

# Az analitikai kémia néhány környezettudományi kihívása

ZÁRAY Gyula<sup>a,b,\*</sup>

<sup>a</sup>ELTE TTK Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék, Pázmány Péter sétány 1/A, 1117 Budapest, Magyarország

<sup>b</sup>MTA-ELTE Környezetkémiai Kutatócsoport, Pázmány Péter sétány 1/A, 1117 Budapest, Magyarország

## Bevezetés

A környezetanalitika elsődlegesen az emberi tevékenység révén a környezetbe jutott szerves és szervetlen szennyezők azonosítását és kvantitatív meghatározását célozza, továbbá segítséget nyújt a különböző biológiai rendszerekre kifejtett hatásait feltáráshoz és értelmezéséhez. Számos szennyező toxikológiai hatása ismert, megállapították azok határértékét, és szigorúan előírt analitikai kémiai módszerekkel kell koncentrációjukat meghatározni. Így van ez például a levegő gázszennyezőinek, a felszíni vizekben a növényvédőszer maradványoknak, vagy a talajok nehézfém-szennyezőinek a meghatározásánál. A környezettudományi kutatások azonban újabb és újabb szakmai kihívást jelentő feladatokat fogalmaznak meg az analitikai kémia irányába, amelyek napjainkban elsődlegesen a nyomelemzés és az elem-speciáció tárgykörébe tartoznak. Ennek illusztrálására az alábbiakban három folyamatban lévő nemzetközi kutatási projekt eredményeit ismerteti a közlemény, bemutatva a megoldandó feladatokat és válaszolva a megoldás lehetséges útjait.

## 1. Pt, Pd és Rh meghatározása városi aeroszolban és emberi vizeletben

A múlt század hetvenes éveiben vált ismertté, hogy különböző nemesfém kombinációkkal – főleg Pt, Pd és Rh alkalmazásával – lehetséges a CO és különböző szénhidrogén származékok oxidációja és az NO<sub>x</sub> szennyezők egyidejű redukciója. Az elmúlt 30 év során ezen ún. „háromutas” katalizátorok alkalmazása világszerte elterjedté vált mind a benzines, mind a dízelüzemű gépjárművek esetében, és az autógyárak kötelesek beépíteni azokat a gépjárművekbe. Az autókatalizátorok átlagosan 0.10-0.15% koncentrációban tartalmazzák az említett nemesfémeket, amelyek egymás közötti aránya eltérő. Az Egyesült Államokban a Pt/Rh arány 10/1, míg az Európai Közösség országaiban gyártott autók, illetve katalizátorok esetében 5/1.

A katalizátorokból a használat során kémiai, termikus és mechanikai hatások következtében az említett fémek csekély mennyiségben a kipufogó rendszerbe majd onnan aeroszol formában a környezetbe jutnak. König és mts-i<sup>1</sup> 2-60 ngkm<sup>-1</sup>, míg Artelt és mts-i<sup>2</sup> 9-124 ngkm<sup>-1</sup> Pt-emissziót mértek benzines gépjárműveknél különböző sebesség és terhelési viszonyok mellett. Lüdke és Hoffmann<sup>3</sup> 140 km/óra sebességgel próbapadon futó benzínüzemű gépjármű kipufogógázában a Pt-, Pd- és Rh-koncentrációját 120, 0.3 és 20 ngm<sup>-3</sup> értékűnek találta. Az emittált fémek a kipufogórendszert elhagyó aeroszol szemcseméretétől függően különböző távolságokra juthatnak el. Az emberi szervezetbe jutás szempontjából a PM<sub>2.5</sub>-es, azaz a respirábilis frakció jelentős. Ezen belül még fontos az a

kérdés is, hogy a kérdéses fémek milyen kémiai formában (fém, fémoxid) vannak jelen. A CEPLACA európai projekt adatai szerint<sup>4</sup> az emittált fémek mintegy 10%-ka oldódott enyhén savas közegben. Az emberi vizeletmintákban viszonylag kis Pt és Rh koncentrációkat (1-10 ngL<sup>-1</sup>) mértek, azonban szignifikáns különbség adódott a kis-, illetve nagyforgalmú helyeken élő emberek vizeletének vizsgálatakor meghatározott értékek között.

