

微量元素よもやま話 [1]

ホウ素

京都大学名誉教授

高 橋 英 一

岩波生物学辞典の「微量元素」の項を引くと生体内に微量 (ppmレベル) 存在する生元素 (生命活動に参与する元素) として15元素 (B, F, Si, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Mo, Sn, I) があげてあります。ここではその中からホウ素, モリブデン, セレン, フッ素, ヒ素の5元素と, かつてメンデレーフがエカケイ素として存在を予言したゲルマニウムをとりあげ, それらにまつわるお話をしたいと思います。

ホウ素の発見

ホウ素という元素が発見されたのは19世紀の初め (1808年) ですが, ホウ素を含んだ化合物は古くから知られていました。それは天然に産出するホウ酸のナトリウム塩であるホウ砂で, 中世には金属の接着などに利用されていました。さらに18世紀の初め (1702年), ホンベルグ (W. Homberg) というオランダの医者がホウ砂を硫酸と熱して, 「ホンベルグの沈静作用をもつ塩 (sedative salt)」と呼ばれるものをつくりました。これはホウ酸のことで, 「塩」とよぶのは化学的に正しくありません。

その後このホウ酸を金属カリウムで還元して, 1808年にホウ素が元素として取り出されました。ホウ素の単離は三人の化学者によって, 同じ方法で殆ど同時に行われました。すなわちフランスのテナール (L. J. Thenard) とゲイ・リュサック (J. L. Gay Lussac) が1808年6月21日に, イギリスのデーヴィ (H. Davy) が同年同月30日に単離に成功したことを発表しました。デーヴィは9日遅れていますが, 単離の手段となった金属カリウムをつくったのはデーヴィでした。彼は前年の1807年10月, 水酸化カリウムの熔融電解によって金属カリウムの単離 (カリウム元素の発見) に成功していました。

天然に産するホウ素化合物

自然界に存在する元素の多少の目安になるものにクラーク数*1があります。ホウ素のクラーク数は0.001% (10ppm) で88元素中41位ですが, 海水のホウ素濃度は4.6ppmで, 溶存元素中10位と比較的高い値になっています (因みに海水中のリンは17位の0.07ppmに過ぎません)。土壌中のホウ素濃度は10 (2-100) ppmで塩類土壌に多い傾向があ

本 号 の 内 容

§ 微量元素よもやま話 [1]	1
ホウ素	

京都大学名誉教授

高 橋 英 一

§ 北海道における施肥 (6)	7
平成一適正化へ	

(財) 北農会
会 長

関 矢 信 一 郎

§ のり面緑化工の変遷について [3]	11
一のり面緑化工と導入植物の変遷一	

エコサイクル総合研究所
中野緑化工技術研究所

中 野 裕 司

ります。天然に産するわれわれに馴染み深いホウ素化合物としては、ホウ酸とホウ砂があります。

ホウ酸は火山活動のあった地域に産することが多く、しばしば温泉に伴って地表にもたらされます。天然のホウ酸は1778年、イタリア中部トスカナ地方の温泉で発見されました。分析の結果この温泉は0.5-1.0%のホウ酸を含んでいました。温泉からは強い硫黄臭の蒸気が立ちのぼり、地面はところどころ白い塩類の沈澱で覆われ、その中にホウ酸の結晶が見つかりました。

