

報 文

## 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

水戸 誠哉<sup>1</sup>, 大畑 昌輝<sup>1</sup>, 古田 直紀<sup>®1</sup>

Determination of rare earth elements in river water by fully automated on-line column inductively coupled plasma mass spectrometry using iminodiacetate chelate resin as a column

Seiya MITO<sup>1</sup>, Masaki OHATA<sup>1</sup> and Naoki FURUTA<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Department of Applied Chemistry, Faculty of Science and Engineering, Chuo University, 1-13-27, Kasuga, Bunkyo-ku, Tokyo 112-8551

(Received 24 March 2003, Accepted 17 June 2003)

In order to determine ultra-trace levels of rare earth elements (REEs) in river water, fully automated on-line column inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) using iminodiacetate chelate resin as a column was developed in this study. The determination of REEs in a river-water reference material (SLRS-3) was conducted by using the developed method. The obtained results were in good agreement with the recommended values. This developed method was applied to the determination of REEs in Kanda River, which flows through the center of Tokyo, and the distribution patterns of REEs were evaluated. As a result, the positive anomalies of Gd in REEs patterns were found for both river water filtered with a 0.45 μm membrane filter and that filtered and heated with nitric acid. It is considered that the positive anomaly of Gd can be attributed to the outflow of Gd compounds, which are used for MRI (magnetic resonance imaging) contrast medium.

**Keywords** : river water; on-line column; ICP-MS; iminodiacetate resin; Gd anomaly.

### 1 緒 言

希土類元素は工業材料などに広く使用されており、近年その使用量が急速に拡大してきた<sup>1)</sup>。現時点で人間の健康にとって大きな害は報告されていないが、この先その使用量が増加し、それに伴い環境への放出が増加すれば、我々人間及び生態系にも大きな影響を及ぼす可能性がある。このことから、環境試料中の希土類元素を測定することは重要であると考えられ、近年多くの報告がなされている<sup>2)~7)</sup>。

環境試料に希土類元素は極微量レベルしか含まれていな

いので、高感度かつ正確に測定するためには希土類元素の濃縮及び共存元素の除去操作が必要となる。除去法としては、液液抽出、共沈、固相抽出などの方法が行われてきた。固相抽出は主に三つに分類される。一つ目は金属酸化物を含めたイオン交換剤である<sup>8)</sup>。二つ目は試料をカラムに通す前にキレートを形成させ、その後固相抽出を行う逆相吸着剤である<sup>9)</sup>。三つ目は官能基を樹脂、又はシリカ上に固定させたキレート樹脂である。キレート樹脂を用いた方法でよく使われる官能基はイミノ二酢酸基<sup>7)10)</sup>、8-キノリノール基<sup>11)</sup>、ジチオカルバメート基<sup>12)</sup>である。イミノ二酢酸基としては Chelex-100, Muromac A-1 などのキレート樹脂が市販されており、容易に手に入れることができる。キレート樹脂を用いた手法には、大きく分けてバッチ

<sup>1</sup>中央大学理工学部応用化学科: 112-8551 東京都文京区春日 1-13-27

法とオンラインカラム法とがある。バッチ法はカラム法より高い濃縮倍率を得ることができるが、前処理の段階でコンタミネーションが起こる可能性が高い。一方、オンライン法は一連の操作を閉鎖系にて行うため、コンタミネーションによる影響が少ない。上記した Chelex-100 は、酸及び塩基溶液を流した際に樹脂が膨潤縮小するためオンライン法では使用しにくく、主にバッチ法に用いられている。8-キノリノール基は、バッチ法及びオンライン法に使用することができるが、市販品がなく合成するのにコストがかかるという欠点がある。ジチオカルバメート基は、元素の吸着力が非常に強く溶離しにくいいため、元素を吸着させた後、樹脂ごと酸分解等で溶液化してから分析に用いるというバッチ法での使用例が多い。

