

**DETERMINACIÓN DE LOS NIVELES DE MERCURIO EN EL DISTRITO MINERO DE  
SAN MARTÍN DE LOBA, SUR DE BOLÍVAR (COLOMBIA)**



**UNIVERSIDAD DE CARTAGENA  
FACULTAD DE CIENCIAS FARMACÉUTICAS  
MAESTRÍA EN CIENCIAS AMBIENTALES  
CONVENIO SUE – CARIBE  
CARTAGENA DE INDIAS, 2016.**

**DETERMINACIÓN DE LOS NIVELES DE MERCURIO EN EL DISTRITO MINERO DE  
SAN MARTÍN DE LOBA, SUR DE BOLÍVAR (COLOMBIA)**

**ALEXI JOSÉ TURIZO TAPIA**

Trabajo de grado presentado como requisito, para optar el título de  
Magíster en Ciencias Ambientales

---

**JESÚS OLIVERO VERBEL. Ph.D.**

**Director**

**UNIVERSIDAD DE CARTAGENA  
FACULTAD DE CIENCIAS FARMACÉUTICAS  
MAESTRÍA EN CIENCIAS AMBIENTALES  
CONVENIO SUE – CARIBE  
GRUPO DE QUÍMICA AMBIENTAL Y COMPUTACIONAL  
CARTAGENA DE INDIAS, 2016.**

**Nota de Aprobación del Jurado**

---

---

---

**Presidente del Jurado**

---

**Jurado**

---

**Jurado**

**Cartagena, Agosto de 2016**

## **AGRADECIMIENTOS**

Al Grupo de Química Ambiental y Computacional (GQAC) de la Universidad de Cartagena, por brindarme el apoyo financiero y científico para poder desarrollar mi tesis.

A la Vicerrectoría de Investigaciones de la Universidad de Cartagena (2013-2015)

Y a la Gobernación de Bolívar.

## **DEDICATORIA**

*El presente trabajo representa un punto cumbre en el arduo camino de la academia y el conocimiento. Es por ello que aprovecho este momento para agradecer a mis padres: Carmelo Turizo y Etilsa Tapia, quienes han sido los impulsores de mi desarrollo personal desde los primeros niveles de mi educación. Igualmente, agradezco a mi esposa Carmen Vanegas quien ha sido vital para lograr desarrollar esta investigación. Finalmente, quiero agradecer a mis hijos: Jorge Luis Turizo, José Elías Turizo y Emanuel Turizo por ser una fuente de ánimo y apoyo. A todos ellos dedico este trabajo por todo el apoyo que me brindaron y que fue fundamental para lograr su realización.*

*Alexi José Turizo Tapia*

Los resultados presentados en este trabajo de investigación han sido publicado en la siguiente revista científica indexada:

- Olivero-Verbel, J., Caballero-Gallardo, K., & Turizo-Tapia, A. (2015). Mercury in the gold mining district of San Martin de Loba, South of Bolivar (Colombia). *Environmental Science and Pollution Research*, 22(8), 5895-5907.

**Presentación en congresos nacionales:**

**Primer Encuentro de Investigaciones en Ciencias Ambientales. Cartagena, Bolívar. Agosto 9 y 10 de 2012**

**Trabajo presentado en la modalidad de póster, y fue seleccionado como artículo destacado.**

- Alexis Turizo-Tapia, Karina Caballero-Gallardo, Jesús Olivero-Verbel. Mercurio en el distrito minero de San Martín de Loba, Sur de Bolívar (Colombia). 2014. II Seminario de Ciencias Ambientales SUE-Caribe y VII Seminario Internacional de Gestión Ambiental, celebrado los días 10, 11 y 12 de septiembre de 2014 en la Ciudad de Santa Marta, Colombia.

## CONTENIDO

1. INTRODUCCIÓN .....	14
2. MARCO TEÓRICO .....	18
1.1 Transporte, metabolismo y excreción de vapor de mercurio.....	24
1.2 Vapor de Hg (Hg elemental) y neurodegeneración .....	25
1.3 Transporte, metabolismo y excreción de MeHg .....	28
1.4 Metilmercurio y neurodegeneración.....	31
3. METODOLOGÍA.....	35
3.1. ETAPA 1. ÁREA DE ESTUDIO.....	35
3.2. RECOLECCIÓN Y PROCESAMIENTO DE MUESTRAS .....	36
3.2.1 Recolección de muestras de cabello .....	36
3.2.2 Recolección de muestras de pescados .....	37
3.2.3 Recolección de muestras de sedimentos.....	38
3.3. ANÁLISIS DE Hg EN CABELLO, PECES, Y SEDIMENTOS.....	38
3.4. DETERMINACIÓN DE LA CONTAMINACIÓN POR Hg EN LOS SEDIMENTOS.....	39
3.5. CONSIDERACIONES ÉTICAS .....	40
3.6. ANÁLISIS DE DATOS .....	40
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	41
3.2.4 Mercurio en cabello humano.....	41
3.2.5 Mercurio en pescados .....	51
3.2.6 Mercurio en sedimentos.....	63
5. CONCLUSIONES .....	68
6. RECOMENDACIONES .....	70
7. REFERENCIAS.....	71

## LISTA DE TABLAS

	Pág.
<b>Tabla 1.</b> Especies de peces organizadas de acuerdo con su posición en la cadena trófica, colectadas en el Distrito Minero de San Martín de Loba, Sur de Bolívar, Colombia.	52
<b>Tabla 2.</b> Concentraciones de Hg-T en sedimentos ( $\mu\text{g/g}$ ) colectados en el Distrito Minero de San Martín de Loba.	64

## LISTA DE FIGURAS

	Pág.
<b>Figura 1.</b> Mapa de los sitios de muestreo.	36
<b>Figura 2.A.</b> Concentraciones de Hg-t en San Martín de Loba (Zona Urbana). La flecha roja señala el valor que corresponde al valor promedio para el sitio.	41
<b>Figura 2.B.</b> Concentraciones de Hg-t en Hatillo de Loba.	42
<b>Figura 2.C.</b> Concentraciones de Hg-t en Barranco de Loba.	42
<b>Figura 3.</b> Concentraciones de Hg-t en cabello humano de habitantes del Distrito Minero de San Martín de Loba, incluyendo los valores para mineros que laboran en minas de San Martín de Loba y el municipio de referencia. *. Diferencias significativas entre zonas mineras y área urbana. **. Diferencias significativas entre zonas mineras y sitio de referencia. ANOVA, Post test Tukey-Kramer. $P < 0.05$ .	43
<b>Figura 4.</b> Concentraciones de Hg-t en mineros que laboran en las diferentes minas del Municipio de San Martín de Loba.	44
<b>Figura 5A.</b> Concentración de mercurio total en músculo de pescados obtenidos de la Ciénaga La Redonda, Mina Santa Cruz, Barranco de Loba.	53

<b>Figura 5B.</b> Concentración de mercurio total en músculo de pescados obtenidos en el Sistema Cenagoso del Distrito Minero de San Martín de Loba.	53
<b>Figura 5C.</b> Concentración de mercurio total en músculo de pescados obtenidos en La Ciénaga el Charco, San Martín de Loba.	54
<b>Figura 5D.</b> Concentración de Hg-t en músculo de pescados obtenidos en el Río Magdalena, Sector la Peña, San Martín de Loba.	55
<b>Figura 5E.</b> Concentración de Hg-t en músculo de pescados obtenidos en la Ciénaga Chimí, San Martín de Loba.	56
<b>Figura 5F.</b> Concentración de Hg-t en músculo de pescados obtenidos en El Río Magdalena, Sector Juana Sánchez, Hatillo de Loba.	56
<b>Figura 5G.</b> Concentración de mercurio total en músculo de pescados obtenidos en La Ciénaga de Palenquillo, Hatillo de Loba.	57
<b>Figura 5H.</b> Concentración de mercurio total en músculo de pescados obtenidos en La Ciénaga de Zapatosa, Chimichagua, Cesar.	58

## ABREVIATURAS Y ACRÓNIMOS

Hg	Mercurio
µg/g	Microgramos por gramos
SIMCO	Sistema de Información Minero Colombiano
Hg-t	Mercurio total
MeHg	Metilmercurio
AC	Antes de Cristo
kg	Kilogramos
µg/L	Microgramos por litro
mg/kg	Miligramos por kilogramos
Hg <sup>0</sup>	Mercurio elemental
Hg(I)	Mercurio monovalente
Hg(II)	Mercurio divalente
JECFA	Comité Mixto FAO/OMS de Expertos en Aditivos Alimentarios
kg	Kilogramos
I-Hg	Mercurio inorgánico
SNC	Sistema nervioso central
MT	Metalotioneína
U-Hg	Hg en la orina
GSH	Glutación
-SH	Grupo sulfhidrilo
°C	Grado Celsius
IAEA	International Atomic Energy Agency
NIES	National Institute for Environmental Studies
DORM-2	Dogfish muscle

TORT-2 Lobster hepatopancreas for trace metals

$I_{geo}$  índice de acumulación geoquímica

## **TÍTULO: DETERMINACIÓN DE LOS NIVELES DE MERCURIO EN EL DISTRITO MINERO DE SAN MARTÍN DE LOBA, SUR DE BOLÍVAR (COLOMBIA)\***

**Autor:** Alexi José Turizo Tapia\*\*

**Palabras clave:** Mercurio, cabello humano, peces, sedimentos, minería aurífera.

Mercurio (Hg) es considerado como uno de los contaminantes ambientales con mayor impacto sobre la biosfera. Este metal ha sido utilizado por los seres humanos desde las operaciones mineras romanas hace 3500 años. Durante la extracción de oro, el Hg se emplea en su forma elemental para formar amalgamas oro-Hg. Una vez entra a los ecosistemas, el Hg se esparce en el aire, suelo, agua y sedimentos. Las personas que viven en las proximidades de las zonas mineras artesanales son vulnerables a la exposición a este metal. Uno de los principales problemas es su capacidad para causar neurotoxicidad y teratogenicidad, así como lesiones en órganos tales como el hígado y los riñones. Por lo tanto, estos efectos hacen la vida prenatal más susceptible al daño cerebral que en los adultos. Los contaminantes ambientales son un problema grave en todo el mundo, entre estos, algunos tienen la particularidad de ser persistentes en el medio ambiente. Por lo anterior, en este proyecto fueron analizadas las concentraciones de mercurio en diferentes matrices ambientales para evaluar el impacto de la minería del oro generado en el sur del departamento de Bolívar. La cuantificación de los niveles de Hg-t fue realizada por atomización electrotérmica y espectroscopía de absorción atómica. El promedio de Hg-t en cabello de habitantes del Distrito Minero de San Martín de Loba fue de 2.12 µg/g, mientras que para el sitio de referencia, Chimichagua, Cesar, fue de 0.58 µg/g. Las medias de los niveles de Hg-t no fueron diferentes cuando se consideraron las localidades en la zona minera, pero difieren cuando la comparación incluyó a Chimichagua. Concentraciones altas Hg-t fueron detectadas en peces tales como *Pseudoplatystoma magdaleniatum*, *Caquetaia kraussii*, *Ageneiosus pardalis*, *Cyrtocharax magdalenae* y *Triportheus magdalenae*, mientras que la más baja fue observada en *Prochilodus magdalenae* y *Hemiancistrus wilsoni*. En las minas de San Martín de Loba y Hatillo de Loba, el índice de acumulación geoquímica ( $I_{geo}$ ) para sedimentos alcanzó valores superiores a 6, lo que indica una alta contaminación. En conclusión, estos datos evidencian la presencia de un medio ambiente contaminado con Hg en el distrito minero, con riesgo directo para los efectos nocivos sobre la salud de las comunidades mineras.

**\*Tesis de Grado**

**\*\*Universidad de Cartagena, Facultad de Ciencias Farmacéuticas, Grupo de Química Ambiental y Computacional. Director, Jesús Olivero Verbel Ph.D.**

## 1. INTRODUCCIÓN

Las operaciones mineras han mostrado un creciente impacto ambiental y social, como es el caso en los últimos años del gran crecimiento de la minería aurífera artesanal a pequeña escala. A nivel mundial, una de las mayores fuentes de emisiones antropogénicas de Hg es la minería artesanal del oro y a pequeña escala (410-1040 toneladas métricas anuales). En la actualidad, más de 70 países a nivel mundial se dedican a la minería artesanal, entre éstos, países en desarrollo como África, Asia y América del Sur ([Telmer & Veiga, 2008](#)). Al respecto, existen reportes de altos niveles de mercurio en cabello generados por la minería informal en casi la extensión de países de sur América, tales como, Perú ([Lombardi et al., 2012](#)), Brasil ([Faial et al., 2015](#)), Bolivia ([Barbieri, Cournil, & Gardon, 2009](#)), Ecuador ([Webb et al., 2004](#)), Guyana francesa ([Quénel, Saviuc, & Godard, 2007](#)), Venezuela ([Rojas et al., 2007](#)), Colombia ([Jesús Olivero-Verbel, Caballero-Gallardo, & Negrete-Marrugo, 2011](#); [Jesus Olivero-Verbel, Caballero-Gallardo, & Turizo-Tapia, 2015](#)). Aunque al menos 10 a 15 millones de personas de estos 70 países participan en la actividad ([Jennings, 1999](#); [Swain et al., 2007](#); [Veiga et al., 2005](#)), estas operaciones son muy difíciles de regular, ya que a

menudo se encuentran en zonas rurales empobrecidas ([Hilson & Pardie, 2006](#); [Jennings, 1999](#)).

Un gran porcentaje de estas operaciones mineras son informales y el territorio en que se desarrollan corresponde a áreas naturales, lo cual puede traducirse en una amenaza a zonas verdes, cuerpos de agua y organismos vivos, así como el hombre, por el uso de mercurio (Hg). No obstante, la situación puede representar un importante problema de salud pública, teniendo en cuenta que el uso desmedido del mercurio, constituye una de las principales fuentes de contaminación de ecosistemas y exposición de los individuos, debido a su empleo desmedido en la producción del oro ([Tomiyasu, Kono, Kodamatani, Hidayati, & Rahajoe, 2013](#)).

En la minería artesanal del oro, el Hg, metal altamente tóxico, es usado en el proceso metalúrgico de separación del oro, formando una amalgama y luego este producto es quemado para separar el Hg en vapor y quedando el oro. En este proceso, son expuestos al Hg particularmente, quienes realizan el refinado y amalgamación al manipular el Hg sin protección. El relave que queda luego de este proceso, es almacenado, pero por condiciones de temperatura en el

medio, al secar, se esparce en el ambiente, siendo respirado el compuesto en forma de partículas por toda la población en general ([Amos, Jacob, Streets, & Sunderland, 2013](#)).

El Hg es un metal tóxico de acuerdo con su especie (elemental, orgánico o inorgánico), cantidad y vía de exposición, el cual puede causar efectos adversos sobre la salud de seres vivos con significativas repercusiones ([Varian-Ramos, Swaddle, & Cristol, 2014](#); [Yard et al., 2012](#)).

El metilmercurio (MeHg) puede causar daños graves en el sistema nervioso central y retrasos del desarrollo, con manifestaciones como alteraciones neurológicas principalmente ([Clarkson, 2002](#); [Clarkson & Magos, 2006](#); [Grandjean et al., 1999](#)).

