

【報文】 群馬県内河川水中の人為的ガドリニウム

田子博 金子愛美* 八木千聖 猿木信裕

Potential Anthropogenic Pollution of Gd Observed in River Water in Gunma

Hiroshi TAGO Manami KANEKO* Chisato YAGI Nobuhiro SARUKI

The effects of anthropogenic gadolinium on rivers in Gunma Prefecture was investigated. Despite methodological issues, anthropogenic gadolinium has been observed in some urban streams. The study has also found that streams of highly acidic water (hot spring water) have very high concentrations of naturally occurring lanthanide elements, including gadolinium.

Key words : ランタノイド Lanthanide, 造影剤 Contrast agents, 病院排水 Hospital effluent, 下水処理場 Wastewater treatment plant

1. はじめに

希土類元素 (Rare Earth Element, REE) はスカンジウム、イットリウムにランタノイド 15 元素を加えた 17 元素の総称であり、ハイテク産業には欠かせない資源である。希土類の一つであるガドリニウム (Gd) も例外ではなく、強磁性という特性のため、各種産業の他、MRI の造影剤としても利用されている (Rogowska et al., 2018, Ebrahimi and Barbieri, 2019)。

造影剤中の Gd は患者の排泄物等から病院排水、家庭排水を通して水環境中に排出される。同様に下水処理場へも排出されるが、現状の下水処理では流入した 9 割程度の Gd はそのまま水環境中に排出される (Telgmann et al., 2012)。以上から、病院排水と下水処理場排水が人為由来 Gd の主要排出源として特定されている (Kümmerer and Helmers, 2000, Bau et al., 2006)。

近年、こうした排水が原因と考えられる人為起源 Gd が河川や沿岸海洋といった水環境中から検出されたり (Parant et al., 2018, Lerat-Hardy et al., 2019)、その濃度が上昇傾向に

あつたりする (Hatje et al., 2016) という報告が欧米を中心に数多くなされている (Rogowska et al., 2018, Ebrahimi and Barbieri, 2019)。日本においても数例の測定が行われているが (例えば Nozaki et al., 2000, Zhu et al., 2004, Ogata and Terakado, 2006, Itoh et al., 2017)、10 年以上前のものが多く、測定地点も大都市周辺河川の中流域～河口あるいは大都市部都市河川が中心である。そこで我々は群馬県内を流れる利根川とその支流および地方都市における都市河川水中の希土類元素濃度を調査することにした。

群馬県から流出する利根川の水は首都圏の水道水源として極めて重要な水資源である。ドイツでは人為起源 Gd により表流水を利用している水道水中の Gd 濃度が大きく上昇したことが報告されており (Kulaksız and Bau, 2011)、さらにこのような水道水を原料とした清涼飲料水中に Gd がほぼそのまま移行することも指摘されている (Schmidt et al., 2019)。したがって、群馬県は水源県として県内河川水中の Gd についての知見を有する必要があるだろう。ただし、最近の日本における河川水中の Gd 濃度は 1~30 ng/L 程度であり (Itoh et al., 2017)、毒性が高く厳しく規制されている

