技術報告

人工植物曝露装置を用いた1,500℃で発生させた ガス状ホウ素化合物による各種植物への影響

鳥山成一^{*1}・水上昭弘^{*2}・日吉真一郎^{*2}・山崎敬久^{*2}・近藤隆之^{*2}・奥村秀一^{*2}
藤崎 進^{*2}・溝口俊明^{*2}・木戸瑞佳^{*2}・中村篤博^{*2}・安田 洋^{*3}・中谷訓幸^{*4}
田中 敦^{*5}・西川雅高^{*5}・吉永 淳^{*6}・田尾博明^{*7}

キーワード：ホウ素，植物被害，ガス状ホウ素化合物，
人工曝露装置，クロマツ

1. はじめに

2001年，富山県内のある工場周辺において樹木の葉が枯れる等の植物被害（アオキ，カキ，マツ等27樹種）が発生し，工場風下250m程度まで影響が見られた．そのため，急遽，植物被害現況調査，工場発生源・周辺環境調査，樹木葉中のホウ素濃度等調査の総合的な調査を行った．ガス状ホウ素化合物による植物被害の報告例はなく，産業廃棄物，土壌や河川水など，水系の汚染に起因する事例¹⁻⁶⁾があるのみであった．

調査結果から，原因物質が当該工場から排出されたガス状ホウ素化合物の可能性が高いとの結論が得られ，工場に対しホウ素の排出抑制に関する技術的な指導が行われ，環境の改善がなされた⁷⁾．その後，著者らはホウ素化合物発生装置（発生温度60℃～90℃）^{8, 9, 12)}を作製し，ガス状ホウ素化合物を人工植物曝露装置へ導入し，ゼラニウム⁸⁾及び各種植物（野菜7種，園芸植物11種，樹木7種）¹²⁾について植物被害の検証試験を行ったところ，各種植物の葉の先端・周縁部に枯れが見られ植物被害^{8, 12)}が再現された．しかしながら，既報^{8, 12)}

のホウ素ガス発生装置は，60℃～90℃での使用のため，ホウ酸等の昇華によるホウ酸ガスである可能性が高く，問題の工場（1,500℃付近の操業）で発生しているホウ素化合物を全て網羅していなかった．

今回，小型電気炉を用いて不活性ガス雰囲気中で酸化ホウ素を1,500℃に加熱し，以前のように電気炉を溶解させることなく，問題の工場とほぼ同様の酸化ホウ素を主成分とした各種ガス状ホウ素化合物（酸化ホウ素，メタホウ酸，ホウ酸）を発生させることが可能な装置を開発した．そこでこの装置を用いて，問題の工場とほぼ同様の各種ガス状ホウ素化合物を発生させ人工植物曝露装置へ導入し，植物被害の再現を試みた．また，各種植物への影響範囲や影響濃度を求めたので報告する．

2. 調査及び測定方法

2.1 1,500℃ホウ素化合物の発生装置及び人工植物曝露装置

当初，問題の工場のような1,500℃のホウ素化合物発生装置の開発を試みたが，ホウ酸を用いて加熱すると生成した酸化ホウ素が釉薬となって炉材（アルミナ系，炭素鋼系，石英系）を溶融するため，500℃以上に加熱できなかった．既報^{8, 9, 12)}のホウ素ガス発生装置は，最大220℃であっても

* 1 富山工業高等専門学校 Seiichi TORIYAMA

2006年12月25日受付

* 2 富山県環境科学センター Akihiro MIZUKAMI, Shinichiro HIYOSHI, Takahisa YAMAZAKI
Takayuki KONDO, Hideichi OKUMURA, Susumu FUJISAKI, Toshiaki MIZOGUCHI,
Mizuka KIDO, Tokuhiko NAKAMURA