Por su naturaleza, este metal tóxico desencadena un grave problema de contaminación a través de la cadena trófica. Esto adquiere relevancia, porque el pescado y la fauna silvestre son las principales fuentes proteínicas de los habitantes rivereños. Esto puede explicarse, porque el mercurio es un elemento bioacumulable que permanece por largos períodos de tiempo en los organismos convirtiéndose también en un problema para estas comunidades por la exposición directa a este

metal mediante el consumo de peces contaminados y otros alimentos ([Tomiyasu et al., 2013](#); [Varian-Ramos et al., 2014](#)).

A pesar de las expectativas económicas generadas por la minería del oro, en países como Colombia no puede desconocerse que esta actividad tiene implicaciones sobre la salud y el medio ambiente constituyéndose en un motivo de preocupación debido al aumento de su producción, lo cual ha conducido a cambios ambientales reflejados en la calidad del aire ([Gray, Theodorakos, Fey, & Krabbenhoft, 2015](#); [Jesus Olivero-Verbel, Young-Castro, & Caballero-Gallardo, 2014](#)), agua ([Adjei-Kyereme, Golow, Yeboah, & Pwamang, 2015](#)), suelo ([Grimaldi, Guédron, Grimaldi, Brearley, & Thomas, 2015](#)), así como organismos vivos ([Castilhos et al., 2015](#)). Existe una abundante documentación en la literatura acerca de las repercusiones sobre la salud por exposición a metilmercurio, considerándose las disfunciones neurológicas como los efectos más nocivos ([Clarkson, Magos, & Myers, 2003](#); [Jacobson, Muckle, Ayotte, Dewailly, & Jacobson, 2015](#); [Myers et al., 2015](#)). De acuerdo con lo anterior, el objetivo de esta investigación fue determinar el grado de contaminación de Hg derivado de la minería de oro en el distrito de San Martín de Loba, una de las zonas mineras de oro más importantes en Colombia, así como evaluar la contaminación de los

sedimentos y el riesgo para la salud debido a la ingesta de mercurio a través de pescados contaminados con este metal.

## **2. MARCO TEÓRICO**

A través de la historia, el Hg ha sido usado como cinabrio (sulfuro de mercurio) inicialmente por el hombre prehistórico aproximadamente 2.500 AC. Posterior, el Hg fue utilizado en la amalgamación, en la fotografía industrial, como antiséptico en el tratamiento de la sífilis, en tratamientos odontológicos con amalgamas dentales, como diurético, entre otros ([Clarkson & Magos, 2006](#); [Dekant, Munth, Pirrone, & Richardson, 2015](#)). Efectos nocivos por la exposición al Hg sobre la salud de los seres humanos han sido evidenciados, como el caso de los accidentes registrados en Japón ([Kudo et al., 1998](#)) e Irak ([Rustam & Hamdi, 1974](#)).

A nivel mundial, la actividad de la minería artesanal del oro realizada por alrededor de 70 países, generan una producción aproximada de 350 toneladas del mineral por año ([Telmer & Veiga, 2008](#)). En más de 55 países en desarrollo entre estos África, Asia y América del Sur, esta actividad representa la mejor fuente de ingreso para muchas de estas

familias, reflejado en decenas de millones de personas dedicadas a la actividad.

En Colombia a partir del llamado Sistema de Información Minero Colombiano ([SIMCO, 2015](#)), se tienen datos sobre la producción de oro (kg) más representativa en el país para el año 2014, correspondiendo a los departamentos de Antioquia (28091), Chocó (11317,68), Nariño (5187,62), Cauca (4314,42), Bolívar (2746,11), Caldas (2089,31) y Guainía (1118,94), con explotación aurífera más importante en Bolívar, con la consecuente problemática ambiental generada por contaminación al aire, suelo, agua y principalmente al hombre ([José Marrugo-Negrete, Verbel, Ceballos, & Benitez, 2008a](#); [Nair et al., 2014](#); [Jesús Olivero-Verbel et al., 2011](#); [Jesus Olivero-Verbel et al., 2015](#); [Jesus Olivero-Verbel et al., 2014](#); [Olivero Verbel & Johnson-Restrepo, 2002](#); [Tomiyasu et al., 2013](#)). En virtud de estos estudios, es posible tener información sobre la situación actual en ciertos departamentos del país. No obstante, sobre la región de la Amazonía colombiana hasta el momento, la información es poca.

La problemática de la de la gran cuenca del Amazonas por este metal ha sido objeto de mucha preocupación en los últimos 20 años. Reportes tratan sobre un fenómeno ocurrido en 1979 denominado "fiebre del oro"

cuyo inicio tuvo lugar en la Amazonia brasileña, y que, con el tiempo, atrajo a la zona varios cientos de miles de personas (garimpeiros) a la región en busca de riquezas. En los ambientes acuáticos amazónicos, el mercurio está presente en los suelos, el agua y las cadenas alimentarias de fuentes complejas. Los bosques inundados muchas áreas de la Amazonia y constituyen importantes vínculos entre las entradas de Hg de fuentes naturales y antropogénicas ([Passos & Mergler, 2008](#)).

Respecto a las propiedades de este elemento, se trata de un metal de transición comúnmente llamado azogue reconocido por el símbolo Hg, que viene del término latino hydrargyrum, que significa "plata líquida". Las fuentes que generan su presencia en el medio ambiente son naturales (evaporación de la superficie de tierra erosión y erupciones volcánicas) y antropogénicos (emisiones de las centrales y las incineradoras que queman carbón). El Hg se encuentra presente naturalmente en el medio ambiente en concentraciones muy bajas (0.1 µg/L en agua dulce, 0.03 µg/L en agua de mar y entre 10 y 200 mg/kg en el suelo ([Adriano, 2001](#); [Tack, Vanhaesebroeck, Verloo, Van Rompaey, & Van Ranst, 2005](#))). Existen diferentes formas químicas de Hg presentes, derivados de las reacciones específicas (es decir, la oxidación, metilación), tales como, el mercurio elemental (Hg<sup>0</sup>),

compuestos de mercurio inorgánico (formas catiónicas monovalentes y divalentes; de Hg(I) y Hg(II)) y compuestos de mercurio orgánico (es decir, el MeHg). Las diversas formas existentes de exposición humana a Hg en medio ambiente han sido documentadas, no obstante, la exposición a MeHg representa una preocupación importante.

Según ha sido documentado, el Hg se deposita en el agua y se convierte en metilmercurio a través de biotransformación por microorganismos acuáticos ([Poulin, Gibb, & Prüss-Üstün, 2008](#)). De esta forma, el consumo de pescado es la vía más importante de exposición al mercurio en los seres humanos, si bien ha sido reportado que los peces tienen el metilmercurio en sus tejidos, en relación directamente proporcional a su masa corporal, especialmente peces depredadores ([Hightower & Moore, 2003](#)).

En virtud de los actuales problemas mundiales de mercurio y su toxicidad, el Comité de expertos FAO/OMS en Aditivos Alimentarios (JECFA) estableció recientemente un nuevo valor de forma provisional tolerable semanal admisible de Hg inorgánico, que es 0.004 mg/kg de masa corporal ([JECFA, 2010](#)) (0.24 mg para el hombre de 60 kg de masa corporal y 0.28 mg para el hombre de 70 kg de masa corporal). Esa

nueva norma provisional tolerable semanal admisible se basa en la suposición de que el Hg inorgánico es la forma predominante de Hg en otros alimentos distintos a peces y mariscos ([Dryżałowska & Falandysz, 2014](#)).

La exposición a MeHg, por ser una forma común y ubicua en medio ambiente, puede estar presente en altas concentraciones en las dietas de los mariscos; partiendo de esta base, MeHg puede representar una tasa de entrada más alta en el SNC en comparación con los mercuriales inorgánicos, comportándose como un neurotóxico importante. Más sin embargo, exposiciones ocupacionales a Hg (principalmente en la forma de Hg<sup>0</sup>, debido a su uso en la industria y la minería artesanal de oro, son también de relevancia toxicológica, sin obviar la exposiciones debido al uso de las amalgamas dentales, que no es menos preocupante por ser una importante fuente de Hg<sup>0</sup> ([Clarkson & Magos, 2006](#)).

De acuerdo a las fuentes principales de exposición al Hg en una población no expuesta ocupacionalmente, son conocidas dos: una de ellos es el metilmercurio (MeHg) que entra en el cuerpo, principalmente a través del consumo de especies de peces depredadores ([McDowell](#)

[et al., 2004](#)) y el otro es el mercurio inorgánico (I-Hg) que entra en el cuerpo, principalmente a través de la liberación de vapor de mercurio ( $\text{Hg}^0$ ) de los empastes de amalgama en la minería ([Clarkson et al., 2003](#)).

El Hg por sus características fisicoquímicas, posee la propiedad de la ubicuidad ([Mason, Fitzgerald, & Morel, 1994](#); [Nimick, Caldwell, Skaar, & Selch, 2013](#)). Su tensión de vapor relativamente alta en estado metálico o elemental, hace que la evaporación desde los depósitos minerales y durante los procesos industriales sea elevada, por lo que puede considerarse que, la contaminación más importante por causa del Hg es la emisión a la atmósfera. En la minería artesanal del oro, el Hg (altamente tóxico) es usado en el proceso metalúrgico de separación del oro, formando una amalgama y luego este producto es quemado para separar el Hg en vapor y quedando el oro. En este proceso, son expuestos al Hg particularmente, quienes realizan el refinado y amalgamación; El relave que queda luego de este proceso, es almacenado, pero por condiciones de temperatura en el medio, al secar, se esparce en el ambiente, siendo respirado el compuesto en forma de partículas por toda la población ([Amos et al., 2013](#)).

## **1.1 Transporte, metabolismo y excreción de vapor de mercurio**

Los vapores de mercurio ( $\text{Hg}^0$ ), luego de someter la amalgama nuevamente a altas temperaturas, pueden ser absorbidos y llegar al torrente sanguíneo por vía respiratoria mediante el pulmón, atravesando fácilmente la barrera sangre-cerebro hasta alcanzar órganos como cerebro, corazón, hígado, riñones, pulmón, acumularse afectando posteriormente la síntesis de proteínas, destruyendo las membranas, y desnaturalizando las proteínas intracelulares y del citoesqueleto, y enzimas ([Schweinsberg, 2010](#)).

Entre los efectos, pueden presentarse alteraciones neurológicas del sistema nervioso central (SNC) principalmente, cardiovasculares, renales, en mineros; en niños, trastornos del habla, de los campos visuales, audición, ataxia, trastornos sensitivos, sordera, ceguera, temblores, movimientos involuntarios, retraso mental, muerte del feto, malformaciones congénitas graves, retraso mental, discapacidades a largo plazo, entre otros. Sin embargo, los efectos adversos pueden ser especialmente perjudiciales a niños cuando se encuentra en etapa de desarrollo ([Counter & Buchanan, 2004](#)).

Las principales fuentes de exposición a vapor de  $\text{Hg}^0$  conocidas la son las amalgamas dentales y ocupacionales. Esta forma del elemento es utilizada en el campo industrial en la producción de soda cáustica y cloro, y en la fabricación de termómetros, termostatos, bombillas fluorescentes, pilas y manómetros ([Clarkson & Magos, 2006](#)). Los mineros artesanales también están expuestos a  $\text{Hg}^0$  por la inhalación de vapores cuando se queman fuera del Hg que se utiliza para amalgamar el oro.

Aunque la exposición a  $\text{Hg}^0$  puede causar toxicidad importante en varios órganos ([Clarkson & Magos, 2006](#)), los signos neurotoxicológicos son frecuentes. En los seres humanos, los síntomas comunes observados después de la exposición ocupacional a  $\text{Hg}^0$  incluyen disminución de la fuerza y la coordinación, y el aumento de temblores. Corroborando estos hallazgos, los datos experimentales han informado deficiencias neurológicas motoras en monos ([Newland, Warfvinge, & Berlin, 1996](#)) y ratones expuestos a  $\text{Hg}^0$  ([Yoshida et al., 2005](#)).

## **1.2 Vapor de Hg (Hg elemental) y neurodegeneración**

En contraste con MeHg, los datos sobre los mecanismos moleculares que median la neurotoxicidad/neurodegeneración inducida por  $\text{Hg}^0$ , son escasos. Estudios de exposición a  $\text{Hg}^0$ , reportan efectos como

toxicidad general en varios tejidos, como el pulmón, el riñón y el tracto gastrointestinal, entre otros. De hecho, como se ha mencionado anteriormente, la mayor parte de  $\text{Hg}^0$  absorbido se oxida a  $\text{Hg}^{2+}$  en la sangre y, posteriormente, es distribuido a varios órganos. Sin embargo, una cierta cantidad de  $\text{Hg}^0$  en sangre, no oxidada a  $\text{Hg}^{2+}$ , pasa a través de la barrera hematoencefálica antes de esta etapa de oxidación, alcanzando así el SNC. Se cree entonces, que el ion de mercurio  $\text{Hg}^{2+}$  (generada de la oxidación de  $\text{Hg}^0$  en el SNC) es la principal forma química tóxica porque el propio vapor de mercurio no es capaz de reaccionar con ligandos de tejidos. En consecuencia, la oxidación de  $\text{Hg}^0$  a  $\text{Hg}^{2+}$  (tanto en la sangre y sistema nervioso central) parece ser un determinante importante en el grado y el patrón de los efectos tóxicos de  $\text{Hg}^0$ .

Desde un punto de vista mecanicista, es importante tener en cuenta que el  $\text{Hg}^{2+}$  (generado oxidación a partir de  $\text{Hg}^0$  dentro del SNC) se une a ligandos que contiene -SH-; este evento probablemente dicta la neurotoxicidad observada después de la exposición a  $\text{Hg}^0$ . De acuerdo con esto, un estudio experimental en ratones expuestos a  $\text{Hg}^0$  mostró una mayor susceptibilidad a cambios de comportamiento inducidos por el  $\text{Hg}^0$  con la metalotioneína (MT) en comparación con los animales

silvestres ([Yoshida et al., 2005](#)). Basado en la alta afinidad de  $\text{Hg}^{2+}$  para tioles, así como en el hecho de que las MTs son proteínas intracelulares ricas en cisteína con gran afinidad por metales divalentes, los resultados por [Yoshida et al. \(2005\)](#) indican que la interacción de  $\text{Hg}^{2+}$  (derivado de  $\text{Hg}^0$ ) con ligandos que contiene -SH- en el SNC probablemente representa un evento de mediación importante de toxicidad.

Estudios in vitro basados en el cultivo de células ([Brookes & Kristt, 1989](#)), dirigidos a neurotoxicidad inducida por  $\text{Hg}^0$ , se han llevado a cabo con  $\text{Hg}^{2+}$  ([Albrecht & Matyja, 1996](#); [Brookes & Kristt, 1989](#)) como un sustituto de  $\text{Hg}^0$  ya que este último rápidamente se biotransforma a  $\text{Hg}^{2+}$ . Los resultados han señalado deshomeostasis de glutamato como un evento crítico de toxicidad inducida mediada por  $\text{Hg}^{2+}$ . Los resultados refuerzan que el estado de tior intracelular es probablemente responsable de los efectos de  $\text{Hg}^{2+}$  en la mediación de la deshomeostasis de glutamato en los astrocitos. Esta hipótesis se ve reforzada por el hecho de que la actividad de los transportadores de glutamato de astrocitos es sensible a los agentes tior ([Volterra, Trotti, Tromba, Floridi, & Racagni, 1994](#)).

