

河川水中に含まれるガドリニウムの 化学形態分析手法の確立

関西学院大学 岡林 識起

【研究背景・目的】ガドリニウム (Gd) は希土類元素の一つであり、医療現場で 사용되는磁気共鳴画像法 (MRI) の造影剤としてそのキレート化合物が利用されている。近年、都市部を流れる河川水の Gd 濃度が上昇していることが世界各地で報告されており、その原因として、Gd 造影剤が下水処理場を通過して河川へと流入している可能性が指摘されている。Gd 造影剤は安定性が高く毒性を持たないと考えられているが、長期的に摂取することによる動植物や人体への影響はわかっていない。また、Gd 造影剤が分解されることで、人体にとって有害な Gd イオンが放出される可能性があるため、表層水に含まれる Gd 化学種の環境モニタリングが必要である。そこで本研究では、高速液体クロマトグラフィー (HPLC) と誘導結合プラズマ質量分析計 (ICP-MS) との組み合わせにより、河川水に含まれる Gd の化学形態分析のための分析手法の開発を行うことを目的とした。また、開発した手法を実際の河川水試料に適用し、河川への人為起源 Gd 流入の実態解明を目指した。

【実験】親水性相互作用クロマトグラフィー (HILIC) カラムを用いて Gd 造影剤の分離条件の検討を行った。HILIC カラムを用いる際には溶離液としてアセトニトリルのような有機溶媒を用いるのが一般的であるが、有機溶媒を構成する炭素が ICP-MS のサンプリングコーンやスキマーコーン上に付着し、分析の妨げとなる場合がある。そこで本研究では、超純水のみ、もしくは超純水で希釈した酢酸-酢酸アンモニウム緩衝液を溶離液として用いることを検討した。溶離液の pH、流速、及びカラムへの試料導入量を変化させ、日本国内で使用が承認されている 6 種の Gd 造影剤 (Gd-DTPA, Gd-HP-DO3A, Gd-DTPA-BMA, Gd-DOTA, Gd-BT-DO3A, Gd-EOB-DTPA) の分離法を開発を行なった。Gd の検出は四重極型 ICP-MS で行った。また、開発した手法を実際の河川水 (兵庫県武庫川) に適用し、下水処理場排水口直下、及びその上流側と下流側でサンプリングした試料の分析を行った。

【結果・考察】まず、溶離液を超純水のみとした場合では、Gd-DTPA-BMA, Gd-BT-DO3A, Gd-HP-DO3A の 3 つの化学形態の分離に成功した。しかし、Gd-DTPA, Gd-DOTA, Gd-EOB-DTPA の 3 つについてはほぼ同時に溶出してしまい、分離することができなかった。次に、酢酸-酢酸アンモニウム緩衝液を溶離液として分離実験を行なった結果、溶離液の pH を 5.3 とし、流量を 750 μ L、試料導入量を 20 μ L とすることで 6 つすべての Gd

造影剤の分離に成功した。本手法における Gd の検出限界は、6 種の造影剤について 3.4–22 ng L⁻¹ であり、極めて高感度である。

本研究で開発した HPLC-ICP-MS 法を河川水試料に適用したところ、下水処理場排水口直下の試料から、Gd-DOTA, Gd-BT-DO3A, Gd-HP-DO3A の 3 つの Gd 造影剤が検出された。Gd 造影剤には環状構造を持つキレート化合物 (Gd-DOTA, Gd-BT-DO3A, Gd-HP-DO3A) と、環状構造を持たない直鎖状のキレート化合物 (Gd-DTPA, Gd-DTPA-BMA, Gd-EOB-DTPA) があるが、武庫川から検出された Gd 造影剤 3 種は全て環状型であった。環状型の Gd 造影剤はより安定性が高く、Gd イオンを放出しにくいと考えられており、MRI 検査の際には環状型の Gd 造影剤の使用が推奨されている。河川水から環状型の Gd 造影剤が検出されたことは、病院で実際に使用されている Gd 造影剤種と整合的であると考えられる。

【結論・今後の課題】

本研究で開発した HPLC-ICP-MS 法を用いることで、日本で使用されている 6 種の Gd 造影剤の分離・検出が可能となった。今後、この手法を用いて国内外の河川における Gd 化学種の環境モニタリングが可能である。また、本研究手法を用いて実際に下水処理場排水口直下の河川水試料から Gd 造影剤が検出されたことから、Gd 造影剤が下水処理場で完全には処理されずに、河川へと流入していることが明らかとなった。今後は、人体への影響を評価するために、河川から取水した水道水中の Gd 濃度やその化学形態を調査する必要がある。