2007年3月6日受理

* 3 富山県林業技術センター Hiroshi YASUDA

* 4 富山大学大学院 Noriyuki NAKATANI

* 5 (独)国立環境研究所 Atsushi TANAKA, Masataka NISHIKAWA

* 6 東京大学大学院 Jun YOSHINAGA

* 7 (独)産業技術総合研究所 Hiroaki TAO

100℃以上はさらさらのホウ酸が塊状(おそらく、メタホウ酸)になるため、60～90℃でしか使用できず、ホウ酸の昇華によるホウ酸ガスの発生装置であった。問題の工場は1,500℃付近で作業しており、予想されるガス状ホウ素化合物は、酸化ホウ素を主成分とした各種ガス状ホウ素化合物(酸化ホウ素、メタホウ酸、ホウ酸)を発生させている可能性が高く、同一のガス状ホウ素化合物で曝露試験を実施する必要があった。今回、小型縦型電気管状炉(アドバンテック：特FUT752、ヒーター(二酸化モリブデン製)Max 1,800℃、炉心管(ハイレミナ製)φ60×1,000mm)を用いて、白金坩堝(50ml)に酸化ホウ素(鹿特級；関東化学)を入れ別途あらかじめ溶解させ、不活性ガス雰囲気(本実験では窒素ガス使用)中で1,500℃に加熱し、各種ガス状ホウ素化合物を発生させることが可能な装置を国立環境研究所が開発した。予想されるガス状ホウ素化合物は、酸化ホウ素を主成分とした酸化ホウ素、メタホウ酸及びホウ酸等の分子からなるホウ素化合物ガスである。そこで、この装置を既報^{8, 12)}の人工植物曝露装置へ導入した。

また、問題の工場煙道での発生源排出ガスのガス状ホウ素化合物のホウ素濃度は、被害発生時が最大で5.5mg/m³で、対策後の最近、最大で0.14mg/m³程度に下がり、植物被害の発生は見られていない。

図1に1,500℃ホウ素化合物発生装置、ホウ素化合物曝露室と未曝露室を示す。既報^{8, 12)}と同様の人工植物曝露装置を2基準備し、1基は1,500℃ホウ素化合物発生装置からホウ素化合物を導入するホウ素曝露系と、もう1基は外気のみ導入するホウ素未曝露系を使用した。人工植物曝露装置^{8, 12)}は、日本医化器械製作所製の人工気象装置(JPH-300-RDSCD)、内部空気循環方式を外部ガス導入方式に改良し、曝露室を約1/2の560×670×570mmに縮小、さらに内部ファンを取付け、空気を均質化した。運転条件^{8, 12)}として、照度は7,800Lux、曝露

* 曝露室内のホウ素濃度測定方法

図1 ホウ素化合物曝露室と未曝露室

室内温度は35℃±1℃、照明、温度等の基本サイクルは、朝9時から夕方17時まで運転した。人工植物曝露装置への導入ガス流速は、装置前後の測定口で2.0±0.1m/secになるように流速を調整し、人工気象装置の流入ガス量は60±3ℓ/minで流入・排出されている。曝露後、人工気象装置の排出ガスは、2系統とも湿式排出ガス除外装置(水

酸化ナトリウム噴霧)を経て大気中に放出させた。

また、曝露条件として、ガス状ホウ素化合物のみにするため、対象の植物は鉢(10cmφ~15cmφ)に入れ、鉢の土壌部分が曝露しないように茎の周りをプラスチックフィルム(サランラップ)で覆い、植物のみ曝露するようにした。植物への給水は、ホウ素化合物が混入しないように、毎週(一部、毎日)、鉢をプラスチック水槽に一晩浸す方法で補給した。

曝露を終了させる判断は、既報^{8, 12)}と同様、目で葉の約20%に色の変化や枯れ等が見られた場合とした。

2.2 人工植物曝露装置導入ガスのホウ素濃度測定方法

既報^{8, 9, 12)}と同様のガス状ホウ素化合物捕集装置を用いて導入ガスを捕集し、0.2μm孔径のテフロンフィルターで粒子状物質を常温除去し、3%過酸化水素溶液¹⁰⁾の入ったポリプロピレン製のバブラー付吸収瓶2連に吸収するようにし、真空ポンプで毎分1ℓ吸引捕集した。捕集後、ポリプロピレン製の100mlメスフラスコに吸収液を定容し、孔径0.2μmのディスポーサブルフィルター(親水性テフロン)でろ過し、ICP質量分析装置(ICP-MS)(Hewlett Packard: HP-4500)でホウ素濃度を測定した。

導入ガスの濃度測定の頻度は毎日行い、ホウ素曝露系の人工曝露装置内のガス状ホウ素化合物濃度は0.41~0.19mg/m³の範囲で、平均が0.12mg/m³であった。これは被害発生時の煙道排出ガス濃度(5.5mg/m³)の約1/40に相当し、被爆試験用環境濃度としては十分ではないかと考えられる。