Aunque los datos sobre los mecanismos de mediación de neurotoxicidad de  $\text{Hg}^0$  son escasos, la evidencia existente sugiere que

los cambios en el estado redox de -SH- que contienen las proteínas juegan un papel crítico ([Yoshida et al., 2005](#)). Sin embargo, basado en la alta afinidad de  $Hg^{2+}$  para selenoles, es razonable sugerir que selenoproteínas también podrían mediar los efectos neurotóxicos observados después de exposición a  $Hg^0$ . Esta idea se basa en la mayor afinidad de  $Hg^{2+}$  para selenoles en comparación con tioles ([Suzuki, Sasakura, & Yoneda, 1998](#)). [Carvalho, Chew, Hashemy, Lu, and Holmgren \(2008\)](#) observaron que la tiorredoxinareductasaselenoproteína (TrxR) se inhibe selectivamente por  $Hg^{2+}$  y llegaron a la conclusión de que la potencia mercurial significativa para enlazar con el grupo selenol en el sitio activo de TrxR, representa un importante mecanismo molecular de su toxicidad. Debido a la interacción probable entre  $Hg^{2+}$  (derivado de  $Hg^0$ ) y selenoles en el SNC, la posible participación de las selenoproteínas en la neurotoxicidad provocada por  $Hg^0$  representa un campo de investigación importante que merece mayor atención.

### **1.3 Transporte, metabolismo y excreción de MeHg**

Por otro lado, el Hg especialmente en forma de MeHg, pueden llegar al torrente sanguíneo mediante el tracto gastrointestinal, atravesando barreras hasta alcanzar el SNC, y los diferentes órganos ya mencionados ([Amos et al., 2013](#)), comportándose como neurotóxico y causando

discapacidades del desarrollo neurológico como el lenguaje y déficit de aprendizaje/atención ([Freire et al., 2010](#)). Investigaciones anteriores han indicado que la exposición prenatal y postnatal al Hg, incluso a niveles bajos (por ejemplo, concentraciones de Hg<1 mg/g en cabello de niños), puede dar lugar a efectos significativos en el crecimiento y el desarrollo. Estilo de vida materna y la exposición a toxinas ambientales como el Hg, también se han considerado como una creciente amenaza para la salud prenatal/postnatal. Teniendo en cuenta que el Hg puede pasar a través de la barrera de la placenta y la sangre-cerebro hasta el feto..

El MeHg es un compuesto orgánico de Hg que se encuentra en el medio ambiente acuático. La mayoría de MeHg se deriva de la metilación del mercurio inorgánico, llevado a cabo principalmente por microorganismos acuáticos. En consecuencia, las poblaciones que dependen de las dietas de peces pueden estar expuestas a altos niveles de MeHg ([Clarkson et al., 2003](#)). MeHg es bien absorbida por el tracto gastrointestinal (alrededor de 95%) (Miettinen, 1973). Después de la absorción, más de 90% de MeHg en la sangre tiene ubicación intracelular (unido a la hemoglobina de los eritrocitos); la fracción presente en la sangre es de aproximadamente 6%, alcanza en

completo equilibrio entre la sangre y los tejidos. En los seres humanos expuestos oralmente a MeHg, el porcentaje (del total) de Hg inorgánico en la sangre, la leche materna y en la orina es 7%, 39% y 73%, respectivamente, lo que sugiere que el Hg inorgánico es un importante metabolito excretable de MeHg. Además, la evidencia experimental muestra que el MeHg también puede ser excretado a través de la vía biliar, probablemente en complejo con glutatión (GSH), como un mercapturo de GSH (CH<sub>3</sub>Hg-SG) ([Ballatori, Gatmaitan, & Truong, 1995](#)).

Entre los órganos diana de la toxicidad MeHg, el SNC representa el principal refleja su transporte eficiente en el cerebro. Transporte MeHg a través de la barrera hematoencefálica, así como su absorción por las células neuronales, se produce a través de un complejo MeHg-L-cisteína, que es transportado por el transportador de aminoácidos neutros de tipo L ([Kerper, Ballatori, & Clarkson, 1992](#); [Yin et al., 2008](#)). Es de destacar que un alto porcentaje de Hg inorgánico (por encima del 80%) se encuentra en el cerebro de un individuo de 30 años que estuvo expuesto al metilmercurio a los 8 años de edad (22 años antes) con indicios de una alta persistencia de Hg en el cerebro después de la exposición MeHg. Aunque MeHg es bien reconocido como un neurotóxico, actuando en sitios biomoleculares específicas, la

desalquilación de MeHg en Hg inorgánico probablemente explica la persistencia de Hg en el cerebro, y potencialmente de larga duración resultados neurológicos. MeHg se transfiere desde la madre embarazada al feto, alcanzando el cerebro del feto.

Estudios epidemiológicos muestran que la exposición materna a MeHg durante el embarazo causa déficits neurológicos en su descendencia ([Murata, Weihe, Budtz-Jørgensen, Jørgensen, & Grandjean, 2004](#)). Curiosamente, la exposición a MeHg durante el desarrollo fetal temprana está ligada a la lesión cerebral sutil a niveles muy inferiores a los que afecta el cerebro maduro ([Grandjean & Landrigan, 2006](#)), muy probablemente porque afecta a la diferenciación celular, la migración y la sinaptogénesis.

#### **1.4 Metilmercurio y neurodegeneración**

En la actualidad, no son aun completamente claros los mecanismos moleculares que median la neurotoxicidad inducida por MeHg y neurodegeneración, sin embargo, se conocen mejor en comparación con los de Hg elemental. Debido a MeHg es un monoalkilmercurial, su átomo de Hg es un monocatión ( $\text{CH}_3\text{-Hg}^+$ ), que poseen propiedades electrófilas. Como un compuesto electrófilo, MeHg interactúa y se oxida

grupos nucleófilos de varias biomoléculas; los grupos sulfhidrilo (tiol/tiolato; -SH/-S-) son objetivos importantes y relevantes de MeHg en los sistemas biológicos. De acuerdo con ello, las interacciones de MeHg con proteínas que contienen sulfhidrilo (es decir, receptores de neurotransmisores, transportistas, enzimas antioxidantes, etc), así como con tioles no proteicos (es decir, glutatión, cisteína), son acontecimientos cruciales en la mediación de su neurotoxicidad ([Clarkson et al., 2003](#)).

Por la interacción directa con tioles, así como mecanismos indirectos, MeHg puede modificar el estado de oxidación de los grupos-SH en las proteínas, modulando sus funciones. En consecuencia, las actividades de varias proteínas que contienen -SH- cuyas funciones son determinantes para la homeostasis adecuada de las células neuronales y gliales, es decir, la creatina quinasa ([Glaser et al., 2010](#)) GSH reductasa ([Stringari et al., 2008](#)), Ca<sup>2+</sup>-ATPasa ([Freitas, Rocha, Wolosker, & Souza, 1996](#)), tioredoxinareductasa ([Branco, Canário, Lu, Holmgren, & Carvalho, 2012](#)), la colina acetiltransferasa y la enolasa ([Kung, Kostyniak, Olson, Malone, & Roth, 1987](#)), son perturbados después de la exposición MeHg. Función alterada de la proteína ha postulado como un factor causante de la neurotoxicidad inducida por MeHg y la

neurodegeneración. Las dianas moleculares importantes implicados en la neurotoxicidad inducida por MeHg tienen que ver con el contenido de SH-proteínas, tioles no proteicos (representados principalmente por GSH, el principal tiol de bajo peso molecular). El conocimiento sobre la interacción química directa entre MeHg y GSH, así como su importancia en la toxicidad mercurial, data de varias décadas. Tal interacción afecta a la deposición de MeHg en los tejidos y modifica la excreción de Hg en la bilis en ratas expuestas, lo que indica que este compuesto tiol de bajo peso molecular modula su toxicidad.

La neurotoxicidad inducida por MeHg está relacionada, al menos en parte, a cambios en el estado redox de los grupos nucleófilos (principalmente tioles y selenoles) de fuentes de proteínas. Estos cambios son probablemente responsables de dos eventos importantes que se producen en el SNC de animales expuestos a MeHg, a saber, el estrés oxidativo y deshomeostasis glutamato ([Aschner, Syversen, Souza, Rocha, & Farina, 2007](#)). Desde un punto de vista mecanicista, el estado redox alterado puede representar una consecuencia de la interacción directa de los grupos nucleófilos con MeHg, así como una resultante de los efectos pro-oxidantes de ROS generados durante la exposición MeHg ([Farina, Avila, da Rocha, & Aschner, 2013](#)).

Muchas de las personas que trabajan o viven en zonas de minería de oro están muy expuestos a mercurio inorgánico a partir de la extracción de oro, como ha sido evidenciado por la presencia de altas concentraciones de Hg en la orina (U-Hg), según estudios realizados anteriormente en Filipinas ([Drasch, Böse-O'Reilly, Beinhoff, Roider, & Maydl, 2001](#)), Alemania ([Pesch et al., 2002](#)), Brasil ([Palheta & Taylor, 1995](#)), entre otros.

Otros estudios han demostrado que el MeHg puede provocar alteraciones en los microtúbulos e interferir con la consiguiente la mitosis, la migración, y la organización cortical de las neuronas. Estas alteraciones e interferencias pueden ser más severos durante el período prenatal y pueden durar hasta el período postnatal. Los niños expuestos al MeHg en el periodo prenatal o postnatal pueden presentar signos de neurotoxicidad, entre ellas la reducción de rendimiento en las pruebas neuroconductuales y alteración en el desarrollo psicomotor ([Grandjean, 2007](#)).

A pesar de que la minera artesanal del oro viene realizándose desde hace muchos años en el sur de Bolívar y es practicada por los pequeños

mineros (adultos principalmente, adolescentes y en ocasiones niños), existe suficiente evidencia que permite asociar esta actividad con efectos neurotóxicos por la exposición al Hg en sus diversas formas. No obstante, no hay estudios de esta naturaleza sobre esta población de mineros que permita conocer el impacto neurológico sobre la salud de las personas que directa o indirectamente están relacionadas con esta actividad, considerando que la minería se desarrolla con técnicas rudimentarias, escasa eficiencia y rentabilidad, además del alto riesgo y en la mayoría de los casos con altos niveles de contaminación por Hg.

### **3. METODOLOGÍA**

La metodología desarrollada en este proyecto involucró las siguientes etapas, las cuales son descritas a continuación:

#### **3.1. ETAPA 1. ÁREA DE ESTUDIO**

Este estudio fue realizado en el Distrito Minero de San Martín de Loba ubicado en el sur del departamento de Bolívar. Las muestras fueron tomadas en San Martín de Loba, Hatillo de Loba y Barranco de Loba. La ubicación geográfica de los sitios de muestreo aparece ubicada en la Figura 1.



**Figura 1.** Mapa de los sitios de muestreo.

## **3.2. RECOLECCIÓN Y PROCESAMIENTO DE MUESTRAS**

### **3.2.1 Recolección de muestras de cabello**

Durante los meses de octubre a diciembre del 2011 un total de 443 muestras de cabello humano fueron colectadas en el Distrito Minero de San Martín de Loba (Bolívar). Adicionalmente, durante diciembre de 2011 y enero de 2012, 112 muestras de la misma matriz fueron obtenidas en el municipio de Chimichagua (Cesar). Una muestra de cabello entre 50-100 mg fue tomada de la región occipital de la cabeza e

inmediatamente guardada en un sobre debidamente rotulado ([Jesus Olivero-Verbel, Roth, & Ganey, 2011](#)). Las muestras fueron enviadas a la Facultad de Ciencias Farmacéuticas de la Universidad de Cartagena para su análisis. Una vez en el laboratorio, las muestras de cabello humano fueron cortadas con tijeras de acero inoxidable hasta alcanzar una longitud de 1 mm.

### **3.2.2 Recolección de muestras de pescados**

Especímenes de diversas especies fueron obtenidos en faenas de pesca ejecutadas por pescadores artesanales de la zona en horas de la mañana. Una vez capturados, estos fueron colocados en cavas con hielo y mantenidos de esta forma hasta llegar al laboratorio en donde fueron procesados inmediatamente. En el laboratorio, las muestras se lavaron con agua de grifo y luego con agua destilada. Submuestras de músculo dorsal fueron removidas empleando cuchillos de plástico y luego mantenidas a -20 °C hasta su análisis ([José Marrugo-Negrete et al., 2008a](#)).

### **3.2.3 Recolección de muestras de sedimentos**

Las muestras de sedimentos fueron colectadas en diferentes sitios ubicados a lo largo del Distrito minero de San Martín de Loba. Para tal efecto fue utilizada una Draga Eckman, la cual fue lanzada desde ambos lados de una chalupa. Las sub-muestras fueron mezcladas para obtener una muestra compuesta, de la cual fueron tomados aproximadamente 500 g, empacados en bolsas plásticas y almacenados en hielo para su transporte a Cartagena. Una vez en las instalaciones de la Facultad de Ciencias Farmacéuticas, las muestras fueron almacenadas a -20 °C, luego liofilizadas (Labconco Freezone 2.5) a -50 °C durante 20 horas y posteriormente tamizadas y homogenizadas. Las muestras liofilizadas y homogenizadas se almacenaron en frascos de vidrio a -20 °C.

### **3.3. ANÁLISIS DE Hg EN CABELLO, PECES, Y SEDIMENTOS**

Las concentraciones de Hg total (Hg-t) en cabello humano, músculo de pescado, y sedimentos fueron determinadas empleando un espectrofotómetro de absorción atómica Zeeman RA-915+ ([Sholupov, Pogarev, Ryzhov, Mashyanov, & Stroganov, 2004](#)). La cuantificación fue realizada con curvas de calibración construidas con materiales certificados dependiendo de la matriz a analizar (IAEA-086, IAEA-085,

NIES-13 para cabello humano; IAEA-433, sedimentos; DORM-2 y TORT-2 músculo de pescados) ([Jesús Olivero-Verbel et al., 2011](#); [Jesus Olivero-Verbel et al., 2015](#)).

### **3.4. DETERMINACIÓN DE LA CONTAMINACIÓN POR Hg EN LOS SEDIMENTOS**

El índice de acumulación geoquímica ( $I_{geo}$ ) fue empleado para determinar el nivel de contaminación por Hg en sedimentos ([Muller, 1969](#)):  $I_{geo} = \log_2[C_n/AB_n]$  (1). Donde  $C_n$  es la concentración del metal en sedimentos;  $A$  es una constante (1.5) ([Bhuiyan, Parvez, Islam, Dampare, & Suzuki, 2010](#)); y  $B_n$  es el valor de background geoquímico del metal. La contaminación por Hg fue clasificada en: Clase 0 (no contaminado):  $I_{geo} \leq 0$ ; Clase 1 (no contaminado a moderadamente contaminado):  $0 < I_{geo} \leq 1$ ; Clase 2 (contaminación moderada):  $1 < I_{geo} \leq 2$ ; Clase 3 (contaminación moderada a fuertemente contaminada):  $2 < I_{geo} \leq 3$ ; Clase 4 (fuertemente contaminada):  $3 < I_{geo} \leq 4$ ; Clase 5 (fuertemente a extremadamente contaminado):  $4 < I_{geo} \leq 5$ ; Clase 6 (extremadamente contaminado):  $I_{geo} > 5$ .