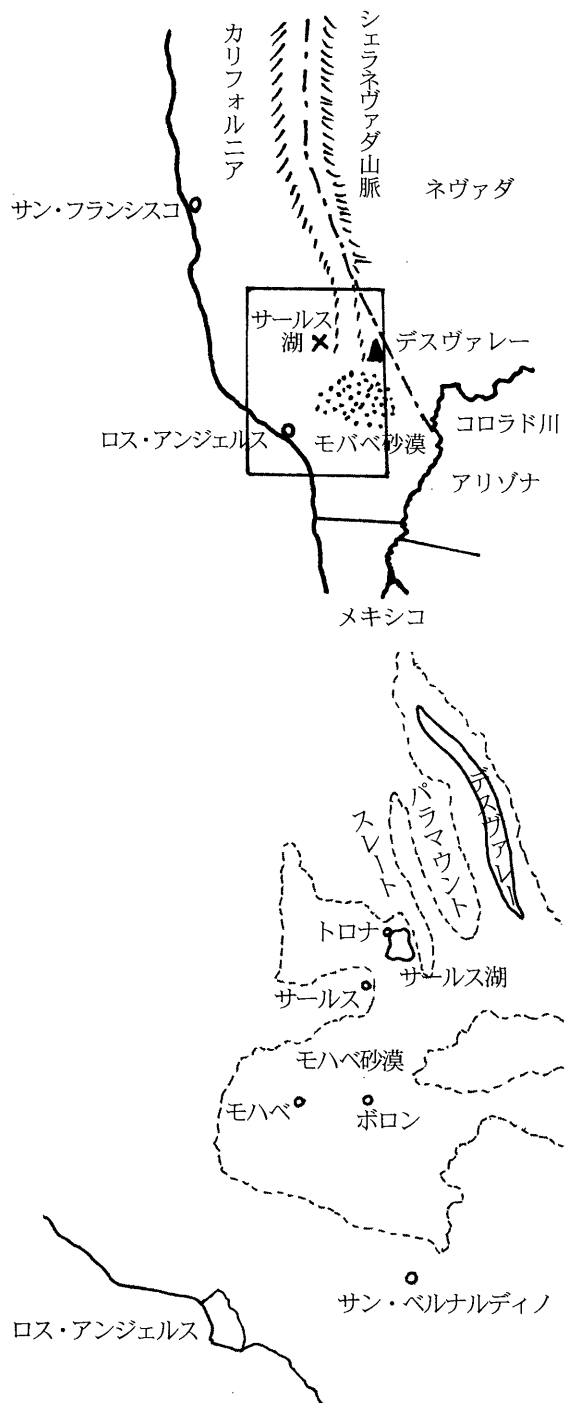
その後この天然ホウ酸はピサからシエナの間のおよそ100平方哩の地域で産出することが分かり、1818年になってラルデレル (Francesco Larderel) 伯爵という貴族がトスカナ地方のホウ酸工業を起こしました。このホウ酸はイギリス、フランスに送られ、そこで純度の高いホウ砂にかえられました。そして19世紀の末にカリフォルニア産のホウ砂に取って代わられるまで、イタリアは最大のホウ酸輸出国の地位を保っていました。

ホウ砂は火山地帯の他に、塩湖や砂漠地帯に産出します。ホウ酸が発見されるまでは、ホウ砂をつくるのにティンカル (tincal) と呼ばれた鉱物が使われていました。これはチベットの荒原に産するホウ砂で、羊の背に積んでヒマラヤを越えカルカッタまで運ばれ、そこからヨーロッパに輸出されていました。ところが19世紀後半、カリフォルニアのモハーベ (Mojave) 砂漠に、ホウ砂の大鉱床が発見されました。これについてイギリスのロボッタムという探鉱家の興味深い報告があります (Arthur Robottom : The History of Californian Borax, Chemical News 244-246 1886)。

彼は1874年、ネヴァダのホウ砂探査の帰途サンフランシスコで、モハーヴェ砂漠にホウ砂を産する塩湖があることを耳にし非常に興味を覚えました。そこで自ら調査することを決心し、サンフランシスコから船でロスアンジェルスへ赴き、そこから驛馬に乗って内陸部へ向かいました。

目的地の塩湖 (現在サールズ湖とよばれている) は、ロスアンジェルス北東140哩余りのところがあり、デスバレー (Death Valley) の西を走るスレート山脈 (Slate Range) の南西山麓近くに位置しています (図1参照)。彼は1日12~14哩の速

図1. ロスアンジェルスからサールズ湖への道



さで驛馬の旅を続け、ようやくスレート山脈から42哩のところにある、ジム・ブリジャー*2の小屋に辿り着きました。その辺りはグリースウッドと呼ばれる低木とガラガラ蛇以外は生き物の姿が見られない荒涼とした風景であったとロボッタムは記しています。

ブリジャーの小屋に暫く滞在したあと再び旅を

続けた彼は、半ば塩に覆われた大きな谷地に入り、ついに目指す「ホウ砂の湖 (Borax Lake)」につきました。そしてそこで、この塩湖の発見者のサールス兄弟 (John and Dennis Searles) に会いました。サールス兄弟は1849年に起こったゴールドラッシュの一旗組 (Forty-Niners, 49年組と呼ばれる) の仲間で、1873年にこのホウ砂を産する塩湖を発見したのです。

