

河川の護岸工事による接着剤成分の水質への影響

Influence of river revetment adhesion agent on water quality

玉川 尊* 渡邊 康玄** 武田 馨*** 佐藤 明正****

Takashi TAMAGAWA, Yasuharu WATANABE, Kaoru TAKEDA, Akimasa SATO

河川における護岸工事の工法のひとつとして籠マットが用いられてきた。この工法の特徴は自然石で多孔質な構造であることである。このため、水中では水生昆虫の生息場となり、陸上では水辺植物の生育場となり、生態系を保全するうえで有効な工法となっている。この工法のメリットをさらに高めるため、これらを改良した新しい工法が近年採用されてきている。

しかし、この工法は自然石と金網を一体成形するため接着剤を用いており、接着剤の種類によっては成分中に環境ホルモンを含むものもあり、流水への影響が問題視された。ここでは施工場所での接着剤の成分の流水への影響について、実態調査を行った結果について報告する。

《キーワード：護岸工事、籠マット、接着剤、水質、環境ホルモン》

Gabion mattress has traditionally been used for river revetment. Its porous natural stone provides a habitat for aquatic organisms and aquatic plants, thus making it effective in preserving and improving ecosystems. In order to raise this advantage, a new gabion mattress method was developed.

However, this new method uses a chemical adhesion agent to combine steel wire and natural stone. Because some chemical adhesion agents contain environmental hormones, concerns have arisen over possible adverse effects on river water. Field observations on the influence of adhesion agent on river water were conducted at several locations where the new method was used. This paper reports the results of the field observations.

Key words: revetment, gabion mattress, adhesion agent, water quality, environmental hormone

1. はじめに

北海道開発局がエポキシ樹脂系の接着剤を護岸に採用したのは1995年からで、当初はビスフェノールAを原料としていたものを採用していた。この接着剤は、従来工法である籠マット工法の金網の外側に碎石を貼り付けるために用いられた。しかし、1997年に環境庁から出された中間報告で、「内分泌攪乱作用を有すると疑われる化学物質」（環境ホルモン）として指摘された67物質にビスフェノールAが含まれていることから、1998年からこの中間報告では内分泌攪乱化学物質として示されなかったビスフェノールFを原料とした接着剤に切り替えた。

最近、スペイン・グレナダ大学による研究で、「ビスフェノールAより弱い¹⁾が、このビスフェノールFも女性ホルモンに悪影響を与える作用がある²⁾」との情報があるとの指摘がなされた。現時点で厚生省の調査などでビスフェノールFが人体に影響を及ぼしたという科学的な知見は得られていないが³⁾、社会的な影響を踏まえて、現在までに使用されている接着剤の河川での水質への影響について現況を把握することとした。

この調査を進める上で最も障害となった問題は、ビスフェノールFの分析方法について、まだ明瞭な試験方法として定められたものがないことであった。このため分析手法の試行と確立を図ることも目的として、エポキシ樹脂系塗料塗装の標準的試験方法となっている「日本水道協会規格」¹⁾を準用して、河川水における接着剤のテストピースによる溶出試験を行った。また、これらと並行して実際に施工されている護岸を対象に河川水の水質調査を行った。なお、ビスフェノールFの標準物質が国内では製品化されていない状況にあったことから急遽ビスフェノールFの精製を試薬メーカーに要請し、必要な純度の標準物質を入手することとした。

