

ORIGINAL

## Spatial distribution and evaluation of environmental pollution by mercury in the Mojana region, Colombia

### Distribución espacial y evaluación de la contaminación ambiental por mercurio en la región de la Mojana, Colombia

José Marrugo-Negrete<sup>1\*</sup> Ph.D; José Pinedo-Hernández<sup>1</sup> M.Sc;  
Roberth Paternina-Urbe<sup>1</sup> M.Sc, Liliana Quiroz-Aguas<sup>2</sup> Esp; Sergio Pacheco-Florez<sup>2</sup> Ing.

<sup>1</sup>University of Córdoba, Faculty of Basic Sciences, Chemistry Department, Water, Applied and Environmental Chemistry Group, Laboratory of Toxicology and Environmental Management, Montería, Colombia. <sup>2</sup>Corporation for the Sustainable Development of La Mojana and El San Jorge, CORPOMOJANA, San Marcos, Sucre, Colombia. Correspondence: [joseluismarrugo@gmail.com](mailto:joseluismarrugo@gmail.com)

Received: May 2018; Accepted: November 2018.

#### ABSTRACT

**Objective.** To evaluate the distribution of total mercury (THg) in surface sediments, fish, hair, rice plants, and macrophytes, as well as the geoaccumulation index by THg in sediments and the risk potential for fish consumption in different municipalities affected by gold mining activities that have developed around in the Mojana region, Colombia. **Materials and methods.** The THg concentration was determined by thermal decomposition, using a direct DMA-80 mercury analyzer. **Results.** On average, the concentrations of THg in fish was  $0.223 \pm 0.027$   $\mu\text{g/g}$ . Of the total fish samples, 11.6% exceeded the permissible limit established by the World Health Organization (0.5  $\mu\text{g/g}$ ), being 4.2% for non-carnivorous species and 7.4% for carnivorous species. Of the fish species, 76.9% showed risk index (HI) values greater than 1. The Geoaccumulation Index (Igeo) in sediments shows a contamination degree from non-polluted to moderate pollution for the different sampling stations. Hair THg concentrations ranged between 0.17-8.8  $\mu\text{g/g}$ . Of the population, 47% exceeds the permissible limit established as a reference by the USEPA (1  $\mu\text{g/g}$ ). THg concentrations in macrophytes (*Eichhornia crassipes*) and rice crop plants were higher in sampling stations that receive water currents that carry contaminating loads from mining areas, a similar trend presented for sediments and fish. **Conclusions.** Mining activities have generated a process of gradual contamination by Hg in the food chain and currently levels in fish, rice and hair represent a serious concern for human health.

**Keywords:** Mercury; mining industry; public health (Sources: DeCS, MESH).

#### RESUMEN

**Objetivo.** Se evaluó la distribución de mercurio total (HgT) en sedimentos superficiales, peces, cabello, plantas de arroz y macrofitas, como también el índice de geoacumulación por HgT en sedimentos y el potencial de riesgo por consumo de pescado en diferentes municipios afectados por actividades de minería aurífera que se han desarrollado alrededor en la región de la Mojana, Colombia. **Materiales y métodos.** La concentración de HgT se determinó mediante descomposición térmica, utilizando un analizador directo de mercurio DMA-80. **Resultados.** En promedio, las concentraciones de HgT en peces fueron  $0.223 \pm$

0.027  $\mu\text{g/g}$ . Del total de las muestras, 11.6% de peces sobrepasaron el límite permisible establecido por la Organización Mundial de la Salud (0.5  $\mu\text{g/g}$ ), siendo 4.2% para especies no carnívoras y 7.4% para especies carnívoras. De las especies ícticas, 76.9% presentan valores de índice de riesgo (HI) superiores a 1. El Índice de Geoacumulación (Igeo) en sedimentos, presenta grado de contaminación de no-contaminado a contaminación moderada para las diferentes estaciones de muestreo. La concentración de HgT en cabello osciló entre 0.17 – 8.8  $\mu\text{g/g}$ . 47% de la población supera el límite permisible establecido como referencia por USEPA: 1  $\mu\text{g g}^{-1}$ . Las concentraciones de HgT en macrofitas (*Eichhornia crassipes*) y plantas de cultivos de arroz fueron superiores en estaciones de muestreo que reciben corrientes de agua que transportan cargas contaminantes desde áreas de explotación mineras, tendencia similar presentada para sedimentos y peces. **Conclusiones.** Las actividades mineras han generado un proceso de contaminación gradual por Hg en la cadena alimenticia y actualmente los niveles en peces, arroz y cabello representan una seria preocupación para la salud humana.