本研究では、キレート樹脂として Muromac A-1 を使用したオンラインカラム法を用いた。Muromac A-1 は多くの元素を同時に吸着・濃縮及び溶離することができ、かつアルカリ及びアルカリ土類元素を分析目的元素から効果的に分離することができる。この Muromac A-1 を充填したカラムをオートサンプラー、インテグレート試料導入装置 (ISIS) 及び誘導結合プラズマ質量分析計 (ICP-MS) にオンラインで接続し、全自動オンラインカラム ICP-MS システムを開発した。測定元素には希土類元素から 14 元素 ( $^{139}\text{La}$ ,  $^{140}\text{Ce}$ ,  $^{141}\text{Pr}$ ,  $^{146}\text{Nd}$ ,  $^{147}\text{Sm}$ ,  $^{151}\text{Eu}$ ,  $^{157}\text{Gd}$ ,  $^{159}\text{Tb}$ ,  $^{163}\text{Dy}$ ,  $^{165}\text{Ho}$ ,  $^{166}\text{Er}$ ,  $^{169}\text{Tm}$ ,  $^{172}\text{Yb}$ ,  $^{175}\text{Lu}$ ) を選択し、本法を神田川の河川水に含まれる希土類元素の定量に応用した。また、得られた希土パターンに Gd の正の異常が観測されたので、それについても考察した。

## 2 実験

### 2.1 装置

オートサンプラー (ASX500, Cetac 製)、インテグレート試料導入装置 (ISIS, Yokogawa Analytical Systems 製) 及び ICP-MS (HP4500, Yokogawa Analytical Systems 製) をテフロンチューブ (内径 0.5 mm $\phi$ ) で接続することにより、全自動オンラインカラム ICP-MS を構築した。Fig. 1 に ISIS の構成図を示す。ISIS は 2 つのペリスタルティックポンプ (pump 1 及び 2) と 2 つの六方バルブ (I 及び II) から成っており、イミノ二酢酸キレート樹脂を充填したカラムはバルブ I と II の間に設置されている。また、カラムに吸着された元素を溶離するための硝酸はバルブ I に設置した 0.25 ml ループに pump 2 を用いて充填され {Fig. 1(a)}, 溶離段階でバルブの位置が切り替わり {Fig. 1(b)}, 希土類元素をカラムから溶離し、ICP-MS に導入する。測定中の試料に対する空気からの汚染 (コンタミネーション) を防ぐため、オートサンプラーは HEPA フィルター (PURE SPACE PS-100, 井内製) で class-100 のクリーン度に保たれたサンプルフード内に設置して用いた。

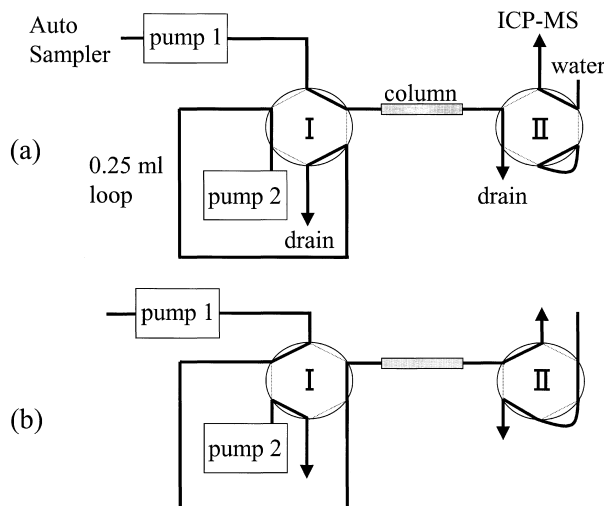


Fig. 1 Schematic diagram of ISIS

(a) step 1; adsorption and (b) step 2; elution

### 2.2 試薬

キレート樹脂には、イミノ二酢酸基が樹脂に固定された室町化学製 Muromac A-1 (50-100 mesh, sodium form) を用いた。Muromac A-1 はポリスチレンを基体としたマクロポラスのキレート樹脂であり、反応基にはイミノ二酢酸基として 2 つのカルボキシル基を持っている。この樹脂に試料を導入することで陽イオンを吸着、高濃度の酸を導入することで溶離することができる。この Muromac A-1 0.04 g を内径 1.5 mm、長さ 50 mm のテフロンチューブに充填し、両端にスポンジを小さくちぎったもので栓をし、カラムとして用いた。本法は検量線法で測定を行い、その標準溶液には原子吸光分析用 1000  $\mu\text{g ml}^{-1}$  標準溶液 (関東化学製) を希釈、混合して用いた。カラムの洗浄、溶離に用いた硝酸は TAMAPURE-AA-100 (68%, 多摩化学工業製) を超純水 (Milli-Q Element, 日本ミリポア製) にて希釈した 1.5 M  $\text{HNO}_3$  を用いた。カラムの pH 調整に用いた 0.7 M 酢酸アンモニウム緩衝液は、酢酸 (30% TAMAPURE-AA-100, 多摩化学工業製) 及びアンモニア水 (20% TAMAPURE-AA-100, 多摩化学工業製) を等モルずつ混合し、硝酸で pH 3 に調整した。

