素である。淡水の緑藻類 green algae についての標準的な慢性試験では 10 と 24 mg ホウ素/litre の間の無影響濃度が得られた。青-緑藻類(blue-green algae)の8日間のEC<sub>3</sub>は20 mg ホウ素/litre であり、感受性は同じであると思われる。

急性毒性値に基づけば、無脊椎動物は微生物よりホウ素に対する感受性は弱い。数種についての24時間から48時間のEC<sub>50</sub>値は95から1,376 mg ホウ素/litre の範囲であり、大部分の値は100-200 mg ホウ素/litre の範囲であった。ミジンコ類の(*Daphnia magna*)についての慢性毒性試験では、NOECs値は6と10mg ホウ素/litre の間の範囲であった。実験室と野外での生物共同体(biocenosis)試験からは僅かに低いNOEC値が得られた。6栄養段階(trophic stage)からなる28日の実験室での試験では2.5 mg ホウ素/litre のNOEC値が得られた。長い期間の屋外の池と野外調査(魚類は含まない)で、1.52 mg ホウ素/litre までのNOECs値が得られた。

数種の魚類についての急性試験では、毒性値が約10から300 mg ホウ素/litre 近い範囲であった。ニジマス(*Oncorhynchus mykiss*)とゼブラフィッシュ(zebra fish: *Brachydanio rerio*)は最も感受性が高く、約10mg ホウ素/litre の値であった。

初期の生活期 life stage の数種の魚類に対するホウ素の毒性は再構成水 reconstituted water を用いて実証されている。胎芽期と幼生期初期(Embryonic and early larval stage)のニジマス、オオクチバス(*Micropterus salmoides*)、プチナマス(*Ictalurus punctatus*)、および金魚(*Carassius auratus*)を、軟水または硬水中で受精から孵化後8日まで、ホウ酸またはホウ砂としてホウ素に暴露させた。水の硬度またはホウ素の化学形は胎芽期-幼生期の魚類の生存には一貫して影響を及ぼさなかった。ニジマスは最も感受性が高く、

NOECs 値は 0.009 から 0.103 mg ホウ素/litre の範囲であった。

ホウ素の毒性に及ぼす天然希釈水の影響を、ホウ素濃度が 0.023、0.091、と 0.75 mg/litre の 3 区域から採取した地表水を用いて試験した。0.75 mg ホウ素/litre まで有害な影響は見られなかった。最小毒性濃度(LOECs)は 1.1 から 1.73 mg ホウ素/litre の範囲であった。米国、Massachusetts 州 Wareham にある受託研究所で水生生物毒性試験に通常用いられている深い(600 m)井戸水を使用した 1 試験で、NOEC は 18.0 mg ホウ素/litre 以上であった。この様に、再構成水ではおそらく栄養素の欠乏によって、再構成水を用いた暴露は天然水で試験した毒性を過大に評価すると思われる。

1920 年代以来、ホウ素は高等植物にとっては必須の微量栄養素であり、最適な成長に必要な濃度には種差のあることが知られている。ホウ素は細胞分裂、代謝、と膜の構造と機能に役割を演じている。ホウ素はホウ酸塩として果物、木の実、および野菜類に天然に存在している。植物において、ホウ素の欠乏と過剰取り込み(毒性)の範囲は狭い。陸生植物におけるホウ素の欠乏は多くの国で報告されている。ホウ素は浸出液中に出やすいため、ホウ素の欠乏は湿気地帯の軽組織 light-textured の酸性土壌で起こり易いと思われる。過剰のホウ素は地質学的に若い堆積物、不毛の土壌、海洋の堆積物由来の土壌、および石炭火力発電と採鉱場からの放出などの汚染源によって汚染された土壌からでる土壌溶液中に通常存在する。灌漑用水は野原に有害な結果をもたらす高いホウ素濃度の主な原因の 1 つである。

マガモ(*Anas platyrhynchos*)の子の成長は 30 と 300 mg ホウ素/kg の飼料中濃度で有害な影響を受け、1,000 mg/kg で生存率が低下する。