*元 衛生環境研究所水環境係

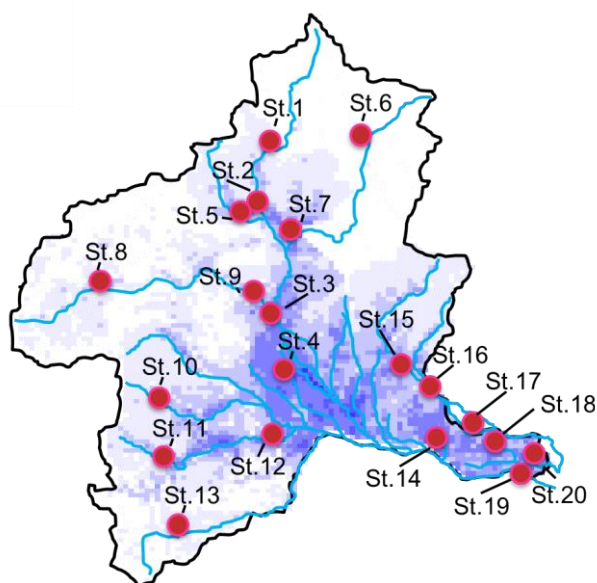


図1 採取地点

St.1-4:利根川、St.5:赤谷川、St.6,7:片品川、St.8,9:吾妻川、St.10:碓氷川、St.11,12:鑄川、St.13:神流川、St.14:休泊川、St.15:渡良瀬川、St.16,17:桐生川、St.18:矢場川、St.19:谷田川、St.20:鶴生田川

カドミウム (Cd) や水銀 (Hg) の環境基準がそれぞれ、3000 ng/L、500 ng/L (単位は筆者換算) であることを考えると Gd の濃度はかなり低い。

Gd の生物毒性に関してはカドミウムや水銀等と比較するとその知見は限られている。各種生物、例えばラット (Spencer et al., 1997)、ウニ胚 (Martino et al., 2017)、ムラサキイガイ (Henriques et al., 2019) を用いた実験では Gd 暴露によって何らかの悪影響が報告されているが、これらは一般環境中の平均的な濃度より千倍以上高濃度の条件下で曝露した場合のものである。

また、Gonzalez et al. (2015) は Gd を含むいくつかの希土類元素による環境リスクを計算し、一部の下水処理場や病院の排水口の直下流のような「ホットスポット」以外では問題が無いと報告している。以上を考慮すると、現状では Gd による環境リスクは非常に低いと考えられる。しかしながら、過去のダイオキシンや PM_{2.5} の事例からわかるように、環境問題は専門家の認識と世間一般の認識が大きく乖離したところで起こり、大きな社会問題に

発展することも十分に有り得る。こうしたことに備えておく意味で、環境科学的な意味は低いとしても、基礎的なデータの保有は行政的には有意義であろう。

2. 方法

2.1. 試料採取

群馬県で河川水質の常時監視を行っている 20 地点 (図 1) で、定期調査時に採水した一部を本調査に用いた。図 1 中の青色はその地域の BOD 負荷量を表し、色が濃いほど負荷量が高い、すなわち人口や産業が密集していることを示している。

St.1~4 は利根川本流、St.5~9 は県北部の山岳地を源流とする河川で St.3 より上流で利根川に合流する。St.8 および 9 の吾妻川は源流部に火山帯を有し、日本有数の酸性度が高い河川が多数流れ込んでいる。

St.10~13 は県西部の山岳地を源流とする河川であり、最終的には St.4 より下流で利根川に合流する。St.15~17 は県東部~栃木県の山地を源流とし、St.15 の渡良瀬川上流部には足尾銅山がある。これらの川は渡良瀬遊水池を経て埼玉・茨城県境で利根川と合流する。

St.14 および St.18~20 は群馬県東南の県内でも人口密度が高く産業が盛んな平野部を流れる中小都市河川である。これらの川の流域では複雑に水路等が絡み合っており、流路の正確な特定が困難だが、いずれの川も渡良瀬川経由あるいは直接利根川に合流する。他の河川より水量が少なく、流量全体に占める都市排水 (下水処理水や生活排水、産業排水等) の割合が高いのも特徴である。

採取時期は 2019 年 2 月 (以下、冬季) および 8 月 (以下、夏季) で、冬季は全体的に河川の水量が少なく、汚染物質の濃度が高くなりやすい時期、夏季はその逆の時期である。この傾向は特に St.14、St.18~20 の平野部中小河川で著しい。なお、図 1 中には示していないが、夏季の調査においては平野部の都市河川である石田川での採水を追加した (詳しくは後述)。

