

Evaluación de la contaminación por mercurio en aguas y sedimentos del Río Catatumbo utilizando icp-ms

Brinolfo José Montilla Bravo
Ray Aldrich García Arellano
Marinela Nazareth Colina Rincón
Jaime José Rangel Quiroz
Facultad Experimental de Ciencias
Laboratorio de Química Ambiental
Dpto. de Química Módulo II
Universidad del Zulia
Maracaibo - Zulia, Venezuela
brinolfo2001@gmail.com
bmontilla@fec.luz.edu.ve

Fecha de recepción: 25 abril 2016.

Fecha de aceptación: 2 de mayo de 2016.

Pág: 35–44

Resumen

La cuenca del Río Catatumbo está afectada por actividades antrópicas conocidas. El uso indiscriminado de plaguicidas, herbicidas y fungicidas en los cultivos de la cuenca hidrográfica, particularmente los de flores en Colombia que pueden incrementar las concentraciones de mercurio. El Río Catatumbo descarga al Lago de Maracaibo el 70 % del contenido de su agua dulce por lo que es de vital importancia saber los contaminantes que arrastra con él. En este trabajo se determinó el contenido de mercurio total, presentes en muestras ambientales. Se tomaron muestras de agua y sedimentos del Río Catatumbo, a las cuales se les determinó el mercurio total mediante espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS). Los límites de detección y cuantificación en aguas fueron 0,013 y 0,044 $\mu\text{g L}^{-1}$ respectivamente y para las muestras de sedimento 0,325 y 1,1 $\mu\text{g Kg}^{-1}$, respectivamente. La desviación estándar relativa en la corrida fue de 0,60 % y entre corridas fue de 3,04 %, indicando una adecuada precisión en el análisis, también se obtuvo una excelente exactitud en el estudio del material certificado de sedimento (PACS-2), dando un porcentaje de recuperación de 98,4 %. Las concentraciones de mercurio total en agua oscilaron entre 0,695 - 1,272 $\mu\text{g L}^{-1}$, mientras que en los sedimentos estuvieron entre 4,969 - 36,860 $\mu\text{g Kg}^{-1}$.

Palabras Clave: Agua, Sedimentos, Río Catatumbo, Mercurio, Contaminación.

Introducción

El mercurio (Hg) es uno de los metales más tóxicos y de amplia distribución en el ambiente [1][2][3]. Es un metal pesado plateado persistente que a temperatura ambiente es un líquido inodoro ligeramente volátil, que presenta una presión de vapor elevada [4][5]. Ocupa el número 62 en la clasificación de elementos por orden de importancia en la corteza terrestre donde su concentración promedio es de $0,02 \mu\text{g/g}$, el aire contiene un rango de $0,005\text{-}0,06 \text{ ng/m}^3$, el agua dulce $0,1 \mu\text{g/L}$ y la de mar $0,03 \mu\text{g/L}$. Su abundancia es solamente del $0,5 \times 10^{-5} \%$ m/m, que corresponde a 25×10^{-6} átomos por cada 100 átomos de silicio [6][7]. Tiene 7 isótopos estables (196, 198, 199, 200, 201, 202, 204) y 4 isótopos radiactivos inestables (194, 195, 197, 203). Puede existir en tres estados de oxidación: Hg(0) metálico, Hg(I) mercurioso y Hg(II) mercúrico, siendo sus propiedades muy diferentes en función del mismo. Las formas mercúricas y mercuriosas pueden formar un gran número de compuestos orgánicos e inorgánicos, aunque la forma mercuriosa es raramente estable bajo condiciones ambientales convencionales [8] [9]. Los compuestos de mercurio suelen permanecer en la fase acuosa como moléculas no disociadas, dando lugar a valores bajos de solubilidad. La mayoría de compuestos organomercuriales no son solubles y no reaccionan con ácidos débiles o bases. Sin embargo, el CH_3HgOH es muy soluble debido a la gran capacidad del grupo hidroxilo para formar puentes de hidrógeno. Por otro lado las especies mercúricas inorgánicas presentan una gran variedad de solubilidades. El HgCl_2 es por ejemplo muy soluble en agua, HgS es prácticamente inerte debido a la gran afinidad del mercurio por el azufre [8]. El mercurio está presente en el medio ambiente de diversas formas y la transformación de una forma a otra puede ocurrir tanto en sedimento, agua y aire siendo catalizada por variados sistemas biológicos. Por ejemplo, el mercurio presente en la atmósfera y que regresa a la tierra disuelto en el agua de lluvia, a menudo es dirigido por los cursos de agua hacia lagos y océanos. Microorganismos presentes convierten el mercurio elemental en metilmercurio, CH_3Hg^+ (MeHg) a través del proceso conocido como metilación y de esta manera puede ascender a través de la cadena alimenticia acuática [10][11][12]. La toxicidad del Hg depende fundamentalmente del grado de exposición y de la forma fisicoquímica en que se presente, que a su vez condicionan su movilidad y biodisponibilidad en el medio [13] [14] [15]. El mercurio en su forma orgánica (metilmercurio) presenta una alta toxicidad, afectando al sistema nervioso e incluso pudiendo causar la muerte. En los últimos años, las actividades humanas basadas en la combustión de carbón, incineración de residuos, minería del oro y otros procesos industriales aumentaron los niveles de mercurio en la atmósfera, ríos y otras fuentes [16][17][18][19][20]. La entrada y contaminación por mercurio representa un grave problema para el ecosistema y la salud humana, ya que el Hg^0 está sujeto a oxidación en el lecho de los ríos (Hg^{2+}), para luego ser transformado por los microorganismos en metilmercurio (MeHg). Este último es aún más tóxico que el mercurio metálico y es rápidamente absorbido en la cadena alimenticia, causando serios efectos en la biota y en las personas debido a la ingesta de alimentos contaminados (p. e. pescado). La subcuenca del Río Catatumbo nace en la parte nororiental de Colombia y abarca 77% del área del Departamento del Norte de Santander, para luego cruzar el territorio colombiano y venezolano en dirección noreste hasta su desembocadura en el Lago