ロボッタムはサールス達と調査をし、湖の中央に長さ約5哩の塩の層があり、数千エーカーの地面が厚さ3インチから2フートの厚さで天然の硼砂に覆われていることを確認しました。彼はカリフォルニアを去る前に、この土地 (borax land) 1280エーカーを購入し、採掘したホウ砂を驃馬の背で420哩離れたサンフランシスコまで運び、そこからイギリスへ積み出しました。

こうしてモハーヴェ砂漠のホウ砂は始めて世にでましたが、その後この辺りは世界最大のホウ酸塩の産出地になります。因みにその中心地の町の名は、Boron (ホウ素) です。

ホウ素化合物の利用

今から二千年の昔の古代ローマでは、しばしば剣闘技が催されていました。その際、血に汚れた円形闘技場の地面をきれいにするのに、皇帝のネロは砂を撒くかわりにホウ砂を撒いたといわれます。このことは、19世紀英国の政治家で劇作家、小説家でもあったリットン卿 (1803-1873) の代表的な作品「ポンペイ最後の日」(1834) に記されていますが*3、このホウ砂はどこからもたらされたのでしょうか。

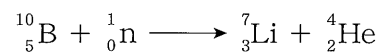
それはさておきホウ砂は、金属の溶接 (鐵付けの助剤) や陶磁器の釉薬、特殊ガラスや瑠璃の原料などとして古くから利用されていました。また先に述べたように18世紀にホウ酸が手にはいると、そのマイルドな殺菌、防腐作用が保健医療用に利用されるようになりました。例えば目薬、うがい薬、傷口や爛れの手当に用いたホウ酸綿、ホウ酸軟膏、更にはゴキブリ駆除用のホウ酸団子やカビの生えないホウ酸入りデンプン糊 (“不易糊”) などです。

また食品の保存手段であった塩蔵に代わって、ホウ酸 (ホウ砂も) が防腐剤として、ソーセージ、

ハム、マーガリン、バター、クリーム、ジャムなどいろいろな食品に用いられるようになりました。しかしその後ホウ酸入りの食品をとり続けると慢性中毒を起こす危険のあることが分かり、欧米や日本では食品への添加は禁止されました*4。

一方ハイテク時代の新しいホウ素の利用も生まれています。その一つにホウ素の原子核の特性を生かしたものがあります。

ホウ素には原子量10の ^{10}B (19.9%) と11の ^{11}B (80.1%) の2種の同位体がありますが、 ^{10}B は低速から高速にわたる広いエネルギー範囲の中性子 (n) を吸収できるという特性をもっています。



これを利用して金属ホウ化物や炭化ホウ素が、中性子遮断材や原子炉の制御棒として原子力施設で用いられています。

このホウ素の性質は医療の分野で、脳腫瘍の治療にも活用されています。「ホウ素の中性子捕獲治療 (Boron Neutron Capture Therapy : BNCT)」と呼ばれるもので、ホウ素を含んだ脳腫瘍細胞に親和性の高い化合物を患者に投与し、それが脳腫瘍細胞に取り込まれた頃に腫瘍部位に絞って中性子束を照射し、ホウ素の原子核に吸収させます。するとホウ素は分裂してリチウム (Li) とアルファ粒子 (He) になり、アルファ粒子がガン細胞を効率的に叩きます。しかしアルファ粒子は飛距離が短く、核反応で発生した場所から他の細胞を貫通することはないので、健康な細胞組織を損傷することはありません。

ホウ素と植物

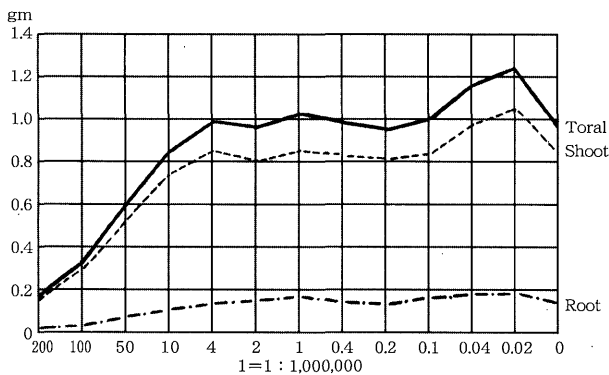
ホウ素が植物体中に最初に発見されたのは1857年のことで、それはヤブコウジ科のイズセンリョウ (*Maesa picta*, N.O.) の種子でした。それから大分たった1888年に、多くの産地のワインに例外なくホウ素が検出され、保存料としてのホウ酸の添加が疑われました。そこで原料のブドウ汁を集めて分析したところ、ホウ素はもともとブドウに含まれていたことが明らかになりました。同じ頃ビールや砂糖大根の絞り汁 (sugar must) にもホウ素が見出されましたが、これは原料であるホップや砂糖大根に含まれていたものでした。