### 2.3 試料の前処理

河川水試料の前処理についての Flow chart を Fig. 2 に示す。本研究では各地点で採水した河川水試料に対し、3 種類の試料前処理を行った。① 試料を 0.45  $\mu\text{m}$  filter を用いて汙過した river water, ② 汙過した試料 99 g に 1 g の硝酸を加え、時計皿でふたをしてホットプレートで加熱処理 (約 200 $^{\circ}\text{C}$ , 2.5 時間) 後、99 g に再定容した heated river water, 及び ③ それぞれの試料 500 ml を汙過した後に、0.45  $\mu\text{m}$  filter に捕集された particles をマイクロ波分

解装置で酸分解した粒子状物質である。0.45 μm filter で 濾過された試料中には有機又は無機形態で種々の希土類元素化合物が存在することが予想される。そこで本研究では種々の希土類元素化合物の形態をできるだけ無機の形態にするため、②の酸処理を行った。また、これらはオンラインカラムで分離・濃縮を行う前に、硝酸とアンモニア水を用いて pH 3 に調整し、試料溶液とした。

2.4 マトリックスの分離, 希土類元素の濃縮及び溶離操作の手順

試料マトリックスの分離, 希土類元素の濃縮及び溶離の操作手順を Table 1 に示す。ステップ 1 及び 2 で、それ

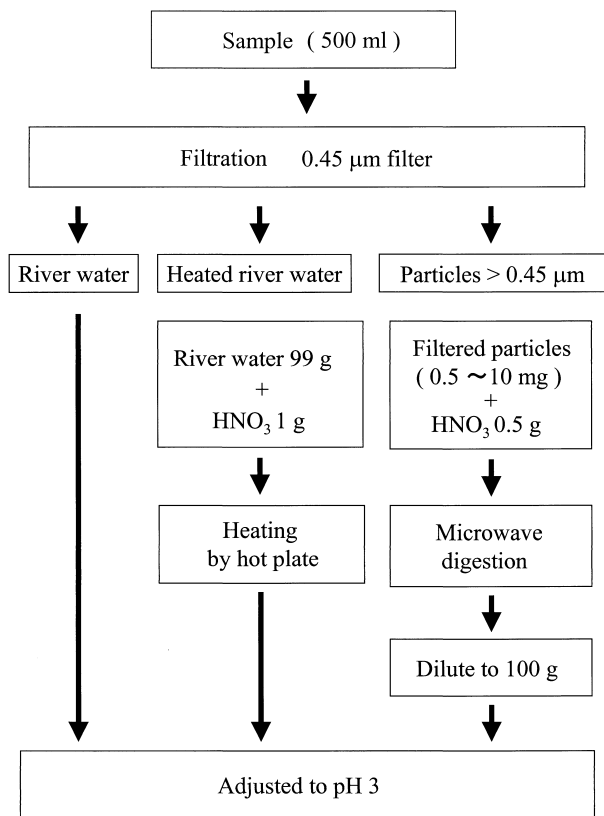


Fig. 2 Flow chart for sample preparation of river water

ぞれ 1.5 M HNO<sub>3</sub> 及び超純水を用いてカラムを洗浄後、ステップ 3 で 0.7 M 酢酸アンモニウム緩衝液を用いてカラムを pH 3 に調整する。そしてステップ 4 で、pH 3 に調整した試料をカラムに導入し、試料中のマトリックス (アルカリ金属やアルカリ土類金属) を分離するとともに、測定目的元素である希土類元素をカラムに吸着した。しかし、ステップ 4 では一部のマトリックスがカラムに吸着されたままであるため、ステップ 5 で再度 0.7 M の酢酸アンモニウム緩衝液でカラムを洗浄し、マトリックスを除去した。次いで超純水にてカラムを洗浄し、ステップ 7 で 0.25 ml ループに充填されている 1.5 M HNO<sub>3</sub> をカラムに導入し、カラムに吸着された希土類元素を溶離、オンラインで ICP-MS に導入し、測定した。本法での 1 回の試料処理から分析までにかかる時間は、およそ 13 分 (760 秒) である。

