

# 河川の護岸工事に使用される接着剤中の 環境ホルモンによる影響と予測

INFLUENCE OF RIVER REVETMENT ADHESION AGENT ON WATER QUALITY

玉川 尊<sup>1</sup>、渡邊康玄<sup>2</sup>、武田 馨<sup>3</sup>、佐藤明正<sup>3</sup>

Takashi TAMAGAWA, Yasuharu WATANABE, Kaoru TAKEDA and Akimasa SATO

<sup>1</sup>正会員 石狩川開発建設部豊平峡ダム統合管理事務所定山溪ダム支所 (〒061-2301 札幌市南区定山溪8区)

<sup>2</sup>正会員 工博 開発土木研究所環境研究室 (〒060-8628 札幌市豊平区平岸1条3丁目)

<sup>3</sup>北海道開発局建設部河川工事課 (〒060-8511 札幌市北区北8条西2丁目)

Gabion mattress has traditionally been used for river revetment. A new gabion mattress method offers greater benefits. Its porous natural stone provides a habitat for aquatic organisms and aquatic plants, thus making it effective in preserving and improving ecosystems.

However, the 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. We made on-site observation on the influence of adhesion agent on river water at several locations where the method was used. This paper reports the results of our observation.

*Key Words: Revetment, sticking stone, adhesion agent, water quality, environmental hormone*

## 1. はじめに

河川における護岸工事のひとつとして連結石張工法が用いられてきた。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、近年、自然石と金網を一体成形するため接着剤を用いる工法(以下、「連結石張接着工法」と云う)が採用されてきている。

しかし、この工法に使用される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。ここでは施工箇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。

## 2. 調査概要

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(以下BPAと云う)を原料としたものを採用していた。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BPAが含まれていることから、1998年からBPAに替り、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(以下BPFと云う)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、BPAより弱い、このBPFも女性ホルモンに悪影響を与える作用がある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BPF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、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の現況を把握することとした。

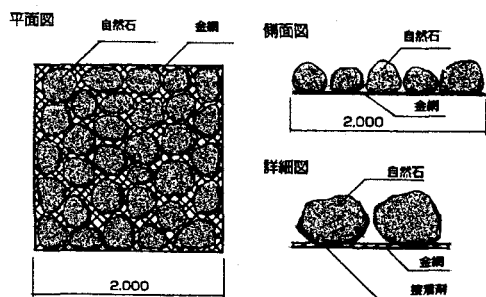
この調査を進める上で最も障害となった問題は、BPFの分析方法について、まだ明瞭な試験方法として定められたものがない状態であった。このため分析手法の試行と確立を図ることも目的として、エポキシ樹脂系塗料塗装の標準的試験方法となっている「日本水道協会規格」<sup>1)</sup>を準用して、河川水における接着剤のテストピースによる溶出試験を行った。また、これらと並行して実際に施工されている護岸を対象に河川水の水質調査を行った。なお、BPFの標

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BPF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。

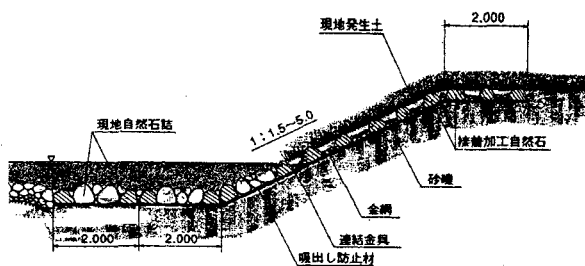
### 3. 調査内容

#### (1) 連結石張接着工法の概要

図－1に連結石張接着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。



図－1 連結石張接着工法の概略図



図－2 施工断面図

#### (2) 調査河川の概要

調査河川として連結石張接着工法が施工されている忠別川および鶴川の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。



図－3 忠別川の調査地点概要図

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BPA、美瑛川合流前がBPFとなっている。一方、鶴川は1997年7月にK.P.II付近でBPA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、鶴川は施工箇所の左岸から流入する支川で流下断面の全体に連結石張接着工法による護岸が施工されているため、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。

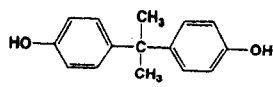


図－4 鶴川の調査地点概要図

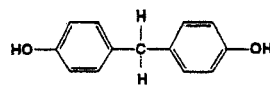
#### (3) BPAの分析方法の概要

##### a) 分析方法の概要

BPAはアセトンとフェノールを原料として合成される。また、BPFはホルマリン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。

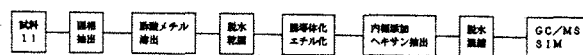


図－5 BPA



図－6 BPF

BPA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」<sup>2)</sup>に示されている。分析フローを図－7に示す。



