

# SELTENE-ERDEN-ELEMENTE IN ZÜRCHER ABWASSER UND GEWÄSSERN

Elemente Seltener Erden gelangen über anthropogene Quellen in Gewässer. Insbesondere Gadolinium-basierte Kontrastmittel aus der Magnetresonanztomographie sowie Lanthan und Cer aus technischen Anwendungen können zu erhöhten Konzentrationen dieser Elemente im Ablauf von Abwasserreinigungsanlagen führen. Die vorliegende Studie fokussiert auf das Vorkommen von Gadolinium, Lanthan und Cer in Zürcher Abwässern und leitet daraus potenzielle ökotoxikologische Risiken für die Gewässer des Kantons Zürich ab.

Ralf Kaegi; Brian Sinnet; Julie Tolu, Eawag; Alexandra Kroll; Judith Bette, Oekotoxzentrum

Fabienne Eugster, VSA-Plattform «Verfahrenstechnik Mikroverunreinigungen»; Remo Freimann; Edith Durisch-Kaiser, AWEL

## RÉSUMÉ

### ÉLÉMENTS DE TERRES RARES DANS LES EAUX USÉES ET LES EAUX ZÜRCHOISES

Cette étude se penche sur les concentrations d'éléments de terres rares (ETR) présents en sortie de STEP communales zurichoises (STEP > 1000 équivalents-habitants) et dans 41 stations de mesure des cours d'eau du canton. Les teneurs ETR dans les échantillons filtrés à 0,45 µm (composants dissous) et dans les matières solides filtrées ont été déterminées par spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif (ICP-MS). Les concentrations ETR dans les matières solides correspondaient aux concentrations naturellement présentes. En revanche, dans les échantillons d'eau filtrés, des teneurs nettement trop élevées de gadolinium (Gd) ont été mesurées («anomalie Gd positive»), imputables aux apports anthropogènes de Gd provenant de produits de contraste utilisés dans l'imagerie par résonance magnétique. En outre, des concentrations accrues de lanthane (La) et de cérium (Ce) ont été détectées dans les effluents d'une STEP. Ceci est lié à l'utilisation d'agents de précipitation à base de La et de Ce pour l'élimination du phosphore. Le Centre Ecotox de Suisse a défini des critères de qualité environnementaux pour le Gd, le La et le Ce qui permettent d'estimer les risques écotoxicologiques pour les eaux. Dans plusieurs cours d'eau, des effets chroniques sur les organismes aquatiques dus à des teneurs élevées en Gd n'ont pas pu être exclus.

## AUSGANGSLAGE

Seltene-Erden-Elemente (SEE), bestehend aus Lanthan bis Lutetium (Lanthanoide) sowie Scandium und Yttrium (diese beide Elemente wurden in dieser Studie jedoch nicht berücksichtigt), kommen typischerweise in Phosphaten, Silikaten und Karbonaten vor und werden aus diesen mineralischen Rohstoffen gewonnen [1, 2]. Die natürlichen Häufigkeiten der SEE folgen einem typischen «Sägezahn»-Muster, das heisst, SEE mit gerader Ordnungszahl kommen häufiger vor als ihre direkten Nachbarn mit ungerader Ordnungszahl (Oddo-Harkins-Regel). Abweichungen von diesen charakteristischen Mustern können Hinweise auf spezifische, anthropogene Quellen von einzelnen SEE liefern. Aufgrund ihrer grossen Bedeutung für zahlreiche Hochtechnologie-Anwendungen werden SEE als technologisch limitierende Elemente eingestuft [3]. Trotz ihrer vielseitigen und vielfach als vorteilhaft betrachteten Eigenschaften werden SEE zunehmend als ökotoxikologisch relevante Spurenstoffe wahrgenommen, obwohl bislang nur begrenzte Kenntnisse über ihre ökotoxikologischen Auswirkungen auf die Umwelt vorliegen [4–6]. Von besonderem Interesse sind in diesem Zusammenhang Lanthan (La) und Cer (Ce) aufgrund ihrer hohen natürlichen Häufigkeiten und ihrer vielfältigen technischen Anwendung in der In-

Kontakt: R. Kaegi, ralf.kaegi@eawag.ch

(Titelfoto: © AdobeStock)

dustrie sowie Gadolinium (Gd) aufgrund seines weit verbreiteten Einsatzes in der Magnetresonanztomographie (MRT) [7–9]. Deshalb fokussiert dieser Artikel auf das Vorkommen der drei Elemente Gd, La und Ce in Zürcher Fliessgewässern und ARA-Ausläufen.

## ANWENDUNGSBEREICHE UND EINTRÄGE IN DIE UMWELT

Gadolinium wird in zahlreichen industriellen und haushaltsnahen Anwendungen eingesetzt [4]. Der Eintrag von Gd in die Umwelt resultiert jedoch weitgehend von Gd-basierten Kontrastmitteln bei der MRT (anthropogenes Gd). Hier wird Gd in Form stabiler organischer Komplexe verwendet [10, 11]. Anthropogenes Gd wurde in der Umwelt bereits vor mehreren Jahrzehnten nachgewiesen [12]. Mittlerweile stellt Gd eine weit verbreitete Kontamination in Oberflächengewässern, Grundwasser und Trinkwassersystemen dar [7, 13], wobei bereits Bedenken hinsichtlich möglicher Auswirkungen auf aquatische Organismen geäußert wurden [8].

Während der konventionellen Abwasserbehandlung (Belebtschlammverfahren) werden Gd-basierte Kontrastmittel nur in sehr begrenztem Umfang entfernt, mit Eliminationsraten von etwa 10% [14]. Auch in Pilotversuchen mit einer Stufe zur Elimination von organischen Spurenstoffen (Ozon) wurden nur geringe Rückhalteleistungen beobachtet [15]. Experimentelle Studien zur Ozonbehandlung zeigen, dass eine direkte Reaktion der Komplexbildner mit Ozon im Abwasser vernachlässigbar ist. Die Reaktion mit •OH-Radikalen scheint jedoch die Gd-Komplexbildner sehr effizient zu destabilisieren [13, 16]. Eine signifikante Entfernung von Gd konnte durch Umkehrosmose erreicht werden [17]. Aus Sicht des Gewässerschutzes stellt Gd damit einen besonders relevanten «Tracer» für Abwassereinträge in aquatische Systeme und einen potenziell problematischen Spurenstoff dar.

