

4.4 ホウ素
〔物質名〕 ホウ素；B
CAS=7440-42-8

4.4.1 物理化学的性状

黒色のかたい固体。常温の空气中では安定。300°C以上で酸化され、高温では激しく燃焼する。きわめて多くの金属ホウ化物が知られている。ホウ素の原子価は通常3価であるが、ホウ化物の中にはその組成がこの原子価にしたがわないものが多い。

名称	ホウ素	ホウ酸	ホウ砂
化学式	B	H ₃ BO ₃	Na ₂ B ₄ O ₇ ·10H ₂ O
原子／分子量	10.81	61.84	381.3
比重	2.45	1.43	1.73
融点	2300(?)	171	75
沸点	2550(?)		
蒸気圧			
溶解度	--	3.99g/100ml(20°C) 1.6g/100ml(10°C)	

参考文献

化学大辞典(1964) 共立出版。

4.4.2 生産量及び用途

粗ホウ素は金属精錬時の脱酸剤、高融点金属ホウ化物、高純度品はシリコン半導体のドーピング剤に使われる。¹⁰Bは中性子吸収材として用いられる。ホウ酸(平成元年生産0、輸入27000t)は弱い殺菌作用を持つために、医薬品(防腐消毒薬)としてもちいられる。そのほかガラス、ほうろう、人造宝石、コンデンサ(ニッケルメッキ添加)、ペイント、防火剤、防腐剤、染料、顔料など。ホウ砂(平成元年生産0、輸入:精製ホウ砂64500t)はほうろう、ガラス、陶磁器、皮なめしなどに用いられる。

参考文献

11691の化学商品(1991) 化学工業日報社。

4.4.3 分析方法

ホウ素の原子吸光分析は249.7および249.8nmの分析線が用いられるが、感度はよくなく、ほとんど実用的でない。

I C P 発光法はホウ素を感度よく分析できる。水試料のような溶液試料で、前処理無しで0.005mg/Lの検出下限が容易にえられる¹¹。共存する鉄による分光干渉がある。2-エチルヘキサン-1、3-ジオールを用いた溶媒抽出により、鉄を分離でき、さらに8倍の濃縮も可能である。この方法により、0.35μg/Lの検出下限がえられている¹²。ホウ素のI C P 発光分析で注意が必

要なのは、ガラス器具からのホウ素の汚染と、ネブライザー・スプレーチャンバー内でのメモリーエフェクトである。前者は試料調整の際、ポリエチレン製などの器具だけを使うこと、後者は測定の際、高濃度試料を導入したらよく洗浄してから次の試料を測定することにより防ぐことができる。ICP質量分析法も感度がよい。前濃縮無しで $0.25 \mu\text{g/L}$ の検出下限がえられる¹³⁾。感度が高く、世界に対する注意は ICP発光法と同じである。

参考文献

- 1) 原口紘无、久保田正明、森田昌敏、宮崎章、不破敬一郎、古田直紀(1986)『S-1元氣』、法・共立出版、東京。

4.4.4 環境中の挙動

環境中のウツの挙動は現在よくわかっていない

環境中のホウ素の動向は複数あるが、海洋から環境水中のホウ素濃度はカナダ沿岸水で $3.7\sim4.3\text{mg/L}$ ¹⁾、アメリカの表層水で $0\sim6.5\text{mg/L}$ ²⁾である。湖水や河川水ではサンプル中65%が0.1mg/L付近の値であった³⁾。飲料水については、アメリカで $0.0\sim0.74\text{mg/L}$ （中央値 0.12mg/L ）⁴⁾、オランダで $<0.005\sim0.61\text{mg/L}$ （中央値 0.02mg/L ）⁵⁾、アメリカのシェラレオネの飲料水では $4.6\sim18.1\text{mg/L}$ という高い値が報告されている⁶⁾。海水中ホウ素の主成分はホウ酸であるといわれている⁷⁾。ビン詰めのミネラルウォーターでは、 $<0.005\sim4.2\text{mg/L}$ のホウ素が検出されている⁸⁾。

大気中ホウ素の起源は海水、火山活動、および人為起源であると考えられているが、海水中のホウ酸の蒸発が主たる起源であるという説がある¹²。海洋大気で $0.17 \mu\text{g}/\text{m}^3$ が報告されている。

ナフ素の生物濃縮に関する文献はない。

参考文献

- 1) Draft presented for WHO drinking water guideline for boron, 1988.
 - 2) CBD (1978) Canadian Background Document for Drinking Water Quality Guideline
 - 3) Tartari, G. and Camusso, M. (1988) Boron content in freshwaters of Northern Italy. Water, Air and Soil Pollution, 38, 409-417.
 - 4) Fonds, A.W., Van den Eshof, A.J. and en Smit (1987) Report nr. 218108004. National Institute for Public Health and Environmental Protection, The Netherland.
 - 5) Nonie, S.E. and Randle, K. (1987) Boron content of the Freetown drinking water. J. Radioanal. Nucl. Chem. Letters 118/4/269-275.
 - 6) Allen, H.E., Halley-Henderson, M.A. and Hass, C.N. (1989) Chemical composition of bottled mineral water. Arch. Environ. Health, 44, 102-116.