## 1.2 結論

ホウ素は海洋、堆積した岩石、石炭、頁岩、およびある種の土壌中にホウ酸塩の形で自然界にみられる天然に存在する元素である。環境中へ放出されるホウ酸塩類の天然の発生源は海洋、地熱蒸気、と粘土質に富んだ堆積岩石の自然風化である。ホウ素は少量ではあるが人為的な発生源からも放出される。

ホウ素は高等植物にとっては必須の微量栄養素であり、最適な成長に必要な濃度には種差がある。陸生植物におけるホウ素の欠乏は世界の至る所の多くの国々で見られている。ある種の植物においては欠乏と毒性の間の範囲が狭い。

一般の周囲の環境中のホウ素濃度と環境の無影響濃度(1 mg/litre)を比較すると、水生生物の生態系に及ぼすホウ素の有害影響のリスクは低いことを示している。幾つかのホウ素に富んだ環境において、天然の濃度は高いであろう。そのような環境中に棲息する水生生物はその場所の条件に適応することがあると仮定することは理にかなっている。

ヒトにおいて、ホウ素への暴露は主に食物と飲料水を介して起こる。飲料水中の世界的なホウ素の平均濃度は 0.1 と 0.3 mg ホウ素/litre の間であると考えられた。

一般の人々において、最大のホウ素暴露は食物の経口的摂取によって起こる。食物中のホウ素の平均 1 日摂取量は約 1.2 mg である。

ヒトおよび動物において、ホウ酸とホウ酸塩は消化管と呼吸器系から吸収される。2-3 日から数日で、速やかに尿中に排泄されることで示されたように、これらの化合物の投与量の 90%以上が吸収される。

動物実験で、ホウ酸とホウ酸塩の形のホウ素は通常の暴露濃度より約 100 倍から 1,000

倍高い濃度で生殖および発生毒性が証明されている。ヒトについては十分な毒性データはない。ホウ素の許容摂取量 tolerable intake(TI)は 0.4 mg/kg 体重/日と設定された。種々の媒体中の TI の配分は個々の国々における暴露データに基づくべきである。

### 1.3 勧告

- a) 水と食物についてのガイドライン値はこの文書で規定した TI に基づくべきである。
- b) TI はホウ素がヒトの健康に生理学的に利益をもたらすことがあることを理解して適用すべきである。
- c) ホウ素は環境のある構成生物 constituents にとっては必須なものである(例えば、ホウ素は高等植物にとっては必須な微量栄養素である)ことを適用基準に認定すべきである。
- d) TI を越えるダイエタリーサプリメントの摂取は避けるべきである。

## 1.1 物質の同定、物理的・化学的特性、分析方法

本章では、工業的に重要な無機ホウ酸塩(ホウ酸エステル)の物質の同定および物理的・化学的特性を扱っている。同様に各種媒体中のホウ素濃度を定量するのに用いられる分析手法も扱う。

### a 物質の同定

元素としてのホウ素(B)は、アルミニウム、ガリウム、インジウム、およびタリウムとともに、周期表のIIIB族の仲間である。原子番号は5、および原子量は10.81である。ホウ素は決して自然界には元素の形態では見いだされない。その化学は複雑で、シリコンのそれと似ている(Cotton & Wilkinson, 1988)。ホウ素のCAS番号、RTECS番号(NIOSH)およびHSDB番号は、それぞれ7440-42-8, ED7350000, および4482である。

The Chemical Abstracts Service (CAS),  
ケミカルアブストラクトサービス

National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH)  
(米国) 国立労働安全衛生研究所

Registry of Toxic Effects of Chemical Substances (RTECS)  
化学物質毒性データ総覧 (NIOSH 編集)

Hazardous Substances Data Bank (HSDB)  
有害物質データバンク(HSDB)

工業的に最も広く使われるホウ酸塩は、それらの化学式、CAS番号とともに使用量のほぼ多い順に表1に一覧にしてある。元素としてのホウ素も含めてあるが、その生産量は極めて少ない。本文書全体にみられる用語の「ホウ砂(ホウ酸ナトリウム)」は disodium tetraborate decahydrate を指す(表1参照)。