3 結果及び考察

3.1 希土類元素における干渉

Table 2 にそれぞれの希土類に干渉を起こす酸化物と水酸化物を示す。希土類元素は Ba やその他の希土類元素からのスペクトル干渉を受ける。本研究における試料に含ま

Table 2 Monoxide and hydroxide interferences for REEs

Isotope	Interferences	
<sup>139</sup> La		
<sup>140</sup> Ce		
<sup>141</sup> Pr		
<sup>146</sup> Nd	<sup>130</sup> Ba <sup>16</sup> O	
<sup>147</sup> Sm	<sup>130</sup> Ba <sup>16</sup> O <sup>1</sup> H	
<sup>151</sup> Eu	<sup>135</sup> Ba <sup>16</sup> O	<sup>134</sup> Ba <sup>16</sup> O <sup>1</sup> H
<sup>157</sup> Gd	<sup>141</sup> Pr <sup>16</sup> O	<sup>140</sup> Ce <sup>16</sup> O <sup>1</sup> H
<sup>159</sup> Tb	<sup>143</sup> Nd <sup>16</sup> O	<sup>142</sup> Nd <sup>16</sup> O <sup>1</sup> H
<sup>163</sup> Dy	<sup>147</sup> Sm <sup>16</sup> O	<sup>146</sup> Nd <sup>16</sup> O <sup>1</sup> H
<sup>165</sup> Ho	<sup>149</sup> Sm <sup>16</sup> O	<sup>148</sup> Sm <sup>16</sup> O <sup>1</sup> H
<sup>166</sup> Er	<sup>150</sup> Sm <sup>16</sup> O	<sup>148</sup> Nd <sup>16</sup> O <sup>1</sup> H
<sup>169</sup> Tm	<sup>153</sup> Eu <sup>16</sup> O	<sup>149</sup> Sm <sup>16</sup> O <sup>1</sup> H
<sup>172</sup> Yb	<sup>156</sup> Gd <sup>16</sup> O	<sup>152</sup> Gd <sup>16</sup> O <sup>1</sup> H
<sup>175</sup> Lu	<sup>156</sup> Gd <sup>16</sup> O	<sup>155</sup> Gd <sup>16</sup> O <sup>1</sup> H
	<sup>159</sup> Tb <sup>16</sup> O	<sup>158</sup> Gd <sup>16</sup> O <sup>1</sup> H

Table 1 Operating sequences of ISIS for matrix separations, REEs preconcentration and elution for the determination of REEs in river water by automated on-line column ICP-MS

ISIS (see Fig. 1)	Step	Solution	Flow rate/ ml min <sup>-1</sup>	Time/ s
a	1	1.5 M nitric acid	2.5	90
	2	Water	2.5	60
	3	Ammonium acetate buffer solution (pH 3)	2.5	60
	4	Sample (pH 3)	4.0	150
	5	Ammonium acetate buffer solution (pH 3)	1.0	240
	6	Water	1.0	60
b	7	1.5 M nitric acid	0.35	100