### **3.5. CONSIDERACIONES ÉTICAS**

Todos los procedimientos realizados con los voluntarios participantes fueron desarrollados siguiendo parámetros internacionales y normas nacionales de bioética para realización de estudios con humanos, en particular las consideraciones señaladas en la declaración de Helsinki, incluyendo las aprobaciones del Comité de Ética de la Universidad de Cartagena, para la investigación en seres humanos, de acuerdo con la Resolución 8430 de 1993 del Ministerio de Salud de Colombia.

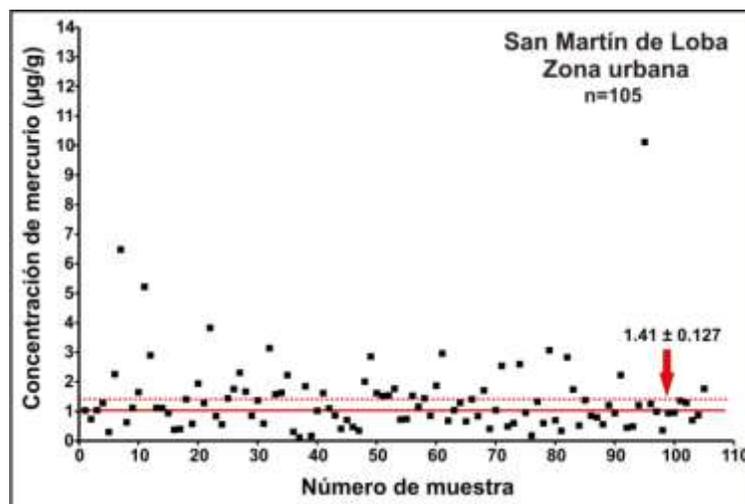
### **3.6. ANÁLISIS DE DATOS**

Los datos son presentados como la media  $\pm$  error estándar. ANOVA fue utilizado para evaluar diferencias entre los sitios de muestreo, previa revisión de normalidad y homogeneidad de varianza, utilizando las pruebas de Kolmogorov-Smirnov y Bartlett, respectivamente. En caso de ausencia normalidad, Kruskal-Wallis fue usado para la comparación de medias. El criterio de significación establecido fue de  $P < 0.05$ .

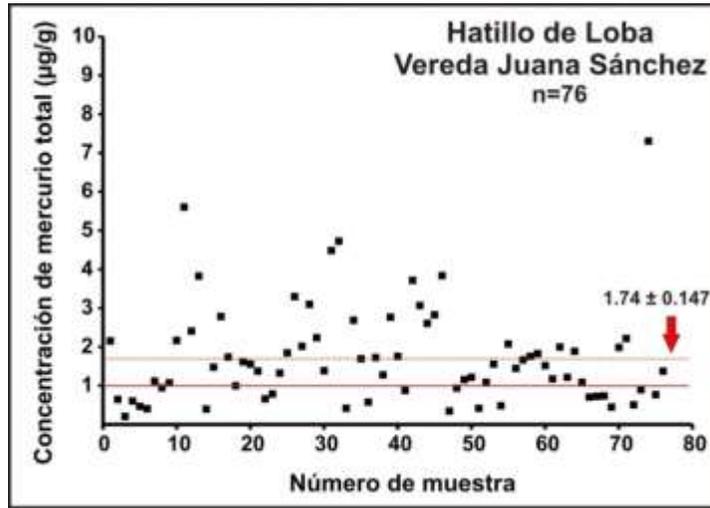
## 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 3.2.4 Mercurio en cabello humano

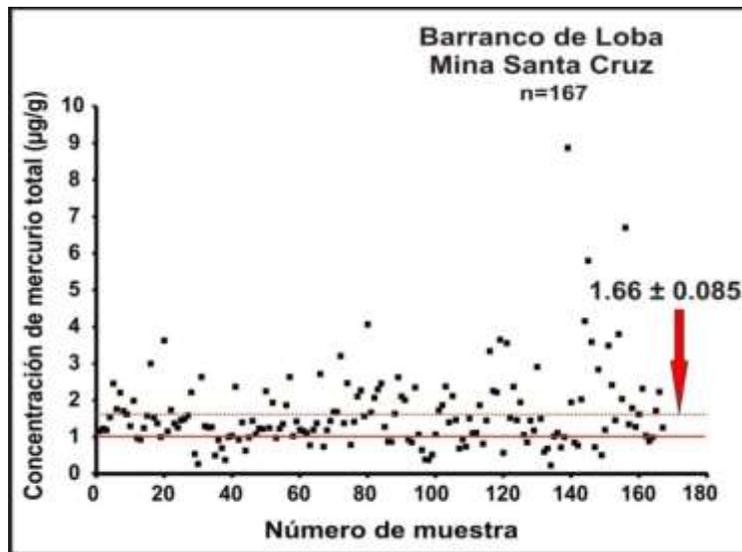
Las concentraciones de Hg-t en cabello humano colectado de personas que habitan diferentes sitios del Distrito Minero de San Martín de Loba son presentadas en la Figura 2 (A-C). Las comparaciones entre los valores promedio obtenidos para los distintos lugares del distrito minero que fueron evaluados, así como con los encontrados para una población de referencia, Chimichagua, Cesar, son mostradas en la Figura 3.



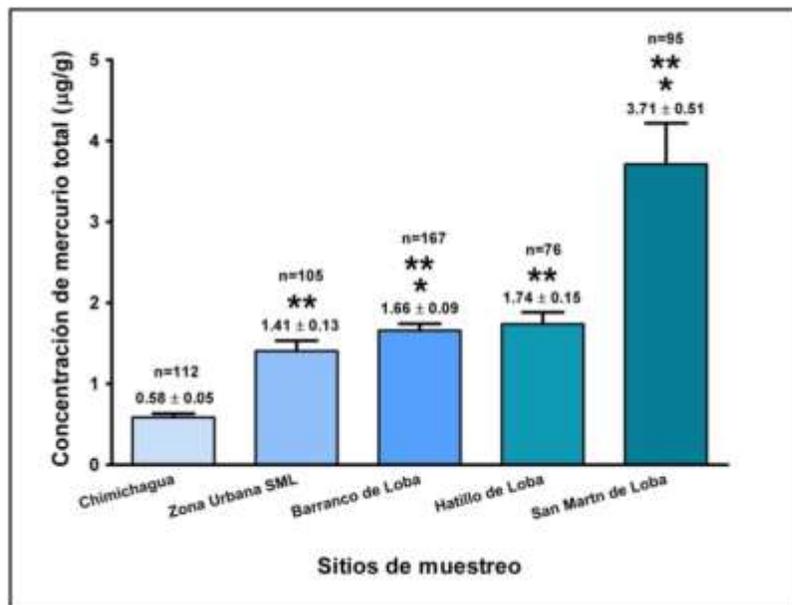
**Figura 2.A.** Concentraciones de Hg-t en San Martín de Loba (Zona Urbana). La flecha roja señala el valor que corresponde al valor promedio para el sitio.



**Figura 2.B.** Concentraciones de Hg-t en Hatillo de Loba.



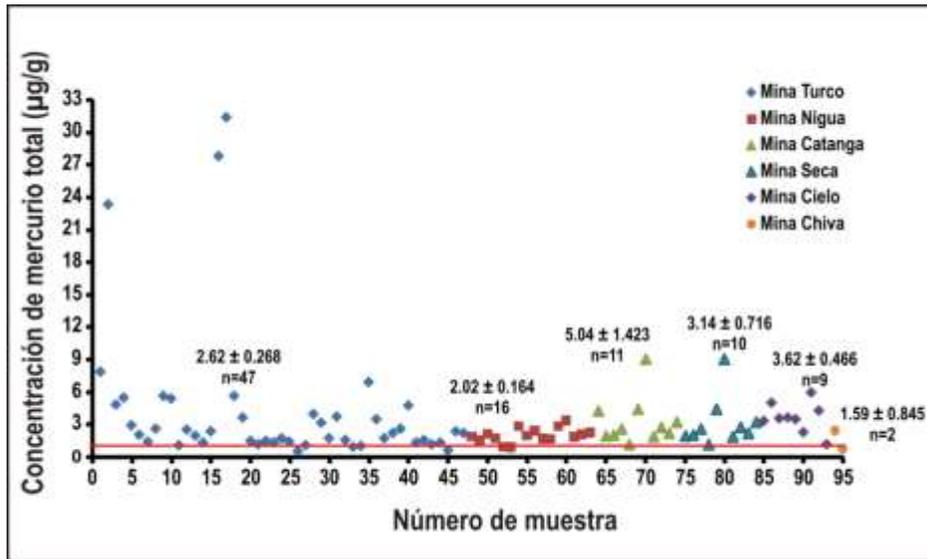
**Figura 2.C.** Concentraciones de Hg-t en Barranco de Loba.



**Figura 3.** Concentraciones de Hg-t en cabello humano de habitantes del Distrito Minero de San Martín de Loba, incluyendo los valores para mineros que laboran en minas de San Martín de Loba y el municipio de referencia. \*. Diferencias significativas entre zonas mineras y área urbana. \*\*. Diferencias significativas entre zonas mineras y sitio de referencia. ANOVA, Post test Tukey-Kramer.  $P < 0.05$ .

La media de las concentraciones para todas las muestras del distrito minero fue de  $2.05 \pm 0.126 \mu\text{g/g}$ , con valores que oscilaron entre  $0.12$  y  $31.39 \mu\text{g/g}$ .

En las minas de oro ubicadas en San Martín de Loba, los niveles de Hg-T en las diferentes minas aparecen en la Figura 4.



**Figura 4.** Concentraciones de Hg-t en mineros que laboran en las diferentes minas del Municipio de San Martín de Loba.

De acuerdo con la Figura 4, las concentraciones de Hg-t en cabello para personas que habitan en las minas o sus familias, decrecen en el siguiente orden: Mina Catanga > Mina Cielo > Mina Seca > Mina Turco > Mina Nigua > Mina Chiva. La concentración promedio obtenida en personas que laboran en estas minas fue de  $3.71 \pm 0.506 \mu\text{g/g}$ , valor varias veces superior al límite aceptado a nivel internacional como seguro para los seres humanos ( $1 \mu\text{g/g}$ ) ([Peplow & Augustine, 2011](#); [USEPA,](#)

[2005](#)). De igual forma, en la zona urbana de este mismo municipio, aunque los niveles encontrados fueron en promedio mayores a  $1 \mu\text{g/g}$  ( $1.41 \pm 0.127 \mu\text{g/g}$ ) (Figura 2A), el valor promedio sólo alcanza el 38% del encontrado en los mineros, y presenta diferencia estadística con respecto a la encontrada en las minas del municipio en cuestión.

Por su parte, las personas que trabajan en las minas de Hatillo de Loba (Figura 2B) y Barranco de Loba (Mina Santa Cruz)(Figura C), poseen niveles de mercurio total en cabello similares ( $1.74 \pm 0.147$  y  $1.66 \pm 0.085 \mu\text{g/g}$ , respectivamente), pero superiores a los encontrados en la zona urbana de San Martín de Loba. No obstante, sólo el grupo de Barranco de Loba presentó diferencias significativas al compararse con la zona urbana de San Martín de Loba.

Cuando los datos promedio obtenidos en el casco urbano de San Martín de Loba y en las minas de los diferentes municipios fueron comparados con los de la zona de referencia, es decir con el Municipio de Chimichagua, Cesar, se encontraron diferencias significativas ( $P < 0.001$ ) en todos los casos (Figura 5). Sin embargo, estos valores son comparables con los reportados por [Jesús Olivero-Verbel et al. \(2011\)](#), en donde los niveles de mercurio encontrados en Hatillo de Loba

( $1.09 \pm 0.11$   $\mu\text{g/g}$ ), Barranco de Loba ( $1.77 \pm 0.19$   $\mu\text{g/g}$ ) y San Martín de Loba ( $0.92 \pm 0.14$   $\mu\text{g/g}$ ) fueron, con excepción a Barranco de Loba, más bajos que los encontrados en este estudio ( $1.74 \pm 0.147$ ,  $1.66 \pm 0.085$   $\mu\text{g/g}$ ,  $3.71 \pm 0.506$   $\mu\text{g/g}$ , respectivamente).

A pesar de existir diferencias significativas entre las medias de mercurio total en cabello para los diferentes municipios estudiados, los valores registrados se ubican, en su gran mayoría, en un rango superior a  $1$   $\mu\text{g/g}$  e inferior a  $4$   $\mu\text{g/g}$ , excepto para la muestra de referencia (Chimichagua) que presentó un valor promedio menor a  $1$   $\mu\text{g/g}$ , lo cual evidencia la existencia de un problema de exposición a mercurio en el Distrito Minero de San Martín de Loba.

En general puede establecerse que, incluyendo las debidas consideraciones de precaución, las concentraciones de mercurio en la población estudiada son moderadamente bajas, pero muy superiores a las que poseen personas que habitan en sitios de características similares, pero sin minería aurífera, y cuyos valores de concentración de mercurio son considerados normales. Lo anterior puede tener diversas explicaciones. En primer lugar, la mayoría de las personas, mineros o sus familias, están expuestas directamente a mercurio elemental, derivado

del uso de azogue y quema de amalgama, el cual es poco acumulable por contacto, pero puede entrar al organismo por inhalación. La forma más biodisponible y tóxica del metal, el metil mercurio, llega a las personas a través del consumo de pescado ([Fang, Aronson, & Campbell, 2012](#)), siendo esta una de las principales rutas de exposición y una forma eficaz de determinar el grado de la misma ([Babi, Vasjari, Celso, & Korovesi, 2000](#); [Björnberg, Vahter, Grawé, & Berglund, 2005](#); [Johnsson, Sällsten, Schütz, Sjörs, & Barregård, 2004](#); [Johnsson, Schütz, & Sällsten, 2005](#); [McDowell et al., 2004](#); [Morrisette et al., 2004](#); [Sakamoto, Chan, Domingo, Kawakami, & Murata, 2012](#)).

Los datos presentados en este estudio son semejantes a los que han reportado diversos autores internacionales, en los cuales los niveles de mercurio en mineros son mayores a los encontrados en personas residentes en lugares alejados de las mismas ([Bose-O'Reilly et al., 2010a](#); [Bose-O'Reilly et al., 2010b](#); [Drasch et al., 2001](#); [Van Straaten, 2000](#)). Este problema es global, pero parece acentuarse en países en desarrollo en donde la base de la economía son sus recursos naturales no renovables. Ha sido estimado que alrededor de 100 millones de personas en los mismos dependen de actividades de minería en pequeña escala para poder subsistir, en especial la del oro, ([Hinton, 2006](#)). La pequeña

minería del oro contribuye significativamente al empleo rural en Colombia. Los departamentos con mayor producción de oro en kilogramos para el año 2014, según los datos del Sistema de Información Minero Colombiano fue para Antioquia (28091), aunque en Bolívar no fue alta la producción (2746,11) ([SIMCO, 2015](#)), sigue generando contaminación en esta zona del país.