これを契機にいろいろな植物についてホウ素の存在が調べられ、19世紀の末には、ホウ素は広く植物界全体にわたって分布しており、植物の種類によってホウ素含量は大きな差のあることが明らかになりました。たとえば初期にホウ素の存在が認められたブドウやホップや砂糖大根はホウ素含量が高いが、禾穀類（オオムギ、コムギ、イネなど）は著しく低いことが分かりました。

これと平行してホウ素が植物の生育に与える影響をみるために、栽培試験も行われましたが、当時は現在の微量必須元素の試験のように、ホウ素を培地から極力除くのではなく、ホウ酸添加の影響をみるのが一般でした。したがって生育に何らの影響も見られないか、添加量が多すぎて害作用がでるかという結果にとどまった試験が多かったのも当然でした。

しかし中にはホウ酸の添加量を広範囲にかえた水耕試験で、極めて低い濃度のときに生育が促進されるのを認めたものもありました。図2はロザム

図2. 培養液中のホウ酸濃度 (ppm) とオオムギの乾物重 (gm) との関係 (Brenchely 1911)



この図は培養液中のホウ酸濃度0.02ppmでオオムギの生育量は最大で、4 ppm以上で過剰害が現われることを示している

ステッド試験場の女性botanistのWinifred Brenchleyが1911年にオオムギについて行った結果です。これをみると200ppmのホウ酸 (H_3BO_3) 添加で、生育は無施用に比べて著しく阻害されましたが、添加濃度を4ppmに低下させると生育は回復しています。そして0.1ppmまで生育はかわらず、0.04–0.01ppmの間では生育促進が認められ、無施用でもとに戻っています。この結果からホウ素には

「刺激効果」があると推測されましたが、明瞭な欠乏症を発現するには至りませんでした。オオムギのホウ素要求量は小さいので、培養液に混入していたホウ素で間にあっていただけのものとされます。

1920年頃までホウ素の明瞭な欠乏症は知られず、むしろ害作用の方が問題でした。とくに第一次大戦（1914–1918）中にアメリカで発生した、カリ肥料に含まれていたホウ砂による農作物被害は深刻でした*5。しかし戦後間もなく、偶然のことからホウ素欠乏症が発見されました。

ロザムステッド試験場の昆虫部のDavidsonは、1920年に水耕したソラマメにいろいろな無機化合物を与えてアブラムシに対する摂食忌避効果を調べていていました。その際、少量のホウ砂が生育を促進することを認めたので、植物部にその確認を依頼しました。BrenchleyのもとにいたKatharine Warringtonはこれを担当し、詳しい栽培試験を行った結果、ソラマメの生育は僅か0.08ppmのホウ素があれば正常であるが、全く与えないと特徴ある異常症状を呈し遂に枯死することを認めました。またホウ素は生育の全期間にわたって必要であったことから、その効果は刺激的なものというよりも栄養的なものであるとし、1923年のAnnals of Botanyに発表しました。これは後にホウ素が植物の微量必須元素に認められた年とされます。

しかし前述のように発表当時は有害作用の方が問題であり、マメ科植物の特殊な栄養生理（共生的窒素固定など）がホウ素を要求するのではないかと考えられたりしていました。ところがその後ヒマワリ、ワタ、オオムギ、ソバ、ヒエ、アマ、カラシなど広範な作物についてホウ素の必要性が水耕で認められ (Sommer & Lipman 1926)、また野外で原因不明の生理病とされていた砂糖大根の「心材腐朽」はホウ素欠乏が原因で、ホウ素施用によって治癒できることが発見されるにおよんで (Brandenburg 1931)、ホウ素の必須性はようやく一般の認めるところとなりました。

このホウ素の例が示すように、微量元素が必須元素になるまでには有害元素として登場し、ついで刺激元素と見なされる段階を経るのが一般でした（ホウ素の他に銅、亜鉛、マンガンなどがある W. E. Brenchley Inorganic Plant Poisons and