Table 3 Formation-yield of monoxide and hydroxide

Interfering monoxide	Formation-yield, %	Interfering hydroxide	Formation-yield, %
BaO <sup>+</sup>	0.036	BaOH <sup>+</sup>	0.080
LaO <sup>+</sup>	0.712	LaOH <sup>+</sup>	0.085
CeO <sup>+</sup>	0.837	CeOH <sup>+</sup>	0.077
PrO <sup>+</sup>	0.819	PrOH <sup>+</sup>	0.056
NdO <sup>+</sup>	0.700	NdOH <sup>+</sup>	0.048
SmO <sup>+</sup>	0.139	SmOH <sup>+</sup>	0.030
EuO <sup>+</sup>	0.023	EuOH <sup>+</sup>	0.023
GdO <sup>+</sup>	0.378	GdOH <sup>+</sup>	0.048
TbO <sup>+</sup>	0.383	TbOH <sup>+</sup>	0.030
DyO <sup>+</sup>	0.234	DyOH <sup>+</sup>	0.016
HoO <sup>+</sup>	0.212	HoOH <sup>+</sup>	0.014
ErO <sup>+</sup>	0.217	ErOH <sup>+</sup>	0.014
TmO <sup>+</sup>	0.104	TmOH <sup>+</sup>	0.009
YbO <sup>+</sup>	0.013	YbOH <sup>+</sup>	0.010
LuO <sup>+</sup>	0.534	LuOH <sup>+</sup>	0.021

Table 4 Analytical results for the concentration of REEs in SLRS-3 and the detection limits obtained by automated on-line column ICP-MS

Element	DL/ pg g <sup>-1</sup>	Found/ pg g <sup>-1</sup>	Reference value <sup>3)/</sup> pg g <sup>-1</sup>
La	0.03	230 ± 1	230 ± 2
Ce	0.08	263 ± 5	300 ± 8
Pr	0.09	53.0 ± 0.6	51 ± 2
Nd	0.07	224 ± 3	220 ± 4
Sm	0.04	40 ± 1	42 ± 6
Eu	0.03	7.1 ± 0.6	6.0 ± 2
Gd	0.05	32.2 ± 0.8	32 ± 3
Tb	0.02	4.3 ± 0.3	4.2 ± 0.2
Dy	0.02	20.7 ± 0.7	19 ± 1
Ho	0.02	4.5 ± 0.3	4.4 ± 1
Er	0.06	12.4 ± 0.3	12 ± 2
Tm	0.06	2.0 ± 0.3	1.7 ± 1
Yb	0.07	10.9 ± 0.6	11.4 ± 2
Lu	0.002	2.2 ± 0.3	2.3 ± 0.2

れている希土類元素の濃度域は pg g<sup>-1</sup> と低いことから、Table 2 に示した各希土類元素に影響するスペクトル干渉の生成率を求めた。Table 3 にその結果を示す。実験はそれぞれ 14 の希土類元素及び Ba の 100 ng g<sup>-1</sup> 標準溶液に現れる *m/z* の強度とスペクトル干渉となる酸化物、水酸化物の *m/z* に現れる強度を比較し、百分率で求めた。酸化物生成率は 0.013 から 0.837% となり、水酸化物の生成率は 0.009 から 0.085% となった。実試料については、この生成率から求められる干渉の影響を差し引いた後、濃度を求めた。

### 3・2 河川水標準物質の測定

本手法を河川水標準物質 SLRS-3 (National Research Council of Canada) に含まれる希土類元素の定量に応用

した。測定結果を Table 4 に示す。SLRS-3 には希土類元素の保証値が存在しないため参考値<sup>3)</sup>との比較を行った。また、本分析手法で得られた検出限界も併せて示す。Ce を除いた希土類元素については ±5% 程度で参考値とよく一致した。Ce の参考値とずれが生じたが、他の論文<sup>4)</sup> (Ce 249 ± 9 pg g<sup>-1</sup>) との比較では ±5% とよい一致を示した。本手法の検出限界値は試料中の測定元素濃度に比べ十分に低い値であった。試料として神田川で最もマトリックスの濃度の高い地点の値をもとに調製した模擬河川水 (Na: 1500 μg g<sup>-1</sup>, Mg: 200 μg g<sup>-1</sup>, K: 100 μg g<sup>-1</sup>, Ca: 100 μg g<sup>-1</sup>) に、希土類元素を 10 pg g<sup>-1</sup> となるように添加したものを使用して添加回収実験を行ったところ、回収率は 108% から 95% と ±10% 以内となった。これらの結