Die Stoffdatenblätter aus der *European Chemicals Agency* (ECHA)-Datenbank bezüglich La und Ce führen eine Vielzahl industrieller Anwendungen auf. Zu den wichtigsten Einsatzgebieten von La und Ce zählen die Katalyse, die Glas- und Optikindustrie sowie die Metallurgie [18, 19]. Im Rahmen einer schweizweiten Studie zu Vorkommen und Quellen von SEE in Klärschlämmen konnten Einträge über das Abwasser aus der Glaspoliturindust-

rie identifiziert werden [20]. Weiter wurde der Einsatz von La-Ce-basierten Fällmitteln zur Verbesserung der Phosphorentfernung aus Abwässern untersucht [21]. Solche Anwendungen sind bislang nicht explizit in den Stoffdatenblättern aufgeführt, obwohl sie aus Sicht Gewässerschutz von besonderer Relevanz sind, da es sich dabei um Anwendungen mit direktem Wasserkontakt handelt. Bisherige Studien haben gezeigt, dass La und Ce bei der konventionellen Abwasserbehandlung generell sehr gut aus dem Abwasserstrom entfernt und dementsprechend im Klärschlamm angereichert werden [22]. Angesichts der raschen Zunahme neuer SEE-basierter Produkte in verschiedenen Anwendungsbereichen verfolgte diese Studie folgende Ziele:

- Bestimmung der Konzentrationen der SEE im gereinigten Abwasser von ARA-Abläufen sowie in den Fliessgewässern im Kanton Zürich
- Ableitung der Umweltqualitätskriterien (*Environmental Quality Standards*, EQS) für Gd, La und Ce
- Bewertung der (potenziellen) ökotoxikologischen Auswirkungen von Gd, La und Ce auf die Oberflächengewässer

## VORGEHEN

### PROBENAHME UND ANALYSE

2024 und 2025 wurden mengenproportionale 24-h-Sammelproben aus 60 ARA-Abläufen und repräsentative Stichproben aus Fliessgewässern (41 Messtellen)<sup>1</sup> gesammelt und zur Messung aufbereitet. Die Wasserproben wurden im Labor 0,45µm filtriert (gelöste Fraktion) und unmittelbar danach auf 2% Salpetersäure (HNO<sub>3</sub>) angesäuert. Die abfiltrierten Feststoffe auf den Filtern wurden zuerst mittels HNO<sub>3</sub> und Flusssäure in der Mikrowelle aufgeschlossen. Danach wurde der Aufschluss mit aufgereinigter Borsäure (5 Gew.-%) versetzt und erneut in der Mikrowelle aufgeschlossen. Die SEE in den filtrierten Proben und in den aufgeschlossenen Feststoffen wurden mittels induktiv gekoppelter Plasma-Tandem-Massenspektrometrie (*Agilent 8900 ICP-MS/MS*) bestimmt.

### ABSCHÄTZUNG GELÖSTER SEE-KONZENTRATIONEN IN FLIESSGEWÄSSERN

Auf Basis der in den ARA-Abläufen gemessenen Konzentrationen der SEE sowie

der Abwassermengen der ARA wurden die täglichen Stofffrachten aus den ARA in die Fliessgewässer berechnet. Dabei wurden sowohl Q<sub>20</sub>-Abflüsse (Abfluss, der während 80% der Zeit überschritten wird, repräsentiert Trockenwetter) als auch Q<sub>50</sub>-Abflüsse (Medianzufluss einer ARA) berücksichtigt. Die berechneten Stofffrachten wurden dann auf den Abfluss des jeweiligen Gewässers (Q<sub>347</sub>) normiert. Für ARA, die in Seen einleiten, wurde der Abfluss des Seeauslasses verwendet, was einer «Worst-case»-Betrachtung entspricht.

### ABLEITUNG VON UMWELTQUALITÄTSKRITERIEN UND RISIKOBEWERTUNG

Das Oekotoxzentrum hat Umweltqualitätskriterien (EQS) für Gd, La und Ce bei akuter und chronischer Exposition über die Wasserphase gemäss dem *EU Technical Guidance Document 27* (TGD27) abgeleitet. Die entsprechenden EQS-Dossiers werden auf der Website des Ökotoxzentrum<sup>2</sup> zur Verfügung gestellt. Die Risikobewertung erfolgte aufgrund von pelagischen Organismen und gelöstem Gd, La und Ce (0,45 filtriert). Die gelösten Konzentrationen beziehen sich einerseits auf die gemessenen und andererseits auf die berechneten Konzentrationen in den Fliessgewässern. Letztere wurden aufgrund der gemessenen Konzentrationen in den ARA-Abläufen berechnet. Die in den Fliessgewässerproben gemessenen SEE-Konzentrationen wurden mit den akuten EQS-Werten verglichen und ein akuter Risikoquotient wurde berechnet ( $RQ_{akut,Msg}$ ). Die in den Fliessgewässerproben gemessenen Konzentrationen und die aus dem Abwasser berechneten Konzentrationen wurden zudem dem chronischen EQS gegenübergestellt, um den chronischen Risikoquotienten basierend auf den Messungen ( $RQ_{chron,Msg}$ ) oder basierend auf den Berechnungen ( $RQ_{chron,B}$ ) zu bestimmen. Ein RQ über dem Schwellenwert von eins bedeutet, dass negative Effekte auf Gewässerorganismen möglich sind.

## RESULTATE

### GELÖSTE SEE-KONZENTRATIONEN IN FLIESSGEWÄSSERN UND IM ABWASSER

Für die Einordnung der gemessenen SEE-Konzentrationen wurden die entsprechenden Werte mit den mittleren Häufigkeiten der SEE in der oberen Kontinentalkruste (*Post Archean Australian*

<sup>1</sup> [www.zh.ch/de/umwelt-tiere/wasser-gewaesser/messdaten/fliessgewaesserqualitaet.html](http://www.zh.ch/de/umwelt-tiere/wasser-gewaesser/messdaten/fliessgewaesserqualitaet.html)

<sup>2</sup> [www.oekotoxzentrum.ch/](http://www.oekotoxzentrum.ch/)



Shale, PAAS) verglichen. Abweichungen zwischen den jeweiligen SEE-Mustern und den SEE-Mustern von PAAS geben Aufschluss über mögliche anthropogene Einträge und entsprechende Quellen. Die SEE-Muster der filtrierten Fließgewässerproben entsprechen weitgehend

dem PAAS-Referenzmuster (Fig. 1 und 2, *blaue Linien*). Der leichte Anstieg relativ zu den PAAS-Mustern zu den schwereren SEE hin (Fig. 2) stimmt gut mit Literaturdaten überein [23]. Besonders auffällig sind die stark erhöhten Gd-Konzentrationen sowohl in absoluten Werten (Fig.