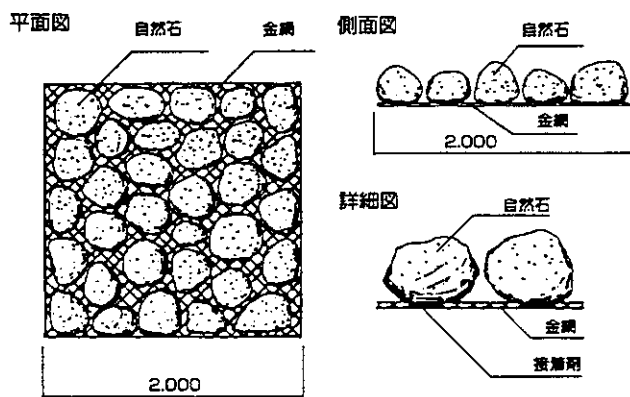


図-1 籠マットの改良工法の概略図

2. 調査内容

2. 1 籠マットの改良工法の概要

図-1に籠マットの改良工法の概略図を示す。また、この改良工法の施工断面図を図-2に示す。

2. 2 調査河川の概要

調査河川として籠マットの改良工法が施工されている忠別川および鵲川の2河川を選定した。各河川の調査地点を図-3および図-4に示す。

忠別川は1996年1月～1998年12月に神楽橋下流と美瑛川合流前の2ヶ所で施工が実施されている。各工事区間で実際に用いた接着剤は神楽橋下流がビスフェノールA、美瑛川合流前がビスフェノールFとなっている。一方、鵲川は1997年7月に米原低水護岸（K.P 11付近）でビスフェノールAを用いた施工が行われている。

調査河川の採水地点において、各施工区間の上流部をバックグラウンドとして、下流部を影響範囲として河川水を採取した。

この他、鵲川は施工箇所の上流から流入する支川で流下断面の全体に接着剤を用いた籠マットによる護岸が施工されているため、改良工法の溶出の影響が高い箇所として、予備的にこの支川においても流水を採取した。さらに周辺への影響把握を目的に鵲川の施工箇所に最も近い地下水の採水も行った。

調査の時期は、河川については8月～10月の出水の影響が無いと判断される期間に2回の採水を行った。また、地下水については1回の採水を行った。

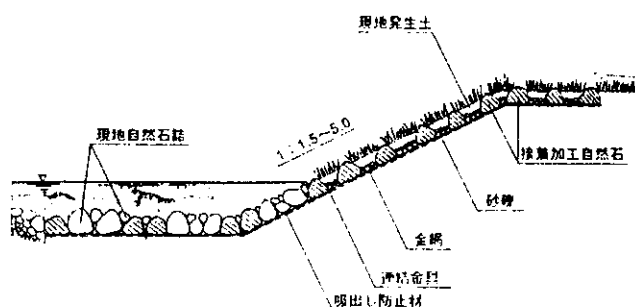
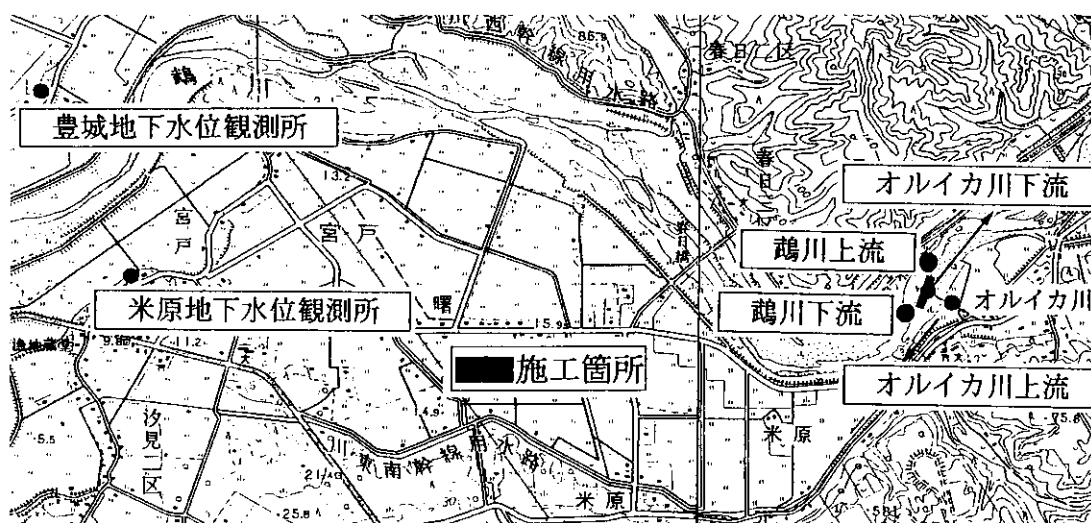