A városi és légköri aeroszolokban, valamint az emberi vizeletben jelenlévő Pt, Pd és Rh meghatározása pgL<sup>-1</sup> kimutatási határokkal rendelkező analitikai módszereket igényel. Erre a célra a katód stripping voltametria (CSV) és az induktív csatolású plazma tömegspektrometria (ICP-MS) alkalmazható. Az utóbbi előnye az elektroanalitikai módszerrel szemben, hogy szimultán méréstechnika, azaz a platinacsoport elemei egyszerre mérhetők, ami különösen a kis tömegű aeroszolminták esetében alapvető jelentőségű. A legkisebb kimutatási határok elérése érdekében az ICP-MS rendszer alkalmazásánál az analízishez az elemek legnagyobb természetes gyakoriságú izotópjait kell választani, amelynek azonban gyakran gátat szab izobár zavarás vagy a molekulaionok által okozott spektrális zavarás. Ezek a gondok jelentkeznek a kérdéses három elem meghatározásánál, még a nagyfelbontást biztosító, kettős fókuszálású tömegspektrométer alkalmazásánál is. Az 1. táblázat szemlélteti a 4000-es és a 10000-es felbontás esetén lehetséges spektrális zavarásokat a három elem azon izotópjainál, amelyek izobár zavarástól mentesek. Megállapítható, hogy a 10000-es felbontás alkalmazása lenne a legkedvezőbb, de mivel a felbontóképesség növelésével az érzékenység csökken, ugyanakkor a feltárt aeroszolmintákban vagy a vizeletben a Pt-csoport elemeinek koncentrációja rendkívül csekély, a 4000-es felbontás alkalmazása célravezető.

Az argonplazmában keletkező, és a Pt-csoport mérését zavaró molekulaionok fémes alkotói (Hf, Rb, Sr, Y, Ga, Cu, Zn) közül többnek a koncentrációja nagyságrendekkel meghaladja a mérendő elemekét, ezért ajánlott a vizsgálandó oldatok plazmába juttatása előtt a molekulaionokat képző zavaró elemek és a mátrix elválasztása. Erre a célra ioncserélő gyantákat<sup>5,6</sup> vagy kelátképzőket<sup>7,8</sup> alkalmaznak. Hangsúlyozni kell azonban, hogy mintaelőkészítés ezen lépéseinél számolnunk kell a minták esetleges elszennyeződésével a felhasznált anyagok relatív nagy vakértéke miatt, vagy éppen a mérendő elemek esetleges veszteségével különböző adszorpciós folyamatok következtében. Jelenleg legígéretesebb útnak az elektrotermikus elpárologtatás (termikus frakcionálás) tűnik, amelynél szabályozott hőmérsékletű grafitkemencében történik a 10-20 µl térfogatú oldat beszárítása, majd a zavaró

\*Tel.: 372-2607; fax: 372-2608; e-mil: zaray@ludens.elte.hu

**1. Táblázat.** A Pt, Pd és Rh izobár zavarástól mentes izotópjainak Ar-ICP ionforrással kapcsolt kettős fókuszalású tömegspektrométerrel végzett vizsgálatánál lehetséges spektrális zavarások