図－7 BPAの分析方法

この方法は検水のpHを調整し固相抽出後、酢酸メチル溶出濃縮後ヘキササンに溶、脱水乾固、KOH存在下でエチル誘導体化してGC/MS-SIM(ガスクロマトグラフ質量分析装置)で測定する。また、この方法の特徴は、図－8に示すように極性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。

一方、BPFは分析方法が無かったため、BPAの同属体であることから、BPAと同様にエチル誘導体化が容易と考え、BPAの分析方法と同様な手法を試みた。そ

の結果、図-9に示すフェネートル体に誘導体化が可能となることが判明した。

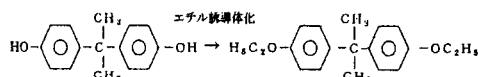


図-8 BPAのエチル誘導体化

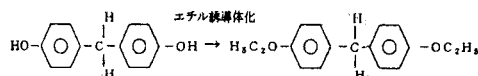


図-9 BPFのエチル誘導体化

以上の結果からエチル誘導体化法を用いて、BPAおよびBPF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。

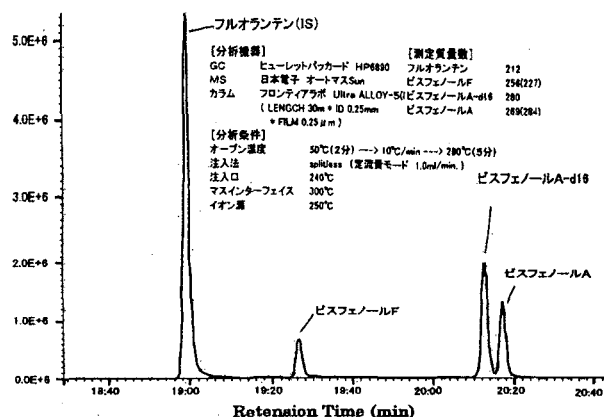


図-10 BPA、BPFのトータルイオンクロマトイオン

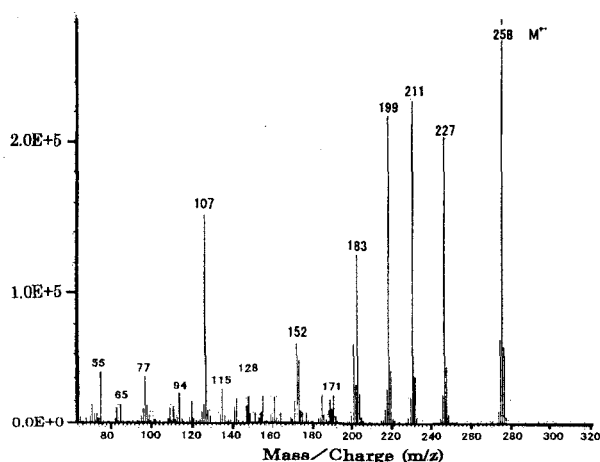


図-11 エチル誘導体化によるBPFのMSスペクトル

#### b) 質量スペクトルの解析によるBPF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の化学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は測定質量数(m/z)40-400のクロマトグラフであ

る。測定時間中にBPFのエチル誘導体化による分子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19:27のピークがBPFに起因したものであるかを確認するため、ク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に示す。

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BPFの分子イオンm/z256(M<sup>+</sup>)と一致する。通常、単純な開裂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じるが、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BPF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分子イオンであると確認された。

#### c) BPFの検量線の確認

分子イオンm/z256(M<sup>+</sup>)を定量イオンm/z227の参照イオンとする検量線を図-12に示す。分析上の良好な直線関係が得られている。したがって、BPFは環境庁の暫定マニュアルによるBPAと同様な分析方法で分析可能であることが分かった。

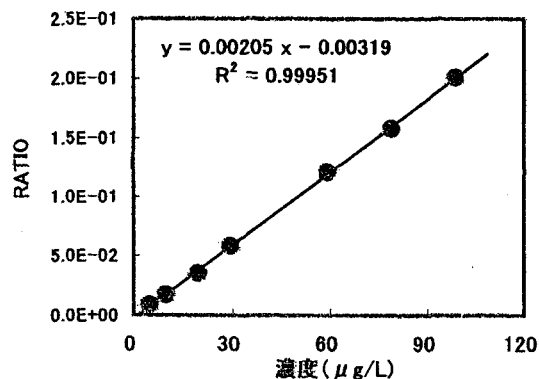


図-12 BPFの検量線

#### d) BPF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BPAおよびBPFの結果を示す。BPAの検出下限値は0.0017 μg/L ≒ 0.002 μg/Lで、環境庁による検出下限値<0.01 μg/Lを十分満足している。また、BPFは環境庁から検出下限値が示されていないが、今回の結果では0.0029 μg/L ≒ 0.003 μg/Lとなり、ややBPAより高くなっているが、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(検出下限値・定量下限値の設定)