図-2 施工断面図



図－3 忠別川の調査地点概要図



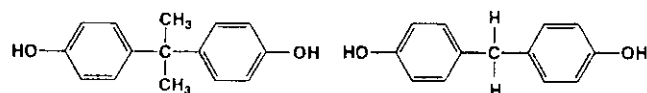
図－4 鵜川の調査地点概要図

2. 3 ビスフェノールAの分析方法の概要

2.3.1 分析方法の概要

ビスフェノールAはアセトン(CH_3COCH_3)とフェノール($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$)を原料として合成される。また、ビスフェノールFはホルマリン(CH_2O)とフェノールを合成して生成される。図－5、図－6に各々の構造式を示す。

ビスフェノールFの標準物質は、これまで国内において明瞭な調査目的や研究対象となる物質として取り上げられることがなかったため、製薬メーカーにおい



図－5 ビスフェノールA 図－6 ビスフェノールF

て製造されていなかった。しかし、各機関からこの標準物質を求める声が徐々に多くなってきたため、一社(林純薬)が早々に商品化(1999.7.12登録)に向けて精製を実施し、この標準物質を最初に入手(1999.7.21)してビスフェノールFの分析方法を試みた。

2.3.2 ビスフェノールFの分析方法

ビスフェノールAの分析方法は、1998年10月に環境庁から示された「外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル」²⁾に示されている。分析フローを図-7に示す。

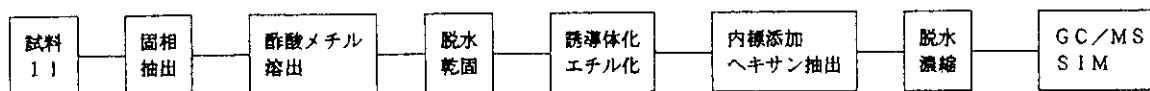


図-7 ビスフェノールAの分析方法

また、この方法の特徴は、図-8に示すように極性^{*7}の大きなフェノール類を物理化学的に安定させ、極性の小さいフェネトール体に誘導体化するところにある。

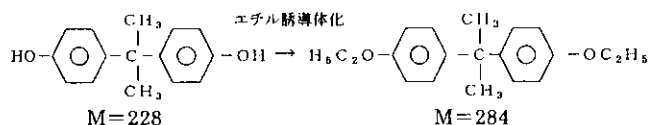


図-8 ビスフェノールAのエチル誘導体化

一方、ビスフェノールFは分析方法が無かったため、ビスフェノールAの同属体であることから同様にエチル誘導体化が容易と考え、同様な手法を試みた。その結果、図-9に示すフェネトール体に誘導体化が可能となることが判明した。

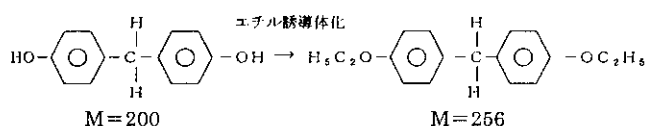


図-9 ビスフェノールFのエチル誘導体化

以上の結果からエチル誘導体化法を用いて、ビスフェノールAおよびFの標準物質を添加することとした。その結果、図-10のようなクロマトグラフが得られた。

この方法は検水のpHを調整し固相抽出^{*2}後、酢酸メチル溶出^{*3}・濃縮後にヘキサン(C₆H₁₄)に転溶^{*4}、脱水乾固^{*5}、水酸化カリウム(KOH)の存在下でエチル誘導体化^{*6}してGC/MS-SIM (ガスクロマトグラフ質量分析装置)で測定する。

