

多摩川水域における希土類元素の存在分布とその起源に関する研究

-主としてMRI造影剤用のガドリニウム濃度との関連性について-

2019年

井上 一雅

首都大学東京大学院人間健康科学研究科 准教授

1. 研究の背景

近年、アメリカ、フランスおよびドイツなどの先進国を中心として都市部の河川水や沿岸海水に含まれる希土類元素ガドリニウムの濃度が、他の希土類元素と比較して顕著に高いことが報告されている¹⁾。例えばドイツ東部の河川では、平均で **0.106 ppb** の高濃度なガドリニウム（ガドリニウム濃度異常）が検出されている。ガドリニウムは、光ファイバー、光磁気ディスクや原子炉の反応制御などに利用されている。しかし、環境水として流出した物質はキレート構造を有するガドリニウム造影剤の化学構造を有しており、現代医療における画像診断で必要不可欠な MRI 検査に使用されているガドリニウム造影剤が原因であると考えられている。ガドリニウム造影剤は、MRI 検査用に開発されてから約 30 年が経過しているが、近年の高齢社会の進展により使用量が急激に増加していることが背景にある。特にガドリニウム造影剤起源による河川等の汚染が深刻な問題となっているのは、MRI 装置の保有台数で世界 1 位 (12,137 台) のアメリカであり、それに対する対応策が検討されつつある。一方、日本はアメリカに次ぐ世界 2 位の装置保有台数 (6,578 台) であるが、これに関わる調査は行われていないのが現状である。

ガドリニウムは原子番号 64 の重金属である。重金属の多くは、生体内必須元素と拮抗することで強い毒性を示す。実際に、重金属である鉛、カドミウム、水銀、ヒ素などは人体に強い毒性を示すことで有名である。ガドリニウムについても同様に低濃度で強い毒性を示すことが報告されている。そのため、現在日本で入手可能な造影剤は 6 種類あるが、その全ての造影剤に人体に対する安全性確保のためキレート構造が付与されており、人体投与から排泄までの安全性が確保されている (図 1)。しかし、実験室における過去の研究では、ガドリニウム造影剤に強い紫外線を照射すると、キレート構造が破壊されると報告がある。つまり、人体から排泄されたガドリニウムは、河川や海に流れ込む際に分解される可能性がある。加えて、キレート構造が破壊されたガドリニウムは、水生生物の生命に影響を及ぼし、さらに、水生生物の体内に蓄積されたガドリニウムをヒトが摂取することで健康に悪影響を及ぼす可能性がある。

これまでのガドリニウム造影剤に関する研究は、人体投与から尿中排泄までの安全性（ガドリニウムの人体内残留）に関する研究が医学系研究者により盛んに行われてきた²⁾。一方で、尿中に排泄されてから下水処理施設を通過して環境水として放出されるガドリニウム造影剤に関する一連の研究は実施されていない。これは、医療と環境の研究分野が個々に独立しており、かつ医療に由来する環境問題に精通した医学系研究者が少ないことが原因である。そこで、本研究では多摩川水系において一定距離ごとに水に含まれるガドリニウムの濃度を調査した。