| 繰り返し測定                      | 標準液      |          | ブランク     |          |
|-----------------------------|----------|----------|----------|----------|
|                             | 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 |
| 物質名                         |          |          |          |          |
| 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( $\sigma$ )        | 0.00229  | 0.00125  | 0.00533  | 0.00015  |
| 検出力 Dn                      | 0.00058  | 0.00097  | 0.00003  | 0.00000  |
| 検出下限値(3Dn) $\mu\text{g/L}$  | 0.00174  | 0.00290  | 0.00008  | 0.00000  |
| 定量下限値(10Dn) $\mu\text{g/L}$ | 0.00579  | 0.00967  | 0.00026  | 0.00000  |

#### (4) テストピースによる溶出試験

河川護岸に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。一方、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 K 135-1989)がある。この日本水道協会の方法に準拠して、接着剤の溶出を標準的に評価するため、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。

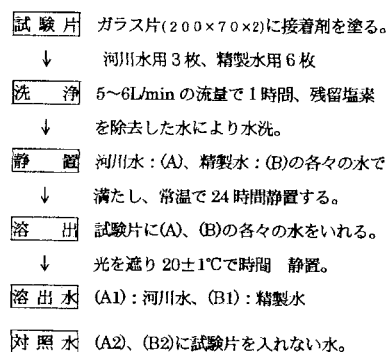


図-13 接着剤の溶出試験方法

## 4. 調査結果

### (1) テストピースによる溶出試験結果

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BPA、BPFとも基準値を超えることはなかった。

### (2) 河川の調査結果

河川および地下水の調査結果を表-3に示す。忠別川のBPAについては、第1回の忠別川神楽橋(参宮護岸)の下流で $0.02\mu\text{g/L}$ の濃度が検出された。しか

し、それより下流部で採水した美瑛川合流前(参宮樋門護岸)の上下流の2箇所ではBPAは検出されていない。美瑛川合流前は使用された接着剤がBPFであるが、測定結果では検出下限値以下の濃度であった。鶴川については、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BPAは検出されなかった。

表-2 テストピースによる溶出濃度 (単位:  $\mu\text{g/L}$ )

| 項 目      | 忠別川(神楽橋) |       | 鶴川(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 |

表-3 実河川における溶出濃度 (単位:  $\mu\text{g/L}$ )

| 河川名 |     |         |    | 区分    | 採水地点  | 位置    | ビスフェノールA |       | ビスフェノールF |     | 調査日  |      |
|-----|-----|---------|----|-------|-------|-------|----------|-------|----------|-----|------|------|
|     |     |         |    |       |       |       | 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 | <0.01 | <0.01 | <0.01 | <0.01    | <0.01 |          |     |      |      |
|     |     | 参宮護岸    | 下流 | 0.02  | <0.01 | <0.01 | <0.01    | <0.01 |          |     |      |      |
|     |     | 美瑛川合流前  | 上流 | <0.01 | <0.01 | <0.01 | <0.01    | <0.01 |          |     | 8/18 | 9/21 |
|     |     | 参宮樋門護岸  | 下流 | <0.01 | <0.01 | <0.01 | <0.01    | <0.01 |          |     |      |      |
| 鶴川  | 本川  | 米原低水護岸  | 上流 | <0.01 | <0.01 | <0.01 | <0.01    | <0.01 |          |     |      |      |
|     |     | 岸       | 下流 | <0.01 | <0.01 | <0.01 | <0.01    | <0.01 |          |     | 9/6  |      |
|     | 支川  | オルイカ川護岸 | 上流 | <0.01 | <0.01 | <0.01 | <0.01    | <0.01 |          |     |      | 10/8 |
|     |     | 岸       | 下流 | <0.01 | <0.01 | <0.01 | <0.01    | <0.01 |          |     | 8/20 |      |
|     | 地下水 | 米原3号    | 右岸 | <0.01 | <0.01 | <0.01 | <0.01    | <0.01 |          |     |      |      |
|     |     | 豊城3号    | 左岸 | <0.01 | <0.01 | <0.01 | <0.01    | <0.01 |          |     | 9/20 | -    |

## 5. 考察

### (1) 接着剤の溶出量の算定

a) 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 テストピースの単位溶出量

| 河川名 | 種 類 | 溶出濃度                             | 試験片           | 日溶出量                                            |
|-----|-----|----------------------------------|---------------|-------------------------------------------------|
|     |     | $\mu\text{g/L} \cdot \text{day}$ | $\text{cm}^2$ | $\mu\text{g/L} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{日}$ |
| 忠別川 | BPA | 2.56                             | 504           | 50.8                                            |
|     | BPF | 0.03                             |               | 0.6                                             |
| 鶴 川 | BPA | 4.25                             |               | 84.3                                            |