2.3 各種植物の葉中のホウ素濃度測定方法

既報^{7, 8, 12)}と同様、葉の表面の粒子状ホウ素の沈着を除くために分析用の各種植物の葉を水洗浄し水分をふき取った後、既報^{7, 8)}に図示したようにホウ素曝露系は黄化・褐変部の先端・周縁部と残りの中央部におおまかに二分割した。ホウ素未曝露系もホウ素曝露系とほぼ同様に二分割し、それぞれビーカーに入れ、乾燥機で60℃、24時間乾燥させた。ただちに、メノウ乳鉢で粉碎し、ポリビンに保管した。

ポリビンに保管した粉碎試料を0.050g秤量し、マイクロウェーブ分解容器に入れ、硝酸8mlを加

え、マイクロウェーブ分解装置(Milestone: ETHOS900, 分解温度Max90℃)を用いて、全工程33分サイクルで分解した。分解後、100mlポリプロピレン製のメスフラスコに定容し、口径0.2μmのディスポーサブルフィルター(親水性テフロン)でろ過し、ICP-MSでホウ素の濃度測定を行った。ポリビンに保管した粉碎試料の含水率は、秤量ビンで約0.050gを精秤し、110℃で1時間乾燥し、恒量操作を行って求めた。植物葉中のホウ素濃度は水分を補正し、乾燥重量(μg/g)で表示した。

2.4 分析操作及び個体間のバラツキ

2.4.1 分析操作の精度

ICP-MSの測定は、測定毎に機器の精度チェックのチューニングレポートを作成し、内部標準物質(コバルト)を自動添加し、イオンカウント値の比(測定元素/内部標準物質)を用いて全て測定した。既法⁹⁾で検討した結果から、内標準元素は水質環境基準の測定法¹³⁾でイットリウムを用いてホウ素濃度を測定することになっているが、カリウム等のイオン成分の影響を受けるためコバルト(59)¹³⁾を使用した。

ホウ素濃度の変動係数(別々の日の測定値7回)は、1ppb標準用液で変動係数0.054であった。定量限界値は、有害大気汚染物質測定マニュアル¹⁴⁾では、標準偏差の10倍(10σ)の定量下限値を推奨しており、今回、定量下限値(10σ)が0.49ppbであり、定量限界値は全て1ppbを採用した。

2.4.2 個体間のバラツキ

表1にシロタエギク、チェイランサス、シロダモについて、各3~4試料による人工植物曝露試験の繰返し測定した結果を示す。シロタエギクの曝露系の先端・周縁部、中央部、未曝露系の先端・周縁部、中央部のホウ素濃度の変動係数は0.07~0.32の範囲で、チェイランサスのホウ素濃度の変動係数は0.04~0.15の範囲で、シロダモのホウ素濃度の変動係数は0.09~0.20の範囲であった。

3. 結果及び考察

1,500℃ホウ素化合物発生装置で発生した酸化ホウ素を主成分としたガス状ホウ素化合物を人工植物曝露装置に導入し、各種野菜、園芸植物及び

表1 個体間のバラツキ

名 称		シロタエギク				チェイランサス				シロダモ			
学 名		Centaurea cineraria				Erysimum cheiri				Neolitsea sericea			
区 分		未曝露 (対照)		ハウ素曝露		未曝露 (対照)		ハウ素曝露		未曝露 (対照)		ハウ素曝露	
葉の部分		先端部	残部	先端部	残部	先端部	残部	先端部	残部	先端部	残部	先端部	残部
ハウ素 濃度 (μg/g)	1	210	48	2700	1400	150	41	2400	350	160	40	1500	430
	2	140	46	6400	2900	220	45	2800	360	110	37	1800	420
	3	210	49	5200	1800	190	46	2400	330	150	53	1600	560
	4	220	54	5400	2500	200	52						
平均値		195	49	4925	2150	190	46	2533	347	140	43	1633	470
最大値		220	54	6400	2900	220	52	2800	360	160	53	1800	560
最小値		140	46	2700	1400	150	41	2400	330	110	37	1500	420
分 散		1367	12	2475833	456667	867	21	53333	233	700	72	23333	6100
標準偏差		37.0	3.4	1573.5	675.8	29.4	4.5	230.9	15.3	26.5	8.5	152.8	78.1
変動係数		0.19	0.07	0.32	0.31	0.15	0.10	0.09	0.04	0.19	0.20	0.09	0.17