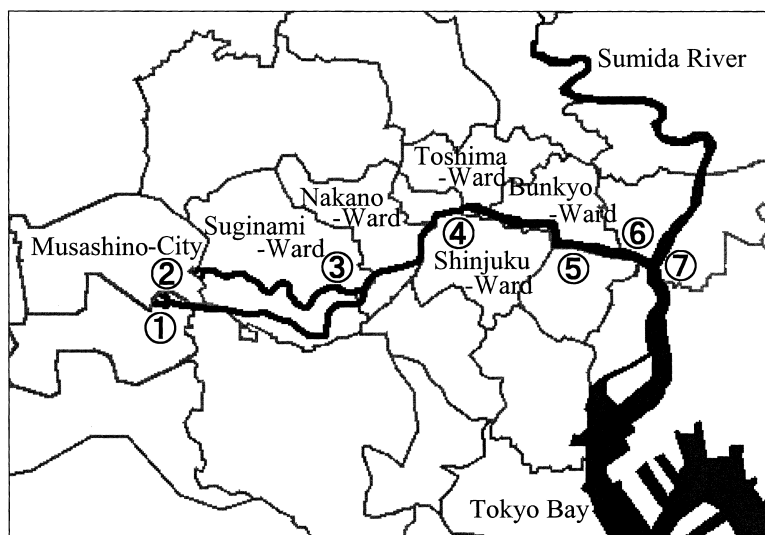


Fig. 3 Sampling points at Kanda river

果から本手法を用いて神田川中に含まれる希土類元素の定量が可能であると判断した。

### 3.3 神田川への応用

神田川の河川水試料は 2002 年 7 月 24 日に採水を行った。採水地点を Fig. 3 に示す。試料は水源である ① 井の頭公園と ② 善福寺公園のわき水, ③ 和田, ④ 新江戸川公園, ⑤ 水道橋, ⑥ 浅草橋, ⑦ 隅田川の計 7 地点で採水した。③ 和田は神田川の本流と善福寺川の合流点, ⑦ 隅田川は神田川と隅田川との合流点である。

Table 5(a) にフィルター通過をした溶液である river water 中の希土類元素の定量値を示す。またその値を Cl コンドライトに含まれる希土類元素の濃度<sup>13)</sup>で割った希土パターンを Fig. 4(a) に示す。① 井の頭公園, ② 善福寺公園及び ③ 和田では Gd の正の異常は観測されなかったが, 下流域 ④, ⑤, ⑥ 及び ⑦ の地点において Gd の正の異常が観測されているのが分かる。

Table 5(b) に heated river water の希土類元素の定量値, Fig. 4(b) に heated river water の希土パターンを示す。Table 5(a), Fig. 4(a) の river water と同様に Gd の正の異常が確認でき, その値は river water に比べ 1.5 倍程度であった。これは試料に硝酸を添加, 加熱処理をしたため, カラムに吸着されない形態で存在していた Gd 化合物が分解され, 検出されたためであると考えられる。また, これら Fig. 4(a) 及び Fig. 4(b) から, 重希土類元素の希土パターンが高い値を示していることも見てとれる。

Table 5(c) に 0.45  $\mu\text{m}$  以上の粒子状物質中の希土類元素の定量値, Fig. 4(c) にその希土パターンを示す。river water 及び heated river water と比較すると 100~1000 倍程度値が高い。全希土類元素の濃度を heated river water + 粒子状物質として計算すると, 粒子状物質の希土類元素の濃度は全体の 95% 以上になり, 河川水中の大部分の希土類元素は 0.45  $\mu\text{m}$  以上の粒子状物質中に存在していることが分かった。また, 軽希土類元素で値が高く, 重希土類元素になるに従い値が低くなる傾向が確認できた。しかし, Gd の大きな正の異常は確認できず, この粒子状物質中の希土パターンは地殻に存在する希土類元素の希土パターンに酷似していた。

近年, ドイツの都市部の河川<sup>2)</sup>や国内では荒川, 利根川, 多摩川の河川<sup>3)</sup>などに Gd の正の異常が報告されている。主な原因として考えられているものは, 医療機関などで使用されている magnetic resonance imaging (MRI) 造影剤<sup>14)</sup>である。造影剤はより高画像化し微小な病変を鮮明に撮影, 診断することが目的であり, 安定的で毒性の少ない Gd-DTPA (Gd diethylenetriaminepentaacetic acid) 又は Gd-DOTA {Gd 1,4,7,10-tetra(carboxymethyl)-1,4,7,10-tetraazacyclododecane} などの化合物が MRI の造影剤として