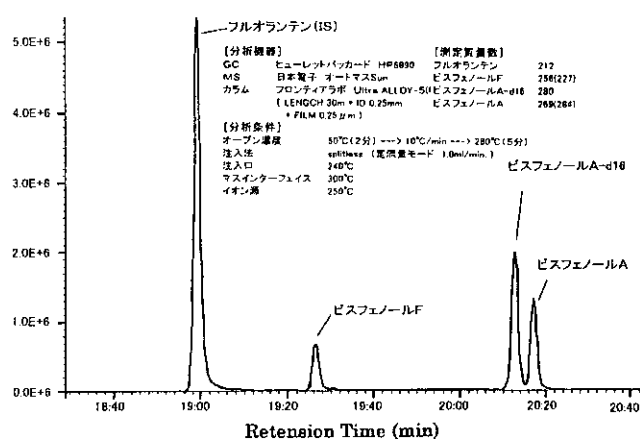


図-10 ビスフェノールAおよびFのトータルイオンクロマト

2.3.3 質量スペクトルの解析によるビスフェノールFの同定

GC/MSを用いて目的の化学物質を同定する方法として、その物質が示す質量スペクトルがその化学的構造に起因することに着目して推定する方法がある。図-10に示す測定質量数(m/z)40-400のクロマトグラフにおいて、測定時間中にビスフェノールFのエチル誘導化による分子イオンM=256と等しいm/z256を含むピーク時間は19:27のみであった。そこでクロマトグラフに出現した保持時間19:27のピークの質量スペクトルをGC-MSによって同定することとした。その結果を図-11に示した。

この質量スペクトルを見ると、測定質量数(m/z)400までの中で検出された最も大きいm/zが256であり、これはエチル誘導体化したビスフェノールFの分子イオンm/z256(M⁺)と一致する。

通常、単純な開裂^{*9}では質量数が偶数の分子イオンからは奇数質量数を持つピークが生ずるが、図中に示したようにm/z227、211、199、183など奇数の分子イオンが出現している。これらは予想されるビスフェノールFの分子イオンが開裂してできたフラグメント

イオンの質量数と一致する。以上のことから保持時間 19:27 のピークは、エチル誘導体化したビスフェノール F の分子イオンであると確認された。

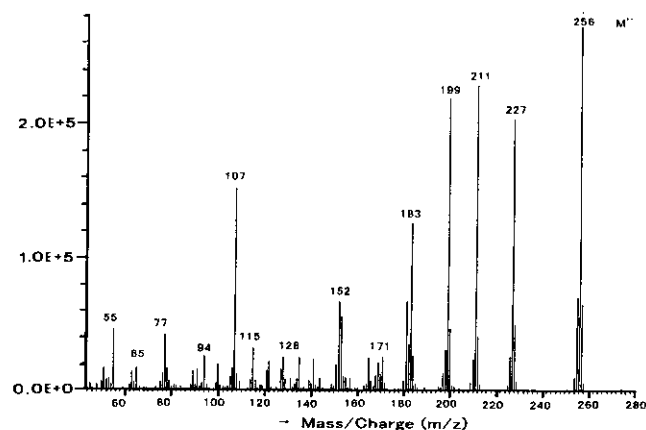


図-11 エチル誘導体化によるビスフェノールFのマスペクトル

2.3.4 ビスフェノールFの検量線の確認

分子イオン $m/z256(M^+)$ を定量イオン、 $m/z227$ を参照イオンとする検量線を図-12に示す。

この図より分析上の良好な直線関係が得られたことから、ビスフェノールFは環境庁の暫定マニュアルによるビスフェノールAと同様な分析方法で分析可能であることが分かった。

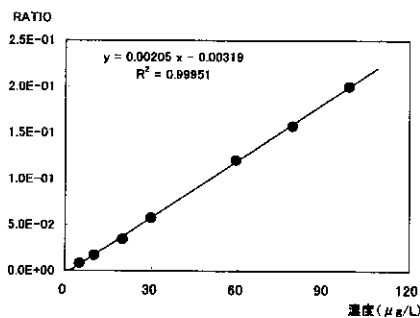


図-12 ビスフェノールFの検量線

2.3.5 ビスフェノールFの分析精度

環境ホルモンは極微量物質として存在する。従って、これらの物質を測定するためには、その正確な分析値が得られていることが保証される必要があることから、分析精度管理試験を行った。表-1にビスフェノールAおよびFの結果を示す。