	F e l b o n t á s	
	4000	10000
<sup>195</sup> Pt	<sup>179</sup> Hf <sup>16</sup> O <sup>+</sup> ; <sup>178</sup> Hf <sup>17</sup> O <sup>+</sup> ; <sup>177</sup> Hf <sup>18</sup> O <sup>+</sup>	-
<sup>105</sup> Pd	<sup>87</sup> Rb <sup>18</sup> O <sup>+</sup> ; <sup>87</sup> Sr <sup>18</sup> O <sup>+</sup> ; <sup>88</sup> Sr <sup>17</sup> O <sup>+</sup> ; <sup>89</sup> Y <sup>16</sup> O <sup>+</sup> ; <sup>69</sup> Ga <sup>36</sup> Ar <sup>+</sup> ; <sup>65</sup> Cu <sup>40</sup> Ar <sup>+</sup>	<sup>87</sup> Rb <sup>18</sup> O <sup>+</sup> ; <sup>87</sup> Sr <sup>18</sup> O <sup>+</sup> ; <sup>88</sup> Sr <sup>17</sup> O <sup>+</sup> ; <sup>89</sup> Y <sup>16</sup> O <sup>+</sup>
<sup>103</sup> Rh	<sup>85</sup> Rb <sup>18</sup> O <sup>+</sup> ; <sup>87</sup> Rb <sup>16</sup> O <sup>+</sup> ; <sup>87</sup> Sr <sup>16</sup> O <sup>+</sup> ; <sup>67</sup> Zn <sup>36</sup> Ar <sup>+</sup> ; <sup>63</sup> Cu <sup>40</sup> Ar <sup>+</sup> ; <sup>65</sup> Cu <sup>38</sup> Ar <sup>+</sup>	<sup>85</sup> Rb <sup>18</sup> O <sup>+</sup> ; <sup>87</sup> Rb <sup>16</sup> O <sup>+</sup> ; <sup>87</sup> Sr <sup>16</sup> O <sup>+</sup>

elemek és a Pt-csoport alkotóinak szelektív elpárolgatása. A keletkező gőzöket hideg argongázzal keverve jól szállítható aeroszol képződik, ami az ICP-MS rendszerbe vezethető<sup>9</sup>. Ezen kísérletek még folyamatban vannak.

A fentiekből következik, hogy az elmúlt évek során az irodalomban közölt, kvadrupol ICP-MS rendszerrel nyert koncentráció adatok a Pd és Rh esetében hibával terhelték. Ezért reálisan csak a Pt-koncentráció adataival lehet számolni, amelynél a HfO<sup>+</sup> molekulaionok okozta spektrális zavarást matematikai korrekcióval elvégezték. Egy magyar-osztrák projekt keretében végzett vizsgálat során megállapítást nyert, hogy a budapesti és a bécsi városi aeroszol minták Pt-koncentrációja eltérő<sup>10</sup>.

**2. Táblázat.** Budapesten és Bécsben vett városi aeroszolminták finom és durva frakciójában mért Pt-koncentrációk (n=6); (d<sub>a</sub>=aerodinamikai átmérő)

Aeroszolrészecskék mérettartománya	Pt-koncentráció pgm <sup>-3</sup>	
	Budapest	Bécs
d <sub>a</sub> < 2 μm	3.3 ± 1.0	1.5 ± 0.3
2 μm < d <sub>a</sub> < 10 μm	1.4 ± 0.9	8.0 ± 1.6

Figyelembe véve a CEPLACA projekt megállapítását, miszerint a katalizátorok használatának első periódusában (1-8000 km) a nagyobb, lazán kötött szemcsék leválnak a felületről, várható, hogy a több új autót magában foglaló városi forgalom esetén a 2-10 μm mérettartományú frakcióban nagyobb a Pt koncentráció. Ezzel szemben a finomabb frakciónál alapvető szerepet játszik az autó, illetve a katalizátor életkora, amely hazánkban mintegy kétszer nagyobb Ausztriához viszonyítva. Ugyanis a katalizátorok gyártástechnológiájának fejlődésével a katalizátorok össztelege, és ezen keresztül a benne lévő Pt-fémek mennyisége csökken, amelynek következtében a 8-80000 km közötti futási időszakban eleve kisebb mennyiségű emisszióval lehet számolni.