1) als auch in der PAAS-normalisierten Darstellung (Fig. 2). Auch die La- und Ce-Konzentrationen zeigen ein uneinheitliches Bild: Aufgrund der natürlichen Häufigkeiten würde man höhere Ce- als La-Konzentrationen erwarten. In den meisten filtrierten Fließgewässerproben (Fig. 1, *blaue Linien*) ist dies jedoch nicht der Fall.

Die SEE-Muster der gelösten Anteile in den ARA-Abläufen (Fig. 1 und 2, *orange Linien*) zeigen weitgehend die gleichen Trends wie jene der Fließgewässer. Die absoluten SEE-Konzentrationen in den ARA-Abläufen sind generell niedriger als jene in den Fließgewässern (*orange Linien* liegen in Fig. 1 und 2 meist unter den *blauen Linien*), mit Ausnahme von Gd, das in ARA-Abläufen meist in höheren Konzentrationen vorliegt als in den Fließgewässern (*orange Linien* liegen oberhalb der *blauen Linien* in Fig. 1 und 2).

#### KONZENTRATION VON SEE IN FESTSTOFFEN VON FLIESSGEWÄSSERN UND ABWASSER

Die SEE-Muster in den abfiltrierten Feststoffen sind den PAAS-Referenzmustern sehr ähnlich (Fig. 3), was in den PAAS-normalisierten Darstellungen zu nahezu horizontalen Linien führt (Fig. 4). Die stark überhöhten Gd-Konzentrationen, wie sie in den filtrierten Proben beobachtet wurden («positive Gd-Anomalie»), fehlen in den Feststoffen der Fließgewässer vollständig. Auch die La- und Ce-Konzentrationen der abfiltrierten Feststoffe der Oberflächengewässer (Fig. 3 und 4, *blaue Linien*) entsprechen gut den Erwartungen auf Basis der PAAS-Muster.

Die SEE-Muster der Feststoffe aus den ARA-Abläufen folgen ebenfalls weitgehend den PAAS-Mustern (Fig. 3 und 4, *orange Linien*), ähnlich wie für die Oberflächengewässer beschrieben. Die Gd-Konzentrationen in den abfiltrierten Feststoffen der Abwässer waren jedoch meist unterhalb der Nachweisgrenze. Auffällig ist, dass die La-Konzentrationen in den abfiltrierten Feststoffen der ARA-Abläufe deutlich erhöht sind – in vergleichbarem Ausmass wie bei den filtrierten (gelösten) Proben.

## DISKUSSION

### GADOLINIUM

Das natürliche Vorkommen von Gd ist deutlich geringer als das von La und Ce. Der Durchschnitt der natürlichen Gd-Konzentrationen in Oberflächenge-

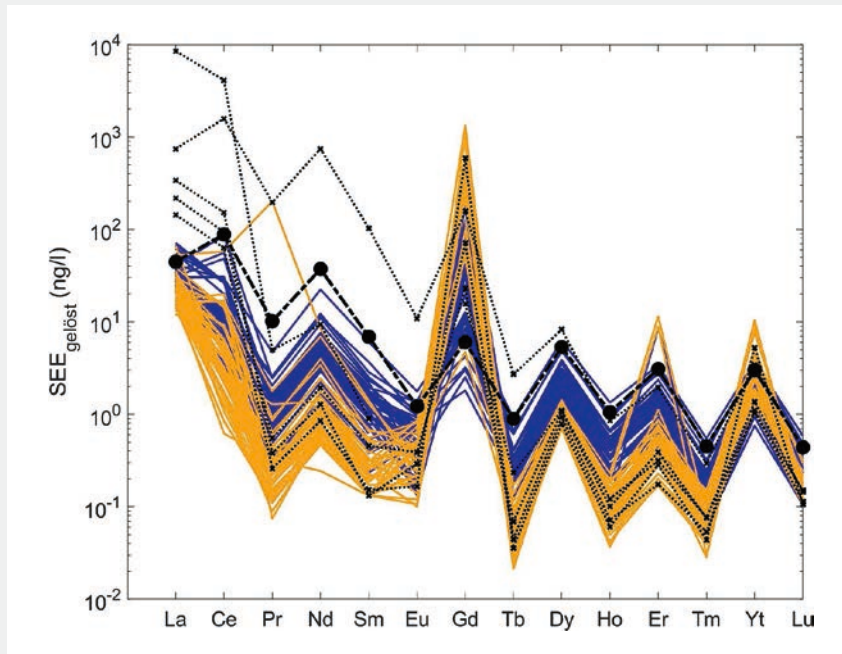


Fig. 1 Konzentrationen der Seltenen-Erden-Elemente in den filtrierten Proben: orange = ARA-Abläufe, blau = Fließgewässer, schwarz gepunktete Linie mit Kreuzen = ARA mit Lanthan-Konzentrationen über 100 ng/l, schwarz gestrichelte Linie mit Punkten = Post Archean Australian Shale (PAAS)-Konzentrationen (mg/kg). Die Europium(Eu)-Konzentrationen weisen ein uneinheitliches Muster auf, was wahrscheinlich auf analytische Artefakte zurückzuführen ist.