**Palabras clave:** Industria minera; mercurio; salud pública (*Fuentes: DeCS, MESH*).

## INTRODUCTION

Mercury is a not essential element for human life, because it does not have a known physiological importance, it is considered a global pollutant, which represents a danger to human and environmental health (1). Gold mining activities in many developing countries using the amalgamation process with mercury (Hg) have generated a gradual contamination process by this metal (2-4).

In Colombia, on average gold mining activities have produced negative environmental impacts due to the uncontrolled use of Hg (5). One of the most affected ecosystems is the Mojana region, which is considered one of the most biodiverse areas of the planet (6). The Mojana is located on the Colombian Caribbean coast, characterized by being an area of productive wetlands that belong to the Momposina depression. It acts as a regulator of three major rivers: Magdalena, Cauca and San Jorge, which collect waste containing toxic metals from the mining areas of the South of Bolívar, The San Jorge Basin and The Northeast of Antioquia (7). These wetlands are fundamental for the floods damping, as they facilitate the decantation and accumulation of sediments, which are essential functions in the environmental regulation and the ecological balance for the Caribbean Coast and the country. Different studies show the presence of mercury contamination in the Mojana region as a consequence of the use in the gold beneficiation processes in the Cauca, San Jorge and Magdalena rivers basins (8-10).

Therefore, it is necessary to continue evaluating the behavior of mercury concentrations in the different environmental matrices and their evolution over time, due to the problem of mercury contamination in the area. The purpose of this research was to determine the mercury levels for different environmental matrices in the low mountain floodplains complex in the Mojana region. In addition, this research evaluated the mercury

## INTRODUCCIÓN

El mercurio es un elemento no esencial para la vida humana, debido a que no tiene una importancia fisiológica conocida, se considera un contaminante global, lo que representa un peligro para la salud humana y ambiental (1). Las actividades de extracción de oro en muchos países en desarrollo que utilizan el proceso de amalgamación con mercurio (Hg) han generado un proceso de contaminación gradual por este metal (2-4).

En Colombia, las actividades relacionadas con la minería aurífera han producido impactos ambientales negativos debido al uso incontrolado del Hg; en promedio (5). Uno de los ecosistemas más afectados es la región de la Mojana, considerada una de las zonas de mayor biodiversidad del planeta (6). Ubicada en la costa Caribe colombiana y caracterizada por ser una zona de humedales productivos que pertenecen a la depresión momposina. Actúa como regulador de tres grandes ríos: el Magdalena, el Cauca y el San Jorge que recogen residuos que contienen metales tóxicos de las zonas mineras del sur de Bolívar, cuenca del San Jorge y nordeste de Antioquia (7). Estos humedales, son fundamentales en la amortiguación de inundaciones, pues facilitan la decantación y la acumulación de sedimentos, que son funciones indispensables en la regulación ambiental, equilibrio ecológico para la costa Caribe y el país. Diferentes estudios evidencian la presencia de contaminación con mercurio en la región de la Mojana como consecuencia del uso en los procesos de beneficio del oro en las cuencas de los ríos Cauca, San Jorge y Magdalena (8-10).

Por lo anterior, se hace necesario seguir evaluando el comportamiento de las concentraciones de mercurio en las diferentes matrices ambientales y su evolución en el tiempo, debido a la problemática de contaminación por mercurio en la zona. El objetivo de este trabajo fue determinar los niveles de mercurio para diferentes matrices ambientales

spatial distribution along different sampling sites, and established the potential health risk of the surrounding inhabitants.