ビスフェノールAの検出下限値は $0.0017 \mu\text{g/L} \div 0.002 \mu\text{g/L}$ で、環境庁が必要とする検出下限値の $0.01 \mu\text{g/L}$ 以下を十分満足している。また、ビスフェノールFは環境庁から検出下限値を示されていないが、今回

の試験では $0.0029 \mu\text{g/L} \div 0.003 \mu\text{g/L}$ となり、ややビスフェノールAより高い結果となったが、おおむね同程度の分析精度が得られているものと考えられる。

表-1 分析精度管理結果

繰り返し測定	標準液		ブランク	
物質名	ビスフェノールA	ビスフェノールF	ビスフェノールA	ビスフェノールF
添加量 $\mu\text{g/L}$	30.24	29.64		
試水濃度換算値 $\mu\text{g/L}$	0.03024	0.02964	0.00059	0.00000
応答値 (ピーク面積比) 1	0.14838	0.04594	0.01379	0.00017
応答値 (ピーク面積比) 2	0.15132	0.04877	0.00145	0.00006
応答値 (ピーク面積比) 3	0.14967	0.04862	0.00436	0.00009
応答値 (ピーク面積比) 4	0.14769	0.04742	0.01249	0.00034
応答値 (ピーク面積比) 5	0.14519	0.04654	0.00589	0.00041
応答値 (平均値)	0.14845	0.04746	0.14845	0.04746
応答値の標準偏差 (δ)	0.00229	0.00125	0.00533	0.00015
検出力 D_0	0.00058	0.00097	0.00003	0.00000
検出下限値 ($3D_0$) $\mu\text{g/L}$	0.00174	0.00290	0.00008	0.00000
定量下限値 ($10D_0$) $\mu\text{g/L}$	0.00579	0.00967	0.00026	0.00000

2. 4 テストピースによる溶出試験

河川護岸で用いられた接着剤の溶出試験方法については、現行では特に定められていない。このため、接着剤の溶出を標準的に評価するため、日本水道協会が水道に使用する管類、鋼製水槽等の内面に塗装する樹脂類の衛生性について、自主基準を設定して素材の品質をチェックする試験方法（「水道用液状エポキシ樹脂塗料塗装方法」JWWA K135-1989）に準拠して、接着剤のテストピースを作成して同様の溶出試験を行った。ただし、溶媒は護岸施工河川の河川水を用いた。また、同一の河川水でテストピースを入れないものを対照水としている。なお、比較のため精製水を用いた場合についても同様の試験を行った。図-13にそのフローを示す。

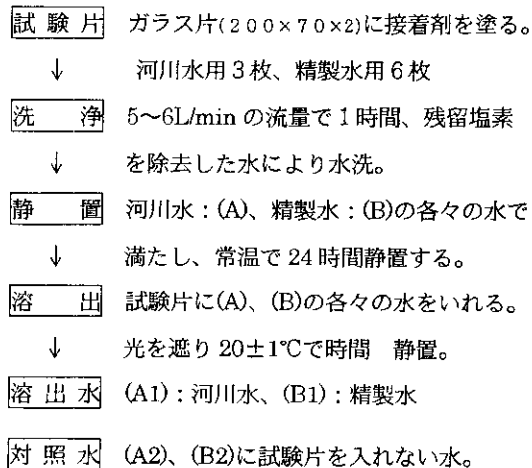


図-13 接着剤の溶出試験方法

3. 調査結果

3. 1 テストピースの溶出試験結果

表－2にテストピースによる溶出試験結果を示す。前述の品質基準では、フェノール類は $<5\mu\text{g/L}$ 以下に定められているが、今回対象となった接着剤はビスフェノールA、ビスフェノールFとも同属のフェノール類としてこの基準を超えることはなかった。