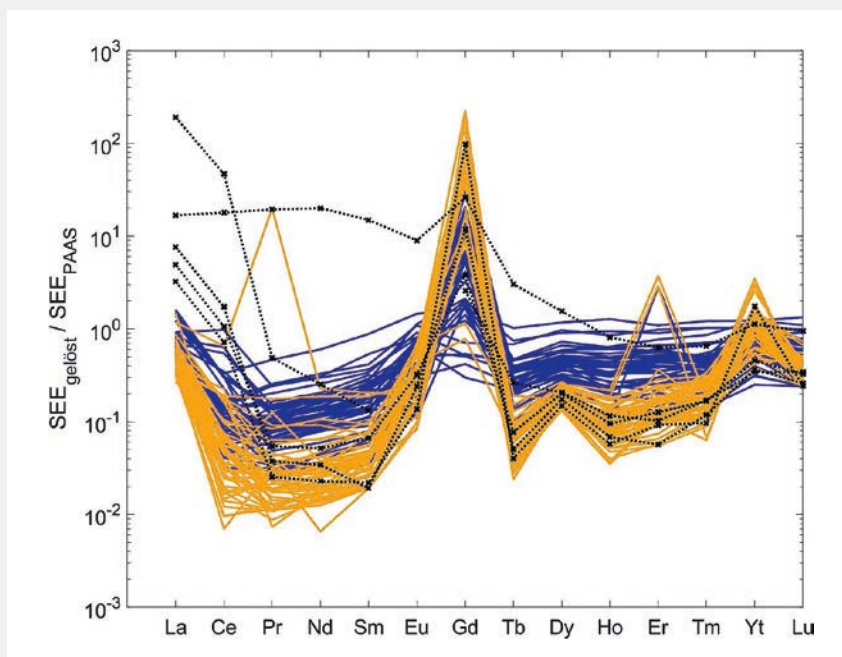


Fig. 2 Post Archean Australian Shale (PAAS) – normalisierte Konzentrationen der Seltenen-Erden-Elemente in den filtrierten Proben: orange = ARA-Abläufe, blau = Fließgewässer, schwarz gepunktete Linie mit Kreuzen = ARA mit Lanthan Konzentrationen über 100 ng/l.

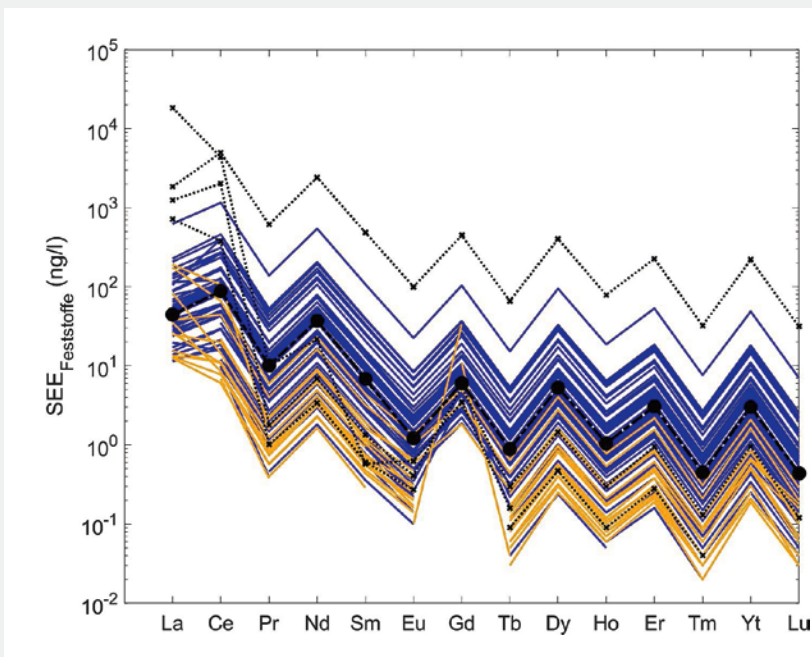


Fig. 3 Konzentrationen der Seltenen-Erden-Elemente in den abfiltrierten Feststoffen: orange = ARA-Abläufe, blau = Fließgewässer, schwarz gepunktete Linie mit Kreuzen = ARA mit Lanthan-Konzentrationen in den abfiltrierten Feststoffen von über 500 ng/l, schwarz gestrichelte Linie mit Punkten = Post Archean Australian Shale Konzentrationen (mg/kg).

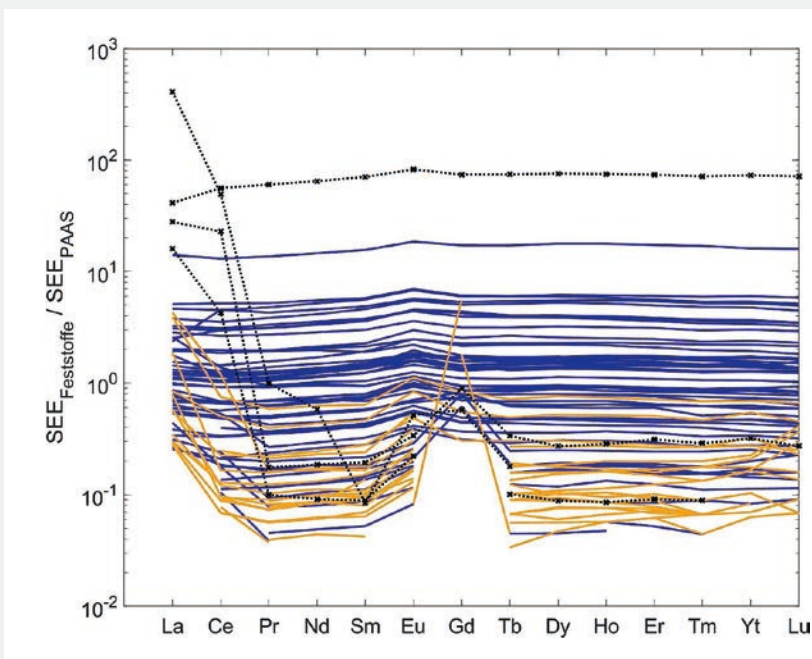


Fig. 4 Post Archean Australian Shale (PAAS) normalisierte Konzentrationen der Seltenen-Erden-Elemente in den abfiltrierten Feststoffen. orange = ARA-Abläufe, blau = Fließgewässer, schwarz gepunktete Linie mit Kreuzen = ARA mit Lanthan-Konzentrationen in den abfiltrierten Feststoffen von über 500 ng/l.

wässern liegt weltweit bei 0,04 µg/l [24]. Der Median von gelöstem Gd für europäische Fließgewässer beträgt 0,01 µg/l [25]. Erhöhte Konzentrationen von gelöstem Gd (positive Anomalie, relativ zum natürlichen Hintergrundwert) wurden in europäischen Flüssen auf den Einsatz Gd-basierter Kontrastmittel in der

MRT zurückgeführt [12]. In Japan wurde zwischen den Jahren 1996 und 2000 eine knapp 8-fache Zunahme dieser Anomalie festgestellt [26]. In dieser Studie zum Kanton Zürich sind die gelösten Gd-Konzentrationen in den Fließgewässern (0,002–0,552 µg/l, Ø: 0,074 µg/l) als auch in den ARA-Abläufen (0,005–1,338 µg/l,

Ø: 0,361 µg/l) meist stark erhöht. Die absoluten Gd-Konzentrationen (Fig. 1) sowie das Ausmass der Gd-Anomalien (Fig. 2) sind im gereinigten Abwasser deutlich höher als in den Fließgewässern.