2.2. 分析

対象とした項目はランタノイド 15 元素のう

ち、安定同位体がなく、天然での存在が確認できていないプロメチウム (Pm) を除いた 14 元素とした。以下では便宜上、これらの 14 元素をまとめて REE と呼ぶこととする。

採水後直ちに検水 50 mL をポリ容器 (Digi TUBEs、GL サイエンス) に分取し、濃度が 1% となるよう、硝酸 (EL グレード、関東化学) を加えた。これを専用の加熱装置 (Digi PREP、GL サイエンス) を用いて 98°C で 180 分間加熱し、10 mL 程度まで濃縮した。1~2 時間室温で静置し、常温に戻した後、超純水で 50 mL にメスアップした。1% 硝酸、これに続けて上記試料 15~20 mL で共洗いした 5B 濾紙を用いて、残りの溶液全量を濾過し、試験液とした。なお、硝酸添加後直ちに前処理、分析が行えない場合には冷暗所に保存した。試験液は ICP-MS (Agilent technology 7800) を用いて内標準 (Rh、In、Bi) 法により分析した。定量下限値は検量線の最低濃度 (約 400 ng/L) を 5 回以上測定し、その標準偏差の 3 倍とした。

前述したように、一般に河川水中の REE 濃度は非常に低く、数 ng/L あるいはそれ以下のオーダーであることが多い。これに対し、ICP-MS 装置の定量下限値は数十 ng/L であり、ほとんどの検体で定量下限値未満となる恐れがある。したがって、正確に REE の濃度を把握するには濃縮等の各種前処理が必要となる (水戸ら、2003、経遠ら、2009)。加えて、今回の調査では、検量線の最低濃度が環境中の REE 濃度よりもかなり高く、定量が不正確になっている恐れがある。しかしながら、今回の調査は群馬県内河川水中の Gd 濃度レベルが無視できない環境リスクを伴うほどのものなのか、その端緒を探る調査と考えている。すなわち、我々が行った ICP-MS 測定による定量下限値である数十 ng/L は、Gd のリスク評価のための影響濃度 56.9 µg/L (Gonzalez et al., 2015) より十分に低いので、得られた測定値が定量下限値未満であれば、環境リスクの観点からは問題としないと判断することとした。

さらに、河川水中の REE の測定時には採水した河川水を孔径 0.2~0.45 µm 程度のメンブレンフィルターで濾過してから酸処理するのが

通常であり (水戸ら、2003、Zhu et al., 2004; Itoh et al., 2017)、0.45 µm 以上の粒子状物質 (SS) 中に REE の 95% が存在するとの報告もある (水戸ら、2003)。今回の調査では濾過処理は行わずに酸処理を行っているため、得られた REE 濃度は共存する SS の影響を強く受けると考えられる。

このようなことから、本調査は先行研究と比較して極めて粗い調査であり、得られた値を先行研究と単純には比較できない点に留意する必要がある。

3. 結果と考察

3.1. 冬季調査

3.1.1. REE 濃度分布

冬季の調査結果を表 1 に示す。定量下限値未満であっても、機器の応答が得られたものについては、検量線を外挿することにより便宜的に数値を求めた。多くの河川、元素において定量下限値未満であり、濃度に関して正確な議論を行うためには濃縮等の前処理が必要であることを示している。一方で、定量下限値以上となった値は、過去に報告されている値が数十 pg/L~数十 ng/L 程度であること (Rogowska et al., 2018, Ebrahimi and Barbieri, 2019) を考えると、かなり高い。これは前述したように、濾過処理をしないで測定したため、SS の影響を受けたことが一因と考えられる。

St.8 および 9 ではほとんどの元素が定量下限値以上となり、特に St.8 では非常に高濃度であった。表 1 からこれらの地点の SS が比較的高いことが確認できる。しかしながら、これらと同等の SS 濃度であった地点 (例えば St. 20) に比べて REE 濃度の高さが際立っており、高濃度 REE の全ての原因を SS とするには無理がある。St.8、9 はいずれも吾妻川の採水地点で、この川の上流には草津温泉をはじめとする強酸性の温泉や河川がある。温泉水の多くは品木ダムにより中和された後、発電に利用され直接吾妻川に放流されることはない。しかし、吾妻川の支流である万座川や遅沢川といった強酸性の河川水については、処理されることなく St.8 の上流で吾妻川に合流している。真田