A két város nagyforgalmú területein élő lakosság köréből kiválasztott, Pt-tartalmú készítményekkel nem kezelt 100-100 egyéntől vett vizeletminták Pt-koncentrációja is eltérő képet mutatott (3. Táblázat). Hangsúlyozni kell, hogy az összehasonlíthatóság érdekében valamennyi vizeletminta ugyanazon ICP-MS laboratóriumban, azonos feltételek mellett került elemzésre. Ezért feltételezhető, hogy a budapesti minták mintegy 2-3-szor nagyobb Pt koncentrációja összhangban van a budapesti aeroszolok

finom frakciójának a bécsihez viszonyított nagyobb Pt-tartalmával.

**3. Táblázat.** Budapesti és bécsi lakosok vizeletében meghatározott, kreatininre vonatkoztatott Pt-koncentrációk (n=100)

	ng Pt/g kreatinin	
	Budapest	Bécs
átlag	10.1 ± 8.8	3.7 ± 2.3
median	7.8	3.2
25% kvartilis	4.0	1.7
75% kvartilis	13.5	4.6

## 2. Arzén specieszek meghatározása növényekben

A különböző esszenciális vagy éppen toxikus elemeknek biológiai rendszerek általi felvételét és azokon belüli hatását alapvetően befolyásolja az elemek kémiai formája. Ugyanakkor az élettani kutatások szempontjából rendkívül fontos megismerni a biotranszformációs folyamatokat, amelyek során a biológiai rendszeren belül vegyértékállapot változás megy végbe, vagy szerves fémvegyületek képződnek, és ennek következtében a toxikológiai hatás jelentősen megváltozik. Az elmúlt 10-15 évben az analitikai kémiai módszerfejlesztések elsődlegesen az As, Se, Sn, Hg és a Cr specieszeknek (kémiai formáinak) a meghatározására irányultak<sup>11-15</sup>. Szilárd mintáknál (pl. növényeknél) az első meghatározó lépés a specieszek kinyerése a biológiai mintákból, amelynek során ügyelni kell arra, hogy részarányuk ne változzon meg, és a kinyerés határfoka lehetőleg 100%-os legyen. Erre a célra különböző extrakciós technikákat lehet alkalmazni, pl. metanol-víz elegyével ultrahangos kezelés mellett, mely utóbbi elősegíti a sejtfalak roncsolását növelve az extrakció határfokát. A második meghatározó lépés a specieszek elválasztása, amelyeket nagy hatékonyságú folyadékromatográf (HPLC) és kapillárelektroforézis (CE) révén valósíthatunk meg. Ezt követően az elválasztott specieszeket egy folytonos folyadékárammal közvetlenül juttatjuk egy ICP-MS rendszerbe, amely elem-specifikus detektorként szolgál.

A növényélettani kutatásainkhoz kapcsolódóan HPLC-ICP-MS rendszer segítségével határoztuk meg az As(III) vagy As(V) tartalmú tápoldatokon kontrollált körülmények között nevelt uborkanövények xilémnedvében az arzén kémiai formáit, választ keresve az arzén felvételi mechanizmusára és transzlokációjára<sup>16</sup>. A kísérletsorozatnak az adott

aktualitást, hogy az öntözésre használt délföldi vizek 50-200 µg/l koncentrációban tartalmazzak arzént, döntően arsenát formájában.