Die Feststoffe hingegen zeigen keine überhöhten Gd-Konzentrationen (Fig. 3), was zu einer horizontalen Linie nach der PAAS-Normalisierung führt (Fig. 4). Dies weist auf eine anthropogene Gd-Quelle in gelöster Form hin. Bemerkenswert ist, dass nahezu alle untersuchten Zürcher Fließgewässer eine deutliche positive Gd-Anomalie aufweisen, was auf die weit verbreitete Nutzung von Gd-basierter Kontrastmittel zurückgeführt wird. Dies geht auch aus einer aktuellen Studie zu SEE in der Nord- und Ostsee hervor [27].

### LANTHAN UND CER

Lanthan-Konzentrationen in Oberflächengewässern sind weltweit niedrig und liegen typischerweise unter 1 µg/l. Der Durchschnitt beträgt 0,12 µg/l [24], der Median für europäische Fließgewässer liegt bei 0,034 µg/l [25]. Diese Werte stimmen gut mit den in dieser Studie gemessenen gelösten La-Konzentrationen überein. Im Mittel wurden in den Zürcher Fließgewässern La-Konzentrationen von rund 0,03 µg/l gemessen, während die La-Konzentrationen in den ARA-Abläufen mit rund 0,02 µg/l etwas tiefer lagen (Fig. 1). Einzelne ARA (Fig. 1, schwarz gepunktete Linien mit Kreuzen) weisen jedoch aussergewöhnlich hohe La-Konzentrationen auf (Maximalwerte von 8,5 µg/l gelöst und 18,2 µg/l in den Feststoffen), was auf zusätzliche anthropogene Einträge hindeutet. Dies steht im Einklang mit früheren Berichten [23], die erhöhten Konzentrationen ausgewählter SEE (einschliesslich La) im Rhein, mit ARA-Abläufen in Verbindung brachten. Erhöhte La-Konzentrationen wurden ebenfalls in mehreren Klärschlämmen von Schweizer ARA beobachtet [20].

Wie bei La liegen die gelösten Ce-Konzentrationen in Oberflächengewässern typischerweise unter 1 µg/l, mit abnehmenden Konzentrationen bei steigendem pH-Wert. Der weltweite Durchschnitt liegt bei 0,26 µg/l [24], und der Median für europäische Fließgewässer bei 0,055 µg/l [25]. Für die Schweiz ergibt sich aus zehn verfügbaren Datensätzen für Fließgewässer ein Median von 0,15 µg/l (Spanne: 0,09–0,51 µg/l). In der vorliegenden Studie waren die gelösten Ce-Konzentrationen im Mittel in den



Fliessgewässern etwas höher (0,015 µg/l) als im gereinigten Abwasser (0,006 µg/l). Bei einer ARA waren die Konzentrationen jedoch massiv überhöht (4,1 µg/l gelöst und 4,4 µg/l in den Feststoffen), was wie bei La auf anthropogene Einträge hinweist. Bei dieser ARA wurden La-Ce-basierte Fällmittel als Alternative oder in Ergänzung zu den klassischen Eisen- oder Aluminium-basierten Fällmitteln zur Phosphorentfernung eingesetzt. Dies zeigt, dass erhebliche Mengen dieser Mittel in gelöster und partikulärer Form in die Oberflächengewässer ausgetragen werden können.

UMWELTQUALITÄTSKRITERIEN (EQS) UND RISIKOBEWERTUNG

Für die Herleitung von EQS lagen lediglich für Gd genügend Daten vor. Für La und Ce waren leider zu wenig robuste Daten vorhanden, sodass das Oekotoxzentrum je einen *ad hoc*-EQS hergeleitet hat (Tab. 1).

Die Bewertung für die untersuchten Fliessgewässer zeigt, dass die gemessenen Konzentrationen von gelöstem La, Ce und Gd kein akutes Risiko für Gewässerorganismen darstellen (alle  $RQ_{akut,Msg}$  waren < 1). Der chronische Risikoquotient ( $RQ_{chron,Msg}$ ) für Gd lag hingegen bei zwölf Messpunkten über 1 (gelbe und orange Abschnitte in Fig. 5). Wird die Risikobewertung aus berechneten Konzentrationen abgeleitet ( $RQ_{chron,B}$ ), s. Kap. «Vorgehen»), zeigte sich, dass bei 17 Fliessgewässern aufgrund der erhöhten Gd-Konzentrationen negative Effekte auf Wasserorganismen nicht ausgeschlossen werden können. Die Unterschiede zwischen den RQ-Werten aus gemessenen und berechneten Daten sind höchstwahrscheinlich auf die zeitlich begrenzte Probenahme (repräsentative Stichproben und 24-h-Sammelproben) zurückzuführen. Gadolinium wird in konventionellen ARA (Belebtschlamm) sowie in weitergehenden Behandlungsstufen wie Ozonung oder Aktivkohle nur unzureichend zurückgehalten (s. «Anwendungsbereiche und Einträge in die Umwelt»). Aus diesem Grund sind Massnahmen an der Quelle zielführend und notwendig, um den Gd-Eintrag in die Umwelt zu verringern. Insbesondere die Sammlung von Urin mittels Urinsammelbeuteln nach MRT-Untersuchungen und deren Entsorgung als Abfall stellt eine vielversprechende Massnahme zur Reduktion der Gd-Einträge in Oberflächengewässer dar. In

	EQS <sub>chronisch</sub> (µg/l)	EQS <sub>akut</sub> (µg/l)
La*	1	4,2
Ce*	0,13	1,3
Gd	0,084	0,84

Tab. 1 Hergeleitete Umweltqualitätskriterien (EQS) für Lanthan (La), Cer (Ce) und Gadolinium (Gd). \* = *ad hoc*-EQS.