4.4.5 人の健康への影響

(1) 吸收・分布・代謝・排泄

食物中のホウ素、または溶解性ホウ酸塩、ホウ酸の投与は、急速にほとんど完全に吸収される。食物中のホウ酸を志願者へ単回経口投与したうちの93%が96時間以内に、尿中に回収された（米国750mgのホウ酸を志願者へ単回経口投与したうちの93%が96時間以内に、尿中に回収された（米国EPA 1989）。ウサギに経口投与したホウ酸（17.1-119.9 mg B/kg day）の50-66%は、尿中に排泄された（米国EPA 1989）。ホウ酸を皮膚に塗布した時、おむつかぶれや火傷を負った乳幼児と、火傷を負った成人の場合のみ尿中から回収された。賦形剤は、局所的吸収に著明な効果がある。無水乳化基剤中3%ホウ酸の適用は、血中及び尿中ホウ素を増加させなかった。また、水性ゼリー

中での適用は2-4時間以内でホウ素を増加させた。5%水性ホウ酸(35 mg B/kg)または混性ホウ酸粉末(700 mg B/kg)のウサギへの傷の無いまたは傷のある皮膚への適用は、混性粉末と傷のある皮膚への適用に関して、より高い尿中ホウ素を示した(米国EPA)。1.8-71.0 mg B/kgの範囲の濃度でホウ酸塩をマウスに腹腔内注射した2時間後、ホウ酸塩の約90%は、体液全体に一様に分布し、うち約10%は細胞内にはいった(米国EPA)。経胎盤分布に関しては、34週の妊婦が誤って70gのホウ酸を飲み、2時間後胎児が心臓血管不全で死亡したという報告がある(米国EPA)。(B)

(2) ヒトへの健康影響

ホウ素のヒトへの急性毒性は、ホウ砂やホウ酸を含んだ包帯、粉末、軟膏を火傷の皮膚に広範囲に適用したものが報告されている。報告されているホウ酸の経皮最低致死量は、8600 mg/kg (1505 mg B/kg)である。食物摂取、吸入（ホウ化水素）、注射もまた、急性ホウ素中毒の原因となる。報告されているホウ酸の経口及び静脈内最低致死量は、それぞれ640 mg/kg (112 mg B/kg)、29 mg/kg (5 mg B/kg)である。ペンタボラン-9 ガス（量は不明）を直接曝露した労働者 3 人のうち、一人は死亡し一人は 2 週間意識不明であった。無菌ホウ酸水（1.4-1.5 mg B/kg bw）を 8 人の男性志願者に静脈注射では影響は認められなかった。ホウ素中毒の症状は、一般に胃腸障害、皮膚紅疹、抑鬱症を伴う中枢神経系刺激の徴候からなる。ホウ化水素の吸入事故についての報告がある。ジボランは、肺刺激と浮腫、咳、レヤルピン様効果を引き起す。

ホウ酸や、ホウ砂の様なテトラボレートの慢性曝露は、緩やかな胃腸刺激を起こし、食欲を減退させ、消化を妨げ、寒気、嘔吐を起こし、紅疹の外観を示す。閉経後の女性に基礎食(0.25 mg B/day)に3mg B/dayを添加した食事を119日間与えたところ、尿中カルシウムとマグネシウムの排泄の減少と、ステイロイド値の増加した。その効果は、食事中の低マグネシウム濃度によって強められたように思われる(米国EPA)。

(3) 短期毒性

ホウ酸とホウ砂は低い急性経口毒性を持つ（マウス、ラット、犬のLD₅₀値は、2000- > 6000 mg/kg b.w.）。

(4) 長期毒性及び発がん性

ラットと犬への反復経口投与後、成長阻害、器官重量変化、睪丸萎縮が、最も顕著な影響である。17.5-5250 mg B (ホウ砂またはホウ酸) /kg food の投与量の範囲での、ラットと犬に関する90日の研究では、明確なNOAELは確立されなかった。

13週の実験では、マウスに1200-20000 mg/kg food の濃度のホウ酸を含む食餌を与え、 ≥ 5000 mg/kg food の高投与量群では、死亡率が増加し、輸精管の変性や萎縮が見られた。