表 1 群馬県内河川水中の REE 濃度（冬季調査） 単位：ng/L（SS は mg/L）ハッチは定量下限値未満

	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	SS
定量下限値	50	50	50	30	60	40	30	30	50	30	40	20	60	30	1
St.1	50	75	15	52	14	5	14	4	13	4	8	4	8	4	1
St.2	65	104	17	62	15	4	15	4	11	4	8	3	9	3	1
St.3	57	127	22	97	29	7	33	6	34	8	22	5	22	5	4
St.4	103	230	36	173	48	11	59	9	56	12	35	5	33	5	6
St.5	18	33	4	23	4	2	7	1	6	1	4	1	5	1	2
St.6	20	31	5	23	5	2	6	1	5	1	3	0	3	1	1
St.7	31	50	7	29	7	1	8	1	8	2	5	1	7	2	1
St.8	634	1664	282	1337	340	78	441	68	421	88	252	34	216	34	21
St.9	236	606	102	494	143	37	182	29	190	39	113	16	108	15	21
St.10	6	12	2	8	2	1	3	0	3	1	3	1	6	1	1
St.11	10	13	3	9	3	1	5	1	4	1	4	1	5	1	2
St.12	15	23	6	16	7	4	12	4	9	4	10	4	16	6	3
St.13	5	6	1	5	1	2	1	0	1	0	1	0	1	0	1
St.14	45	83	12	43	12	5	39	3	13	4	12	3	17	4	10
St.15	26	52	7	23	7	3	7	2	5	2	5	2	4	2	1
St.16	8	12	3	8	4	3	3	2	3	2	3	2	3	2	1
St.17	7	12	3	7	4	3	4	2	3	2	4	2	5	2	0
St.18	81	173	23	91	21	8	36	6	28	8	23	6	29	9	13
St.19	44	79	11	49	14	4	56	3	14	4	11	2	13	4	11
St.20	117	253	33	134	34	11	48	7	33	8	22	4	21	5	27

らは同じく酸性の強い玉川温泉（真田ら、2002）や五色沼水系（真田ら、2013）における環境水中の REE 濃度を測定し、いずれも ppb（ $\mu\text{g/L}$ ）オーダーであったことを報告している。さらに大井ら（1993）によれば、草津白根山火口湖水の REE 濃度も同様に ppb オーダーであった。これらは通常的环境水中における REE 濃度の 1000 倍以上であり、強酸性の水系では周辺の岩石が容易に溶解し、REE 濃度が高くなったのであろう。このことから、こうした強酸性河川が多く流入している吾妻川上流域では河川水中の REE 濃度が非常に高くなっていると考えられる。下流の St.9 での濃度が下がっているのは、流下の過程で強酸性ではない他の支流等により希釈されたからであらう。

3.1.2. REE 存在度パターン

宇宙（太陽系）に存在する元素の比は決まっており（Anders and Ebihara, 1982）、原則として Oddo-Harkins 則（原子番号が偶数の元素は隣り合う奇数の元素よりも存在度が大きい）に従っている。当然ながら地球上の鉱物にもこの法則は当てはまり、特に REE ではこの法則がはっきりと見られる。Oddo-Harkins 則による REE の存在度は数倍から 10 倍以上も異

なるため、単に各元素の濃度を比較してもこの陰に隠れてしまい、その特徴を読み取ることができない場合が多い。そこで、サンプルから得られた REE 濃度を「標準物質」の存在度で規格化し（Masuda, 1962）、存在度パターンと呼ばれるグラフからその特徴を考察する手法が一般的に用いられている。