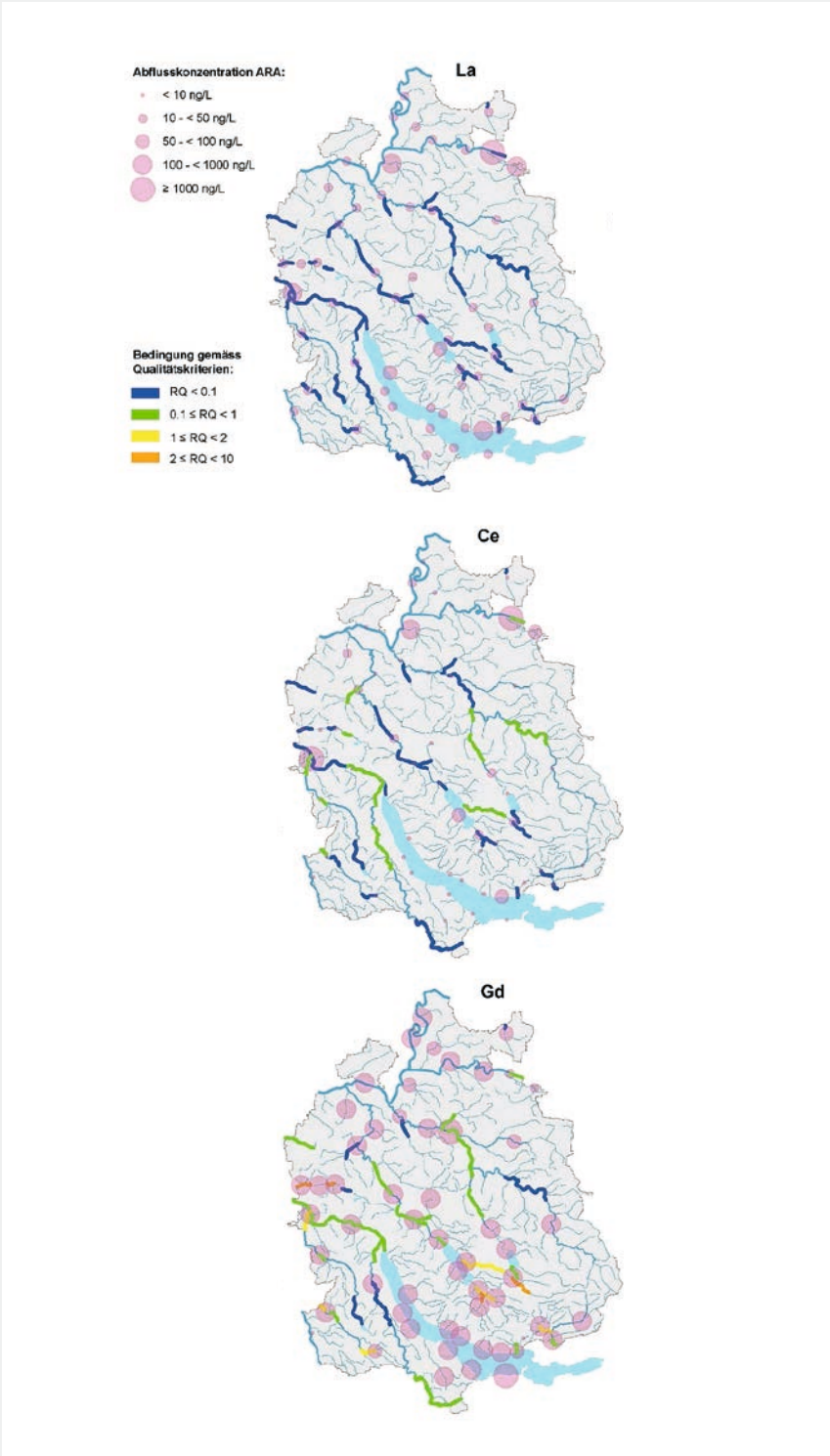


Fig. 5 Farbcodierte Risikoquotienten ( $RQ_{chron,Msg}$ , Definition s. Haupttext) in den Zürcher Fliessgewässern für Lanthan (oben), Cer (Mitte) und Gadolinium (unten). Die Seen wurden nicht eingefärbt. Ein  $RQ > 1$  besagt, dass negative Effekte auf Wasserorganismen möglich sind. Die Grösse der rosa Punkte richten sich nach den gemessenen SEE-Konzentrationen im Ablauf der jeweiligen ARA.

Deutschland wurden schon mehrere Pilotprojekte dazu durchgeführt. In der Schweiz sollte diese Massnahme ebenfalls in Pilotprojekten auf ihre Praxistauglichkeit getestet werden. Der VSA erarbeitet derzeit einen Leitfaden zu Abwasser aus Gesundheitsbetrieben, wo der Einsatz von Urinsammelbeutel als Massnahme mit Potenzial beschrieben wird, um den Eintrag von Arzneimitteln in die Gewässer zu reduzieren.

In dieser Studie wurde punktuell ein  $RQ_{chron,B}$  von 1201 für La und von 4473 für Ce ermittelt. Unter solchen Bedingungen sind negative Effekte auf Gewässerorganismen sehr wahrscheinlich. Die hohen  $RQ_{chron,B}$ -Werte wurden für ein Fließgewässer berechnet, in welches das Abwasser einer ARA eingeleitet wird. Die entsprechende ARA setzte zum Zeitpunkt der Ablauf-Beprobung La-Ce-basierte Fällmittel ein. Trotz der begrenzten Datenbasis deuten die Ergebnisse darauf hin, dass der Einsatz von La-Ce-basierten Fällmitteln zu ökotoxikologisch relevanten La- und Ce-Konzentrationen in den Oberflächengewässern führen kann. Bis weitere Toxizitätsdaten für die Herleitung von robusten EQS für Ce und La vorliegen, ist der Einsatz von SEE-basierten Fällmitteln im Sinne des Vorsorgeprinzips deshalb nicht empfehlenswert.

## FAZIT

Die SEE-Gehalte in den (abfiltrierten) Feststoffen der untersuchten Fließgewässer sowie der untersuchten ARA-Abläufe im Kanton Zürich zeigen meist ähnliche Muster wie die SEE-Gehalte in der oberen Kontinentalküste (PAAS). Dies weist auf überwiegend geogene Quellen der abfiltrierten Feststoffe hin. Bei einer ARA wurden jedoch stark erhöhte La- und Ce-Konzentrationen in den abfiltrierten Feststoffen des gereinigten Abwassers gemessen. Die erhöhten Ablaufkonzentrationen von La und Ce stehen im Zusammenhang mit dem Einsatz von La-Ce-basierten Fällmitteln.