Stimulants, Cambridge Agricultural Monographs 1927)。

そして先ず特定の作物について欠乏症が水耕試験などによって明らかにされ、ついでそれが各種作物に拡張され、さらに野外の経済作物にも欠乏症状が発見され、その元素によって治癒されることが証明されて始めて必須性が一般に認められます。その後植物生理学、生化学分野での研究によって必須性の理論的裏付けがされて、微量必須元素としての評価が確定します。

生物進化とホウ素—現象の背後にある意味—

最後にホウ素と生物の関わりについて考えてみたいと思います。ホウ素はこれまで植物を中心に、いろいろな現象が明らかにされてきましたが、主なものは次の三点に要約できます。

1) 微量のホウ素は植物の生育に必須だが、動物には必要でない。

2) 植物のホウ素含量、ホウ素要求性、ホウ素耐性は植物の種類によって大きな差異があり、ホウ素含量の高い植物は要求性が大で、過剰耐性も強い傾向がある。

3) 植物のホウ素欠乏症は根の先端や頂芽などの分裂組織に先ず現れ、茎・葉柄の表皮組織の亀裂、果実や根菜の肥大根の表皮の褐変や亀裂、中心部の変色空洞化がおこる。これらのあるもの(トマトの尻腐れ、落花生の空莢、ハクサイ・キャベツの心腐れなど)はカルシウム欠乏症と似たところがあり、またホウ素もカルシウムも共に、培養液から取り除くと根の伸長は直ちに停止する。

さらに最近の間藤徹らによる細胞レベルの研究では、

4) 植物に必要なホウ素の殆どは細胞壁に局在しており、ホウ素は細胞壁を構成するペクチン質多糖の一種であるラムノガラクトナンII (RGII) と結合している。そしてこの結合サイト (RGII含量) の多少は、ホウ素含量の多少に比例している。

5) ホウ素は2本のペクチン鎖をRGII領域で架橋しており、これはRGIIに含まれているアピオーズという糖のシスの水酸基とホウ酸の水酸基どうしのエステル結合によって行われる。このホウ素架橋はカルシウムによって補強されている。

(間藤徹 化学と生物 35 (12) 864-869 1997)

以上の現象的知見から次のような意味が読みとれます。

ホウ素が必須元素としての役割を果たしている場合は細胞壁です。したがって細胞に細胞壁を持たない動物がホウ素を必要としないことは理解できません。また細胞壁の成分組成は植物の種類によって異なる(たとえばイネはトマトにくらべてペクチン含量が非常に少ない)ことは以前から知られていましたが、これがホウ素結合サイト、ホウ素含量、ホウ素要求性、ホウ素耐性の植物による違いの原因であったことも分かります。

さらに細胞膜や細胞質にくらべて軽視されがちであった細胞壁の意義の再認識を、ホウ素は提起したように思います。

細胞壁には細胞の吸水によって内側から膨圧が常にかかっており、この力を利用して植物細胞は伸長したり大きくなったりします。また植物の細胞は、細胞壁のおかげでタイヤのように丈夫で弾力性があります。これに対してうすい細胞膜で包まれただけの動物の細胞は軟らかい豆腐のようです。タイヤは接着してゆけば構造物をつくることができますが、豆腐では支えや覆いが必要になります。植物が動物のような骨を持たないのに、木造建築に見られるように丈夫にできている秘密は、細胞のつくり方にあります。

植物の細胞は細胞壁を介して外界と接しています。養水分の吸収も環境中の微生物との相互作用も先ずこの細胞壁で起こります。それだけに細胞壁が健全な構造、強さを保っていることは、植物にとって大変重要です。そしてここにホウ素の意義があるわけです。必須元素は細胞の内部で何らかの役割をもっているのが一般であるのに、ホウ素の役割が細胞の外側の細胞壁に限られている(少なくとも現時点で)という点で、ホウ素は特異な微量必須元素です。

ところでホウ素は植物の微量必須元素になっていますが、必須性が確認されているのは羊歯植物以上の維管束植物です。これも興味ある現象ですが、それには次のような意味があると思われます。