広く使用されている。通常, MRI 造影剤は静脈注射で人体に取り込まれた後にし尿として体内から排出される。し尿は通常, 直接公共用水域に排出されることはなく, 浄化槽, くみ取りからし尿処理場, 又は下水放流から下水処理場などの経路を経て処理された後に河川に放流される。③ 和田と ④ 新江戸川公園の間には神田川に放水する下水処理場があり, その下水処理場では希土類元素に対する処理工程がないことも分かっている。以上のことから, Gd の大きな正の異常は, この未処理の Gd 化合物の河川への流出による可能性が考えられる。

## 4 結 論

全自動オンラインカラム誘導結合プラズマ質量分析法を開発し, 河川水標準物質 SLRS-3 における希土類元素の定量を行った結果, 参考値とよい一致を示した。神田川で採水した河川水に応用したところ, 0.45  $\mu\text{m}$  フィルターで通過した試料の希土パターンにおいて, 下流域で Gd の大きな正の異常が認められた。また, 試料に硝酸を添加し, 加熱処理した河川水に含まれる希土類の定量値が高くなったことから河川水に溶存している Gd 化合物の一部は, カラムに吸着されにくい形態で存在していることが考えられる。この Gd の正の異常は, MRI 造影剤として使用されている Gd 化合物の河川への流出による可能性が考えられる。

## 文 献

- 1) 足立吟也: “希土類の科学”, p. 34 (1999), (化学同人).
- 2) M. Bau, P. Dulski: *Earth Planet. Sci. Lett.*, **143**, 245 (1996).
- 3) D. B. Peart, R. C. Antweiler, H. E. Taylor, D. A. Roth, T. I. Brinton: *Analyst*, **123**, 455 (1998).
- 4) X. P. Yan, R. Kerrich, M. J. Hendry: *J. Anal. At. Spectrom.*, **14**, 215 (1999).
- 5) Y. Nozaki, D. Lerche, D. S. Alibo, M. Tsutsumi: *Geochim. Cosmochim. Acta*, **64**, 3975 (2000).
- 6) 岩田聖子, 皆本和亮, 藤森英治, 千葉光一, 原口紘丞: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **50**, 419 (2001).
- 7) S. Hirata, T. Kajiya, M. Aihara, K. Honda, O. Shikino: *Talanta*, **58**, 1185 (2002).
- 8) E. Vassileva, N. Furuta: *Fresenius J. Anal. Chem.*, **370**, 52 (2001).
- 9) K. Akatsuka, T. Suzuki, N. Nobuyama, S. Hoshi, K. Haraguchi, K. Nakagawa, T. Ogata, T. Kato: *J. Anal. At. Spectrom.*, **13**, 271 (1998).
- 10) L. Ebdon, A. S. Fisher, P. J. Worsfold, H. Crews, M. Baxter: *J. Anal. At. Spectrom.*, **8**, 691 (1993).
- 11) J. W. McLaren, J. W. H. Lam, S. S. Berman, K. Akatsuka, M. A. Azeredo: *J. Anal. At. Spectrom.*, **8**, 279 (1993).
- 12) M. R. Plantz, J. S. Fritz, F. G. Smith, R. S. Houk: *Anal. Chem.*, **61**, 149 (1989).
- 13) 国立天文台編: “理化年表”, p. 626 (2003), (丸善).
- 14) 足立吟也: “希土類の科学”, p. 843 (1999), (化学同人).