de Maracaibo, abarcando parte de los estados Táchira y Zulia de Venezuela. Geográficamente, se encuentra ubicada entre $72^{\circ}45'00''$ y $73^{\circ}26'19''$ O y entre $7^{\circ}46'30''$ y $9^{\circ}31'05''$ N y abarca un área de 25.565 Km^2 . Esta cuenca presenta una serie de problemas entre los cuales están el uso excesivo e incontrolado de las aguas, la deforestación de la cuenca alta y media ocasionando una disminución del caudal del río, el desarrollo agroindustrial y el uso indiscriminado de plaguicidas, y los derrames de petróleo a través de los ríos Tarra y Catatumbo [21]. El Río Catatumbo descarga al Lago de Maracaibo el 70 % del contenido de su agua dulce por lo que es de vital importancia saber los contaminantes que arrastra con él. En el presente trabajo se determinaron las concentraciones totales de mercurio en muestras de aguas y sedimentos del Río Catatumbo, utilizando la técnica analítica ICP-MS (de su acrónimo de la expresión en inglés “Inductively Coupled Plasma Mass Spectroscopy”) [22][23].

Metodología

Muestreo

Las muestras de agua $n=2$ y sedimento $n=5$, fueron tomadas por el Instituto para la Conservación del Lago de Maracaibo (ICLAM). Las muestras de aguas tomadas fueron: Catatumbo Borrachera y Catatumbo Tasajera. Las muestras de sedimento fueron: Río Zulia centro del Catatumbo, Río Tarra antes de su desembocadura, Río Catatumbo antes del Tarra, Río Catatumbo Borrachera y Río Catatumbo Tasajera. En la Fig. 1 se muestran los diferentes puntos de muestreo.