・先端部：曝露葉の黄化・褐変等の障害が認められた先端・周縁部及び未曝露葉の曝露葉と同様な部分の先端・周縁部、残部：先端・周縁部を除いた残りの部分

表2 1,500℃発生装置から導入したハウ素化合物の暴露試験による野菜の葉のハウ素濃度と未暴露葉のハウ素濃度

野 菜		障害 発生日	曝露 日数	曝露 時間 (h)	ホウ素濃度 (μg/g)				先端部／残部		曝露／未曝露	
					未曝露 (対照)		曝 露					
					先 端 部	残部	先 端 部	残部	未 曝 露	曝 露	先 端 部	残部
名 称	学 名											
イチゴ	<i>Fragaria grandiflora</i>	7	14	143	230	37	1500	290	6.2	5.2	6.5	7.8
ハクサイ	<i>Brassica campestris</i>	5	14	143	8.7	12	1500	110	0.7	14	170	9.2
ナンバ	<i>Capsicum annuum</i>	19	50	478	210	63	2900	710	3.3	4.1	14	11
キャベツ	<i>Brassica oleracea var. capitata</i>	23	75	738	130	32	3800	550	4.1	6.9	29	17
平均値		14	38	376	150	36	2400	420	4.2	5.7	16	12
最大値		23	75	738	230	63	3800	710	6.2	14	170	17
最小値		5.0	14	143	8.7	12	1500	110	0.7	4.1	6.5	7.8

・先端部：曝露葉の黄化・褐変等の障害が認められた先端・周縁部及び未曝露葉の曝露葉と同様な部分の先端・周縁部、残部：先端・周縁部を除いた残りの部分、未曝露：未曝露葉、曝露：曝露葉

樹木が被害を受けるかどうか検証した。

3.1 野菜のガス状ハウ素化合物による人工植物暴露試験

各種野菜について1,500℃ハウ素化合物発生装置で発生した酸化ハウ素を主成分としたガス状ハウ素化合物による人工植物暴露試験結果を表2、図2に、ハウ素曝露後の各種野菜の葉の被害状況を写真1(50頁)に示す。

3.1.1 黄化・褐変等の発生時期

曝露系葉の先端・周縁部において、黄化・褐変等の発生時期や発生曝露日数から、ガス状ハウ素化合物の植物被害の速い野菜の順は、(1)ハクサイ、(2)イチゴ、(3)ナ

図2 野菜の曝露系、未曝露系別の先端部・残部の各ハウ素濃度

ンバ, (4)キャベツであった。ハクサイ, イチゴは比較的早い時期から発生が見られたが, ナンバ, キャベツは発生が極めて遅く, 耐性が比較的にみられる野菜であると考えられた。

3.1.2 野菜の葉における含有ホウ素濃度

各野菜の葉の曝露系の先端・周縁部含有ホウ素濃度は $1,500\sim 3,800\mu\text{g/g}$, 平均が $2,400\mu\text{g/g}$ であり, 中央部含有ホウ素濃度は $110\sim 710\mu\text{g/g}$, 平均が $420\mu\text{g/g}$ であった。未曝露系の先端・周縁部含有ホウ素濃度は $8.7\sim 230\mu\text{g/g}$, 平均が $150\mu\text{g/g}$ であり, 中央部含有ホウ素濃度は $12\sim 63\mu\text{g/g}$, 平均が $36\mu\text{g/g}$ であった。未曝露系に比べて曝露系の野菜の葉の各含有ホウ素濃度は極めて高かった。

3.1.3 葉の先端・周縁部と見かけ上健全な葉の色をしている中央部の濃度比

各野菜の曝露系の葉の濃度比 ((先端・周縁部各含有ホウ素濃度)/(中央部各含有ホウ素濃度))は範囲が $4.1\sim 14$ 倍, 平均が 5.7 倍で, 未曝露系は範囲が $0.7\sim 6.2$ 倍, 平均が 4.2 倍であった。各野菜の濃度比は未曝露系でも曝露系と同様に高く, 植物はホウ素を取込んで成長する先端・周縁部へ輸送する機能のあることを裏付けている。

3.1.4 葉の先端・周縁部と中央部の濃縮割合

野菜の葉の先端・周縁部の濃縮割合 (曝露系各含有ホウ素濃度/未曝露系各含有ホウ素濃度)は, 範囲が $6.5\sim 170$ 倍, 平均が 16 倍であり, 中央部は, 範囲が $7.8\sim 17$ 倍, 平均が 12 倍であった。各野菜の曝露葉の濃縮割合は, ほとんど先端・周縁部が高かったが, イチゴは中央部がやや高かった。

3.2 園芸植物のガス状ホウ素化合物による人工植物曝露試験

各種園芸植物について $1,500^\circ\text{C}$ ホウ素化合物発生装置で発生した酸化ホウ素を主成分としたガス状ホウ素化合物による人工植物曝露試験結果を表3, 図3(1), (2)に, ホウ素曝露後の各種園芸の葉の被害状況を写真2(51頁)に示す。