## MATERIALS AND METHODS

**Study area.** The Mojana region is located in northwestern Colombia (Figure 1). This region has an approximate extension of 5545 km<sup>2</sup>, a population of 316.320 inhabitants and includes the Municipalities of Achi, Ayapel, Caimito, Guaranda, Majagual, San Benito, San Marcos, Magangué, San Jacinto, and Sucre (11). The Mojana receives loads contaminated with mercury and other metals from the Cauca and San Jorge rivers during the rainy season (7), from Colombia's largest gold zone (South of Bolívar, San Jorge river basin and Northeast of Antioquia). The operation of the dredger is the method used to extract sedimentary deposits from the watercourse. These materials are subjected to the selection of particle size, concentration by gravity and then they are treated with elemental Hg for gold amalgamation. The amalgam rich in gold is burnt outdoors to obtain the precious metal, without the proper equipment to recover the Hg. This usually occurs along the banks, where the Hg reaches the watercourse and the atmosphere during the amalgamation and the burning process, respectively (7,8).

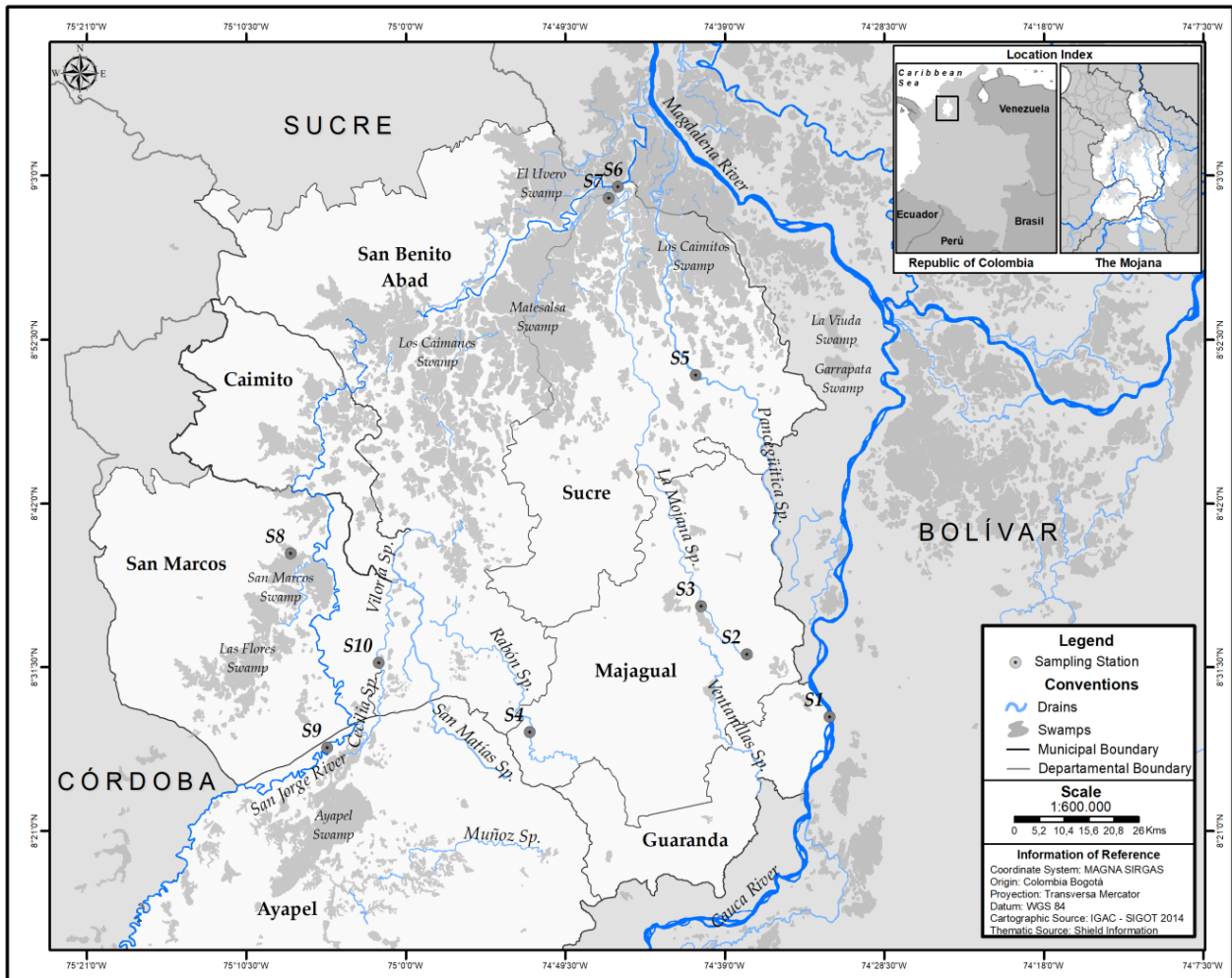
**Samples collection.** The sampling was carried out in 10 stations (Figure 1) between January and October of 2017. The stations were selected taking into account the influence they have in each municipality, and that are directly impacted by the waters and the flood events of the Cauca, San Jorge, and Magdalena rivers. Surface sediment samples were obtained with a van Veen type dredge launched from a boat, the procedure was carried in 2009 and was a point of comparison for the study (2017) when working with the same sampling stations. During the sediment sampling, samples of macrophytes (*Eichhornia crassipes*) were collected manually from different sites. Later in the laboratory they were washed with distilled water, dried in adsorbent towels at room temperature, stored at -4°C, lyophilized and homogenized for further analysis (12). Species were collected during fishing campaigns with local fishermen (n = 380). The fish species collected were: *Tripotheus magdalenae*, *Prochilodus magdalenae*, *Curimata magdalenae*, *Curimata mivartii*, *Acestrorhynchidae*, *Caquetaia kraussi*, *Hoplias malabaricus*, *Plagioscion surinamensis*, *Pseudoplatystoma fasciatum*, *Rhamdia sebae*, *Sorubin cuspicaudus*, *Ageneiosus caucanus*, *Ctenoluciidae*. These species were selected based on their economic importance, abundance and