**4. Táblázat.** 150 µg/l koncentrációban As(III)-t vagy As(V)-t tartalmazó Hoagland-tápanyagokon nevelt uborkanövények xilémnedvében mért As-speciesz koncentrációk (µg/l) összevetve a teljes As koncentrációval

As-speciesz a xilémnedvben	Tápanyagban As(V)	Tápanyagban As(III)
As(III)	22.8 ± 1.1	38.5 ± 1.5
Dimetil-arzinsav	10.0 ± 0.1	1.5 ± 0.2
As(V)	2.5 ± 0.20	4.6 ± 0.4
As-specieszek összege	26.3	44.6
Teljes As koncentráció	29.5	45.7

A 4. táblázat adatai szemléltetik a kísérleti eredményeket, amelyek alapján a következő megállapítások tehetők:

- 1.) Az As biometilációjának mértéke jelentős mértékben függ az As kémiai formájától és a xilémnedvben dimetil-arzinsav detektálható.
- 2.) A növényen belül az As(V) → As(III) redukciós lépés játszódik le, azaz az arsenát tartalmú vízzel történő öntözésnél a növényben a toxikusabb arsenit forma alakul ki.
- 3.) Az As(III) felvételi mechanizmusa a foszfátanalóg As(V) felvételi mechanizmusától eltérő.
- 4.) A gyökérből a hajtás felé történő As-transzport az As(III) tartalmú tápanyagon nevelt növényeknél mintegy másfélszer nagyobb mértékű az As(V)-tel kezelt növényekhez viszonyítva.
- 5.) A kimutatható három As-speciesz koncentrációjának összegét és a xilémnedv közvetlen ICP-MS vizsgálatával meghatározott teljes As-koncentrációt összehasonlítva megállapítható, hogy az elem-speciáció hatásfoka 89,1 illetve 97,6 %.

### 3. Gyógyszermaradványok meghatározása szenny-, felszíni és ivóvizekben

A fekvő- és járóbeteg ellátás során jelentős mennyiségű gyógyszerhatóanyag kerül alkalmazásra, amelynek

eredményeképpen a hatóanyagok, illetve azok metabolitjai a szennyvizekbe kerülnek. A szennyvizet viszont egy adott ország, vagy régió fejlettségétől függően, szennyvíztisztítóba juttatják, vagy tisztítás nélkül közvetlenül a felszíni vizekbe vezetik. Budapesten jelenleg a szennyvizek 46%-a kerül tisztításra, azaz 54%-át közvetlenül a Dunába juttatják. Figyelembe véve az éves gyógyszerfogyasztást (5. Táblázat) megállapítható, hogy egy-egy hatóanyagból, illetve annak metabolitjából évente több tonna jut a Dunába. A felszíni vizek ezen közvetlen terhelése mellett fontos kérdés annak feltárása is, hogy a szennyvíztisztítási technológia milyen mértékben teszi lehetővé a különböző gyógyszermaradványok eltávolítását, továbbá a gyógyszermaradványok eljuthatnak-e az ivóvízbázisokhoz.

**5. Táblázat.** Néhány gyógyszer 2004-ben értékesített mennyisége alapján becsült hatóanyag felhasználás Budapesten és vonzáskörzetében

Hatóanyag	Hazai értékesítés kg/év	Becsült felhasználás Bp. és környékén kg/év
Metamizol-nátrium	103113	20623
Carbamazepin	13195	2639
Ibuprofen	10263	2052
Naproxen	11546	2309
Chondroitinsulfat	9971	1994
Diclofenac	7764	1552
Nemi hormonok:		
Progeszteron származék	46.8	9.36
Ehtinyloestradiol	4.27	0.86

Az irodalmi adatok alapján megállapítható, hogy a gyógyszermaradványok vizsgálata az elmúlt tíz esztendő során került a kutatások középpontjába. Heberer 2002-ben közölt összefoglaló cikke<sup>17</sup> alapján ismertté vált, hogy a fájdalomcsillapító és gyulladáscsökkentő szerek mobilitása és élettartama a legnagyobb, mivel ezek még a partiszűrési kutakból nyert ivóvizekben is kimutathatók (6. Táblázat). Több tanulmány született igazolva azt a tényt, hogy a gyógyszermaradványok egy része nem távolítható el a szennyvíztisztítás során<sup>18-20</sup>. Ezek koncentrációja 1 ngL<sup>-1</sup>