Reactivos y Equipos

Para la determinación de la concentración de mercurio total en las muestras se prepararon patrones de una disolución de mercurio inorgánico ($\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ en HNO_3 al 10 % disolución ICP estándar Aristar 10.000 mg L^{-1} Hg Merck). Se utilizaron para el estudio de la exactitud materiales de referencia certificados: PACS-2 material de referencia de sedimentos marinos para metales traza y otros constituyentes, National Research Council of Canada Measurement Science and Standards 1200 Montreal Road, Bldg y el material referencia de sedimento estuarino LGC 6137 (LGC: Laboratory of the Government Chemist, Middlesex, UK). Para el tratamiento de las muestras de sedimentos y muestras de agua se utilizaron equipos como balanza analítica Mettler AT621 Delta Range®, estufa Precision (Gravity Convection Oven), Bomba Parr Instrument Company Moline, Illinois U.S.A. 2, pipeta manual Precision 5 mL. Para la determinación de mercurio total se utilizó un ICP-MS Agilent Technologies modelo 7500cx equipado con un muestreador automático modelo ASX-500 Series.

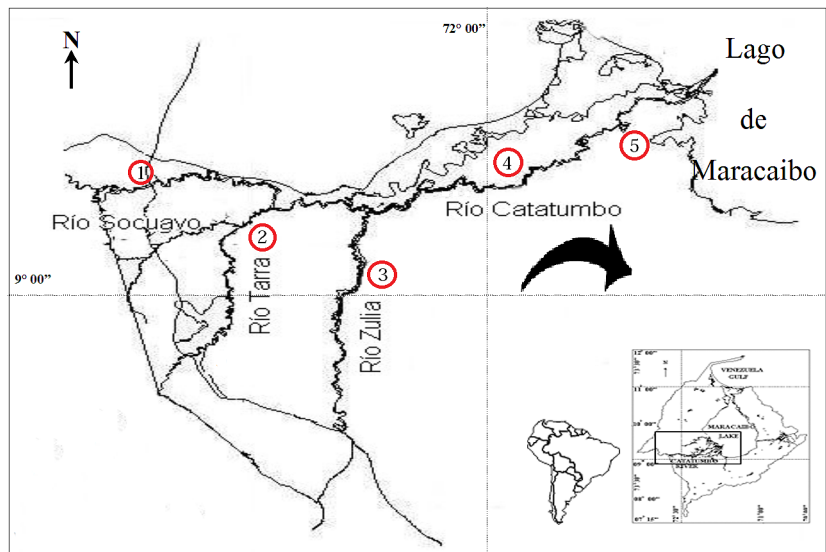


Figura 1: Ubicación de la estaciones de muestreo.

Fuente: Instituto para el Control y la Conservación de la Cuenca del Lago de Maracaibo (ICLAM).

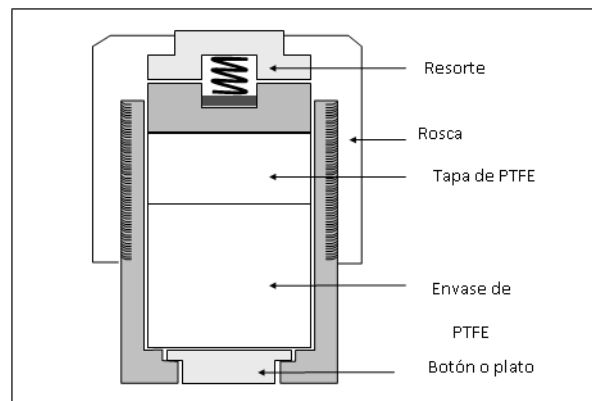


Figura 2: Bomba Parr de alta presión.

Fuente: Operating Instructions for Parr Acid Digestion Bombs N° 249M

Metodología para el Tratamiento de la Muestra en la Determinación de Mercurio Total

Las muestras de agua en la determinación de mercurio total no requirieron de ningún tratamiento, se midieron directamente en el ICP-MS haciendo diluciones por triplicado. Las muestras de sedimento se prepararon secándolas y homogeneizándolas, se pesó la cantidad de

0,1-0,4 g de muestra directamente en las cápsulas, se agregaron 3 mL ácido nítrico concentrado (HNO_3) y 5 mL de agua desionizada, luego las cápsulas se introdujeron en las bombas Parr, para llevarlas a la estufa a 110 °C por 4 horas, y luego se dejaron enfriar a temperatura ambiente durante 24 horas, posteriormente se llevaron a volumen de 10 mL y finalmente se hicieron diluciones por triplicado para el análisis por ICP-MS. Se prepararon patrones utilizando la solución concentrada de mercurio de 10.000 mg L⁻¹ [24][25][26].