「標準物質」としては、隕石や大陸頁岩の分析結果が使用されることが多く、どれを選択するかは文献によって異なっており、各研究者に委ねられているようである。したがって、使用する「標準物質」によって、得られる存在度パターンは若干変わるが、一般的に使用されている標準物質中の REE 存在度（Piper and Bau, 2013）から考えると、今回の調査では人為的 Gd の有無を定性的に確認できれば良いので、用いる「標準物質」の違いは無視できる。そこで、ここでは多くの先行研究でも実績があり、Pourmand et al.（2012）によって新たに値付し直された Post Archean Australian Shales (PAAS) を「標準物質」として採用することとした。

環境水中の REE 存在度パターンは一般的には滑らかに変化し、特定の元素にピーク（正でも負でも）を生じることを異常と呼んでい

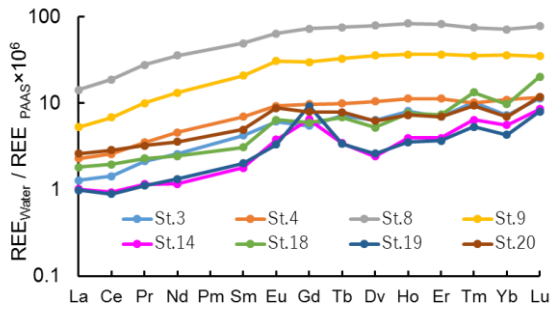


図 2 REE 存在度パターン
(冬季調査)

る。Gd に正の異常（以下、単に Gd 異常と呼ぶ）が見られる場合、多くは人為的な影響があると判断される（Rogowska et al., 2018, Ebrahimi and Barbieri, 2019）。

冬季調査によって得られた REE 存在度パターンを図 2 に示した。図には Gd 濃度が定量下限値以上であった 8 地点のみを示したが、Gd 以外の元素については便宜上、定量下限値未満の濃度も使用している。利根川（St. 3,4）および吾妻川（St. 8,9）の地点で、原子量の増加に伴い、いずれも滑らかな上昇傾向を示していた。これは、先行研究で Gd 異常が認められないとされているパターン（Itoh et al., 2017, Ebrahimi and Barbieri, 2019）と同様であった。このことから、吾妻川の高い REE は前節で考察したように、天然由来であることが支持された。St.3 では利根川本流と合流したことで、REE は希釈され濃度が大幅に低下した。下流である St.4 で濃度が上昇したのは、St.3 と 4 の間で前述した品木ダムからの放流水が合流していることが原因である可能性が高い。このことは吉田ら（2001）が、Ca²⁺や SO₄²⁻等の濃度を調査し、同様の結果を得ていることから支持される。

県東南部の中小都市河川（St. 14,18,19,20）では St.14 の休泊川および St.19 の谷田川の 2 地点でわずかながらも Gd 異常が認められた。この原因を医療機関や下水処理場からの排水と仮定し、これら 2 河川の流域である太田市～館林市にかけての MRI 施設を有する医療機関および下水処理場について地図上に示した（それぞれ図 3 (a)、図 3 (b)）。相当数の機関が流域に存在し、それらの施設が原因である可能性は示された。特に館林市内の汚水処理



図 3 太田(a)、館林(b)地域における MRI 設置施設および下水処理場の配置

○：MRI 設置施設、☆：下水処理場
△：採水地点

を担っている下水処理場は谷田川に放流しているため、その影響は大きいと考えられた。しかしながら、太田市街地の下水を処理している下水処理場は休泊川ではなく、石田川に放流している（図 3 (a)）。休泊川での Gd 異常の原因は必ずしも医療機関とは限らず、発生源解明のためには個別の排水の状況を調査する必要がある。

一方で、上記 2 河川と類似した地域を流下している矢場川（St. 18）や鶴生田川（St. 20）では Gd 異常が認められなかった。主たる下水処理場の排水はこれらの河川へは流入して