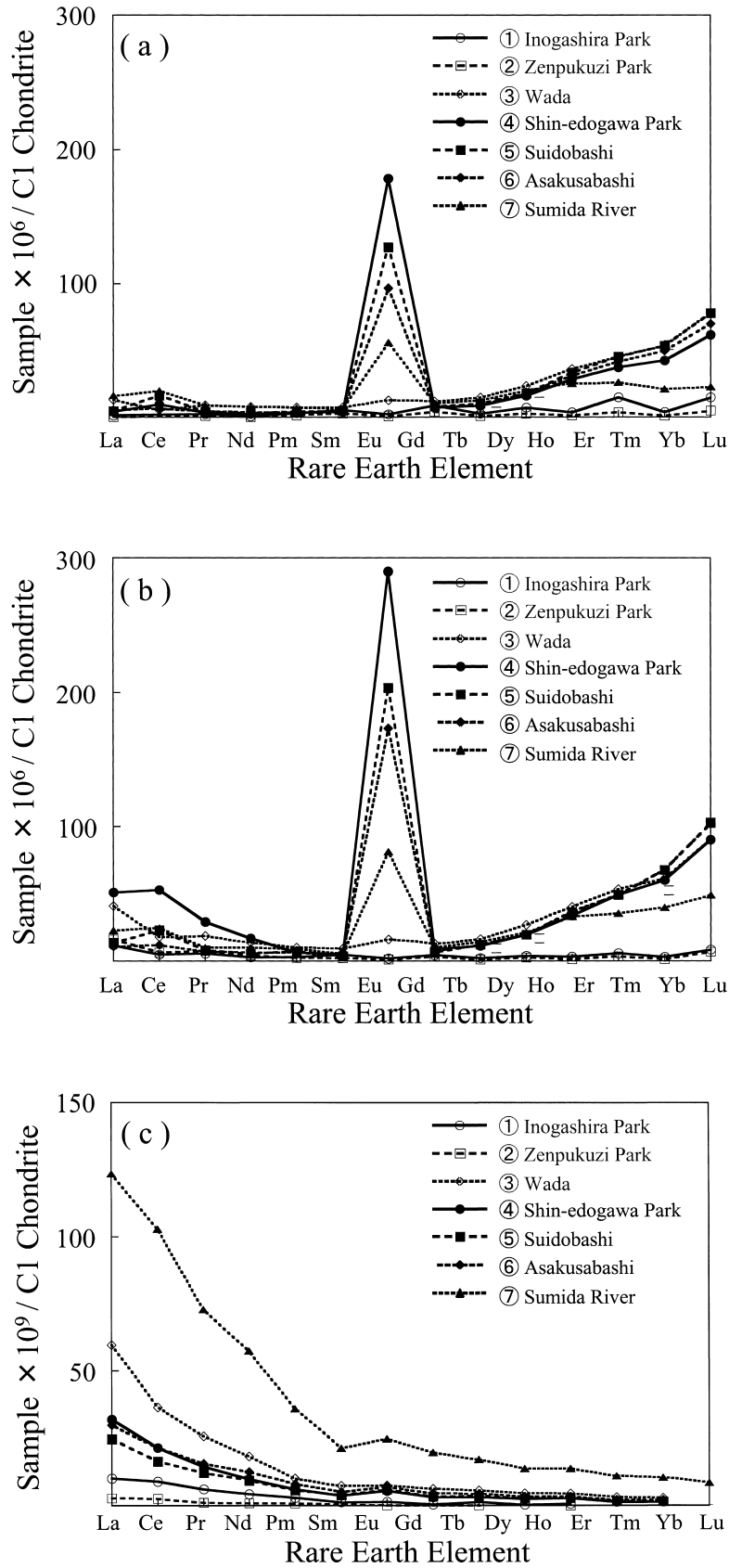


Fig. 4 Chondrite-normalized distribution patterns of REEs for river water, (b) heated river water and (c) particles  $> 0.45 \mu m$

## 要 旨

河川水にごく微量レベルに存在する希土類元素を測定するために、イミノ二酢酸キレート樹脂をカラムに用いた全自動オンラインカラム誘導結合プラズマ質量分析法を開発した。本法を用いて河川水標準物質である SLRS-3 に含まれる希土類元素の定量を行ったところ、参考値とよい一致を示した。本法を東京の中央を流れる神田川の河川水に応用し、希土パターンを求めたところ、0.45  $\mu\text{m}$  メンブランフィルターで汙過した試料及び 0.45  $\mu\text{m}$  メンブランフィルターで汉過した試料に酸を加え加熱処理をした試料において、Gd の正の異常が確認された。この Gd の正の異常は、磁気共鳴イメージング (MRI) 造影剤として使用されている Gd 化合物の河川への流出による可能性が考えられる。