en el complejo de planicies inundables de baja montaña en la región de la Mojana. Además, evaluar la distribución espacial de mercurio a lo largo de diferentes sitios de muestreo y establecer el riesgo potencial en la salud de los habitantes aledaños.

## MATERIALES Y MÉTODOS

**Área de estudio.** La región de la Mojana está ubicada en el noroeste de Colombia (Figura 1). Extensión aproximada de 5545 km<sup>2</sup>, población de 316.320 habitantes e incluye los Municipios de Achi, Ayapel, Caimito, Guaranda, Majagual, San Benito, San Marcos, Magangué, San Jacinto y Sucre (11). Ésta recibe cargas contaminadas con mercurio y otros metales desde los ríos Cauca y San Jorge durante el período lluvioso (7), derivadas de la minería de la zona aurífera más grande de Colombia (sur de Bolívar, cuenca del San Jorge y nordeste de Antioquia). El trabajo de dragado es el método usado para extraer depósitos sedimentarios del curso de agua. Estos materiales se someten a la selección del tamaño de partícula, concentración por gravedad y luego se tratan con Hg elemental para la amalgamación de oro. La amalgama rica en oro se quema al aire libre para obtener el metal precioso, sin el equipo adecuado para recuperar el Hg. Esto ocurre generalmente a lo largo de las riberas, donde el Hg alcanza el curso de agua y atmósfera durante la amalgamación y proceso de la quema, respectivamente (7,8).