Resultados y Discusión

En la Tabla 1 se muestran las condiciones iniciales de operación del ICP-MS, para la determinación de mercurio total.

Condiciones para la determinación de Hg total	
Rf (Potencia)	1400 W
Velocidad de la bomba	0,1 rps
Flujo del gas de enfriamiento (Argón)	10 L min ⁻¹
Flujo de gas de arrastre (Argón)	1,25 L min ⁻¹
Método de adquisición de la data	Spectrum

Tabla 1: Condiciones operacionales del ICP-MS

Los parámetros de regresión lineal para Hg, arrojaron un intervalo lineal excelente con un coeficiente de correlación lineal de Pearson $r = 0,9986$. El límite de detección y cuantificación en la determinación de mercurio total fueron 0,013 y 0,044 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente para las muestras de agua y para las muestras de sedimento 0,325 y 1,1 $\mu\text{g Kg}^{-1}$, respectivamente. En los estudios de exactitud y precisión realizados para la determinación de la concentración de mercurio total, se obtuvieron valores analíticamente aceptables para las diferentes muestras de sedimento. En la Tabla 2 se muestra el valor de la concentración experimental y teórico en la evaluación de la exactitud mediante el estudio de recuperación de material certificado de sedimento.

Muestra Certificada	V _{exp.} (μgKg^{-1})	V _{t.} (μgKg^{-1})	Er (%)
PACS-2	$2,99 \pm 0,5 \mu\text{gKg}^{-1}$	$3,04 \pm 0,2 \mu\text{gKg}^{-1}$	1,6

Tabla 2: Evaluación de la exactitud en la determinación de mercurio total.

Se obtuvo una excelente exactitud, dando un error relativo de 1,6%, lo que evidencia que el método es confiable y libre de interferencias para la metodología desarrollada en la determinación de mercurio total. Por otra parte, la precisión expresada en % DER, para la determinación de la concentración total de mercurio para 3 muestras de sedimento y realizado por triplicado fue de 0,60% en la corrida y de 3,03% entre corridas (Tabla 3). El método

analítico desarrollado mostró valores menores al 5% para la precisión, lo cual indica que el método es reproducible.

Muestra Sedimento	En la Corrida			Entre Corridas	
	X (μgKg^{-1})	DE	DER (%)	DE	DER (%)
1	2,532	0,05	0,68	0,51	1,41
2	14,115	0,06	0,87	0,53	1,86
3	18,345	0,01	0,24	0,31	5,82
X		0,04	0,60	0,62	3,03

Tabla 3: Evaluación de precisión en la corrida y entre corridas en la determinación de mercurio total.

Concentraciones Totales de Mercurio en Muestras de Agua y Sedimento del Río Catatumbo

La metodología propuesta se empleó para establecer las concentraciones de mercurio total (media \pm 1DE) para muestras de agua y sedimento del Río Catatumbo. Los valores medios de concentración de mercurio y los intervalos de concentración en agua del Río Catatumbo en la estación Catatumbo Borrachera (CB) y la estación Catatumbo Tasajera (CT) se reflejan en la Tabla 4.

Muestras de Agua	Concentración de (Hg μgL^{-1})		
	n	X \pm DE	Intervalo
CB	3	1,103 \pm 0,15	0,974 – 1,272
CT	3	0,893 \pm 0,19	0,695 – 1,084

Tabla 4: Concentraciones de mercurio total en muestras de agua del Río Catatumbo.

Los resultados obtenidos para la concentración de mercurio total en muestras de agua del Río Catatumbo, oscilaron entre 0,695 – 1,272 μgL^{-1} . En comparación con estudios realizados de mercurio total en el Lago de Maracaibo 1,1 – 7,8 μgL^{-1} , las concentraciones de mercurio total en este estudio fueron más bajas, pero prácticamente dentro de los niveles recomendados de agua potable por la Comunidad Europea, la Organización mundial de la salud y los estándares de agua en Alemania, los cuales recomiendan (1 μgL^{-1}), en tal sentido, es difícil asegurar indicios de contaminación en este cuerpo de agua. En la Tabla 5 se pueden observar los valores medios de las concentraciones de mercurio y los intervalos de concentraciones en sedimentos para cada punto de muestro, Río Catatumbo antes del Tarra (RCAT), Río Tarra antes de su desembocadura (RTAD), Río Zulia Centro del Catatumbo (RZCC), Catatumbo Borrachera (CB) y Catatumbo Tasajera (CT).