**6. Táblázat.** Az irodalomban közölt adatok alapján a szenny-, felszíni, talaj- és ivóvizekben detektált hatóanyagok száma gyógyszercsoportonként<sup>17</sup>

Gyógyszercsoport	Kimutatott gyógyszermaradványok száma		
	Szenny- és felszíni vizek	Talajvíz	Ivóvíz
Fájdalomcsillapítók és gyulladásgátlók + metabolitjaik	26	15	8
Antibiotikumok	31	3	-
Lipid szabályzók és metabolitjaik	7	3	3
Kontrasztanyagok és metabolitjaik	8	6	3
Epilepszia elleni szerek	2	2	2
Fogamzásgátlók	2	-	-

től a 10 µg<sup>L</sup>-ig változott. A rendelkezésre álló adatok szerint<sup>21-23</sup> elsősorban az erősen poláris gyógyszermolekulák jutnak át a szennyvíztisztítási lépcsőkön és még a partiszűrési kutakból nyert ivóvizekben is kimutathatók.

A gyógyszermaradványok meghatározása a csekély koncentrációk, továbbá a rendkívül összetett és változó mátrix miatt komoly kihívást jelent az analitikus számára.

Elsősorban megbízható elválasztási és dúsítási eljárásokat kell kidolgozni. Alapvető szerepet játszik a szilárd fázisú mikroextrakció, amelyet GC-MS, GC-MS/MS vagy LC-MS technikával kapcsolhatunk a meghatározandó gyógyszermaradvány tulajdonságaitól függően.

A szisztematikus hazai vizsgálatok 2005 szeptemberében kezdődnek és elsősorban a nagymennyiségben felhasznált fájdalomcsillapítók és gyulladáscsökkentők meghatározását célozzák.

### Köszönetnyilvánítás

A szerző köszönetet mond munkatársainak, név szerint Mihucz Viktornak, Oltiné Varga Margitnak, Óvári Mihálynak és Tatár Enikőnek a kísérleti adatokért és a számítások elvégzéséért. A kutatások szakmai és anyagi háttérét az alábbi nemzetközi projektek biztosították:  
- a Bécsi Tudományegyetem kutatóival közös, az Osztrák-Magyar Akció Alapítvány által támogatott projekt (59öu12)  
- az Istituto Superiore di Sanità munkatársaival közös, az MTA-CNR tudományos együttműködésén alapuló projekt (2004-2006)  
- Kínai-Magyar Tét együttműködési projekt (681/2005) a wuhani „China University of Geosciences” környezettudományi intézetével

### Challenges of analytical chemistry generated by environmental sciences

The research projects in the field of environmental sciences need high performance analytical methods characterized with low detection limits, large dynamic range, high selectivity and multi component capability. The challenges of analytical chemistry are illustrated in this paper by tasks and present results of three international projects.

- Determination of Pt, Pd and Rh in airborne aerosol and human urine samples: Concentration of Pt-group elements emitted by automotive catalysts in air and human urine samples changes in concentration range of 1-10 pgm<sup>-3</sup> and 1-10 ng g<sup>-1</sup> creatinin in air and human urine samples, respectively. For simultaneous determination of these analytes by ICP-MS technique it is necessary to remove disturbing elements (Cu, Zn, Pb, Cd) applying thermal fractionation using electrothermal vaporization unit connected on-line to the ICP-MS system.
- Determination of As species in plants: In terrestrial plants arsenic can be detectable as As(III) As(V) monomethyl arsonic acid and dimethyl arsinic acid applying HPLC-