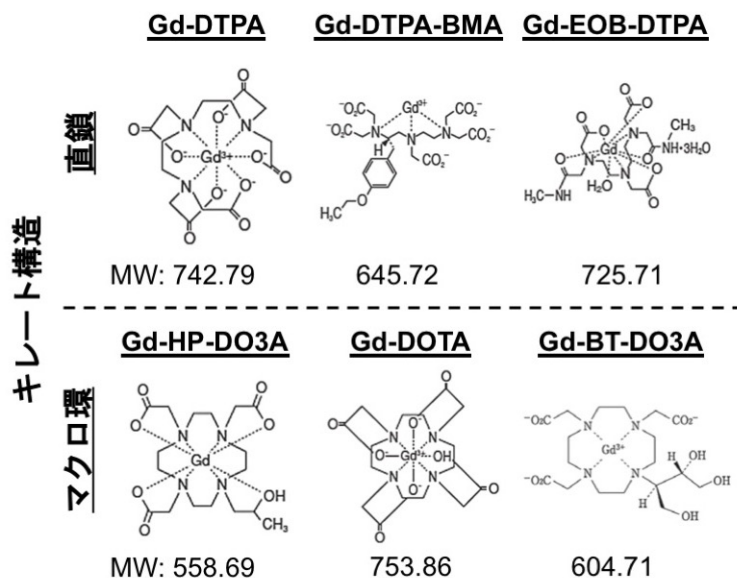


図1 日本国内で使用されているガドリニウム造影剤の化学構造

2. 方法

多摩川水系を流れる河川水を一定距離ごとに採水し、試料に含まれるガドリニウム濃度を誘導結合プラズマ質量分析計 (ICP-MS) で定量分析を行い、環境水に含まれるガドリニウムの濃度および分布状況を明らかにした。調査は、採水器を用いて約 1L/地点を採水した。採水場所は、可能な限り流心部 (河川の横断面で流速が最大の部分) とした。調査時期は、図 2 に示す多摩川流域河川 (多摩川、平瀬川、仙川、野川、大栗川、浅川) の 33 地点において 2017 年及び 2018 年の計 2 回実施した。加えて、本調査結果で高濃度なガドリニウムを検出した地点において、追加の調査を実施した。

河川水中に含まれるガドリニウムの起源を探索するために、東京都下水道局の協力を得て、東京 23 区内の水再生センター放流水中に含まれるガドリニウム濃度を調査し、各水再生センター管轄区域に設置されている MRI 装置台数との相関性を調査した。

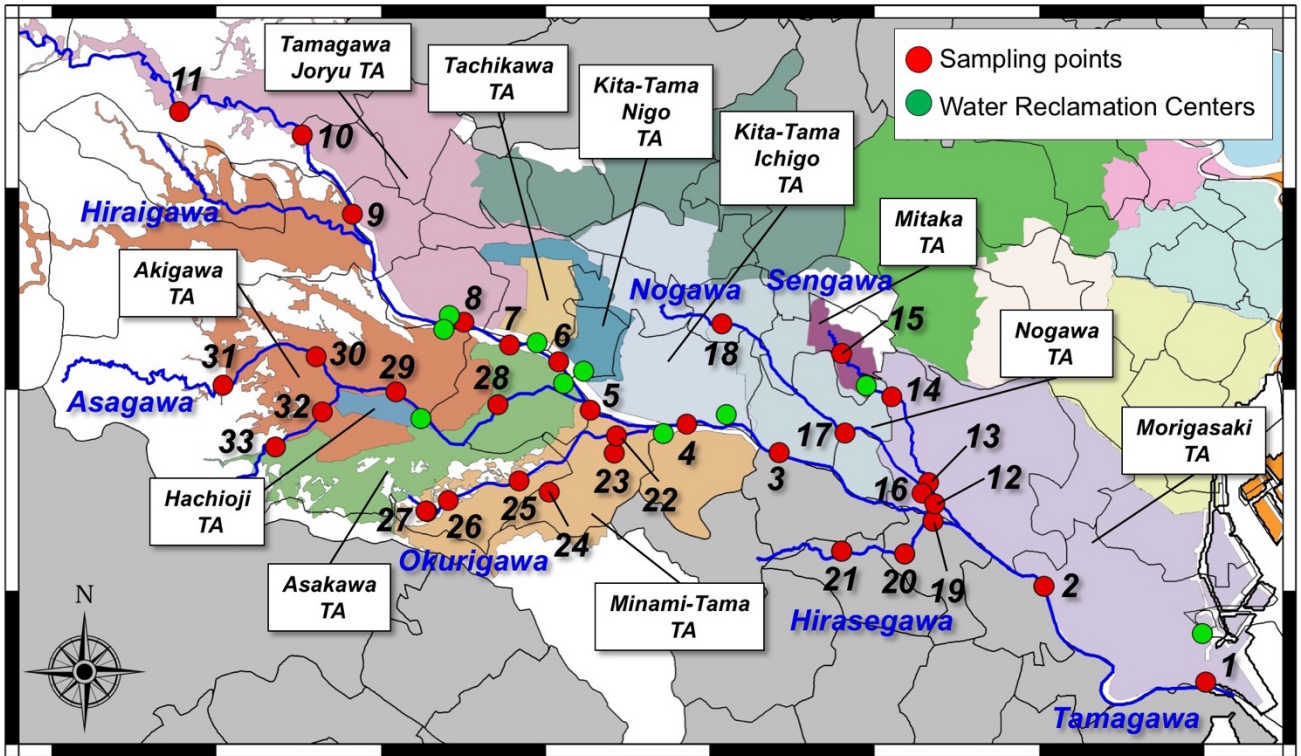


図2 多摩川流域における調査地点

(赤丸が採水地点、緑丸が水再生センター、色分けした領域が下水処理管轄区域)