3.2.1 黄化・褐変等の発生時期

曝露系葉の先端・周縁部において, 黄化・褐変等の発生時期や発生曝露日数から, ガス状ホウ素化合物の植物被害の速い園芸植物の順は, (1)ガーベラ, (2)ケイトウ, キンセンカ, (4)アスター, (5)ブルーサルビア, (6)キク, ニチニチソウ, ストック, チューリップ, (10)ゼラニウム, サルビア, プ

リムラ, パンジー, チェイランサス, (15)スイセン, (16)ハボタン, シロタエギク, デイモールホセカ, (19)ナデシコ, シクラメン, (21)レディケイ, (22)トレニア, (23)ゴールドチャイルドであった。比較的3日~25日と早いものから遅いものまで幅があった。

3.2.2 各園芸植物の葉における含有ホウ素濃度

各園芸植物の葉の曝露系の先端・周縁部含有ホウ素濃度は $760\sim 8,200\mu\text{g/g}$, 平均が $3,100\mu\text{g/g}$ であり, 中央部含有ホウ素濃度は $95\sim 2,100\mu\text{g/g}$, 平均が $500\mu\text{g/g}$ であった。未曝露系の先端・周縁部含有ホウ素濃度は $5.8\sim 770\mu\text{g/g}$, 平均が $170\mu\text{g/g}$ であり, 中央部含有ホウ素濃度は $12\sim 130\mu\text{g/g}$, 平均が $40\mu\text{g/g}$ であった。未曝露系に比べて曝露系の園芸植物の葉の各含有ホウ素濃度は極めて高かった。

3.2.3 葉の先端・周縁部と見かけ上健全な葉の色をしている中央部の濃度比

各園芸植物の曝露系の葉の濃度比 ((先端・周縁部各含有ホウ素濃度)/(中央部各含有ホウ素濃度))は範囲が $1.9\sim 69$ 倍, 平均が 6.2 倍で, 未曝露系は範囲が $0.2\sim 10$ 倍, 平均が 4.3 倍であった。各園芸植物の濃度比は未曝露系でも曝露系と同様に高く, 植物はホウ素を取込んで成長する先端・周縁部へ輸送する機能のあることを裏付けている。

3.2.4 葉の先端・周縁部と中央部の濃縮割合

各園芸植物の葉の先端・周縁部の濃縮割合 (曝露系各含有ホウ素濃度/未曝露系各含有ホウ素濃度)は, 範囲が $2.8\sim 330$ 倍, 平均が 18 倍であり, 中央部は, 範囲が $3.7\sim 43$ 倍, 平均が 13 倍であった。各園芸植物の曝露葉の濃縮割合は, ほとんど先端・周縁部が高かったが, ニチニチソウ, ガーベラ, ナデシコ, トレニア, シロタエギクは中央部がやや高かった。

3.3 樹木のガス状ホウ素化合物による人工植物曝露試験

各種樹木について $1,500^\circ\text{C}$ ホウ素化合物発生装置で発生した酸化ホウ素を主成分としたガス状ホウ素化合物による人工植物曝露試験結果を表4(52頁), 図4(52頁)に, ホウ素曝露後の各種樹木の葉の被害状況を写真3(51頁)に示す。

3.3.1 黄化・褐変等の発生時期

曝露系葉の先端・周縁部において, 黄化・褐変等の発生時期や発生曝露日数から, ガス状ホウ素

イチゴ (8.28~9.12) ハクサイ (8.28~9.12) ナンバ (9.14~11.9) キャベツ (9.2~11.25)