B6C3F1マウスのNTP研究では、102週にわたって食餌中に 0、2500または5000mgホウ酸/kg を入れたもので、死亡率はどちらも顕著に増加した。最高量5000mgホウ酸/kg で、睪丸萎縮と間質細胞過形成が雄マウスで観察された。SDラットを0、117、350または1170 mg B (ホウ砂またはホウ酸) /kg で2年間飼育し、最高用量で、脳と甲状腺の重量が増加し、睪丸の病理組織学的変性が観察され、体重と睪丸の重量が減少した。

犬の2年間にわたる食餌中0、58、117または350 mg B (ホウ砂またはホウ酸) /kg foodの曝露で、体重、食事消費、器官重量と臨床検査値、肉眼所見、病理組織学検査に関して影響はみられなかった。

(5) 生殖および胎仔毒性

雄ラットの90日の飲水投与の実験では、6.0 mg B (ホウ砂) /L (0.426 mg B/kg b.w.) で受精

率と生殖に影響はなかった。小鼠の交配実験でホウ砂投与群において妊娠率が低くなり、多世代にわたる混餌投与の実験で、0、117、350または1170 mg B (ホウ砂かホウ酸) /kg が雄、雌ラットに投与された。ホウ砂、ホウ酸どちらも最高量で、ラットは不妊となり、雄は萎縮睾丸中精子の数の減少を、雌は排卵減少を示した。

(6) 遺伝毒性
ホウ酸の変異原性は、サルモネラ試験とマウスリンパ腫 (L5178Y/TK^{+/−}) での試験があるが、何れも陰性である。

4.4.6 水生生物への影響

米国の1546の河川や湖水で観測された最大ホウ素濃度は5.0mg/L、平均値は0.1mg/Lであった。特定の地下水にはこれよりも高い濃度となる。海水中のホウ素濃度は、ホウ酸の形で存在し、4.5mg/Lという報告値がある。このように、自然水域でのホウ素濃度は、水生生物に悪影響を与えるレベルではない。

ホウ酸として20°C、6時間暴露されたミノウ (minnow) に対する最小致死濃度は、蒸留水中で18,000から19,000mg/L、硬水中で19,000から19,500mg/Lであった。

参考文献

U.S. EPA (1976) Quality criteria for water. PB-263943.

4.4.7 処理方法

特にデータなし。

4.4.8 法規制等

(1) 規制対象物質の指定¹⁾

存在形態により下記で規制対象となっている。

消防法

毒物劇物取締法

危険物船舶運送及び貯蔵規則

航空法

港則法

(2) 労働環境大気許容濃度

日本産業衛生学会²⁾ 時間荷重平均値: 0.3 ppm (0.83 mg/m³) 1979年
(三フッ化ほう素)

米国 ACGIH³⁾ 時間荷重平均値: - ppm (1 mg/m³)
(無水四ほう酸ナトリウム)

時間荷重平均値: - ppm (5 mg/m³)
(四ほう酸ナトリウム・10水塩)

時間荷重平均値: - ppm (1 mg/m³)
(四ほう酸ナトリウム・5水塩)

日本産業衛生学会²⁾ 時間荷重平均値: - ppm (10 mg/m³)
(酸化ほう素)

天井値 : 1 ppm (10 mg/m³)
(三臭化ほう素)

天井値 : 1 ppm (2.8 mg/m³)
(三フッ化ほう素)

時間荷重平均値: - ppm (10 mg/m³)
(無水四ほう酸ナトリウム)

時間荷重平均値: - ppm (10 mg/m³)
(四ほう酸ナトリウム・10水塩)

時間荷重平均値: - ppm (10 mg/m³)
(四ほう酸ナトリウム・5水塩)

時間荷重平均値: - ppm (5 mg/m³)
(全粉じん中の酸化ほう素)

時間荷重平均値: - ppm (10 mg/m³)
(粉じん中の吸入可能な酸化ほう素)

天井値 : 1 ppm (10 mg/m³)
(三臭化ほう素)

天井値 : 1 ppm (3 mg/m³)
(三フッ化ほう素)

(3) 環境水質基準

(4) 飲料水質基準

(5) 発がん性評価

米国 EPA⁴⁾ : D (動物実験で発がん性の証拠が不十分で、分類が不可能なもの)

参考文献

1) 化学工業日報社 (1992) 11892の化学商品.

2) 日本産業衛生学会 (1990) 許容濃度等の勧告 (1990) 、平成2年4月5日、産業医学、Vol.32、p.381-423.

3) American Conference of Governmental Industrial Hygienists and U.S. Department of Labor, Occupational Safety and Health Administration (1989) Threshold Limit Values and Biological Exposure Indices for 1989-1990. 29 CFR Part 1910, Air Contaminants, Final Rule. Fed. Reg. 54(12):2382-2983, January 19, 1989.

4) U.S. EPA (1990) Drinking Water Regulations and Health Advisories. April 1990.