Die Muster sämtlicher gelöster SEE (Fließgewässer und Abwasser) wurden hingegen durch stark überhöhte Gd-Werte (positive Anomalie) dominiert. Der chronische EQS für Gd wurde in mehreren Fließgewässern deutlich überschritten, was eine mögliche Beeinträchtigung von aquatischen Organismen aufzeigt. Das Muster ist konsistent mit einem

Eintrag von anthropogenem Gd, das als Kontrastmittel bei MRT-Untersuchungen eingesetzt wird. Um die Gd-Konzentrationen im Gewässer zu reduzieren, sind Massnahmen an der Quelle erforderlich. Die gelösten, gemessenen und berechneten La- und Ce-Konzentrationen in Fließgewässern lagen überwiegend unter den abgeleiteten *ad hoc*-EQS. Eine Ausnahme bildet die ARA, die auch deutlich erhöhte La- und Ce-Konzentrationen in den abfiltrierten Feststoffen aufweist und wo La-Ce-basierte Fällmittel zur Phosphorelimination eingesetzt wurden. Die Ergebnisse legen nahe, dass der Einsatz solcher Fällmittel zu erhöhten Konzentrationen von La und Ce in den Oberflächengewässern führen kann – in einem Ausmass, das zu einer Beeinträchtigung der aquatischen Organismen führen kann. Im Sinne des Vorsorgeprinzips ist aufgrund der aktuellen Datenlage der Einsatz von SEE-haltigen Fäll- und Flockungsmitteln bei der Phosphorelimination nicht empfehlenswert.

## REFERENZEN

- [1] Dahle J. T.; Arai, Y. (2015): *Environmental Geochemistry of Cerium: Applications and Toxicology of Cerium Oxide Nanoparticles*, *Int J Environ Res Public Health*, vol. 12, no. 2, pp. 1253–1278, doi: [10.3390/ijerph120201253](https://doi.org/10.3390/ijerph120201253)
- [2] REE Mineralogy and Resources, in *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, vol. 49, Elsevier, 2016, pp. 129–291. doi: [10.1016/b978-0-444-63603-0.0006](https://doi.org/10.1016/b978-0-444-63603-0.0006)
- [3] Cobelo-García, A. et al. (2015): *COST action TD1407: network on technology-critical elements (NOTICE)—from environmental processes to human health threats*, *Environ Sci Pollut Res*, vol. 22, no. 19, pp. 15188–15194, doi: [10.1007/s11356-015-5221-0](https://doi.org/10.1007/s11356-015-5221-0)
- [4] Gwenzi, W. et al. (2018): *Sources, behaviour, and environmental and human health risks of high-technology rare earth elements as emerging contaminants*, *Sci. Total Environ.*, vol. 636, pp. 299–313, doi: [10.1016/j.scitotenv.2018.04.235](https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.04.235)
- [5] Celis, J. E. et al. (2020): *Chemical elements of emerging technologies are being increasingly demanded worldwide: a possible menace for wildlife conservation?*, *Anim. Conserv.*, vol. 23, no. 1, pp. 3–6, Feb. 2020, doi: [10.1111/acv.12515](https://doi.org/10.1111/acv.12515)
- [6] Revel, M. et al. (2025): *Effects of rare earth elements in the aquatic environment: Implications for ecotoxicological testing*, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, vol. 55, no. 5, pp. 334–375, doi: [10.1080/10643389.2024.2406992](https://doi.org/10.1080/10643389.2024.2406992)
- [7] Kraemer, D. et al. (2024): *Tracking the distribution of persistent and mobile wastewater-derived*

## ANALYTIK

Als Qualitätskontrolle für die Elementanalysen wurde das zertifizierte Referenzmaterial SLRS-6 (Flusswasser) verwendet, für das SEE-Konzentrationen publiziert sind [28]. Die Wiederfindungsraten lagen für alle SEE zwischen 90 und 104%, mit Ausnahme von Lutetium (Lu), für das geringfügig niedrigere Wiederfindungen von 86% erzielt wurden. Die Bestimmungsgrenzen (LOQ) in den filtrierten Proben lagen überwiegend zwischen 0,04 und 1,2 ng/l, wobei für schwerere SEE in der Regel niedrigere LOQ erzielt wurden. Eine Ausnahme bildete Europium (Eu), für das ein LOQ von 1,6 ng/l bestimmt wurde. Dies wurde auf die eingeschränkte Bildung von Eu-oxid in der Reaktionszelle zurückgeführt [29]. Zur Kontrolle des Aufschlussverfahrens wurde das zertifizierte Referenzmaterial BCR®-667 (Sediment) zusätzlich mit den Feststoffproben aufgeschlossen. Die Wiederfindungsraten für alle SEE lagen zwischen 73 und 111%. Die LOQ für die abfiltrierbaren Feststoffe waren aufgrund des Säureaufschlusses etwas höher als die LOQ, die für die gelösten Anteile bestimmt wurden, und reichten von 0,1 ng/l (Lutetium) bis 188 ng/l (Lanthan).

## DANKSAGUNG

Ein grosser Dank für die Erhebung der Wasserproben geht an Michael Tschapaun, Mathias Meya, Jean-Claude Vogel, Rudolf von Wartburg und Lucien Michel (AWEL Gewässerschutzlabor). Patrick Steinmann (AWEL) hat uns tatkräftig mit der Erstellung der GIS-Grafiken unterstützt. Wir danken dem Betriebspersonal der beprobten Zürcher ARA für die unkomplizierte Unterstützung bei der Erhebung der Abwasserproben. Zudem danken wir der Ensola AG für die Bereitsstellung der Studien, die für die Produkte gemacht wurden.

substances in the southern and central North Sea using anthropogenic gadolinium from MRI contrast agents as a far-field tracer, *Marine Pollution Bulletin*, vol. 207, p. 116794, Oct. 2024, doi: [10.1016/j.marpolbul.2024.116794](https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2024.116794)

- [8] Moreira, I. (2025): *Gadolinium: a review on concentrations and impacts in marine and coastal systems*, *Environ. Pollut.*, vol. 381, p. 126453, doi: [10.1016/j.envpol.2025.126453](https://doi.org/10.1016/j.envpol.2025.126453)
- [9] Scarciglia, A. (2025): *Gadolinium-Based Contrast Agents (GBCAs) for MRI: A Benefit-Risk Balance Analysis from a Chemical, Biomedical, and Environ-*