Lamentablemente, nuestros mineros cuentan con pocas herramientas tecnológicas para para lograr la subsistencia diaria. Lo más simple y asequible es el proceso de amalgamación con mercurio, con sus múltiples implicaciones en la salud de las personas ([Korbas, MacDonald, Pickering, George, & Krone, 2011](#); [Murao, Naito, Dejidmaa, & Sie, 2006](#); [Jesús Olivero-Verbel et al., 2011](#); [Van Straaten, 2000](#)). Concomitante con la presencia del mercurio como agente de degradación ambiental, un problema de gran magnitud asociado con la minería aurífera, es la contaminación por sedimentos y la destrucción de los ecosistemas. Colombia es uno de los países con mayor biodiversidad en el mundo ([Quintero, 2012](#)), con más del 10% de las especies de plantas y animales. Sin embargo, el 40% del territorio está siendo utilizado o solicitado por empresas multinacionales para realizar proyectos de extracción de minerales e hidrocarburos, lo cual tiene un impacto ambiental grave

sobre el ecosistema y las comunidades de las áreas rurales. Durante el proceso de recolección de muestras de cabello, los voluntarios fueron indagados sobre diversos aspectos sociodemográficos y de salud. De acuerdo con la información suministrada en la encuesta, las personas del Distrito Minero de San Martín de Loba que participaron en este estudio fueron en su mayoría adultos, poseen muy poca formación académica, incluyen el pescado en su dieta y por lo general no fuman. Debe ser resaltado que entre el 14.5 y el 30.3% de las personas evaluadas no posee estudios de ningún tipo.

Es de importancia mencionar, que por encima de la contaminación por mercurio, los habitantes del Distrito Minero de San Martín de Loba, en particular los de Mina Santa Cruz, en Barranco de Loba, adolecen de múltiples problemas de salud pública derivados de las precarias condiciones higiénico-sanitarias en las que viven estas personas, por ejemplo, la falta de acueducto y alcantarillado. Durante las visitas realizadas a esta zona, fue muy frecuente encontrar infestaciones por piojos, o problemas de piel. Sin embargo, lo más sobresaliente en la actualidad en este asentamiento minero es la presencia de VIH-SIDA, derivado en parte de problemas de prostitución incontrolada en el

asentamiento minero, sin que autoridad alguna se haya hecho presente para evaluar la situación.

En resumen, las condiciones sanitarias del Distrito Minero de San Martín de Loba son precarias, lo cual es agravado por la baja escolaridad de sus habitantes. La utilización del mercurio en el beneficio del oro ha originado la contaminación de los ecosistemas, incluyendo el aire urbano, por ejemplo en San Martín de Loba. Si bien las concentraciones de mercurio en cabello en mineros y personas dedicadas a otras actividades están por encima de la recomendada para proteger la salud humana ( $1 \mu\text{g/g}$ ), caso contrario a lo observado en el sitio de referencia, en promedio las mismas pueden ser consideradas como moderadas, aunque su impacto sobre la salud sea apenas incipiente pero real. Es de vital importancia además recalcar que el pequeño minero debe dejar de asociarse con intoxicación severa por mercurio, y tal vez deban concentrarse esfuerzos en educación ambiental y en programas generales de educación y salud que les permita desarrollarse como comunidad.

### 3.2.5 Mercurio en pescados

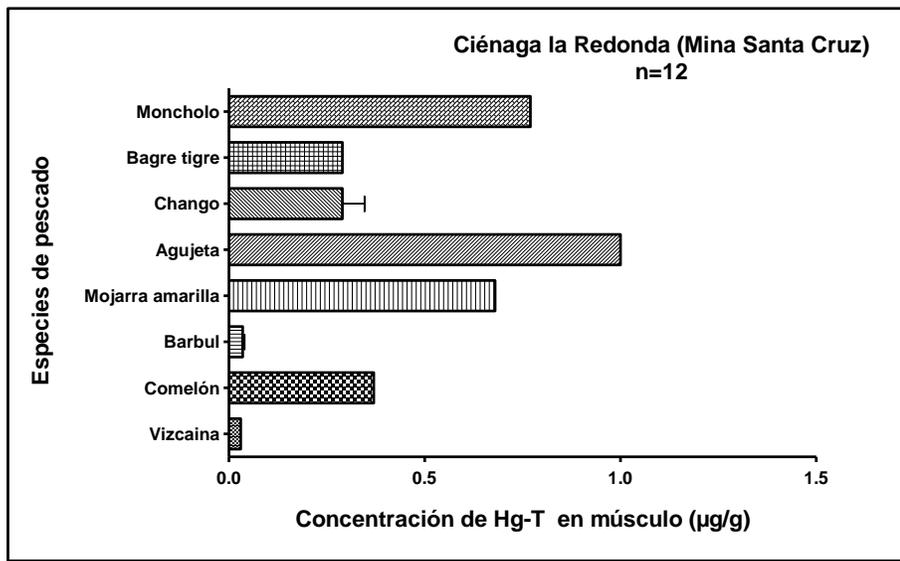
Un total de 239 muestras de músculo de pescado fueron analizadas en este trabajo, pertenecientes a 19 especies (Tabla 1).

**Tabla 1.** Especies de peces organizadas de acuerdo con su posición en la cadena trófica, colectadas en el Distrito Minero de San Martín de Loba, Sur de Bolívar, Colombia.

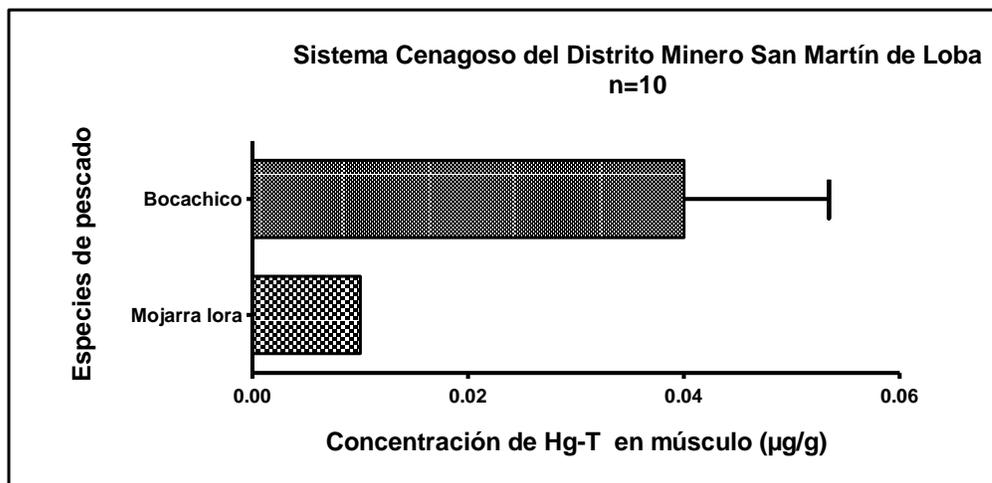
Número	Nombre común	Nombre Científico
1	Moncholo	<i>Hoplias malabaricus</i>
2	Pacora	<i>Plagioscion surinamensis</i>
3	Bagre tigre	<i>Pseudoplatystoma magdaleniatum</i>
4	Blanquillo	<i>Sorubim cuspicaudus</i>
5	Chango	<i>Cyrtocharax magdalenae</i> <i>magdalenae</i>
6	Agujeta	<i>Ctenolucius hujeta insculptus</i>
7	Doncella	<i>Ageneiosus pardalis</i>
8	Capitanejo	<i>Trachycorystes insignis</i>
9	Mojarra amarilla	<i>Caquetaia kraussii</i>
10	Mayupa	<i>Sternopygus macrurus</i>
11	Barbul	<i>Pimelodus clarias</i>

12	Arenca	<i>Triportheus magdalenae</i>
13	Dorada	<i>Brycon moorei moorei</i>
14	Comelón	<i>Leporinus muyscorum</i>
15	Bocachico	<i>Prochilodus magdalenae</i>
16	Mojarra lora	<i>Oreochromis niloticus</i>
17	Alcalde – Raspacanoa	<i>Loricaria filamentosa</i>
18	Coroncoro	<i>Hemiancistrus wilsoni</i>
19	Vizcaína	<i>Curimata (Acuticurimata) mivartii</i>

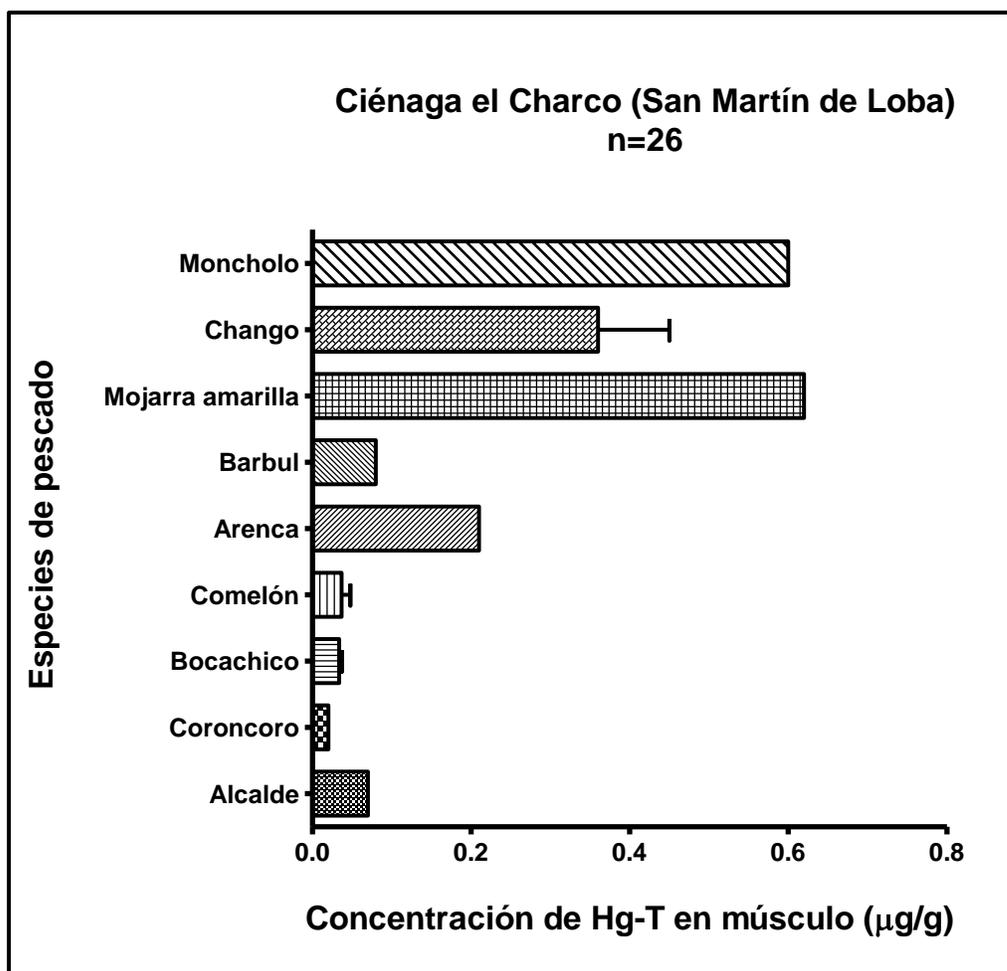
Los resultados de los análisis de Hg-t en muestras de peces colectados durante los diferentes muestreos ejecutados en el Distrito Minero de San Martín de Loba (Octubre y Diciembre de 2011; Enero de 2012) son presentados en la Figura 5 (A-H).



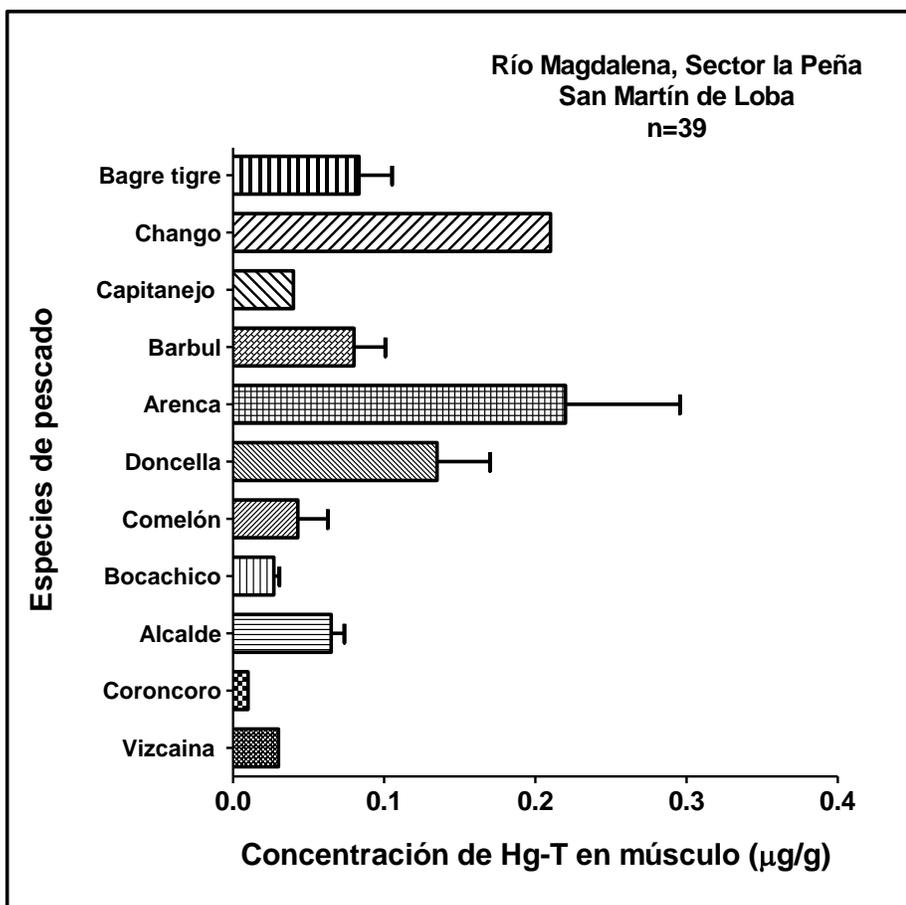
**Figura 5A.** Concentración de mercurio total en músculo de pescados obtenidos de la Ciénaga La Redonda, Mina Santa Cruz, Barranco de Loba.