いないようだが、個別の医療機関の排水の状況はわかっていないため、これら4河川における Gd 異常の違いは今回の調査では特定できなかった。

3.2. 夏季調査

冬季調査で一部の河川において Gd 異常が認められたため、水量が増える夏季においても同様の調査を行った。また、前節で触れたように、主として太田市街地の排水を処理している下水処理場は石田川に放流しているため、この川が利根川に合流する直前の採水地点を追加した(図3(a)参照)。ただし、この地点のみ採水日が異なっている。

多少の濃度の違いはあるが、冬季調査とほぼ同様の結果が得られた(紙面の都合でデータは掲載していない)。採水時に吾妻川下流(St.9)および利根川中流(St.3、St.4)は強い降雨があったため、SSが非常に高かった。特にSt.4ではそれが顕著であり、REE濃度にも大きな影響を与えたと考えられた。

同様にREE存在度パターンをGd濃度が定量下限値以上となった8地点について図4に示した。Gdの濃度レベルは冬季と大きな違いはなかったが、夏季調査においてはどの地点でも明確なGd異常は認められなかった。これは冬季と比較して水量が多く、人為的なGdが希釈されたことが一因と思われる。ただし、その中でも石田川はわずかにGd異常の痕跡が認められた。これはこの採水地点が下水処理場放流口の直下流であることと関係していると思われる。

これまで記述した以外の採水地点、すなわち、St.1、2、5~7、10~13、16、17については両季の調査を通してREE濃度が低く、存在度パターン上でもGd異常は見られなかった。これらの河川はいずれも山岳部に源を發し、採水地点は人為的影響がほとんど無い、あるいは少ない地域にある。測定値の多くが定量下限値未満となっているため、これらの地域の違いを考察することは困難であるが、温泉地が多い県北部を流下する河川のREE濃度は若干高いようである。群馬県内のバックグラウンドREE濃度は画一的には求まらず、温泉地の状況等、流域の自然条件を考慮に入れる

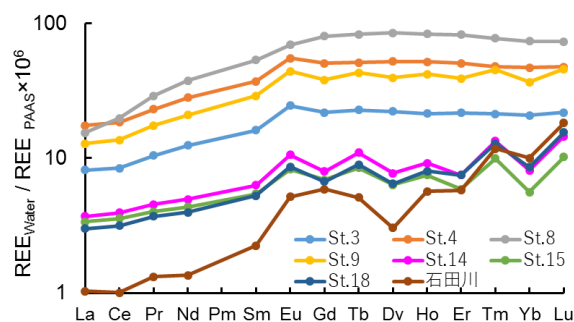


図4 REE存在度パターン
(夏季調査)

必要があるだろう。

4. まとめ

まず、本調査ではサンプルを濾過せずに測定したことと、定量下限値がサンプル濃度と比較して高いという分析上の問題がある点に留意する必要がある。ただし、サンプルの濾過という点については、先行研究との比較という意味では必要であるが、河川水の評価という意味ではあえて濾過をしないという考え方(定期的に行っている河川水中の重金属測定は濾過せずに分析している)もあり、議論が残るところではある。

このような問題点を差し引いても以下の知見が得られたと考えている。

- ①強酸性河川が流入する吾妻川では自然(岩石)由来のREE濃度が非常に高い。
- ②一部の中小都市河川ではGd異常、すなわち人為起源Gdの流入が認められる。

一部河川でGd異常は認められたものの、濃度レベルそのものは吾妻川の自然由来のものよりも大幅に低く、現状では人為起源Gdによる環境リスクに対する懸念は少ないであろう。ただし、今回は一部の都市河川しか調査していないため、県内の他の都市河川の状況は不明である。加えて、これら全ての都市河川が流入した後の利根川本流での調査は行っていないため、群馬県から最終的に流出する河川水に対する人為起源Gdの影響についての評価はできていない。