**Recolección de muestras.** El muestreo se realizó en 10 estaciones (Figura 1) entre el mes de enero a octubre de 2017. Las estaciones fueron seleccionadas teniendo en cuenta la influencia que presentan en cada municipio y que son directamente impactadas por las aguas de la corriente y los eventos de inundación del río Cauca, San Jorge y Magdalena. Se obtuvieron muestras de sedimentos superficiales con una draga tipo van Veen lanzada desde un bote, procedimiento realizado para el año 2009 y punto de comparación para el estudio (2017) al trabajar con igual estaciones de muestreo. Durante el muestreo de sedimentos, muestras de macrófitas (*Eichhornia crassipes*) fueron recolectadas manualmente de diferentes sitios. Posteriormente en el laboratorio fueron lavadas con agua destilada, secadas en toallas adsorbentes, almacenadas a -4°C, liofilizadas y homogenizadas hasta su posterior análisis (12). Se colectaron especies ícticas durante campañas de pesca con pescadores locales (n=380). Las especies ícticas colectadas fueron: *Tripotheus magdalenae*, *Prochilodus magdalenae*, *Curimata magdalenae*, *Curimata mivartii*, *Acestrorhynchidae*, *Caquetaia kraussi*, *Hoplias malabaricus*, *Plagioscion surinamensis*,



**Figure 1.** The Mojana region (Colombia). Sampling stations: 1. Cauca River, 2. Caño Mojana - Paraiso, 3. Caño Mojana - Boca Modesto, 4. Caño Rabon - Sierpita Arriba, 5. Caño Panceguita - Boca Higueros, 6. San Antonio marsh, 7. Machado marsh, 8. San Marcos marsh, 9. San Jorge River - Lorenzana, 10. Caño Viloria - Boca Caño Lata.

different trophic levels. Samples for analysis were obtained by removing the pectoral fin on the left side next to the skin and with a plastic knife a 3 cm wide section of tissue was cut. Hair samples were taken from communities near the sampling sites ( $n=120$ ). A sample of approximately 100-200 mg of hair from the scalp of the occipital region was removed with scissors. The samples were stored in paper envelopes for further laboratory treatment. In three rice-growing areas (*Oryza sativa*) per municipality, three plants were harvested per crop, then they were stored in individual paper bags and transported to the laboratory. The tissues were separated into root, stem, fruit, and shell, dried at 40°C for 48 h, stored in labeled plastic bags until further analysis.

*Pseudoplatystoma fasciatum*, *Rhamdia sebae*, *Sorubim cuspicaudus*, *Ageneiosus caucanus*, *Ctenolucidae*. Estas especies fueron seleccionadas con base en su importancia económica, abundancia y diferentes niveles tróficos. Las muestras para análisis se obtuvieron retirando la aleta pectoral del lado izquierdo junto a la piel y con cuchillo plástico se cortó una proporción de 3 cm de ancho de tejido. Las muestras de cabello fueron de comunidades cercanas de los sitios de muestreo ( $n=120$ ). Una muestra de aproximadamente 100-200 mg de cabello del cuero cabelludo de la región occipital se retiró utilizando tijeras. Las muestras fueron almacenadas en sobres de papel para su posterior tratamiento en laboratorio. En tres zonas de cultivo de arroz (*Oryza sativa*) por municipio, se recolectaron tres plantas por cultivo, almacenadas en bolsas de papel individuales y transportadas al



**Samples analysis.** The total concentration of Hg (THg) in sediments (0.1 g), fish (50 mg), macrophytes (30 mg), and hair (30 mg) was determined by thermal decomposition detected by atomic absorption spectrometry, using a direct mercury analyzer DMA-80, Milestone Instruments. The method was validated with certified reference material for sediments (IAEA-405, HgT: 0.810 µg/g), Macrophytes (leaves of tomatoes: CRM-1753a, HgT: 0.034±0.004 µg/g), fish (IAEA-407, HgT: 0.222±0.6 µg/g) and hair (CRM-397 HgT: 12.3±0.5 µg/g). The recovery percentage in sediments was 98.0±0.23%, in tomato leaves was 97.8±0.31%, in fish was 98.6±0.35%, and in hair was 96.7±0.4%. The detection limit was 0.001 µg/g, calculated as the mean plus three times the standard deviation (SD).

**Geoaccumulation index (Igeo).** The contamination degree was calculated according to the geoaccumulation index (Igeo) previously described by Marrugo-Negrete et al. (13), using background value 0.075 µg/g (7) and the equation:

$$I_{geo} = \log_2 \frac{C_n}{1,5B_n}$$

Where,

Cn: Hg concentration in soil samples

Bn: background geochemical concentration of the metal (n)

Factor 1.5: correction of background matrix-lithospheric effects.