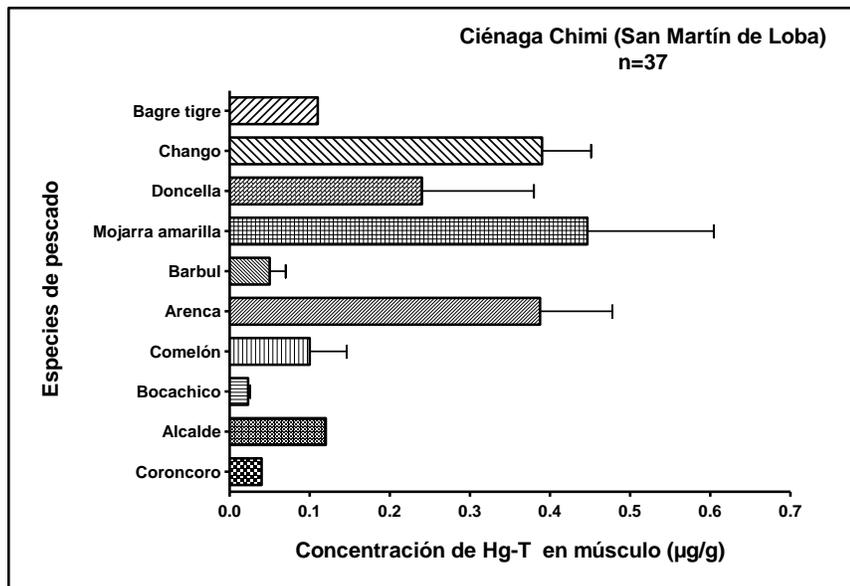
**Figura 5B.** Concentración de mercurio total en músculo de pescados obtenidos en el Sistema Cenagoso del Distrito Minero de San Martín de Loba.



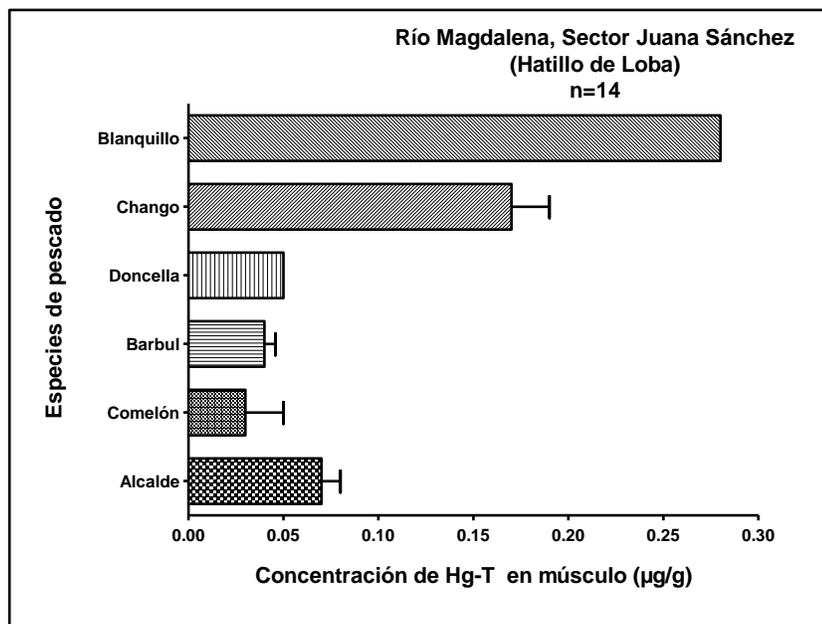
**Figura 5C.** Concentración de mercurio total en músculo de pescados obtenidos en La Ciénaga el Charco, San Martín de Loba.



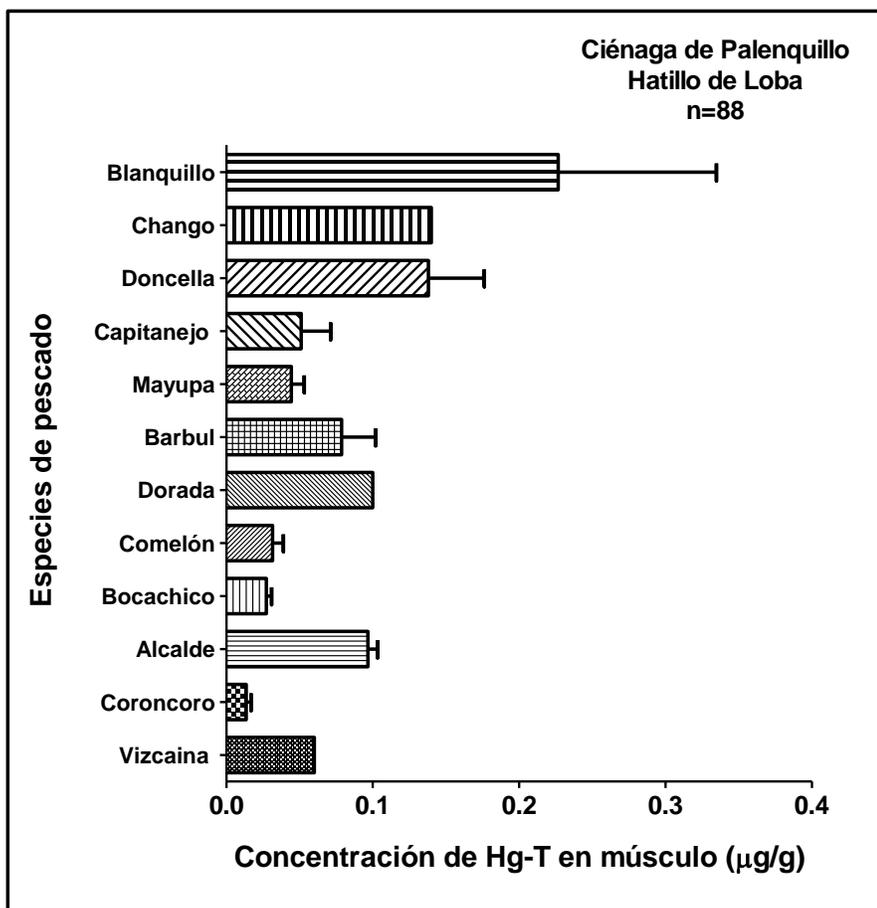
**Figura 5D.** Concentración de Hg-t en músculo de pescados obtenidos en el Río Magdalena, Sector la Peña, San Martín de Loba.



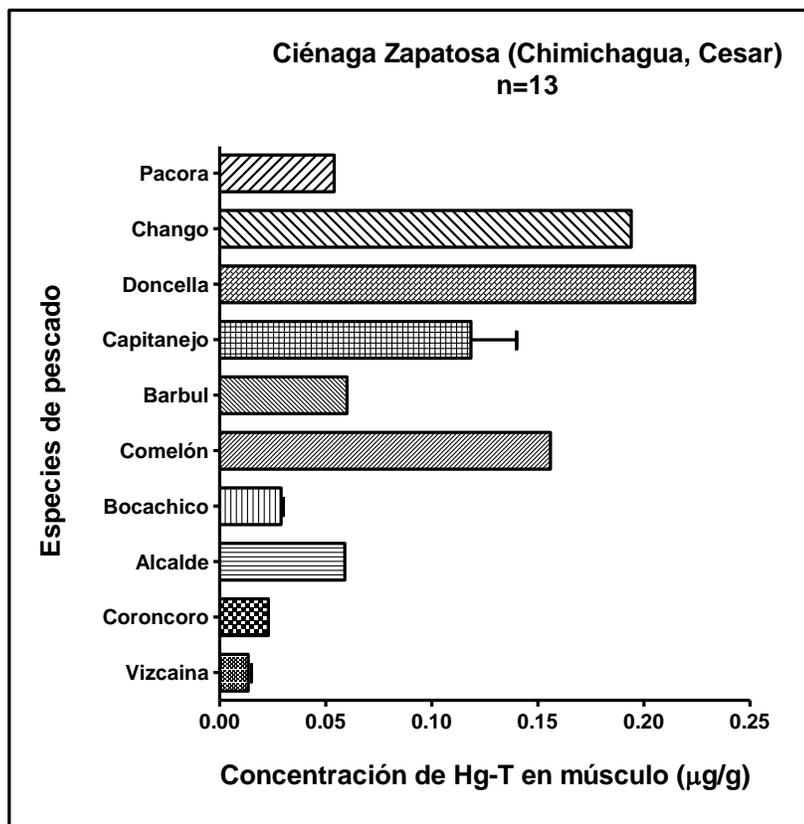
**Figura 5E.** Concentración de Hg-t en músculo de pescados obtenidos en la Ciénaga Chimí, San Martín de Loba.



**Figura 5F.** Concentración de Hg-t en músculo de pescados obtenidos en El Río Magdalena, Sector Juana Sánchez, Hatillo de Loba.



**Figura 5G.** Concentración de mercurio total en músculo de pescados obtenidos en La Ciénaga de Palenquillo, Hatillo de Loba.



**Figura 5H.** Concentración de mercurio total en músculo de pescados obtenidos en La Ciénaga de Zapatosa, Chimichagua, Cesar.

La Ciénaga Zapatosa, en Chimichagua, Cesar, fue incluida como ecosistema de referencia. Es claro que en esta ciénaga, al igual que en todas las del Distrito Minero de San Martín de Loba que fueron monitoreadas en el estudio, hay un proceso latente de biomagnificación del Hg. Es decir, especies carnívoras poseen concentraciones superiores a las no carnívoras. No obstante, también es igualmente representativo el hecho de que en los pescados de este

humedal, los niveles más altos del metal no sobrepasaron los 0.25 µg/g en las especies depredadoras. En otras palabras, la magnitud de la contaminación con mercurio está relacionada con la cercanía de los cuerpos de agua a las minas.

Debido a su alta toxicidad y la asociación con acontecimientos históricos de la contaminación del medio acuático, el mercurio ocupa un lugar destacado entre los metales pesados ([Kasper, Botaro, Palermo, & Malm, 2007](#)). Es un contaminante ambiental persistente en el ambiente ([McAloon & Mason, 2003](#)), y sufre una serie de transformaciones una vez se encuentra incorporado en los ecosistemas, siendo un ejemplo clásico de metal pesado que se bioacumula y biomagnifica en los peces, atravesando todos los niveles de la cadena alimentaria trófica.

Los peces son considerados buenos indicadores para la evaluación de la contaminación por mercurio ([Kasper et al., 2007](#)), además de constituir un recurso alimenticio fundamental. La presencia de mercurio en los mismos permite la evaluación de la biodisponibilidad del metal en los sistemas acuáticos. Varios estudios han reportado que las especies de peces con hábitos carnívoros acumulan más mercurio que aquellas no carnívoras ([Jose Marrugo-Negrete, Benitez, & Olivero-Verbel, 2008b](#);

[Jesus Olivero-Verbel, Caballero-Gallardo, & Torres-Fuentes, 2009](#); [Zhu, Zayed, Qian, De Souza, & Terry, 1999](#)). Este hecho puede emplearse como un bioindicador general de contaminación por mercurio, en especial en zonas contaminadas.

Es de importancia destacar que en este estudio fue evidenciado el fenómeno de biomagnificación del mercurio. Los niveles más altos de Hg-T fueron encontrados en peces correspondientes a niveles altos de la cadena trófica. Una de las especies de mayor consumo por las poblaciones ribereñas y que hace parte de su fuente de proteína en la dieta es el Moncholo, el cual aparece con niveles altos de Hg-T en músculo, en particular en ciénagas impactadas por minería. Este problema es igualmente severo en otras especies como el Bagre tigre, Mojarra amarilla, y Blanquillo, entre otras. De igual forma, niveles relativamente bajos siempre son encontrados en especies tales como el Bocachico y la Vizcaína, hecho que también ha sido ampliamente divulgado en la literatura ([Jose Marrugo-Negrete et al., 2008b](#)). Por su parte, la especie *Cyrtocharax magdalенаe*, conocida en el Río Magdalena como Chango, presentó concentraciones moderadamente altas de mercurio total, estando disponible en todas las estaciones de muestreo en los diferentes cuerpos de agua del Distrito Minero de San

Martín de Loba, así como en Chimichagua. Esta especie no ha sido reportada en la literatura, por lo que estos datos son los primeros que evalúan el grado de contaminación en la misma, así como la exposición ambiental al mercurio que constituye su consumo por las poblaciones del Sur del Bolívar.

Los datos mostrados señalan que la contaminación por mercurio en los peces del Distrito Minero de San Martín de Loba es extensa, y que el consumo de estos organismos puede representar un riesgo para la salud humana. La Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (EPA) ha definido la dosis de referencia (DRf), la cual corresponde a la concentración de mercurio que puede ser consumida diariamente a lo largo de la vida, sin que las personas experimenten ningún efecto adverso. De acuerdo con EPA, este valor es  $0.1 \mu\text{g}/\text{Kg}$  de peso corporal/día ([Rice, Swartout, Mahaffey, & Schoeny, 2000](#)), lo cual sugiere que para una persona promedio (75 kg), la cantidad máxima de mercurio que puede ingerir diariamente para proteger su salud es de  $7.5 \mu\text{g}$ . Si asumimos que una porción de pescado diaria tiene 100 g, es decir, 0.1 kg, entonces la concentración máxima de mercurio en peces para consumo humano no debe sobrepasar  $7.5 \mu\text{g Hg}/100 \text{ g}$ , es decir,  $0.075 \mu\text{g}/\text{g}$ .

No obstante lo anterior, los resultados mostrados para peces del distrito sugieren que muy pocas especies son aptas para el consumo humano, perteneciendo a este grupo especies comerciales como el Bocachico, la Viscaína, el Coroncoro y el Capitanejo, los cuales por lo general poseen concentraciones inferiores a 0.1 µg/g, aún en ciénagas que reciben afluentes contaminados con mercurio, como la Ciénaga la Redonda, en la Mina Santa Cruz. En cuanto a las especies con concentraciones de mercurio que efectivamente constituyen un riesgo para la salud humana, el Moncholo, la Doncella, el Bagre, la Mojarra Amarilla, la Agujeta, el Chango, y la Arenca, entre otros, son ejemplos principales del grupo.

Estas especies, independiente de si son obtenidas de una ciénaga impactada o no por la minería, no deben consumirse, en especial por los niños y las mujeres embarazadas, los grupos más susceptibles al mercurio. Las poblaciones que basan su dieta en el pescado son las más vulnerables y también las menos conscientes del riesgo que corren. El riesgo para niños y fetos es alto y ha sido demostrado la relación entre la exposición a mercurio durante el embarazo y el daño masivo ocurrido en el desarrollo del sistema nervioso ([Trasande, Landrigan, & Schechter,](#)

[2005](#)). La Agencia de Protección del Medio Ambiente de los Estados Unidos (US-EPA) estima que una de cada seis mujeres en edad fértil tienen un nivel de mercurio excesivo en este país ([Mahaffey, Clickner, & Bodurow, 2004](#)).

### **3.2.6 Mercurio en sedimentos**

Las concentraciones de mercurio total encontradas en los sedimentos colectados en el Distrito Minero de San Martín de Loba, así como el índice de acumulación geoquímica obtenido para cada sitio de muestreo es mostrado en la Tabla 2.

**Tabla 2.** Concentraciones de Hg-T en sedimentos ( $\mu\text{g/g}$ ) colectados en el Distrito Minero de San Martín de Loba.