図2 採水時の様子

3. 結果および考察

図2に示す多摩川流域河川（多摩川、平瀬川、仙川、野川、大栗川、浅川）の33地点において、採水調査を2017年および2018年に実施した。質量分析計を用いてガドリニウム濃度を計測した結果を表1に示す。2017年の調査では、仙川を放流河川とする水再生センター下流域において0.112 ppb（地点14）および0.102 ppb（地点13）、仙川と野川の合流地点（地点12）において0.066 ppbの高濃度なガドリニウムを検出した。河川水中のバックグラウンド濃度を調査するために、ガドリニウム造影剤による影響がないと考えられる高知県四万十川上流で調査を行ったところ、平均ガドリニウム濃度は0.000063 ppbであった。多摩川で得られた結果と比較した場合、1047–1777倍高い濃度であった。多摩川本流（地点3–5）においても0.035–0.039 ppbのガドリニウム濃度を計測した。

2018年に実施した調査では、2017年に高いガドリニウム濃度を計測した同地点（地点12–14）において、0.096 ppb–0.0139 ppbの高濃度なガドリニウムを検出した。仙川を放流河川とする水再生センター上流域（地点15）のガドリニウム濃度は低いことから、ガドリニウムの起源は当該水再生センターである可能性が高いことが示唆された。

さらに、多摩川本流（地点8）において0.122 ppbのガドリニウムを検出した。なお、同地点では2017年には高濃度なガドリニウムは検出されていない。図3に仙川で採水した試料中（地点14：2018年調査結果）に含まれる希土類元素の存在パターンを示す。縦軸は岩石に含まれる希土類元素の世界平均値で正規化した数値である。ガドリニウムが検出されなかった大栗川のデータ（地点25）と比較して顕著に高い濃度を示した。希土類元素の存在パターンから本結果を解析した場合、サマリウム（Sm）およびテルビウム（Tb）の正規化した濃度から近似的に算出したガドリニウムのバックグラウンド濃度に対して256倍（ Gd_{SN}/Gd_{SN}^* ）の数値を示した。先行調査³⁾では、ドイツで $Gd_{SN}/Gd_{SN}^* = 1.7 - 30$ 、スウェーデンで $Gd_{SN}/Gd_{SN}^* = 1.2$ 、北海道で $Gd_{SN}/Gd_{SN}^* = 1.2$ であり、多摩川流域で計測したガドリニウム濃度は世界的に突出して高い濃度であった。

上記の調査結果を踏まえ、高濃度ガドリニウムが検出された地点12–14において、2018年12月から2019年2月までの連続した3月間調査を実施した。その結果、2018年12月に0.042–0.153 ppb、2019年1月に0.003–0.008 ppb、2月に0.005–0.011 ppbの範囲でガドリニウムが検出された。本検討で、豪雨直後の河川水中のガドリニウム濃度調査を実施する予定であったが、記録的少雨であったため調査を実施することが困難であった。

過去2年間の調査結果から、高濃度なガドリニウムが検出されている地点は共通して水再生センター下流域に位置しており、調査結果は水再生センターの放流水が大きく関与していることが推測された。一部の地点（地点8）において異なる傾向を示したが、河川で検出されているガドリニウムがMRI検査で使用されるガドリニウム造影剤に起因したものであると考えた場合、採水日時に大きく依存する可能性が考えられた。Kummererら⁴⁾、ガドリニウム造影剤を用いたMRI検査を実施している病院排水を2時間毎に採水して、排水に含まれるガドリニウムを調査した。その結果、午前中には検出されていなかった

ガドリニウムが、検査開始してから数時間後の正午に 0.05 ppb 以上の濃度を検出し、その後、徐々に減少傾向を示したが午後 10 時まで 0.01 – 0.04 ppb の濃度が検出されていた。病院排水として放流された下水は水再生センターに流入して、約 12 時間かけて下水処理がされて河川等に放流される。したがって、放流された河川水中のガドリニウム濃度が上昇する時間帯は、午前 0 時をピークとして午前中の時間帯であることが推測される。本研究は全て平日に実施しているが、地点 8 の調査実施時間帯は、2017 年は午後、2018 年は午前中に実施している。そのため、異なった傾向を示したと考えられる。

表 1 採水地点におけるガドリニウム濃度

採水地点※	Gd 濃度 (ppb)		採水地点※	Gd 濃度 (ppb)	
	2017	2018		2017	2018
1	0.018	0.017	18	0.000	0.000
2	0.015	0.020	19	0.029	0.002
3	0.039	0.025	20	0.002	0.002
4	0.037	0.035	21	0.001	0.001
5	0.035	0.014	22	0.002	0.001
6	----	0.019	23	0.001	0.000
7	----	0.014	24	0.000	0.000
8	0.004	0.122	25	0.005	0.000
9	0.000	0.009	26	----	0.000
10	0.000	0.007	27	----	0.001
11	0.000	0.009	28	0.005	0.006
12	0.066	0.096	29	0.001	0.001
13	0.102	0.094	30	0.001	0.000
14	0.112	0.139	31	0.001	0.000
15	0.000	0.004	32	0.001	0.000
16	0.001	0.006	33	0.000	0.001
17	0.001	0.006			