### b) 工法別による接着剤の表面積の算出

連結石張接着工法に使用している石材と接着剤の接合形状を図-14示す。

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 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                  |
|     |       | $\text{kg/m}^2$ | 個/ $\text{m}^2$ | $\text{m}^2/\text{個}$ | $\text{m}^2/\text{m}^2$ |
| 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                  |

### c) 施工河川の低水期による推定溶出濃度の算出

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に鵜川の米原低水護岸で鵜川橋流量観測地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。

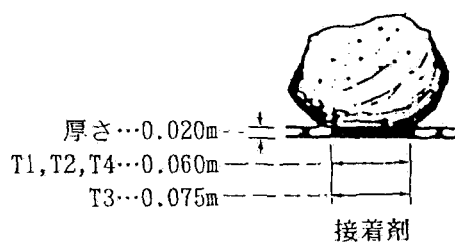


図-14 石材と接着剤の接合形状

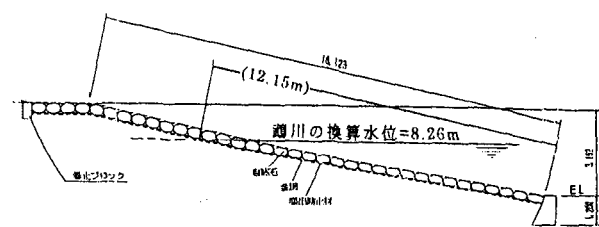


図-15 米原低水護岸の低水位の接触面

(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、BPAが検出限界値をやや上回る0.02 $\mu$ g/L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BPA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、BPA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量に当てはめて算出した場

合、河川水への影響が0.0166 $\mu$ g/Lと推定される。この値は観測値とほぼ一致しており、護岸からBPA

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BPAの検出下限値0.01 $\mu$ g/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61.69 $\text{m}^3/\text{s}$ 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 $\mu$ g/Lとなり通常の分析手法上として検出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、連結石張接着工法は約30cm程の堆砂で埋められていた状況から、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」<sup>3)</sup>で、石狩川水系の18地点で調査したBPAは6地点(0.01～0.05 $\mu$ g/L)で検出されている。

一方、BPF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 $\mu$ g/Lとなった。この値を仮に環境庁のBPAの検出下限値と同等とすると、その濃度はBPA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 $\mu$ g/Lであり、環境庁のBPAの検出下限値より下回っている。

6. おわりに

BPFは、今回の調査結果から計算上では0.000134 $\mu$ 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 $\mu$ 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BPA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

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                     |                 | 施工箇所            | 換算水位<br>m | 接着剤 |                                      | 護岸の浸水面積 |      |       | 溶出濃度<br>μg/L・<br>m <sup>2</sup> ・day | 日時間<br>sec/day | 推定濃度<br>(計算値)<br>μg/L |                     |
|--------------|-------------------------|-----------------|-----------------|-----------|-----|--------------------------------------|---------|------|-------|--------------------------------------|----------------|-----------------------|---------------------|
|              | 流量<br>m <sup>3</sup> /s | 水位<br>m         |                 |           | 種別  | 面積<br>m <sup>2</sup> /m <sup>2</sup> | 延長<br>m | 水位 m |       |                                      |                |                       | 計<br>m <sup>2</sup> |
|              |                         |                 |                 |           |     |                                      |         | たれ部  | 法面部   |                                      |                |                       |                     |
| 忠別川<br>(大正橋) | 7.91<br>(15年)           | 117.57<br>(25年) | 神楽橋参宮護岸         | 111.24    | T2  | 0.1692                               | 300.19  | 4.00 | 0.41  | 1323.84                              | 50.8           | 86400                 | 0.01665             |
|              |                         |                 | 美瑛川合流前          | 102.36    | T4  | 0.1692                               | 199.07  | 2.00 | 2.56  | 907.76                               | 0.6            |                       | 0.00013             |
| 鵜川<br>(鵜川橋)  | 10.62<br>(25年)          | 0.94<br>(3年)    | 米原低水護岸          | 8.26      | T3  | 0.1897                               | 60.00   | 0.00 | 12.15 | 729.00                               | 84.3           | 86400                 | 0.01411             |
|              |                         |                 | オルイカ川護岸<br>(支川) | —         | T1  | 0.3384                               | 29.45   | 0.00 | 1.00  | 29.45                                |                |                       |                     |
|              |                         |                 |                 |           | T4  | 0.1692                               |         | 1.06 | 0.00  | 31.22                                |                |                       |                     |

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、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BPA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BPA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

(2000.4.17 受付)