表－2 テストピースの溶出濃度

項 目	忠別川(神楽橋)		鵜川(米原)		精 製 水	
	溶出水	対照水	溶出水	対照水	溶出水	対照水
ビスフェノールA	2.56	<0.01	4.25	<0.01	3.24	<0.01
ビスフェノールF	0.03	<0.01	—	—	0.04	<0.01

3. 2 河川および地下水の調査結果

河川および地下水の調査結果を表－3に示す。各調査地点ともビスフェノールFについては、検出下限値以下の濃度であった。

ビスフェノールAについては、第1回の忠別川の神楽橋・参宮護岸から下流の採水地点で $0.02\mu\text{g/L}$ の濃度が検出された。しかし、それよりやや下流で美瑛川合流前に施工されている参宮樋門護岸の上下流の2箇所ではビスフェノールAは検出されていない。

鵜川については、本川はもとより支川のオルイカ川や地下水の各調査箇所でもビスフェノールAは検出されなかった。

表－3 実河川における溶出濃度

河川名	区分	採水地点	位置	調査日		ビスフェノールA		ビスフェノールF	
				第1回	第2回	第1回	第2回	第1回	第2回
忠別川	本川	神楽橋	上流	8/18	9/21	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
		参宮護岸	下流			0.02	<0.01	<0.01	<0.01
		美瑛川合流前	上流			<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
		参宮樋門護岸	下流			<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
鵜川	本川	米原低水護岸	上流	9/6	10/8	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
			下流			<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
	支川	オルイカ川	上流	8/20		<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
		護岸	下流			<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
	地下水	米原3号	右岸	9/20	—	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
		豊城3号	左岸			<0.01	<0.01	<0.01	<0.01

4. 考 察

4. 1 接着剤の溶出量の算定

4.1.1 テストピースによる単位面積当りの日溶出量の算出

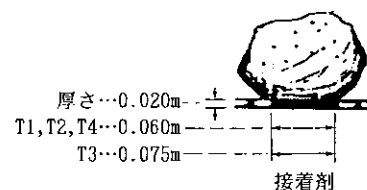
テストピースによる溶出試験結果を用いて、現地における単位面積当りの日溶出量を算出した。その結果を表－4に示す。

表－4 籠マットの工法別による接着剤の表面積

河川名	種 類	溶出濃度	試験片	日溶出量
		$\mu\text{g/L}\cdot\text{day}$	cm^2	$\mu\text{g/L}\cdot\text{m}^2\cdot\text{日}$
忠別川	ビスフェノールA	2.56	504	50.8
	ビスフェノールF	0.03		0.6
鵜川	ビスフェノールA	4.25		84.3

4.1.2 籠マットの工法別による接着剤の表面積の算出

籠マットの改良工法に使用されている石材と接着剤の接合形状を、図－14に示す。



図－14 石材と接着剤の接合形状

これより各工法別による流水に接触する施工護岸の単位面積当りの表面積を表－5のように算出した。

表－5 籠マットの工法別による接着剤の表面積

種別	タイプ	石 材		接着剤の表面積	
		重 量	個 数	石材当り面積	護岸当り面積
		kg/m^2	個/m^2	$\text{m}^2/\text{個}$	m^2/m^2
T1	200 型	200	18	0.0188	0.3384
T2	セーピング	100	9	0.0188	0.1692
T3	320 型	320	7	0.0271	0.1897
T4	平 石	200	9	0.0188	0.1692

4.1.3 施工河川の低水期による推定溶出濃度の算出

河川における水質の環境基準は、河川の低水流量以上の場合に達すべき値として設定されている。すなわち河川では1年のうち75%以上の日数に対して環境基準が維持されるべき流量が「低水流量」となるため、