Muestra Sedimento	Concentración de Hg (μgKg^{-1})		
	n	$\bar{X} \pm \text{DE}$	Intervalo
RCAT	3	$36,271 \pm 0,51$	35,925 – 36,860
RTAD	3	$28,505 \pm 0,53$	27,940 – 28,992
RZCC	3	< LD	< LD
CB	3	< LD	< LD
CT	3	$5,323 \pm 0,31$	4,969 – 5,546

Tabla 5: Concentraciones de mercurio total en muestras de sedimentos del Río Catatumbo.

En sedimentos, los niveles de mercurio normalmente son superiores a las aguas debido a los fenómenos acumulativos, Mercurio inorgánico y metilmercurio se pre-concentran en los sedimentos. Otra razón es que el mercurio es más estable en muestras de sedimentos ya que forma complejos. Los sedimentos del Río Catatumbo revelan una concentración de mercurio total que van desde $4,969 - 36,860 \mu\text{gKg}^{-1}$. Por otro lado, si se comparan los intervalos de las concentraciones de mercurio total en sedimentos del Río Catatumbo, con los intervalos de la concentración de mercurio total en sedimentos del Lago de Maracaibo $126,3 - 277,5 \mu\text{gKg}^{-1}$ y la concentración del Lago Bjorken en Suecia 11 mg Kg^{-1} y resultados reportados para áreas consideradas como moderadamente contaminadas en Israel ($22 - 500 \mu\text{gKg}^{-1}$) [13], las concentraciones de mercurio en el Río Catatumbo son más bajas. También se puede decir que los niveles de mercurio total encontrados en sedimentos del Río Catatumbo están muy por debajo en comparación con el valor umbral de mercurio en suelos de la Comunidad Europea de $1.0 - 1.5 \text{ mg Kg}^{-1}$ y de los Países Bajos (Norma Holandés) de $0.3 - 10.0 \text{ mg Kg}^{-1}$ [13]. El mercurio presente en el Río Catatumbo probablemente se deba por la entrada de productos químicos como: plaguicidas, herbicidas y fungicidas utilizados para el cultivo de flores en Colombia. Esta contaminación pasa la frontera colombo-venezolana rumbo al Lago de Maracaibo. Al comparar las corrientes del Río Catatumbo con las del Lago de Maracaibo, son completamente diferentes, el Lago tiene una corriente circular en forma de cono que arrastra todo hacia su centro y es donde se encontraran las mayores concentraciones de mercurio [13], por otro lado en el Río Catatumbo sucede todo lo contrario, la corriente es lineal y va dispersando trazas de mercurio a través de todo su recorrido, presentando mayor concentración de mercurio en las estaciones de muestreo cercanas a la frontera con Colombia como se pudo observar en la Tabla 5.

Comparación de las Concentraciones de Mercurio Total Presente en los Sedimentos para los Isótopos de ^{201}Hg y ^{202}Hg

En la Tabla 6, se pueden apreciar las diferentes concentraciones de mercurio total presente en las muestras de sedimentos para los isótopos de ^{201}Hg y ^{202}Hg . Las concentraciones de ^{201}Hg fueron más bajas que las concentraciones de ^{202}Hg esto debido a la abundancia del isótopo en la naturaleza. Los dos isótopos son naturales y estables pero difieren en la abundancia en la naturaleza, el isótopo de ^{201}Hg tiene una abundancia en la naturaleza de $13,18 \%$ mientras

que el isótopo ^{202}Hg tiene una abundancia en la naturaleza de 29,86 %. Por esta razón esta determinación de mercurio total se monitoreó el isótopo más abundante, estable y libre de interferencia como ^{202}Hg [27].

Muestra Sedimento	Concentración de Hg (μgKg^{-1})		
	n	$\bar{X}^{201}\text{Hg}$	$\bar{X}^{202}\text{Hg}$
RCAT	3	30,974	36,271
RTAD	3	24,154	28,505
RZCC	3	< LD	< LD
CB	3	< LD	< LD
CT	3	4,359	5,323

Tabla 6: Concentraciones de mercurio en sedimentos para los isótopos de ^{201}Hg y ^{202}Hg .