Municipio	Sitio de Muestreo	n	Hg-T ( $\mu\text{g/g}$ )	Rango	$I_{\text{geo}}$	Calidad del Sedimento
Hatillo de Loba	Juana Sánchez, Mina Villa Kelly	8	31.75 $\pm$ 11.85	0.13-83.77	8.0-8.5*	Extremamente Contaminado
	Humedal El Palenquillo	3	50.32 $\pm$ 33.58	10.14-117.02	8.7-9.1	Extremamente Contaminado
San Martín de Loba	Mina el Caño	7	14.59 $\pm$ 12.21	0.62-87.78	6.9-7.3	Extremamente Contaminado
	Humedal El Charco	3	0.40 $\pm$ 0.09	0.30-0.57	1.7-2.2	Moderadamente Contaminado
	Ciénaga de Chimí	7	0.74 $\pm$ 0.07	0.47-1.00	2.6-3.0	Moderado a Fuertemente Contaminado
	Mina Catanga	9	63.46 $\pm$ 25.88	5.92-232.81	9.0-9.5	Extremamente Contaminado
Barranco de Loba	Mina Santa Cruz. Puerto y Ciénaga	10	1.02 $\pm$ 0.34	0.09-3.36	3.1-3.5	Fuertemente Contaminado

\*. Niveles Background: 0.08 ([Hortellani et al., 2013](#)) y 0.06 ([Lecce & Pavlowsky, 2014](#)).

Los niveles de Hg-T en sedimentos colectados en las minas del Distrito Minero de San Martín de Loba reflejan una alta contaminación con mercurio dentro de las minas de oro y en sus cercanías. Los datos para las minas representan valores obtenidos en sedimentos provenientes de las corrientes de agua cercanas que salen de las mismas, las cuales conducen los residuos líquidos hacia las ciénagas. En las minas de San Martín de Loba y Hatillo de Loba, por ejemplo, pudieron registrarse concentraciones tan altas como 232.8 µg/g (partes por millón) y  $117.02 \pm 0.218$  µg/g, respectivamente, en los caños de escorrentía, lo cual da cuenta de la extensa contaminación en estos sitios.

El panorama es muy distinto en las ciénagas que reciben la contaminación de las minas. En Mina Santa Cruz, por ejemplo, los sedimentos colectados en la ciénaga y en el puerto presentaron concentraciones relativamente bajas de mercurio. Autores como [Jose Marrugo-Negrete et al. \(2008b\)](#) reportaron concentraciones de  $0.71 \pm 0.03$  µg/g para esta misma matriz en muestras provenientes de ciénagas impactadas por la minería del oro en el departamento de Bolívar. Similarmente, estudios desarrollados en China han señalado niveles de mercurio total en sedimentos entre 0.012 a 0.07 µg/g, los cuales pueden considerarse bajos en comparación con el límite permisible, de acuerdo

con la Agencia Internacional de Energía Atómica (IAEA, por sus siglas en inglés) de 0.81 µg/g ([Kwaansa-Ansah, Agorku, & Nriagu, 2011](#)). Lo expuesto sugiere que la distribución del metal en los cuerpos afectados no sólo depende de la magnitud de la explotación, sino de factores geográficos e hidrodinámicos de las ciénagas. Este último tema, sin embargo, ha sido muy poco estudiado en el país.

No obstante lo anterior, en algunos casos, el mercurio liberado en las minas llega a las ciénagas, creando sitios con altas concentraciones del metal en sus orillas [Humedal Ciénaga de Palenquillo ( $117.02 \pm 0.218$  µg/g)]. Este hecho igualmente señala que la ubicación de los sitios de extracción minera es un factor determinante en la contaminación de las ciénagas por mercurio.

Actualmente existen alternativas para casi todas las actividades industriales y artesanales donde es empleado el mercurio, en particular tecnologías y estrategias capaces de reducir las emisiones de la mayor fuente de contaminación mercurial, las centrales térmicas alimentadas con carbón ([Bureau of Waste Prevention, 2002](#)). En Colombia, la contaminación por mercurio ha sido casi que exclusivamente asociada con las actividades de la minería del oro ([Olivero, Johnson, & Arguello,](#)

[2002](#)). La falta de normatividad ambiental, conocimiento técnico de manipulación y recuperación de mercurio, llevan a los mineros a desechar el metal en los cuerpos de agua y la atmósfera durante el proceso de extracción del oro, ocasionando una serie de consecuencias severas que han afectado a los ecosistemas y a la población humana.

## 5. CONCLUSIONES

La contaminación por Hg en el Distrito Minero de San Martín de Loba es extensa y cubre los compartimentos ambientales y humanos. Por lo que, el paso hacia las nuevas tecnologías para la extracción de oro es urgente, así como los programas para prevenir y mitigar la contaminación ambiental por este metal en Colombia.

Las medias de las concentraciones de mercurio en habitantes del Distrito Minero de San Martín de Loba, exceden lo recomendado internacionalmente para la protección de la salud humana (1 µg/g).

Los niveles de mercurio en cabello humano de habitantes del Distrito Minero de San Martín de Loba son estadísticamente superiores a los hallados en Chimichagua, un municipio sin actividad minera.

Varias especies de peces comunes en el Distrito Minero de San Martín de Loba constituyen un riesgo para la salud humana de acuerdo con sus niveles de mercurio.

Los canales y humedales cercanos a las minas de oro tienen altos niveles de contaminación por mercurio.

La contaminación por mercurio en el Distrito Minero de San Martín de Loba no está asociada exclusivamente con las zonas en donde existe extracción de oro. Las zonas urbanas reciben contaminación cruzada desde dicho proceso, exponiendo a la comunidad en general al mercurio.

## **6. RECOMENDACIONES**

Realizar estudios de biorremediación del suelo contaminado con mercurio en esta región del sur de Bolívar.

Implementar programas para prevenir y mitigar la contaminación por Hg.

## 7. REFERENCIAS

- Adjei-Kyereme, Y., Golow, A. D. A., Yeboah, P., & Pwamang, J. (2015). Mercury Concentrations in Water and Sediments in Rivers Impacted by Artisanal Gold Mining in the Asutifi District, Ghana.
- Adriano, D. C. (2001). *Mercury Trace Elements in Terrestrial Environments* (pp. 411-458): Springer.
- Albrecht, J., & Matyja, E. (1996). Glutamate: a potential mediator of inorganic mercury neurotoxicity. *Metabolic brain disease*, 11(2), 175-184.
- Amos, H. M., Jacob, D. J., Streets, D. G., & Sunderland, E. M. (2013). Legacy impacts of all-time anthropogenic emissions on the global mercury cycle. *Global Biogeochemical Cycles*, 27(2), 410-421.
- Aschner, M., Syversen, T., Souza, D., Rocha, J. B. T. d., & Farina, M. (2007). Involvement of glutamate and reactive oxygen species in methylmercury neurotoxicity. *Brazilian Journal of Medical and Biological Research*, 40(3), 285-291.
- Babi, D., Vasjari, M., Celo, V., & Korovesi, M. (2000). Some results on Hg content in hair in different populations in Albania. *Science of the total environment*, 259(1), 55-60.
- Ballatori, N., Gatmaitan, Z., & Truong, A. T. (1995). Impaired biliary excretion and whole body elimination of methylmercury in rats

with a congenital defect in biliary glutathione excretion. *Hepatology*, 22(5), 1469-1473.

Barbieri, F. L., Cournil, A., & Gardon, J. (2009). Mercury exposure in a high fish eating Bolivian Amazonian population with intense small-scale gold-mining activities. *International journal of environmental health research*, 19(4), 267-277.

Bhuiyan, M. A., Parvez, L., Islam, M., Dampare, S. B., & Suzuki, S. (2010). Heavy metal pollution of coal mine-affected agricultural soils in the northern part of Bangladesh. *Journal of hazardous materials*, 173(1), 384-392.

Björnberg, K. A., Vahter, M., Grawé, K. P., & Berglund, M. (2005). Methyl mercury exposure in Swedish women with high fish consumption. *Science of the total environment*, 341(1), 45-52.

Bose-O'Reilly, S., Drasch, G., Beinhoff, C., Rodrigues-Filho, S., Roider, G., Lettmeier, B., . . . Siebert, U. (2010a). Health assessment of artisanal gold miners in Indonesia. *Science of the total Environment*, 408(4), 713-725.

Bose-O'Reilly, S., Drasch, G., Beinhoff, C., Tesha, A., Drasch, K., Roider, G., . . . Siebert, U. (2010b). Health assessment of artisanal gold miners in Tanzania. *Science of the total Environment*, 408(4), 796-805.

- Branco, V., Canário, J., Lu, J., Holmgren, A., & Carvalho, C. (2012). Mercury and selenium interaction in vivo: effects on thioredoxin reductase and glutathione peroxidase. *Free Radical Biology and Medicine*, 52(4), 781-793.
- Brookes, N., & Kristt, D. (1989). Inhibition of amino acid transport and protein synthesis by HgCl<sub>2</sub> and methylmercury in astrocytes: selectivity and reversibility. *Journal of neurochemistry*, 53(4), 1228-1237.
- Bureau of Waste Prevention. (2002). Division of Planning and Evaluation, Massachusetts Executive Office of Environmental Affairs and Department of Environmental Protection, Evaluation of the Technological and Economic Feasibility of Controlling and Eliminating Mercury Emissions from the Combustion of Solid Fossil Fuel, Pursuant to 310 CMR 7.29-Emissions Standards for Power Plants, Dec 2002.
- Carvalho, C. M., Chew, E.-H., Hashemy, S. I., Lu, J., & Holmgren, A. (2008). Inhibition of the human thioredoxin system a molecular mechanism of mercury toxicity. *Journal of Biological Chemistry*, 283(18), 11913-11923.
- Castilhos, Z., Rodrigues-Filho, S., Cesar, R., Rodrigues, A. P., Villas-Bôas, R., de Jesus, I., . . . Brabo, E. (2015). Human exposure and risk

assessment associated with mercury contamination in artisanal gold mining areas in the Brazilian Amazon. *Environmental Science and Pollution Research*, 1-10.

Clarkson, T. W. (2002). The three modern faces of mercury. *Environmental Health Perspectives*, 110(Suppl 1), 11.

Clarkson, T. W., & Magos, L. (2006). The toxicology of mercury and its chemical compounds. *Critical reviews in toxicology*, 36(8), 609-662.

Clarkson, T. W., Magos, L., & Myers, G. J. (2003). The toxicology of mercury—current exposures and clinical manifestations. *New England Journal of Medicine*, 349(18), 1731-1737.

Counter, S. A., & Buchanan, L. H. (2004). Mercury exposure in children: a review. *Toxicology and applied pharmacology*, 198(2), 209-230.

Dekant, W., Munth, J., Pirrone, N., & Richardson, M. (2015). Opinion on environmental risks and indirect health effects of mercury from dental amalgam. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 72, 85-86.

Drasch, G., Böse-O'Reilly, S., Beinhoff, C., Roider, G., & Maydl, S. (2001). The Mt. Diwata study on the Philippines 1999—assessing mercury intoxication of the population by small scale gold mining. *Science of the Total Environment*, 267(1), 151-168.

- Dryżałowska, A., & Falandysz, J. (2014). Bioconcentration of mercury by mushroom *Xeroocomus chrysenteron* from the spatially distinct locations: Levels, possible intake and safety. *Ecotoxicology and environmental safety*, 107, 97-102.
- Faial, K., Deus, R., Deus, S., Neves, R., Jesus, I., Santos, E., . . . Brasil, D. (2015). Mercury levels assessment in hair of riverside inhabitants of the Tapajós River, Pará State, Amazon, Brazil: Fish consumption as a possible route of exposure. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, 30, 66-76.
- Fang, T., Aronson, K. J., & Campbell, L. M. (2012). Freshwater fish-consumption relations with total hair mercury and selenium among women in Eastern China. *Archives of environmental contamination and toxicology*, 62(2), 323-332.
- Farina, M., Avila, D. S., da Rocha, J. B. T., & Aschner, M. (2013). Metals, oxidative stress and neurodegeneration: a focus on iron, manganese and mercury. *Neurochemistry international*, 62(5), 575-594.
- Freire, C., Ramos, R., Lopez-Espinosa, M.-J., Díez, S., Vioque, J., Ballester, F., & Fernández, M.-F. (2010). Hair mercury levels, fish consumption, and cognitive development in preschool children from Granada, Spain. *Environmental research*, 110(1), 96-104.

- Freitas, A., Rocha, J., Wolosker, H., & Souza, D. (1996). Effects of Hg 2+ and CH 3 Hg+ on Ca 2+ fluxes in rat brain microsomes. *Brain research*, 738(2), 257-264.
- Glaser, V., Nazari, E. M., Müller, Y. M. R., Feksa, L., Wannmacher, C. M. D., Rocha, J. B. T., . . . Latini, A. (2010). Effects of inorganic selenium administration in methylmercury-induced neurotoxicity in mouse cerebral cortex. *International Journal of Developmental Neuroscience*, 28(7), 631-637.
- Grandjean, P. (2007). Methylmercury toxicity and functional programming. *Reproductive Toxicology*, 23(3), 414-420.
- Grandjean, P., Budtz-Jørgensen, E., White, R. F., Jørgensen, P. J., Weihe, P., Debes, F., & Keding, N. (1999). Methylmercury exposure biomarkers as indicators of neurotoxicity in children aged 7 years. *American Journal of Epidemiology*, 150(3), 301-305.
- Grandjean, P., & Landrigan, P. J. (2006). Developmental neurotoxicity of industrial chemicals. *The Lancet*, 368(9553), 2167-2178.
- Gray, J. E., Theodorakos, P. M., Fey, D. L., & Krabbenhoft, D. P. (2015). Mercury concentrations and distribution in soil, water, mine waste leachates, and air in and around mercury mines in the Big Bend region, Texas, USA. *Environmental geochemistry and health*, 37(1), 35-48.

- Grimaldi, M., Guédron, S., Grimaldi, C., Brearley, F., & Thomas, A. (2015). Impact of gold mining on mercury contamination and soil degradation in Amazonian ecosystems of French Guiana. *Land-Use Change Impacts on Soil Processes: Tropical and Savannah Ecosystems*, 95.
- Hightower, J. M., & Moore, D. (2003). Mercury levels in high-end consumers of fish. *Environmental Health Perspectives*, 111(4), 604.
- Hilson, G., & Pardie, S. (2006). Mercury: An agent of poverty in Ghana's small-scale gold-mining sector? *Resources Policy*, 31(2), 106-116.
- Hinton, J. (2006). Communities and small scale mining: An integrated review for development planning. *Report to the World Bank*, 213.
- Hortellani, M. A., Sarkis, J. E., Menezes, L. C., Bazante-Yamaguishi, R., Pereira, A. S., Garcia, P. F., . . . Castro, P. M. (2013). Assessment of metal concentration in the billings reservoir sediments, São Paulo State, Southeastern Brazil. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 24(1), 58-67.
- Jacobson, J. L., Muckle, G., Ayotte, P., Dewailly, É., & Jacobson, S. W. (2015). Relation of Prenatal Methylmercury Exposure from Environmental Sources to Childhood IQ. *Environmental Health Perspectives*.

JECFA. (2010). Joint FAO/WHO Expert committee on food additives. Seventy-second meeting. Rome, 16–25 February 2010. Summary and conclusions. JECFA/72/SC. Food and Agriculture Organization of the United Nations World Health Organization. Issued 16th March 2010.

Jennings, N. (1999). *Social and Labour Issues in Small-scale Mines: Report for Discussion at the Tripartite Meeting on Social and Labour Issues in Small-scale Mines, Geneva, 1999*: International Labour Organization.