今回の予備的な調査で、群馬県内の人為Gdによるリスクは低く、追加調査の緊急性はあまり高くないことがわかった。ただし、今回調査していない都市河川や「ホットスポット」

の状況を把握することは望ましく、その場合は(i)下水処理場の放流水が流入している中小都市河川を中心とする、(ii)採水は水量の少ない冬季とする、以上の点を考慮して調査することが適当であろう。

謝 辞

この調査は群馬大学医学部、対馬教授をはじめとする研究グループから話をいただき、予備的に調査を実施したものです。また、Gd生体影響等の実例や、一部の文献の提供も同グループから受けています。ICP-MS測定における定量値の取扱いについては、高崎健康福祉大学の荻原教授に助言を受けました。またMRI設置施設の情報に関して、群馬県の担当部署からデータを提供していただきました。関係者各位に御礼申し上げます。

文 献

- Anders E., Ebihara M. 1982. Solar-system abundances of the elements. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **46(11)**: 2363-2380.
- Bau M., Knappe A., Dulski P. 2006. Anthropogenic gadolinium as a micropollutant in river waters in Pennsylvania and in Lake Erie, northeastern United States, *Geochemistry*, **66(2)**: 2006.
- Ebrahimi P., Barbieri M. 2019. Gadolinium as an Emerging Microcontaminant in Water Resources: Threats and Opportunities. *Geosciences*, **9(2)**: 93-137.
- Gonzalez V., Vignati D. A. L., Pons M-N. 2015. Lanthanide ecotoxicity: first attempt to measure environmental risk for aquatic organisms. *Environmental Pollution*, **199**: 139-147.
- Hatje V., Bruland K. W., Flegel A. R. 2016. Increases in Anthropogenic Gadolinium Anomalies and Rare Earth Element Concentrations in San Francisco Bay over a 20 Year Record. *Environmental Science & Technology*, **50(8)**: 4159-4168.
- Henriques B., Coppola F., Monteiro R., Pinto J., Viana T., Pretti C., Soares A., Freitas R., Pereira E. 2019. Toxicological assessment of anthropogenic Gadolinium in seawater: Biochemical effects in mussels *Mytilus galloprovincialis*. *Science of The Total Environment*, **664**: 626-634.
- Itoh A., Kodani T., Ono M., Nakano K., Kunieda T., Tsuchida Y., Kaneshima K., Zhu Y., Fujimori E. 2017. Potential Anthropogenic Pollution by Eu as well as Gd Observed in River Water around Urban Area. *Chemistry Letters*, **46(9)**: 1327-1329.
- Kulaksız S., Bau M. 2011. Anthropogenic gadolinium as a microcontaminant in tap water used as drinking water in urban areas and megacities. *Applied Geochemistry*, **26(1)**: 1877-1885.
- Kümmerer K., Helmers E. 2000. Hospital Effluents as a Source of Gadolinium in the Aquatic Environment. *Environmental Science & Technology*, **34(4)**: 573-577.
- Lerat-Hardy A., Coynel A., Dutruch L., Pereto C., Bossy C., Gil-Diaz T., Capdeville M.-J., Blanc G., Schafer J. 2019. Rare Earth Element fluxes over 15 years into a major European Estuary (Garonne-Gironde, SW France): Hospital effluents as a source of increasing gadolinium anomalies. *Science of The Total Environment*, **656**: 409-420.
- Martino C., Chiarelli R., Bosco L., Roccheri M. C. 2017. Induction of skeletal abnormalities and autophagy in *Paracentrotus lividus* sea urchin embryos exposed to gadolinium. *Marine Environmental Research*, **130**: 12-20.
- Masuda A. 1962. Regularities in variation of relative abundances of lanthanide elements and an attempt to analyze separation index patterns of some minerals. *The Journal of earth sciences, Nagoya University*, **10**: 173-187.
- 水戸誠哉, 大畑 昌輝, 古田 直紀. 2003. イミノ二酢酸キレート樹脂をカラムとして用いる全自動オンラインカラム誘導結合プラズマ質量分析法による河川水に含まれる希土類元素の定量. *分析化学*, **52(8)**: 575-582.
- Nozaki Y., Lerche D., Alibo D. S., Tsutsumi M. 2000. Dissolved indium and rare earth elements in three Japanese rivers and Tokyo Bay: Evidence