これを接着剤の溶出濃度を推定するうえでの基準の流量とした。

図-15に忠別川の神楽橋・参宮護岸、図-16に鵜川の米原低水護岸を代表に、各々の最も近い流量観測地

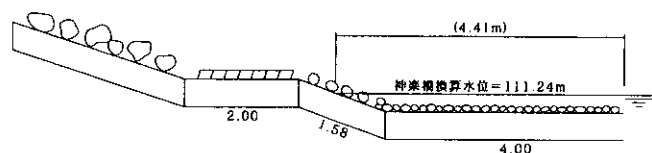


図-15 神楽橋・参宮護岸の低水位の接触面

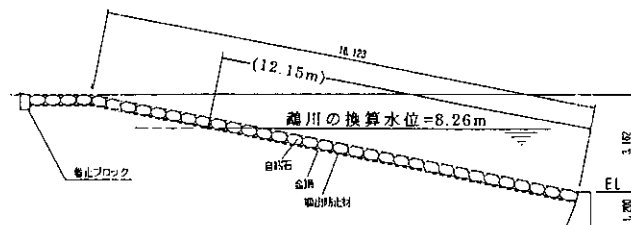


図-16 米原低水護岸の低水位の接触面

表-6 接着剤成分の調査河川への溶出濃度の推定

河川名	低 水 期		観 測 地 点	流 量 m³/s	水 位 m	施 工 箇 所	換 算 水 位 m	接 着 剤		護 岸 の 浸 水 面 積			溶 出 濃 度 μ g/L m³ · day	口 時 間 sec/day	推 定 濃 度 (計 算 値) μ g/L
	種 別	面 積 m²/m²						延 長 m	水 位 m		計 m²				
									たれ部	法面部					
忠別川	大正橋	7.91 (15年)	117.6 (25年)	神楽橋参宮護岸	111.24	T2	0.1692	300.2	4.00	0.41	1323.84	50.8	86400	0.01665	
				美瑛川合流前	102.36	T4	0.1692	199.1	2.00	2.56	907.76	0.6		0.00013	
鵜 川	鵜川橋	10.62 (25年)	0.94 (3年)	米原低水護岸	8.26	T3	0.1897	60.00	0.00	12.15	729.00	84.3		0.01411	
				オルイカ川 護 岸 支 川	—	T1	0.3384	29.45	0.00	1.00	29.45				
T4	0.1692	1.06	0.00			31.22									

4. 2 調査河川での結果

今回の調査で河川の流水からビスフェノール類が検出されたのは1回目の忠別川神楽橋（参宮護岸）の下流のみであり、検出限界値をやや上回る0.02 μg/LのビスフェノールAが確認された。しかし、この施工区間から下流、美瑛川合流前（参宮樋門護岸）の上下流の検水からはビスフェノールAは検出されていない。また、第2回目の調査では神楽橋（参宮護岸）の下流を含め全地点から、ビスフェノールAは検出されなかった。前節で算出したテストピースによる溶出試験から、溶出した濃度を実際の施工河川の低水流況にあてはめて算出した場合、河川水への影響が0.0166 μg/Lと推定される。この値は観測値と近い値を示しており、護岸からビスフェノールAが溶出している可能性を示すものであるが、環境庁によるビスフェノールAの検出下限値0.01 μg/Lをやや越えた程度で、定量下限値よりはるかに低い。仮にこの濃度が下流の本川である石狩川の伊納大橋を環境基準の評価地点とした場合、伊納大橋の低水流量(48年平均)が61.69m³/secであることから、忠別川の約8倍弱の希釈が起こるため、その濃度は約0.002 μg/Lとなり通常の分析手法上では検出

点から換算した場合の低水位の事例を示す。

また、テストピースによって得られた接着剤の溶出濃度を用いて、調査河川に溶出する濃度を推定した。その結果を表-6に示す。

されることはないものと考えられる。

また、この護岸は既に施工から3年半以上たっており、籠マットは約30cm程の堆砂で埋没されていた状況から、テストピースのように完全露出による面積での溶出レベルよりさらに溶出力が下がっているものと考えられる。このことから、第1回に検出された成分には流域内で様々な使用されているビスフェノール製品からの溶出の影響をかなり含んでいる可能性があるとも考えられる。昨年度、建設省河川局による「水環境における内分泌攪乱化学物質に関する実態調査」³⁾で、石狩川水系の18地点で調査したビスフェノールAは6地点(0.01~0.05 μg/L)で検出されている。