写真1 ガス状ホウ素化合物による野菜の被害

表3 1,500℃発生装置から導入したホウ素化合物の曝露試験による園芸植物の葉のホウ素濃度と未曝露葉のホウ素濃度

園芸植物		障害 発生日	曝露 日数	曝露 時間 (h)	ホウ素濃度 (μg/g)				先端部/残部		曝露/未曝露	
					未曝露(対照)		曝露		未曝露	曝露	先端部	残部
					先端 部	残部	先端 部	残部				
キク	<i>Chrysanthemum morifolium</i>	10	22	221	88	20	1400	110	4.4	13	16	5.5
ニチニチソウ	<i>Catharanthus roseus</i>	10	22	221	190	19	2500	340	10	7.4	13	18
ゼラニウム	<i>Pelargonium hortorum</i>	11	22	221	74	40	1000	520	1.9	1.9	14	13
ガーベラ	<i>Gerbera Hybrids</i>	3	15	171	96	12	1200	200	8.0	6.0	13	17
ナデシコ	<i>Dianthus hybridus</i>	17	41	400	270	63	760	260	4.3	2.9	2.8	4.1
サルビア	<i>Salvia splendens</i>	11	41	400	82	31	2800	710	2.6	3.9	34	23
トレニア	<i>Torenia fournieri</i>	24	41	400	770	77	2400	750	10	3.2	3.1	9.7
ブルーサルビア	<i>Salvia farinacea</i>	7	50	478	120	43	3500	520	2.8	6.7	29	12
ケイトウ	<i>Celosia cristata</i>	4	16	159	150	40	2000	180	3.8	11	13	4.5
プリムラ	<i>Primula polyantha</i>	11	16	159	140	22	3500	330	6.4	11	25	15
パンジー	<i>Viola tricolor var. hortensis</i>	11	16	159	51	27	3800	340	1.9	11	75	13
アスター	<i>Callistephus chinensis</i>	6	11	107	120	30	1300	460	4.0	2.8	11	15
ハバタン	<i>Brassica oleracea var. acephala</i>	15	19	185	75	17	7800	430	4.4	18	100	25
シクラメン	<i>Cyclamen persicum</i>	17	19	185	200	73	910	290	2.7	3.1	4.6	4.0
キンセンカ	<i>Calendula officinalis</i>	4	19	185	490	130	8200	1100	3.8	7.5	17	8.5
ストック(A v)	<i>Matthiola incana</i>	10	13	126	66	29	1700	180	2.3	9.4	26	6.2
シロタエギク(A v)	<i>Centaurea cineraria</i>	15	25	243	194	49	5000	2100	4.0	2.4	26	43
チェイランサス(A V)	<i>Erysimum cheiri</i>	11	21	213	190	46	2500	350	4.1	7.1	13	7.6
スイセン	<i>Narcissus tazetta var. chinensis</i>	13	37	361	240	26	6600	95	9.2	69	28	3.7
ディモールホセカ	<i>Dimorphotheca</i>	15	22	205	120	40	4000	980	3.0	4.1	33	25
チューリップ	<i>Tulipa gesneriana</i>	10	22	205	120	26	4900	200	4.6	25	41	7.7
ゴールドチャイルド	<i>Hedera helix</i>	25	29	270	5.8	31	1900	510	0.2	3.7	330	16
レディケイ	<i>Hedera helix</i>	22	29	270	41	26	2700	420	1.6	6.4	66	16
平均値		12	25	241	170	40	3100	500	4.3	6.2	18	13
最大値		25	50	478	770	130	8200	2100	10	69	330	43
最小値		3.0	11	107	5.8	12	760	95	0.2	1.9	2.8	3.7

・先端部：曝露葉の黄化・褐変等の障害が認められた先端・周縁部及び未曝露葉の曝露葉と同様な部分の先端・周縁部、残部：先端・周縁部を除いた残りの部分、未曝露：未曝露葉、曝露：曝露葉。

図3 園芸植物の曝露系、未曝露系別の先端部・残部の各ホウ素濃度

写真2 ガス状ホウ素化合物による園芸植物の被害

写真3 ガス状ホウ素化合物による樹木の被害

表4 1,500℃発生装置から導入したホウ素化合物の曝露試験による樹木の葉のホウ素濃度と未曝露葉のホウ素濃度

樹 木		障害 発生日	曝露 日数	曝露 時間 (h)	ホウ素濃度 (μg/g)				先端部/残部		曝露/未曝露	
					未曝露(対照)		曝 露		先端部	残部	先端部	残部
					先端部	残部	先端部	残部				
シロダモ(Av)	<i>Neolitsea sericea</i>	8	56	547	140	43	1600	470	3.3	3.4	11	11
アオキ	<i>Aucuba japonica</i>	58	117	1149	130	60	1200	160	0.5	7.5	20	1.2
シラカシ(Av)	<i>Quercus myrsinaefolia</i>	22	112	1071	230	140	1500	860	1.6	1.7	6.5	6.1
センリョウ	<i>Chloranthus glaber</i>	20	56	545	78	36	2600	510	2.2	5.1	33	14
マンリョウ	<i>Ardisia crenata</i>	21	72	704	77	16	3100	860	4.8	3.6	40	54
アザレア	<i>Rhododendron</i>	11	44	429	190	41	1900	200	4.6	9.5	10	4.9
クロマツ	<i>Pinus thunbergii Parlatoe</i>	85	167	1543	98	11	1300	130	8.9	10	13	12
コニファ	<i>Cedrus deodara</i>	95	167	1543	130	18	1700	490	7.2	3.5	13	27
クチナシ	<i>Gardenia jasminoides Ellis</i>	34	64	614	87	55	1900	960	1.6	2.0	22	17
サザンカ	<i>Camellia sasanqua</i>	22	29	270	170	65	2300	850	2.6	2.7	14	13
平均値		38	88	842	130	56	1900	550	2.3	3.5	15	10
最大値		95	167	1543	230	140	3100	960	8.9	10	40	54
最小値		8.0	29	270	60	11	1200	130	0.5	1.7	6.5	1.2