Johnsson, C., Sällsten, G., Schütz, A., Sjörs, A., & Barregård, L. (2004). Hair mercury levels versus freshwater fish consumption in household members of Swedish angling societies. *Environmental research*, 96(3), 257-263.

Johnsson, C., Schütz, A., & Sällsten, G. (2005). Impact of consumption of freshwater fish on mercury levels in hair, blood, urine, and alveolar air. *Journal of Toxicology and Environmental Health, Part A*, 68(2), 129-140.

Kasper, D., Botaro, D., Palermo, E. F. A., & Malm, O. (2007). Mercúrio em peixes-fontes e contaminação. *Oecologia Brasiliensis*, 11(2), 228-239.

- Kerper, L. E., Ballatori, N., & Clarkson, T. W. (1992). Methylmercury transport across the blood-brain barrier by an amino acid carrier. *American Journal of Physiology-Regulatory, Integrative and Comparative Physiology*, 262(5), R761-R765.
- Korbas, M., MacDonald, T. C., Pickering, I. J., George, G. N., & Krone, P. H. (2011). Chemical form matters: differential accumulation of mercury following inorganic and organic mercury exposures in zebrafish larvae. *ACS chemical biology*, 7(2), 411-420.
- Kudo, A., Fujikawa, Y., Miyahara, S., Zheng, J., Takigami, H., Sugahara, M., & Muramatsu, T. (1998). Lessons from Minamata mercury pollution, Japan—after a continuous 22 years of observation. *Water Science and Technology*, 38(7), 187-193.
- Kung, M. P., Kostyniak, P., Olson, J., Malone, M., & Roth, J. A. (1987). Studies of the in vitro effect of methylmercury chloride on rat brain neurotransmitter enzymes. *Journal of Applied Toxicology*, 7(2), 119-121.
- Kwaansa-Ansah, E., Agorku, S., & Nriagu, J. (2011). Levels of total mercury in different fish species and sediments from the Upper Volta Basin at Yeji in Ghana. *Bulletin of environmental contamination and toxicology*, 86(4), 406-409.

- Lecce, S. A., & Pavlowsky, R. T. (2014). Floodplain storage of sediment contaminated by mercury and copper from historic gold mining at Gold Hill, North Carolina, USA. *Geomorphology*, 206, 122-132.
- Lombardi, G., Lanzirotti, A., Qualls, C., Socola, F., Ali, A.-M., & Appenzeller, O. (2012). Five hundred years of mercury exposure and adaptation. *BioMed Research International*, 2012.
- Mahaffey, K. R., Clickner, R. P., & Bodurow, C. C. (2004). Blood organic mercury and dietary mercury intake: National Health and Nutrition Examination Survey, 1999 and 2000. *Environmental health perspectives*, 112(5), 562.
- Marrugo-Negrete, J., Benitez, L. N., & Olivero-Verbel, J. (2008b). Distribution of mercury in several environmental compartments in an aquatic ecosystem impacted by gold mining in northern Colombia. *Archives of environmental contamination and toxicology*, 55(2), 305-316.
- Marrugo-Negrete, J., Verbel, J. O., Ceballos, E. L., & Benitez, L. N. (2008a). Total mercury and methylmercury concentrations in fish from the Mojana region of Colombia. *Environmental geochemistry and health*, 30(1), 21-30.

- Mason, R. P., Fitzgerald, W. F., & Morel, F. M. (1994). The biogeochemical cycling of elemental mercury: anthropogenic influences. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58(15), 3191-3198.
- McAloon, K. M., & Mason, R. P. (2003). Investigations into the bioavailability and bioaccumulation of mercury and other trace metals to the sea cucumber, *Sclerodactyla briareus*, using in vitro solubilization. *Marine pollution bulletin*, 46(12), 1600-1608.
- McDowell, M. A., Dillon, C. F., Osterloh, J., Bolger, P. M., Pellizzari, E., Fernando, R., . . . Jones, R. L. (2004). Hair mercury levels in US children and women of childbearing age: reference range data from NHANES 1999-2000. *Environmental health perspectives*, 1165-1171.
- Morrisette, J., Takser, L., St-Amour, G., Smargiassi, A., Lafond, J., & Mergler, D. (2004). Temporal variation of blood and hair mercury levels in pregnancy in relation to fish consumption history in a population living along the St. Lawrence River. *Environmental research*, 95(3), 363-374.
- Muller, G. (1969). Index of geoaccumulation in sediments of the Rhine River.
- Murao, S., Naito, K., Dejidmaa, G., & Sie, S. H. (2006). Mercury content in electrum from artisanal mining site of Mongolia. *Nuclear*

*Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 249(1), 556-560.

Murata, K., Weihe, P., Budtz-Jørgensen, E., Jørgensen, P. J., & Grandjean, P. (2004). Delayed brainstem auditory evoked potential latencies in 14-year-old children exposed to methylmercury. *The Journal of pediatrics*, 144(2), 177-183.

Myers, G. J., Davidson, P. W., Watson, G. E., van Wijngaarden, E., Thurston, S. W., Strain, J., . . . Bovet, P. (2015). Methylmercury exposure and developmental neurotoxicity. *Bulletin of the World Health Organization*, 93(2), 132A-132B.

Nair, A., Jordan, M., Watkins, S., Washam, R., DuClos, C., Jones, S., . . . Blackmore, C. (2014). Fish consumption and hair mercury levels in women of childbearing age, Martin County, Florida. *Maternal and child health journal*, 18(10), 2352-2361.

Newland, M. C., Warfvinge, K., & Berlin, M. (1996). Behavioral Consequences of in Utero Exposure to Mercury Vapor: Alterations in Lever-Press Durations and Learning in Squirrel Monkeys. *Toxicology and applied pharmacology*, 139(2), 374-386.

Nimick, D. A., Caldwell, R. R., Skaar, D. R., & Selch, T. M. (2013). Fate of geothermal mercury from Yellowstone National Park in the

Madison and Missouri Rivers, USA. *Science of the Total Environment*, 443, 40-54.

Olivero-Verbel, J., Caballero-Gallardo, K., & Negrete-Marrugo, J. (2011). Relationship between localization of gold mining areas and hair mercury levels in people from Bolivar, north of Colombia. *Biological trace element research*, 144(1-3), 118-132.

Olivero-Verbel, J., Caballero-Gallardo, K., & Torres-Fuentes, N. (2009). Assessment of mercury in muscle of fish from Cartagena Bay, a tropical estuary at the north of Colombia. *International journal of environmental health research*, 19(5), 343-355.

Olivero-Verbel, J., Caballero-Gallardo, K., & Turizo-Tapia, A. (2015). Mercury in the gold mining district of San Martin de Loba, South of Bolivar (Colombia). *Environmental Science and Pollution Research*, 22(8), 5895-5907.

Olivero-Verbel, J., Roth, R. A., & Ganey, P. E. (2011). Dioxin alters inflammatory responses to lipopolysaccharide. *Toxicol. Environ. Chem*, 93(6), 1180-1194.

Olivero-Verbel, J., Young-Castro, F., & Caballero-Gallardo, K. (2014). Contaminación por mercurio en aire del distrito minero de San Martín de Loba en el departamento de Bolívar, Colombia. *Revista internacional de contaminación ambiental*, 30(1), 07-13.

- Olivero, J., Johnson, B., & Arguello, E. (2002). Human exposure to mercury in San Jorge river basin, Colombia (South America). *Science of the total environment*, 289(1), 41-47.
- Olivero Verbel, J., & Johnson-Restrepo, B. (2002). El lado gris de la minería del oro: la contaminación con mercurio en el norte de Colombia. *Colombia: ALPHA Impresores Ltda.*
- Palheta, D., & Taylor, A. (1995). Mercury in environmental and biological samples from a gold mining area in the Amazon region of Brazil. *Science of the Total Environment*, 168(1), 63-69.
- Passos, C. J., & Mergler, D. (2008). Human mercury exposure and adverse health effects in the Amazon: a review. *Cadernos de Saúde Pública*, 24, s503-s520.
- Peplow, D., & Augustine, S. (2011). Community-led assessment of risk from exposure to mercury by native Amerindian Wayana in Southeast Suriname. *Journal of environmental and public health*, 2012.
- Pesch, A., Wilhelm, M., Rostek, U., Schmitz, N., Weishoff-Houben, M., Ranft, U., & Idel, H. (2002). Mercury concentrations in urine, scalp hair, and saliva in children from Germany. *Journal of exposure analysis and environmental epidemiology*, 12(4), 252-258.
- Poulin, J., Gibb, H., & Prüss-Üstün, A. (2008). Assessing the environmental burden of disease at national and local levels.

- Quénel, P., Saviuc, P., & Godard, E. (2007). Le mercure en Guyane— Risques sanitaires et Enjeux de Santé Publique. *Bulletin d'Alerte et de Surveillance Antilles Guyane*, 7, 16.
- Quintero, M. E. (2012). Una mirada a los Parques Nacionales en el mundo. Caso: Parques Nacionales en Venezuela y en el Estado Mérida. *Visión Gerencial*, 10(2).
- Rice, G., Swartout, J., Mahaffey, K., & Schoeny, R. (2000). Derivation of US EPA's oral Reference Dose (RfD) for methylmercury. *Drug and chemical toxicology*, 23(1), 41-54.
- Rojas, M., Nakamura, K., Seijas, D., Squillante, G., Pieters, M. A., & Infante, S. (2007). Mercurio en el cabello como bioindicador de exposición en una población costera de Venezuela. *Investigación Clínica*, 48(3), 305-315.
- Rustam, H., & Hamdi, T. (1974). Methyl mercury poisoning in Iraq. *Brain*, 97(3), 499-510.
- Sakamoto, M., Chan, H. M., Domingo, J. L., Kawakami, S., & Murata, K. (2012). Mercury and docosahexaenoic acid levels in maternal and cord blood in relation to segmental maternal hair mercury concentrations at parturition. *Environment international*, 44, 112-117.

- Schweinsberg, F. (2010). Mercury-yesterday, today, and tomorrow. *Umweltmedizin in Forschung und Praxis*, 15(6), 331-340.
- Sholupov, S., Pogarev, S., Ryzhov, V., Mashyanov, N., & Stroganov, A. (2004). Zeeman atomic absorption spectrometer RA-915+ for direct determination of mercury in air and complex matrix samples. *Fuel Processing Technology*, 85(6), 473-485.
- SIMCO. (2015). Sistema de Información Minero Colombiano [en línea] [http://www.upme.gov.co/generadorconsultas/Consulta\\_Series.aspx?idModulo=4&tipoSerie=116&grupo=356&FechaInicial=31/12/1990&FechaFinal=31/12/2015](http://www.upme.gov.co/generadorconsultas/Consulta_Series.aspx?idModulo=4&tipoSerie=116&grupo=356&FechaInicial=31/12/1990&FechaFinal=31/12/2015).
- Stringari, J., Nunes, A. K., Franco, J. L., Bohrer, D., Garcia, S. C., Dafre, A. L., . . . Aschner, M. (2008). Prenatal methylmercury exposure hampers glutathione antioxidant system ontogenesis and causes long-lasting oxidative stress in the mouse brain. *Toxicology and applied pharmacology*, 227(1), 147-154.
- Suzuki, K. T., Sasakura, C., & Yoneda, S. (1998). Binding sites for the (Hg-Se) complex on selenoprotein P. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-Protein Structure and Molecular Enzymology*, 1429(1), 102-112.
- Swain, E. B., Jakus, P. M., Rice, G., Lupi, F., Maxson, P. A., Pacyna, J. M., . . . Veiga, M. M. (2007). Socioeconomic consequences of mercury

use and pollution. *AMBIO: A Journal of the Human Environment*, 36(1), 45-61.

Tack, F. M., Vanhaesebroeck, T., Verloo, M. G., Van Rompaey, K., & Van Ranst, E. (2005). Mercury baseline levels in Flemish soils (Belgium). *Environmental pollution*, 134(1), 173-179.

Telmer, K., & Veiga, M. (2008). World emissions of mercury from small scale artisanal gold mining and the knowledge gaps about them. *GMP presentation, Rome*.

Tomiyasu, T., Kono, Y., Kodamatani, H., Hidayati, N., & Rahajoe, J. S. (2013). The distribution of mercury around the small-scale gold mining area along the Cikaniki river, Bogor, Indonesia. *Environmental research*, 125, 12-19.

Trasande, L., Landrigan, P. J., & Schechter, C. (2005). Public health and economic consequences of methyl mercury toxicity to the developing brain. *Environmental health perspectives*, 590-596.

USEPA. (2005). US. Environmental Protection Agency, Office of Science and Technology, Office of Water) Water quality criterion for the protection of human health. Methylmercury. ([www.epa.gov/waterscience/criteria/methylmercury/document.html](http://www.epa.gov/waterscience/criteria/methylmercury/document.html)). Acesso em 01/02/2011.

- Van Straaten, P. (2000). Mercury contamination associated with small-scale gold mining in Tanzania and Zimbabwe. *Science of the Total Environment*, 259(1), 105-113.
- Varian-Ramos, C. W., Swaddle, J. P., & Cristol, D. A. (2014). Mercury reduces avian reproductive success and imposes selection: an experimental study with adult-or lifetime-exposure in zebra finch. *PloS one*, 9(4), e95674.
- Veiga, M. M., Shoko, D., Spiegel, S. J., Savornin, O., Raphael, P., & Castigo, P., et al., . (2005). UNIDO, Global Mercury Project. Pilot Project for the Reduction of Mercury Contamination Resulting From Artisanal Gold Mining Fields in the Manica District of Mozambique.
- Volterra, A., Trotti, D., Tromba, C., Floridi, S., & Racagni, G. (1994). Glutamate uptake inhibition by oxygen free radicals in rat cortical astrocytes. *The journal of neuroscience*, 14(5), 2924-2932.
- Webb, J., Mainville, N., Mergler, D., Lucotte, M., Betancourt, O., Davidson, R., . . . Quizhpe, E. (2004). Mercury in fish-eating communities of the Andean Amazon, Napo river valley, Ecuador. *EcoHealth*, 1(2), SU59-SU71.
- Yard, E. E., Horton, J., Schier, J. G., Caldwell, K., Sanchez, C., Lewis, L., & Gastañaga, C. (2012). Mercury exposure among artisanal gold

- miners in Madre de Dios, Peru: a cross-sectional study. *Journal of Medical Toxicology*, 8(4), 441-448.
- Yin, Z., Jiang, H., Syversen, T., Rocha, J. B., Farina, M., & Aschner, M. (2008). The methylmercury-l-cysteine conjugate is a substrate for the L-type large neutral amino acid transporter. *Journal of neurochemistry*, 107(4), 1083-1090.
- Yoshida, M., Watanabe, C., Horie, K., Satoh, M., Sawada, M., & Shimada, A. (2005). Neurobehavioral changes in metallothionein-null mice prenatally exposed to mercury vapor. *Toxicology letters*, 155(3), 361-368.
- Zhu, Y., Zayed, A., Qian, J., De Souza, M., & Terry, N. (1999). Phytoaccumulation of trace elements by wetland plants: II. Water hyacinth. *Journal of Environmental Quality*, 28(1), 339-344.