一方、ビスフェノールFを使用した美瑛川合流前(忠別川)の計算上の溶出濃度は0.000134 μg/Lとなった。この値を仮に環境庁のビスフェノールAの検出下限値と同等とすると、その濃度はビスフェノールAの約1/75のレベルにあり、通常の分析手法では検出されることはないものと考えられる。

鵜川の計算上の溶出濃度は0.0141 μg/Lであり、環境庁のビスフェノールAの検出下限値より下回っている。

5. まとめ

ビスフェノールFは、今回の調査結果から計算上では0.000134 $\mu\text{g/L}$ の溶出量と推定されるが、この濃度は表-1で実施した分析精度管理による検出下限値の0.003 $\mu\text{g/L}$ より低い濃度であるため、現時点の分析方法では河川水中では検出されることはないものと考えられる。

忠別川の調査ではビスフェノールAの1検体が検出下限値をやや上回る数値で検出された。しかし、テストピースによる溶出濃度を用いて計算上最も溶出する条件として推定した河川の濃度とほぼ同じ値となっている。しかし、施工から数年経過していることおよび実河川の護岸形状は現地の発生土によって被服されている現状から、実際の溶出量は少ないものと考えられる。護岸状況に応じた実際の溶出量は、今後さらに調査をしていく必要があるものと考えられる。

今回の調査で1検体が検出されたとはいえ、調査回数や調査地点が少なく、スポット的なものであるため、護岸によるものかあるいは流域からの影響によるものか定かではない。参考に平成10年度に建設省が実施した全国一級河川109水系での環境ホルモンの実態調査結果では、前期・後期でビスフェノールAが4～6割の水系で検出値を上回っている実態にある。

しかし、こうした成分が河川で検出されたとはいえ、現時点では検出された濃度でそのビスフェノールAがいかなる作用を河川域の生物に及ぼすかは、研究レベルにおいてですら明らかにされていない。

今回の調査結果を参考とし、今後、継続的な調査を行っていく必要がある。

参考文献

- 1) 「日本水道協会規格」(JWWA K135-1989)、「水道用液状エポキシ樹脂塗料塗装方法」
- 2) 「外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル」環境庁水質保全局水質管理課、平成10年10月p.Ⅲ-8
- 3) 「平成10年年度 水環境における内分泌攪乱化学物質に関する実態調査結果」について、建設省河川局河川環境課・下水道部流域下水道課、平成11年3月、p.20

用語解説

- *1標準物質；分析で求めようとする物質と同一で化学的に高純度の物質をいう。この物質を段階的に計量し測定した値と未知の試料の測定値を比較してその物質の量を推定する。
- *2固相抽出；試料水中の目的の物質を固相カラム（シリカ等の粒子）を通過する際に固相との親和力で固相表面に吸着・濃縮して抽出する方法。
- *3溶出；ある物質が他の物質に溶け出すことをいう。
- *4転溶；目的の物質を異なる物質で最初に溶したものを、分析操作の過程でさらに別な物質に溶すことをいう。
- *5脱水乾固；試料中に水分が含まれることで測定に障害が起るため、この水分を除去し固体化する操作をいう。
- *6誘導体化；ある化合物に小部分の構造上の変化が起こってできる化合物を、元の化合物の誘導体という。
- *7極性；化合物を構成する分子内の電子雲に偏りがみられるものをいう。
- *8測定質量数；(m/z) で表し、質量を電荷で除した値。
- *9開裂；メタンを例に CH_4 がMS(質量分析器)のイオン源に導入され CH_3^+ 、 CH_2^+ 、 CH^+ などに分割され分子イオン(フラグメント)になることを分子の開裂という。



玉川 尊*

開発土木研究所
環境水工部
環境研究室
副室長



渡邊 康玄**

開発土木研究所
環境水工部
環境研究室
室長



武田 馨***

北海道開発局
建設部
河川工事課
河川技術対策官



佐藤 明正****

北海道開発局
建設部
河川工事課
河川技術専門官