三十数億年前、海の中に誕生した生命は原核生物のバクテリアから真核生物の動物と植物に進化し、更に多細胞化して今から四億年余りに先ず

植物が上陸を始め、動物がこれを追いました。海の中の植物は、光合成に必要な光も炭酸ガスもまた養水分も周りの海水を介してとることができるし、海水の浮力は体を支えてくれます。この恵まれた環境を捨てて陸上に進出した原因として、海水が光を吸収するために起こるエネルギーの不足が考えられます。生物の世界は究極的には太陽の光エネルギーによって養われているからです。

陸上という新しい、厳しい環境に適応するために植物はいろいろな工夫をしました。地中に養水分を求めて根を、地上に光と炭酸ガスを求めて葉を、そして両者をつなぐ維管束を内蔵した茎を分化させました。これが典型的な陸上植物（維管束植物）の姿です。

植物が上方からくる光をできるだけ捕らえて大きく生長するには、高く直立することが必要です。植物は細胞壁を補強することによって機械的強度を維持するという方法をとってきましたが、浮力を失った陸上では直立するのにその強化は一層必要であり、そこにホウ素を利用したと考えれば、何故ホウ素の必須性が維管束植物に限られるのか理解できます。ホウ素は、植物が上陸しコケ植物から維管束植物に進化してから、仲間入りした新しい必須元素であるように思われます*6。

*1 クラーク数 地球の表層を構成するすべての元素（88種類）の量を、重量百分率で表したものの。表層とは、岩石圏（地表から深さ16kmまで）、水圏、気圏をさし、地球全体の約7%にあたる。各圏の重量比は、岩石圏93.06%、水圏6.91%、気圏0.03%である。（大沼正則編 元素の事典 三省堂）

*2 Jim Bridger (1804-1881) は伝説的なマウンテンマン（西部開拓時代に山岳地帯や荒野で毛皮猟や道案内などに従事した辺境の開拓者）で、ユタのソルトレイクを最初に発見し、ロッキー山脈地方について最も明るいといわれた男であった。1843年に彼がワイオミングのグリーン川の支流につくった砦は、ロッキー山脈横断のための重要な補給所となり、その跡は今も残っている。（ロデリック・ナッシュ著、足立康訳 人物アメリカ史 上）

*3 "Pansa regrets nothing more than that he is

not rich enough to strew the arena with borax and cinnabar, as Nero used to do."

(E. B. Lytton : The Last Days of Pompeii. Everyman's Library p.365)

「パンサ（剣闘士#の試合を催した権力者）は自分がネロが常にしたように、闘技場に硼砂と辰砂を散布するだけの財力をもっていないことを残念に思った。」

剣闘士 (gladiator) : 古代ローマの時代、市民の娯楽のために、闘技場で他の剣闘士または野獣を相手に死ぬまで戦わされた奴隷や捕虜や罪人

*4 ホウ酸は昭和3年に「飲食物防腐剤漂白剤取締規則」ができたときから禁止されているが、違反は絶えない。昭和30年代には東京でホウ酸入り煎餅による中毒事件や山口県から東京の市場に運び込まれた蒲鉾や練り製品にホウ酸が使われ、販売停止と大がかりな廃棄処分が行われるという事件が相次いだ。当時の食品衛生監視員の報告によれば、ホウ酸やホウ砂は防腐剤として使われる以外に、煎餅、最中の皮、幼児用のウエハース、ソフトクリームのコーンカップなどにも使われていた。業者によると、製品の出来上がりの色つやがよく、型抜きもきれいに仕上がるので、見かけの商品価値を高めるにはうってつけであるというのが使用の理由である。しかもホウ酸はうがい薬や洗眼用に誰でも薬局で簡単に買えるので違反が絶えない。（昭和44年6月2日、朝日新聞〈違反と野放し：食品公害を考える〉より）

*5 ドイツは第一次大戦までヨーロッパ唯一のカリ生産国であったので、大戦勃発とともにアメリカもカリを輸入することができなくなった。そこで連邦政府はサールズ湖がカリ塩も産出することに目を付け、ここを「カリ保留地」に指定した。しかしそこからとったカリ塩を肥料にしたところ、大量に含まれていたホウ砂が、トウモロコシなどの作物に大きな被害を与え、これを供給した農業協同組合は、被害を被った農家に莫大な損害補償をするはめになった。

*6 海棲の動物や海藻のホウ素濃度は海水濃度を反映して陸棲のものより高いが、どのような役割をしているのか明らかになっていない。