Conclusiones

La metodología para el análisis de la determinación de mercurio total en muestras de agua y sedimentos, ofreció excelentes resultados de exactitud y precisión, obteniendo un porcentaje de recuperación de 98,4 % en el estudio del material certificado y precisión en la corrida de 0,60 % y entre corridas 3,03 % durante el estudio. Las concentraciones de mercurio disuelto en las aguas fueron de 0,695 – 1,272 μgL^{-1} . En los sedimentos del río las concentraciones de mercurio total oscilaron entre 4,969 – 36,860 μgKg^{-1} .

Agradecimientos

Al Fondo Nacional de Ciencia Tecnología e Innovación FONACIT por haber contribuido al financiamiento de este proyecto, al Instituto para el Control y la Conservación de la Cuenca del Lago de Maracaibo ICLAM por la logística del Muestro y suministrar las muestras de aguas y sedimentos.

Bibliografía

- [1] Chan, H.; Scheuhammer, A.; Ferran, A.; Loupelle, C.; Holloway, J.; Weech, S., *Impacts of Mercury on Freshwater Fish-Eating Wildlife and Humans* Hum. Ecol. Risk Assess., 9, 4, 867-883. 2003.
- [2] Diaz, O.; Encina, F.; Rebecabarren, E.; Pastene, R.; Montes, S.; Figueroa, A. *Study on arsenic, mercury, lead and phenanthrene concentration in surf clam (Mesodesma donacium). Food and toxicological implications* Rev. Chil. Nutr., 35, 1, 53-60. 2008.

- [3] Dorfe, M.; Carrión, N.; Ríos, M. *Speciation analysis of organomercurial compounds in Fish Tissue by capillary gas chromatography coupled to microwave-induced plasma atomic emission detection* Av. Quim., 3, 2, 59-67.2008.
- [4] Molina, C.; Gibon, F.; Sánchez, Y.; Achá, D.; Benefice, E.; Guimaraes, J. *Implicancia ambiental del mercurio en ecosistemas acuáticos de la Amazonía: Situación en Bolivia* Rev. Virtual REDESMA, 4, 2, 26-41. 2010.
- [5] Martín, M. *Caracterización y aplicación de biomasa residual a la eliminación de metales pesados* Universidad de Granada, España, p. 18. 2008.
- [6] Jara, C. *Elementos base para la gestión ambiental del mercurio en Chile* Universidad de Chile, Santiago de Chile, Chile, pp. 15-16. 2007.
- [7] Fernández, R. *Desarrollo y aplicación de nuevas metodologías analíticas para el estudio del fraccionamiento y movilidad del mercurio en muestras medioambientales* Centro de investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas, Madrid, España, pp. 11-17.2006.
- [8] Gaona, X. *El mercurio como contaminante global, Desarrollo de metodologías para su determinación en suelos contaminados y estrategias para la reducción de su liberación al medio ambiente* Universidad Autónoma de Barcelona, España, pp. 10-42. 2004.
- [9] Esbri, J.; Bernaus, A.; Avila, M.; Kocman, D.; García, E.; Guerrero, B.; Gaona, X.; Álvarez, R.; Pérez, G.; Valiente, M.; Higuera, P.; Horvat, M.; Loredo, J. *Especiación de mercurio en tres distritos mineros mediante XANES* Rev. Soc. Esp. Mineral., 11, 79-80. 2009.
- [10] Gavilán, I.; Santos, E.; Tovar, L.; Gavilán, A.; Suárez, S.; Olmos, J. *Mercury Speciation in Contaminated Soils from Old Mining Activities in Mexico Using a Chemical Selective Extraction* J. Mex. Chem. Soc., 52, 4, 263-271. 2008.
- [11] Berzas, J.; Rodríguez, R.; Guzmán, F.; Jiménez, M. *Indirect Mercury Speciation in Biological Tissues by Closed-Vessel Microwave-Assisted Digestion and Flow-Injection Cold-Vapor Atomic Fluorescence Detection*. Anal. Lett., 39, 2657-2669. 2006.
- [12] Rivaro, P.; Lanni, C.; Soggia, F.; Frache, R. *Mercury speciation in environmental samples by cold vapour atomic absorption spectrometry with in situ preconcentration on a gold trap* Microchim. Acta, 158, 345-352. 2007.
- [13] Colina, M.; Gardiner, E.; Rivas, Z.; Troncone, F., *Mercury Speciation in Lake Maracaibo, Venezuela, Using Reversed Phase HPLC and ICP-MS*. At. Spectrosc., 32, 1, 1-11. 2011.
- [14] Houserová, P.; Kubáň, V.; Kráčmar, S.; Sitko, J., *Total mercury and mercury species in birds and fish in an aquatic ecosystem in the Czech Republic*, Environ. Pollut., 145, 185-194. 2007.
- [15] Han, F.; Shan, X.; Zhang, S.; Wen, B., *Mercury speciation in china's coastal surface seawaters*, Intern. J. Environ. Anal. Chem., 84, 8, 583-598. 2004.
- [16] Guzmán, J.; Hinojosa, L.; Hernández, A.; Peralta, J.; Mizanur, R.; Howard, K., *Análisis de especies de selenio y mercurio en muestras de pescado*, Rev. Salud Pública y Nutrición, 1, 1-8. 2010.

