



Schweizerisches Zentrum für angewandte Ökotoxikologie Centre Suisse d'écotoxicologie appliquée Eawag-EPFL

Ökotoxizität der Seltenen Erden

Seltene Erden (SE) oder Metalle der Seltenen Erden ist die gebräuchliche Bezeichnung für die 15 Metalle der Familie der Lanthanoide, Scandium und Yttrium¹. Der Name ist irreführend und rührt von der Seltenheit der Mineralien her, aus denen die SE ursprünglich isoliert wurden. Tatsächlich kommen die meisten SE-Elemente in der Erdkruste in höheren Konzentrationen vor als Silber oder Quecksilber, aber es gibt nur wenige Orte auf der Welt, an denen sich ihr Abbau wirtschaftlich lohnt. Obwohl die meisten Leute noch nie etwas von den SE gehört haben, sind einige davon, namentlich als Inhaltsstoffe in der Elektronik, unverzichtbar für unseren modernen Lebensstil.

Die Metalle der SE werden zusammengefasst, da sie ähnliche chemische Eigenschaften haben. Insbesondere sind sie in der Lage, Elektronen schnell abzugeben und wieder aufzunehmen. So sind sie unersetzlich für viele elektronische, optische, magnetische und katalytische Anwendungen. Bis jetzt wissen wir allerdings nur wenig über die ökotoxikologischen Eigenschaften dieser Metalle und ihre möglichen Auswirkungen auf die Umwelt.

Gebrauch

Den grösste Marktanteil der SE (vor allem Lanthan und Cerium) haben Katalysatoren aus der Ölraffinerie und aus Autos, die die primären Schadstoffe aus Motorabgas in ungiftige Stoffe umwandeln. SE werden auch in wieder aufladbaren Batterien von Hybridautos, in Windturbinen und in der Kernenergie- und Rüstungstechnik verwendet. Ausserdem werden SE in der Medizintechnik eingesetzt: Gadolinium zum Beispiel ist das am häufigsten verwendete Kontrastmittel in der Magnetresonanztomographie zur Tumordiagnose. Als Phoshorverbindungen sind die SE wichtige Bestandteile energieeffizienter Leuchtmittel, und sie werden auch in der Optik, in Glasfasern und in Lasern für Kosmetik, Zahnheilkunde und chirurgische Eingriffe verwendet.

In kleineren Mengen werden SE in einer Vielzahl von Konsumprodukten eingesetzt, so wie Kopfhörern, Computerfestplatten, Bildschirmen, Fernsehern und anderen optischen Anzeigegeräten. Wenn Phosphatdünger aus Apatit hergestellt werden, enthalten sie ebenfalls erhebliche Mengen an SE. In China werden Lanthan und Cerium als Spurenelemente Düngern für die Landwirtschaft und Futtermitteln für die Viehzucht zugesetzt. Ausserdem wurden viele neue Technolo-

¹ Lanthan (La), Cerium (Ce), Praseodymium (Pr), Neodymium (Nd), Promethium (Pm), Samarium (Sm), Europium (Eu), Gadolinium (Gd), Terbium (Tb), Dysprosium (Dy), Holmium (Ho), Erbium (Er), Thulium (Tm), Ytterbium (Yb), Lutetium (Lu), Scandium (Sc), und Yttrium (Yt).

gien entwickelt, die SE verwenden, wie zum Beispiel Brennstoffzellen, elektromagnetische Kühlverfahren sowie neue Wasserbehandlungsmethoden für Trinkwasser und Abwasser aus dem Bergbau.

Seltene Erden in Ökosystemen

SE gelangen meist während des Abbaus und der anschliessenden Veredelung in das Wasser oder in die Luft, aber auch als Folge ihrer Verwendung als Katalysatoren in Ölkraftwerken und Fahrzeugen. Ausserdem kann die Verwendung von Dünger, der SE enthält, oder von Stallmist von Tieren, die SE als Spurenzusätze gefüttert bekamen, zu ihrer Akkumulation in Landwirtschaftsböden führen.

Von allen menschgemachten SE-Belastungen in der Umwelt am umfangreichsten ist die Freisetzung von Gadolinium in Oberflächengewässer. Das anthropogene Gadolinium stammt meist von Kontrastmitteln aus der medizinischen Diagnostik und gelangt durch Kläranlagen-Abwässer in Flüsse. Seit die Anreicherung von Gadolinium im Rhein in den 90-er Jahren zuerst entdeckt wurde, konnte Gadolinium weltweit in Flüssen, Mündungsgebieten, küstennahem Meerwasser, Grundwasser und Leitungswasser nachgewiesen werden.

Eine neue Studie zeigt, dass der Rhein bei Worms (D) mit Lanthan und Samarium aus einer Produktionsstätte für Katalysatoren für die Petroleumraffinerie belastet ist (Kulaksız und Bau, 2013). Beide Elemente konnten durch den Mittel- und Niederrhein bis nach Holland verfolgt werden. Weil einige Komplexe mit SE wie Karbonate, Phosphate und Fluoride schlecht löslich sind, reichern sich SE aus Oberflächengewässern auch in Sedimenten an. Bis jetzt unterliegen die Umweltkonzentrationen von SE in der EU und der Schweiz keinen Grenzwerten.