・先端部：曝露葉の黄化・褐変等の障害が認められた先端・周縁部及び未曝露葉の曝露葉と同様な部分の先端・周縁部、残部：先端・周縁部を除いた残りの部分、未曝露：未曝露葉、曝露：曝露葉

図4 樹木の曝露系、未曝露系別の先端部・残部の各ホウ素濃度

化合物の植物被害の速い樹木の順は、(1)シロダモ、(2)アザレア、(3)センリョウ、(4)マンリョウ、(5)サザンカ、シラカシ、(7)クチナシ、(8)アオキ、(9)クロマツ、(10)コニファであった。8日～95日で早いものから遅いものまで幅があった。

3.3.2 各樹木植物の葉における含有ホウ素濃度

各樹木の葉の曝露系の先端・周縁部含有ホウ素濃度は1,200～3,100 μg/g、平均が1,900 μg/gであり、中央部含有ホウ素濃度は130～960 μg/g、平均が550 μg/gであった。未曝露系の先端・周縁部含有ホウ素濃度は60～230 μg/g、平均が130 μg/gであり、中央部含有ホウ素濃度は11～140 μg/g、平均が56 μg/gであった。未曝露系に比べて曝露系の樹木の葉の各含有ホウ素濃度は極

めて高かった。

3.3.3 葉の先端・周縁部と見かけ上健全な葉の色をしている中央部の濃度比

各樹木の曝露系の葉の濃度比（（先端・周縁部各含有ホウ素濃度）／（中央部各含有ホウ素濃度））は範囲が1.7～10倍、平均が3.5倍で、未曝露系は範囲が0.5～8.9倍、平均が2.3倍であった。各樹木の濃度比は未曝露系でも曝露系と同様に高く、植物はホウ素を取込んで成長する先端・周縁部へ輸送する機能のあることを裏付けている。

3.3.4 葉の先端・周縁部と中央部の濃縮割合

各樹木の葉の先端・周縁部の濃縮割合（曝露系各含有ホウ素濃度／未曝露系各含有ホウ素濃度）は、範囲が6.5～40倍、平均が15倍であり、中央部は範囲が1.2～54倍、平均が10倍であった。各樹木の曝露葉の濃縮割合は、ほとんど先端・周縁部が高かったが、シロダモ、マンリョウ、コニファは同等か中央部がやや高かった。

3.4 植物被害の全体の状況

植物被害を発生させた工場とほぼ同じ1,500℃でガス状ホウ素化合物を発生させ、人工植物曝露試験を行い、各種野菜、園芸植物及び樹木が被害を受けるかどうか検証した。その結果、葉の先端部等に黄化・褐変等の障害が認められ、過去の植物被害がほぼ再現された。

各種野菜、園芸植物及び樹木の被害状況は、葉の先端部等に黄化・褐変等の障害が認められた。これは過去に発生した問題の工場周辺の植物被害状況⁷⁾及び既報^{8, 12)}の60～90℃でホウ素化合物を発生させた人工植物曝露被害状況^{8, 12)}とほぼ同じ障害であった。

今回の1,500℃で酸化ホウ素ガスを主成分とした曝露試験、前回の60～90℃のホウ酸ガスを主成分とした曝露試験、過去に発生した植物被害の状況がほぼ同じであったことから、これらのデータでは原因物質は特定できないがホウ酸ガスが一番疑わしいことが考えられる。

4. ま と め

植物被害を発生させた工場とほぼ同じ1,500℃でガス状ホウ素化合物を発生させ、人工植物曝露試験を行い、各種野菜、園芸植物及び樹木が被害を受けるかどうか検証した。その結果、葉の先端部等に黄化・褐変等の障害が認められ、過去の植物被害がほぼ再現された。