- for anthropogenic Gd and In. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **64** (23): 3975-3982.
- Ogata T., Terakado Y. 2006. Rare earth element abundances in some seawaters and related river waters from the Osaka Bay area, Japan: Significance of anthropogenic Gd. *Geochemical Journal*, **40** (5): 463-474.
- 大井隆夫, 掛川一樹, 小坂知子, 本多照幸, 垣花秀武. 1993. 草津白根山火口湖湯釜の湖水および湖底泥中のランタノイド元素. *日本化学会誌*, (5): 543-548.
- Parant M., Perrat E., Wagner P., Rosin C., Py J.S., Cossu-Leguille C. 2018. Variations of anthropogenic gadolinium in rivers close to waste water treatment plant discharges. *Environmental Science and Pollution Research*, **25**: 36207-36222.
- Piper D. Z., Bau M. 2013. Normalized Rare Earth Elements in Water, Sediments, and Wine: Identifying Sources and Environmental Redox Conditions. *American Journal of Analytical Chemistry*, **4**: 69-83.
- Pourmand A., Dauphas N., Ireland T. J. 2012. A novel extraction chromatography and MC-ICP-MS technique for rapid analysis of REE, Sc and Y: Revising CI-chondrite and Post-Archean Australian Shale (PAAS) abundances. *Chemical Geology*, **291**: 38-54.
- Rogowska J., Olkowska E., Ratajczyk W., Wolska L. 2018. Gadolinium as a New Emerging Contaminant of Aquatic Environments. *Environmental Toxicology and Chemistry*, **37**(6): 1523-1534.
- 真田哲也, 高松信樹, 吉池雄蔵, 今橋正征, 樋口英雄. 2002. 秋田県玉川温泉における温泉水中の希土類元素の経年変化と地球化学的挙動. *陸水学雑誌*, **63**: 135-145.
- 真田哲也, 長島秀行, 井上源喜. 2013. 福島県裏磐梯の五色沼流入水系の地球化学的特徴と化学成分の生成機構. *温泉科学*, **63**: 13-27.
- Schmidt K., Bau M., Merschel G., Tepe N. 2019. Anthropogenic gadolinium in tap water and in tap water-based beverages from fast-food franchises in six major cities in Germany. *Science of The Total Environment*, **687**: 1401-1408.
- Spencer A. J., Wilson S. A., Batchelor J., Reid A., Pees J., Harpur E. 1997. Gadolinium Chloride Toxicity in the Rat. *Toxicologic Pathology*, **25** (3): 245-255.
- Telgmann L., Wehe C. A., Birka M., Kunemeyer J., Nowak S., Sperling M., Karst U. 2012. Speciation and Isotope Dilution Analysis of Gadolinium-Based Contrast Agents in Wastewater. *Environmental Science & Technology*, **46** (21): 11929-11936.
- 経遠篤, 鈴木美成, 古庄義明, 古田直紀. 2009. 改良型イミノ二酢酸キレート樹脂をオンライン濃縮カラムに用いる海水中希土類元素の ICP-MS 定量法の開発と東京湾海水試料への応用. *分析化学*, **58**(7): 623-631.
- 吉田岳史, 矢島久美子, 山田昌彦, 藤波洋征, 茂木修一. 2001. 広瀬川の濁質の特徴. *群馬県衛生環境研究所年報*, **33**: 145-149.
- Zhu Y., Hoshino M., Yamada H., Itoh A., Haraguchi H. 2004. Gadolinium Anomaly in the Distributions of Rare Earth Elements Observed for Coastal Seawater and River Waters around Nagoya City. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **77**: 1835-1842.