※調査地点：図 2 参照

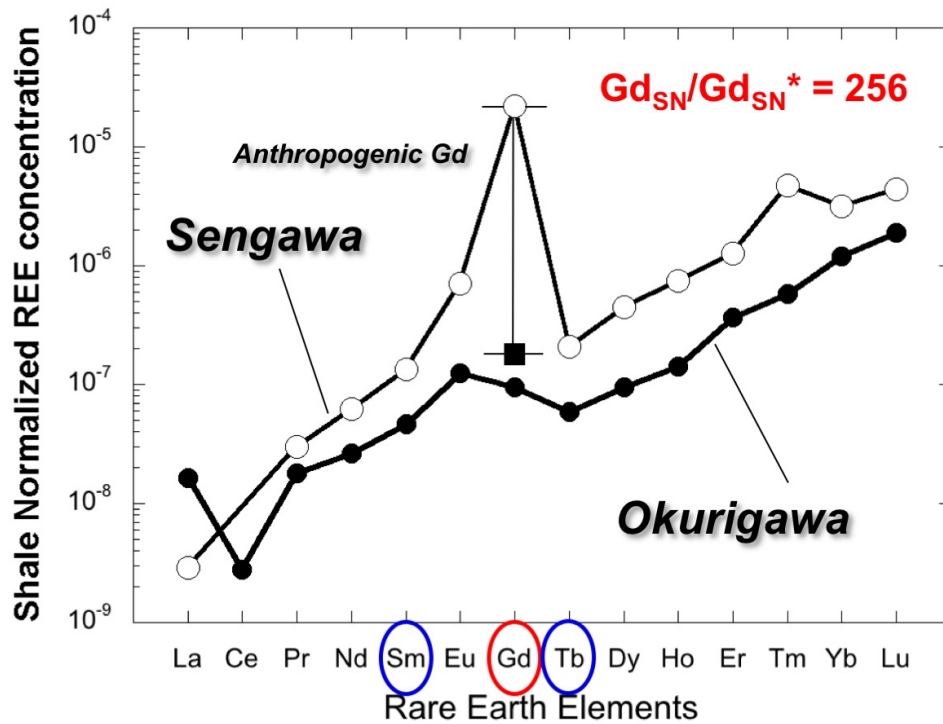


図3 試料中の希土類元素の存在パターン

多摩川水系における調査結果の比較データを得るために、東京 23 区（荒川、隅田川、神田川）、大阪市（神崎川、寝屋川、大川（旧淀川）、尻無川、木津川、細井川）、群馬県（利根川）、福岡県（多々良川、那珂川、室見川、瑞梅寺川）において調査を実施した。調査結果を表 2 に示す。東京 23 区および大阪市における調査結果は、多摩川水系における結果と同様の濃度であった。いずれの都市における調査でも、河川上流から河口まで一定の濃度勾配を示すのではなく、水再生センター排水口付近で高くなる傾向を示した。これらの調査結果とは逆に、福岡市内の河川ではガドリニウムは低い濃度結果となった。福岡市内には 6 カ所の下水処理センターが点在しているが、いずれも海岸沿いに立地している。そのため、下水処理センターから放流される処理水は海に直接放流されているため河川水中におけるガドリニウム濃度は低値を示したと考えられる。

表 2 東京 23 区、大阪市、群馬県および福岡県における調査結果

調査場所	調査地点数	ガドリニウム濃度 (ppb)
東京 23 区	34	0.000 – 0.094
大阪市	16	0.007 – 0.104
群馬県	30	0.000 – 0.046
福岡市	11	0.000 – 0.008

本調査結果より、河川水中で検出されたガドリニウム濃度と MRI 検査で使用されるガドリニウム造影剤の関連性について調査するため、東京 23 区に設置されている MRI 装置台数と水再生センター放流水中のガドリニウム濃度との相関を検討した。東京 23 区に設置されている MRI 装置台数は 666 台 (2018 年 4 月現在) であった。図 4 にガドリニウム濃度と各水再生センター管轄区域内に設置されている MRI 台数を当該水再生センターの処理能力 (水量) で正規化した値との相関を示す。一部のデータを除いて強い相関性を示し、全データを対象として算出した決定係数 (r) は 0.810 であった。本結果より、河川で検出されているガドリニウムは、MRI 検査用のガドリニウム造影剤に起因した結果である可能性が極めて高いと考えられる。