### Hivatkozások

1. König, H. P.; Hurtel, R. F.; Koch, W.; Rosner, G. *Atm. Environ.* **1992**, *53*, 741-745.
2. Artelt, S.; Levsen, K.; König, H. P.; Rosner, G. In *Anthropogenic Platinum-Group Element Emissions*; Zereini, F.; Alt, F., Eds.; Springer-Verlag: Berlin, **2000**; pp 33-44.
3. Lüdke, C.; Hoffmann, E. *Fresenius J. Anal. Chem.* **1996**, *355*, 261-263.
4. <http://www.ucm.es/info/ceplaca>
5. Jarvis, I.; Totland, M. M.; Jarvis, K. E. *Analyst*, **1977**, *122*, 19-26.
6. Akatsuka, K.; McLaren, J. W. In *Anthropogenic Platinum-Group Element Emissions*, Zereini F.; Alt, F., Eds.; Springer-Verlag: Berlin, **2000**; pp 123-31.
7. Schuster, M.; Schwarzer, M. *Anal. Chim. Acta*, **1996**, *328*, 1-11.
8. Di, P.; Davey, D. E. *Talanta*, **1995**, *42*, 685-692.
9. Kántor, T.; Zárny, Gy. *Fresenius J. Anal. Chem.* **1992**, *342*, 927-935.
10. Zárny, Gy.; Óvári, M.; Salma, I.; Steffan, I.; Zeiner, M.; Caroli, S. *Microchem. J.* **2004**, *76*, 31-34.
11. Quaghebeur, M.; Rengel, Z.; Smirk, M. *JAAS*, **2003**, *18*, 128-134.
12. Infante, H.G.; O'Connor, G.; Rayman, M.; Wahlen, R.; Entwisle, J.; Norris, P.; Hearn, R.; Catterick, T. *JAAS*, **2004**, *19*, 1529-1538.
13. Slaets, S.; Adams, F.; Pereiro, I. R.; Lobinski, R. *JAAS*, **1999**, *14*, 851-857.
14. Wang, J. S.; Chiu, K. *Anal. Sciences*, **2004**, *20*, 841-846.
15. Dunemann, L.; Hajimiragha, H.; Begerow, J. *Fresenius J. Anal. Chem.* **1999**, *363*, 466-468.
16. Mihucz, V. G.; Tatár, E.; Virág, I.; Cseh, E.; Fodor, F.; Zárny, Gy. *Anal. Bioanal. Chem.* **2005**, *383*, 461-466.
17. Heberer, Th. *J. Hydrol.* **2002**, *266*, 175-189.
18. Ternes, T. A. *Water Res.* **1998**, *32*, 3245-3260.
19. Zwiener, C.; Glauner, T.; Frimmel, F.H. *J. High Res. Chromatogr.* **2000**, *23*, 474-478.
20. Heberer, Th.; Reddersen, K.; Mechlinski, A. *Water Sci. Technol.* **2002**, *46*, 81-88.
21. Preuss, G.; Willme, U.; Zullei-Seibert, N. *Acta Hydrochim. Hydrobiol.* **2001**, *29*, 269-277.
22. Sacher, F.; Lange, F. T.; Brauch, J. J.; Blankenhorn, I. *J. Chromatogr.* **2001**, *938*, 199-210.
23. Mersmann, P.; Scheytt, T.; Herberer, Th. *Acta Hydrochim. Hydrobiol.* **2002**, *30*, 275-284.

ICP-MS hyphenated technique. Depending on the chemical form of arsenic in the nutrient solution the uptake of arsenic is different, however As(V) is reduced to As(III), which is the most toxic species of arsenic. The biomethylation of arsenic in terrestrial plants is influenced by the original chemical form of arsenic in the nutrient solution.

- Determination of pharmaceutical residues (PR) in waste, surface ground and drinking water: In large cities yearly several tones of analgetics, anti-inflammatory drugs, antibiotics, etc. and their metabolites are transported to the waste water. Depending on the waste water technology and the chemical stability of these compounds, considerable amounts of PR-s go through the waste water treatment plants. The separation, enrichment and quantitative determination of PR-s from these sophisticated matrices are a real challenge for the analyst. To solve this analytical task solid phase extraction coupled with GC-MS, GC-MS/MS and HPLC-MS techniques can be applied.