- (1)曝露試験に用いた野菜はイチゴなど4種類、園芸植物はキクなど23種類、樹木はシロダモなど10種類であった。各植物の曝露系の葉の先端・周縁部の含有ホウ素濃度は760～8,200 $\mu\text{g/g}$ で、残り中央部は95～2,100 $\mu\text{g/g}$ であった。未曝露系に比べて曝露系の葉の各含有ホウ素濃度は極めて高かった。
- (2)葉の濃度比でみると曝露系の先端・周縁部は中央部に比べて1.7～69倍高く、植物がホウ素を取込んで成長する先端・周縁部へ輸送する機能のあることを裏付けている。
- (3)葉の部分別の曝露濃縮割合（曝露系各含有ホウ素濃度／未曝露系各含有ホウ素濃度）は、先端・周縁部は2.8～330倍で、中央部1.2～54倍で、先端・周縁部の濃縮割合は高かった。
- (4)今回の1,500℃で酸化ホウ素ガスを主成分とした曝露試験、前回の60～90℃のホウ酸ガスを主成分とした曝露試験、過去に発生した植物被害の状況がほぼ同じであったことから、これらの

データでは原因物質は特定できないがホウ酸ガスが一番疑わしく、植物体内で作用するメカニズムがほぼ同じであると推定される。

（本稿は、平成15～17年度環境省地球環境保全等試験研究費地域密着型研究「ガス状ホウ素化合物による大気汚染監視測定技術及び除外技術の開発」による研究成果の一部である。）

文 献

- 1) 環境省；大気汚染物質のレビュー IC 産業関連物質 IV ホウ素及びホウ素化合物、東京、pp.90-113, 1987.
- 2) IPCS Environmental Health Criteria 204 Boron, WHO, Geneva, 1998.
- 3) Chiwon, W.L., Jong-Myung, C., Chun-Ho, P. ; Micronutrient Toxicity in Seed Geranium. J. Amer. Soc. Hort. Sci., **121**, 77-82, 1996.
- 4) Anderson, D.L., Kitto, M.E., McCarthy, L., Zoller H.Z. ; Sources and Atmospheric Distribution of Particulate and Gas-phase Boron. Atmos. Environ., **28**, 1401-1410, 1994.
- 5) 渡辺和彦；原色生理障害の診断法、農山漁村文化協会、東京、pp.132-133, pp.172-175, 1986.
- 6) 高橋英一；比較植物栄養学、養賢堂、東京、86-97, 1974.
- 7) 鳥山成一、安田 洋、島田和保、水上昭弘、大西勝典、近藤隆之、神保高之、橋本俊一、西川雅高、吉永 淳、田中敦；ガス状ホウ素化合物による大気汚染について、環境化学, **13**, 409-416, 2003.
- 8) 鳥山成一、近藤隆之、水畑 剛、奥村秀一、水上昭弘、神保高之、山崎敬久、木戸瑞佳、日吉真一郎、溝口俊明、吉永 淳、安田 洋、田中 敦、西川雅高、吉永 淳、田尾博明；人工植物曝露装置を用いたガス状ホウ素化合物によるゼラニウムの被害の検証、環境化学, **14**, 825-834, 2004.
- 9) 鳥山成一、近藤隆之、奥村秀一、水上昭弘、山崎敬久、木戸瑞佳、日吉真一郎、溝口俊明、田中 敦、西川雅高；大気中のホウ素化合物の工場発生源排出濃度及び周辺環境濃度測定方法の検討、Journal of ecotechnology research, **11**, 23-27, 2005.
- 10) DIBORANE 6006, NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM), Fourth Edition, 8/15/94.
- 11) 渡辺和彦；原色生理障害の診断法、農山漁村文化協会、東京、pp.21, 1986.
- 12) 鳥山成一、近藤隆之、奥村秀一、水上昭弘、山崎敬久、木戸瑞佳、日吉真一郎、溝口俊明、安田 洋、田中 敦、西川雅高、吉永 淳、田尾博明；人工植物曝露装置を用いたガス状ホウ素化合物による各種野菜、園芸植物及び樹木の黄化・褐変等の障害、環境化学, **15**, 761-770, 2005.
- 13) 昭和46年12月28日環境庁告示59；付表7、「水質汚濁に係る環境基準について」.
- 14) 環境庁大気保全局大気規制課監修；有害大気汚染物質測定の実際、(財)日本環境衛生センター、1997.