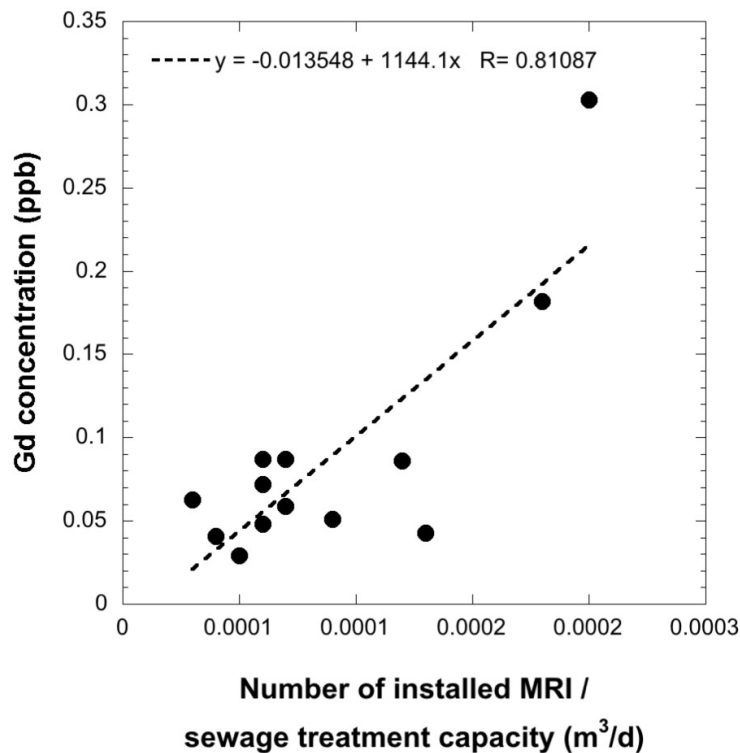


図 4 水再生センター放流水に含まれるガドリニウム濃度と MRI 装置台数との関連性

4. 結論

多摩川水系の河川水中で検出されたガドリニウム濃度は、0.139 ppb であった。希土類元素存在パターンを用いた解析の結果、ガドリニウム濃度の上昇は人為的な操作によるものであり、バックグラウンド値の 256 倍高い結果であった。本結果は、比較のために調査を行った東京 23 区や大阪市での結果とほぼ同等の濃度であった。また、ガドリニウム濃度の分布は、水再生センターの立地に大きく依存しており、河川に放流している処理施設付近で高濃度のガドリニウムが検出される傾向を示した。本調査結果は、

調査時間帯にも依存した結果であった。MRI 装置台数との関連性を検討した結果、強い相関を示したことから河川水中で検出されたガドリニウムは MRI 検査で使用されるガドリニウム造影剤に起因した結果である可能性が極めて高いことが考えられた。

5. 参考文献

1. Michael G. Lawrence. Detection of anthropogenic gadolinium in the Brisbane River plume in Moreton Bay, Queensland, Australia. *Marine Pollution Bulletin* 60; 1113-1116 (2010).
2. Kanda T, Fukusato T, Matsuda M, Toyoda K, Oba H, Kotoku J, Haruyama T, Kitajima K, Furui S. Gadolinium-based Contrast Agent Accumulates in the Brain Even in Subjects without Severe Renal Dysfunction: Evaluation of Autopsy Brain Specimens with Inductively Coupled Plasma Mass Spectroscopy. *Radiology* 276; 228-232 (2015).
3. Mau M, Dulski P. Anthropogenic origin of positive gadolinium anomalies in river waters. *Earth and Planetary Science Letters* 143; 245-255 (1996).
4. Kümmerer K, Helmert E. Hospital Effluents as a Source of Gadolinium in the Aquatic Environment. *Environmental Science & Technology* 34; 573-577 (2000).

多摩川水域における希土類元素の存在分布とその起源に関する研究
—主としてMRI造影剤用のガドリニウム濃度との関連性について—
(研究助成・学術研究 VOL.48—NO.336)

著 者 井上 一雅

発行日 2019年12月

発行者 公益財団法人 東急財団

〒 150-8511

東京都渋谷区南平台町5番6号

TEL (03) 3477-6301

FAX (03) 3496-2965

<http://foundation.tokyu.co.jp>