- mental Point of View, *Glob. Chall.*, vol. 9, no. 3, doi: [10.1002/gch2.202400269](https://doi.org/10.1002/gch2.202400269)
- [10] Dekkers, I. A. (2018): Gadolinium retention after administration of contrast agents based on linear chelators and the recommendations of the European Medicines Agency, *Eur Radiol*, vol. 28, no. 4, pp. 1579–1584, doi: [10.1007/s00330-017-5065-8](https://doi.org/10.1007/s00330-017-5065-8)
- [11] Dekker, H. M. (2024): Review of strategies to reduce the contamination of the water environment by gadolinium-based contrast agents, *Insights Imaging*, vol. 15, no. 1, p. 62, doi: [10.1186/s13244-024-01626-7](https://doi.org/10.1186/s13244-024-01626-7)
- [12] Bau, M.; Dulski, P. (1996): Anthropogenic origin of positive gadolinium anomalies in river waters, *Earth and Planetary Science Letters*, vol. 143, no. 1, pp. 245–255, doi: [10.1016/0012-821X\(96\)00127-6](https://doi.org/10.1016/0012-821X(96)00127-6)
- [13] Brünjes, R.; Hofmann, T. (2020): Anthropogenic gadolinium in freshwater and drinking water systems, *Water Research*, p. 115966, doi: [10.1016/j.watres.2020.115966](https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.115966)
- [14] Telgmann, L. et al. (2012): Speciation and Isotope Dilution Analysis of Gadolinium-Based Contrast Agents in Wastewater, *Environ. Sci. Technol.*, vol. 46, no. 21, pp. 11929–36., doi: [doi.org/10.1021/es301981z](https://doi.org/10.1021/es301981z)
- [15] Kovalova, L. et al. (2013): Elimination of Micropollutants during Post-Treatment of Hospital Wastewater with Powdered Activated Carbon, Ozone, and UV, *Environ. Sci. Technol.*, vol. 47, no. 14, pp. 7899–7908, doi: [10.1021/es400708w](https://doi.org/10.1021/es400708w)
- [16] Cyris, M. (2013): Reaction of Gadolinium Chelates with Ozone and Hydroxyl Radicals, *Environ. Sci. Technol.*, vol. 47, no. 17, pp. 9942–9949, doi: [10.1021/es402219u](https://doi.org/10.1021/es402219u)
- [17] Lawrence, M. G. et al. (2010): Removal of magnetic resonance imaging contrast agents through advanced water treatment plants, *Water Sci Technol*, vol. 61, no. 3, pp. 685–692, doi: [10.2166/wst.2010.885](https://doi.org/10.2166/wst.2010.885)
- [18] Balaram, V. (2019): Rare earth elements: A review of applications, occurrence, exploration, analysis, recycling, and environmental impact, *Geoscience Frontiers*, vol. 10, no. 4, pp. 1285–1303, doi: [10.1016/j.gsf.2018.12.005](https://doi.org/10.1016/j.gsf.2018.12.005)
- [19] Jadhav, S. B. et al. (2025): A critical review of lanthanum and lanthanum-based materials: synthesis, applications, and challenges, *Rare Met.*, vol. 44, no. 8, pp. 5201–5232, doi: [10.1007/s12598-024-03204-8](https://doi.org/10.1007/s12598-024-03204-8)
- [20] Kaegi, R. et al. (2021): Quantification of individual Rare Earth Elements from industrial sources in sewage sludge, *Water Research X*, vol. 11, p. 100092, doi: [10.1016/j.wroa.2021.100092](https://doi.org/10.1016/j.wroa.2021.100092)
- [21] Kajjumba, G. W.; Marti, E. J. (2022): A review of the application of cerium and lanthanum in phosphorus removal during wastewater treatment: Characteristics, mechanism, and recovery, *Chemosphere*, vol. 309, p. 136462, doi: [10.1016/j.chemosphere.2022.136462](https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.136462)
- [22] Vriens, B. et al. (2017): Quantification of Element Fluxes in Wastewaters: A Nationwide Survey in Switzerland, *Environ. Sci. Technol.*, vol. 51, no. 19, pp. 10943–10953, doi: [10.1021/acs.est.7b01731](https://doi.org/10.1021/acs.est.7b01731)
- [23] Kulaksız, S.; Bau, M. (2011): Rare earth elements in the Rhine River, Germany: First case of anthropogenic lanthanum as a dissolved microcontaminant in the hydrosphere, *Environment International*, vol. 37, no. 5, pp. 973–979, doi: [10.1016/j.envint.2011.02.018](https://doi.org/10.1016/j.envint.2011.02.018)
- [24] Gaillardet, J. et al. (2003): Trace Elements in River Waters, in *Treatise on Geochemistry*, Pergamon, pp. 225–272. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B0080437516051653>
- [25] Salminen, R. et al. (2005): Geochemical Atlas of Europe. Part 1: Background Information, Methodology and maps. Geological Survey of Finland. Available: <https://pub.geus.dk/en/publications/geochemical-atlas-of-europe-part-1-background-information-methodology>
- [26] Kumasaka, S. et al. (2024): Anthropogenic gadolinium in the Tone River (Japan): an update showing a 7.7-fold increase from 1996 to 2020, *Eur Radiol Exp*, vol. 8, no. 1, p. 64, doi: [10.1186/s41747-024-00460-2](https://doi.org/10.1186/s41747-024-00460-2)
- [27] Zocher, A.-L. et al. (2025): Tracing emerging contaminants from the Baltic Sea and North Sea in fjord waters in southern Norway with rare earth elements as far-field tracers, *Environmental Pollution*, vol. 374, p. 126124, doi: [10.1016/j.envpol.2025.126124](https://doi.org/10.1016/j.envpol.2025.126124)
- [28] Yeghicheyan, D. et al. (2019): A New Interlaboratory Characterisation of Silicon, Rare Earth Elements and Twenty-Two Other Trace Element Concentrations in the Natural River Water Certified Reference Material SLRS-6 (NRC-CNRC), *Geostandards and Geoanalytical Research*, vol. 43, no. 3, pp. 475–496, doi: [10.1111/ggr.12268](https://doi.org/10.1111/ggr.12268)
- [29] Sugiyama, N.; Nakano, K. (2014): Reaction data for 70 elements using O<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub> and H<sub>2</sub> gases with the Agilent 8800 Triple Quadrupole ICP-MS, Agilent technical note

## Rondellen zur Beschriftung von Einlaufschächten

Effektiver Schutz und Sensibilisierung durch Rondellen zur Beschriftung von Einlaufschächten, die direkt in einen Bach oder einen See fließen bzw. im Grundwasser versickern.

Jetzt im VSA-Shop  
[vsa.ch/rondelle](https://vsa.ch/rondelle)