Ökotoxikologische Effekte

Anthropogen in der Umwelt eingebrachte SE liegen meist in löslicherer und reaktiverer Form vor als ihre natürlichen Pendants, was sie bioverfügbarer macht; dies gilt auch für andere Metalle. Im Gegensatz zu den Schwermetallen wie Cadmium, Kupfer, Zink und Quecksilber ist jedoch nur wenig über die Bioakkumulation und Toxizität der SE bekannt. Das ökotoxikologische Profil von SE ist ähnlich wie das von Metallen, die als Spurenstoffe aktiv sind: In geringen Konzentrationen wirken sie stimulierend, in höheren Konzentrationen zunehmend toxisch. Dies wird bei Landtieren, Wassertieren und Pflanzen beobachtet und erklärt die wachstumsfördernde Wirkung von kleinen SE-Mengen. Bis jetzt weiss man jedoch nicht, ob und in welcher Art SE für Menschen, Tiere oder Pflanzen notwendig sind. Bei höheren Konzentrationen wirken SE hauptsächlich deswegen giftig, weil sie wegen ihrer ähnlichen Grösse Calciumionen verdrängen und eine

hohe Affinität für die Phosphatgruppen von biologischen Makromolekülen haben: So stören sie biologische Prozesse. Diese Mechanismen scheinen unspezifisch zu sein, da sie für eine Vielzahl von Lebewesen nachgewiesen werden konnten.

Weil SE in Düngern verwendet werden, wurden ihre Aufnahme, Akkumulation und mögliche Effekte in Bodenorganismen und Pflanzen genauer untersucht als in Wasserorganismen. Manche Bodenmikroorganismen können leicht SE-lonen absorbieren. Es konnte gezeigt werden, dass sich die Zusammensetzung von Mikroorganismen in Boden bei hohen SE-Konzentrationen ändern kann, obwohl die Effekte kleiner sind als bei Schwermetallen. Der SE-Transfer von Boden in Pflanzen scheint nur sehr klein zu sein. Die Resultate sind jedoch widersprüchlich und deuten darauf hin, dass die SE-Ansammlung in Pflanzen von der Anwendungsmethode abhängt.

Wasserpflanzen können auch SE anreichern, wenn sie niedrigen Konzentrationen ausgesetzt sind. Bei Fischen wie Karpfen oder Thunfisch konnte jedoch nur eine geringe Bioakkumulation beobachtet werden. Die tödlichen Konzentrationen (LC50) für Zebrabärblinge bei Kurzzeitbelastung bewegten sich zwischen 14 und 25 μ g/L und die niedrigste Konzentration ohne beobachtete Wirkung (no observed effect concentration, NOEC) bei chronischer Belastung (30 Tage) zwischen 1.2 und 3.8 μ g/L, wobei Yttrium (Yt) etwas toxischer war als die übrigen SE, die in der Studie untersucht wurden².

In einer Studie mit Meeresbakterien (*Vibrio fischeri*) waren die schwereren Lanthanoide um bis zu zwei Grössenordnungen toxischer als die leichteren: Ihre Toxizität lag in der gleichen Grössenordnung wie diejenige der Metalle Kadmium, Kupfer, Blei und Zink. Weil die Löslichkeit der SE in Gewässern niedrig und ihre freien Konzentrationen daher gering sind, werden giftige Wirkungen auf Organismen nur unter Extrembedingungen erwartet, zum Beispiel in Wasser mit einem niedrigen pH-Wert und einer niedrigen Ligandenkonzentration. SE teilen gemeinsame Wirkmechanismen und vertreten sich oft gegenseitig. Daher ist noch nicht klar, ob SE in der Risikobewertung wie die PCBs als Gruppe oder individuell bewertet werden sollten.

Literatur

Kulaksız, S. und Bau, M. (2013) Anthropogenic dissolved and colloid/nanoparticle-bound samarium, lanthanum and gadolinium in the Rhine River and the impending destruction of the natural rare earth element distribution in rivers. *Earth and Planetary Science Letters*, 362, 43-50.

Nützliche Links

Ableitung von Umweltqualitätsnormen für Seltene Erden: Bericht vom Holländischen National Institute of Public Health and the Environment http://www.rivm.nl/bibliotheek/rapporten/601501011.html

Infoseite der US Geological Survey über Seltene Erden http://www.usgs.gov/science/science.php?term=1553&type=theme

Webseite über R&D Aktivitäten zu Seltenen Erden und die Metallveredelung, inklusive Umweltaspekte, von Natural Resources Canada.

http://www.nrcan.gc.ca/mineralsmetals/technology/4475

Kontaktperson

Carmen Casado-Martinez, Telefon +41 21 693 0896, carmen.casado@centreecotox.ch

cc / as; Juni 2013

² Für Yt, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd und Dy