[表1 工業用ホウ素化合物\(使用量の多い順別\)](#)  [ここをクリック](#)

### b 物理的・化学的特性

元素としてのホウ素は、室温で固体であり、黒い単斜晶系の結晶、または純粋でない場合には黄色または茶色の無定形粉末である。無定形および結晶性の形態のホウ素は、それぞれ2.37と2.34の比重を持つ。ホウ素は、<sup>10</sup>B(19.78%)および<sup>11</sup>B(80.22%)の同位元素の混合物として存在する(Budavari et al., 1989)。ホウ素は、強い酸化剤と接触している場合をのぞいて比較的不活性のメタロイド(半金属)である。空気に曝されたホウ素ダストは可燃性であり、爆発の危険がある。フッ化鉛やフッ化銀と粉碎すると激しく反応する(Lewis, 1992)。元素としてのホウ素の物理的・化学的特性、および工業上最も重要なホウ酸塩は、表2に提示されている。

[表2 元素としてのホウ素の物理的・化学的特性および工業上最重要のホウ酸塩類 a](#)  
[上をクリック](#)

過ホウ酸ナトリウムは、過酸基塩類(persalts)であり、加水分解的には不安定である。なぜなら、それらは、水と反応して過酸化水素および安定なメタホウ酸ナトリウム( $\text{NaBO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ )を形成する独特なホウ素 - 酸素 - 酸素の結合を含んでいるからである。この加水分解反応は、高い温度(70-100°C)では洗剤中の漂白剤として、過ホウ酸塩類の利用の基礎になっている。低い洗浄温度(25-70°C)では、活性剤が必要になる。これらは、過酸化剤と反応し、過酸を与える。それは強い酸化剤であり、低い温度での漂白効果を生む。

ホウ酸は、 $\text{Pka}$  9.15 の非常に弱い酸である。そのためホウ酸とホウ酸ナトリウムは、 $\text{pH}$  7 以下の希薄水溶液中でおもに非解離のホウ酸 $[\text{B}(\text{OH})_3]$ として存在する。 $\text{pH}$  10 以上では、メタホウ酸塩アニオン(陰イオン) $\text{B}(\text{OH})_4^-$ は、溶液中で主要な種になる。 $\text{pH}$  6 および  $\text{pH}$  11 の間で、高濃度(>0.025 mol/litre)下では、水溶性の高いポリホウ酸塩イオン、例えば、 $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4^-$ 、 $\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4^{2-}$  および  $\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4^-$  が生成される。

ホウ砂・5水和物(pentahydrate)、ホウ砂、ホウ酸、および他のホウ酸塩類の化学および毒物学上の特性は、同等の  $\text{pH}$  および低濃度において水または生物体液中に溶解される場合には、ホウ素・モル/リットル(mol boron/litre)当量基準で相似であることが期待される。酸化ホウ素は、加水分解し、ホウ酸を出す無水物であるので、ホウ酸と同一の特性を示す。過ホウ酸塩の一水和物と 4 水和物は加水分解して、過酸化水素とホウ酸塩を出す。従って、それらは酸化剤であり、他のホウ酸塩類のそれらとは異なる化学的および毒物学上の特性を持ち得る。

メタホウ酸ナトリウムの化学的特性は、メタホウ酸塩が水溶液中では高い溶解度とアルカリ度を有するという点で、他のホウ酸ナトリウムとは異なる。従って、20°C の水に対する溶解度は、重量で 100 部 (parts) の飽和水溶液あたり、(ホウ砂の 4.7 に比べて) 41.9 部 (parts) のメタホウ酸ナトリウム 8 水和物である。メタホウ酸塩の 20°C の水溶液の  $\text{pH}$  は、(広い濃度範囲のホウ砂の  $\text{pH}$  9.24 に比べて) 0.1% w/w での 10.5 から 18% w/w での 12.0 まで変化する。