- [17] Olmos, J.; Gavilán, I.; Santos, E.; Yarto, M.; Gavilán, A.; Rosiles, R.; Suárez, S. *Especiación y cuantificación de mercurio en suelos contaminados con residuos de minería*, Coyoacán, México, pp. 1-8. 2004.
- [18] Pérez, J., *Development of an optical fiber probe for mercury detection*, Universidad Rovira I Virgili, Tarragona, España, p. 5. 2008.
- [19] Han, Y.; Kingston, H.; Boylan, H.; Rahman, G.; Shah, S.; Richter, R.; Link, D.; Bhandari, S., *Speciation of mercury in soil and sediment by selective solvent and acid extraction*, Anal. Bioanal. Chem., 375, 428-436. 2003.
- [20] Kieber, R.; Parler, N.; Skrabal, S.; Willey, J., *Speciation and Photochemistry of Mercury in Rainwater*, J. Atmos. Chem., 60, 153-168.2008.
- [21] Rivas, Z.; Sánchez, J.; Troncone, F.; Márquez, R.; Medina, L.; Colina, M.; Gutiérrez, E., *Nitrógeno y fósforo totales de los Ríos tributarios al sistema Lago de Maracaibo*, Venezuela, Interciencia, 34, 5, 308-314. 2009.
- [22] Monperrus, M.; Tessier, E.; Veschambre, S.; Amouroux, D.; Donard. O. Simultaneous speciation of mercury and butyltin compounds in natural waters and snow by propylation and species-specific isotope dilution mass spectrometry analysis, Anal. Bioanal. Chem. 381, 854-862. 2005.
- [23] Nash, M.; McSheehy, S., *Isotopic Analysis, Laboratoire de Chimie-Analytique, Bio-Inorganique et Environnement, University of Pau, France. The Speciation of Mercury in Biomedical and Environmental Samples using HPLC coupled to the XSERIES 2 ICP-MS, Part of Thermo Fisher Scientific*, Application note: 40782. 2007.
- [24] Taylor, V.; Jackson, B.; Chen, C., *Mercury speciation and total trace element determination of low-biomass biological samples*, Anal. Bioanal. Chem., 392, 1283–1290. 2008.
- [25] Baralkiewicz, D.; Gramowska, H.; Gołdyn, R.; Wasiak, W.; Kowalczywska, K., *Inorganic and methyl-mercury speciation in sediments of the Swarzędzkie Lake*, Chem. Ecol., 23, 2, 93-103. 2007.
- [26] Wasik, A.; Namieśnik, J., *Speciation of Organometallic Compounds of Tin, Lead, and Mercury*, Pol. J. Environ. Stud., 10, 6, 405-413. 2001.
- [27] Berglund, M.; Wieser, M., *Isotopic compositions of the elements 2009 (IUPAC Technical Report)*, Pure Appl. Chem., 83, 2, 397- 410. 2011.