**Potential risk due to fish consumption.** Surveys were applied to people (Fishermen n=120) in the different municipalities of the Mojana region, to know the consumed amount of each species, as well as the frequency of weekly fish consumption. The evaluation of the risk potential with Hg was estimated using the methodology described by Fuentes-Gandara et al (14) and using the average body weight (70 Kg).

**Statistical analysis.** The results for each sample were calculated as the mean ± the standard error (s) of the triplicate determinations. Hg levels were not distributed normally (Kolmogorov-Smirnov test). The Spearman test was used to evaluate the correlation. The non-parametric Mann-Whitney U test was used to evaluate if there were significant differences between the different sampling stations. The criterion of significance was established p<0.05. The statistical analysis was performed with the software Statgraphics Centurion XV.II.

laboratorio. Los tejidos fueron separados en raíz, tallo, fruto, y cascara, secados a 40°C durante 48 h, almacenados y rotulados en bolsas plásticas hasta su posterior análisis.

**Análisis de muestras.** La concentración de Hg total (HgT) en sedimentos (0.1 g), peces (50 mg), macrófitas (30 mg) y Cabello (30 mg) se determinó mediante descomposición térmica detectada por espectrometría de absorción atómica, mediante analizador directo de mercurio DMA-80, Milestone Instruments. El método fue validado con material de referencia certificado para sedimentos (IAEA-405; 0.810 µg/g), macrófitas (CRM-1753a; 0.034±0.004 µg/g), peces (IAEA-407; 0.222±0.6 µg/g) y Cabello (CRM-397; 12.3±0.5 µg/g). El porcentaje de recuperación en sedimentos fue 98.0 ± 0.23 %, Hojas de tomate de 97.8±0.31%, peces 98.6 ± 0.35 % y cabello 96.7±0.4%. El límite de detección fue de 0.001 µg/g, calculado como la media más tres veces la desviación estándar (SD).

**Índice de geoacumulación (Igeo).** El grado de contaminación se calculó en función del índice de geoacumulación de Muller (Igeo) definido previamente por Marrugo-Negrete et al (13), utilizando valor background 0.075 µg/g (7) y la ecuación:

$$I_{geo} = \log_2 \frac{C_n}{1,5B_n}$$

Donde,

Cn: concentración de Hg en las muestras de suelo  
Bn: concentración geoquímica de fondo del metal (n)

Factor 1.5: corrección de matriz de fondo - efectos litosféricos.

**Riesgo potencial por consumo de pescado.** Se realizaron encuestas aplicadas a personas (pescadores n=120) en los diferentes municipios de la región de la Mojana, para conocer la cantidad consumida de cada especie y frecuencia de consumo de pescado semanalmente. La evaluación del riesgo potencial se estimó mediante la metodología descrita por Fuentes - Gandara et al (14), utilizando peso corporal promedio (70 kg).

**Análisis estadístico.** Los resultados para cada muestra se calcularon como la media ± desviación estándar (s) de las determinaciones por triplicados. Los niveles de Hg no se distribuyeron en la normalidad (prueba de Kolmogorov-Smirnov). Se utilizó la prueba de Spearman para evaluar la correlación. La prueba no paramétrica U de Mann-Whitney se utilizó para evaluar si había diferencias significativas entre las diferentes estaciones de muestreo. El criterio de significancia se estableció p<0.05. El análisis estadístico se realizó con el software Statgraphics Centurion XV.II.

## RESULTS

**Hg concentrations in sediments.** The concentration of THg in sediments is shown in table 1. The lowest concentration of THg was in station S5 (2009: 0.078  $\mu\text{g/g}$ , 2017: 0.044  $\mu\text{g/g}$ ) with statistically significant difference compared to the station of highest concentration S1 (2009: 0.325  $\mu\text{g/g}$ ; 2017: 0.224  $\mu\text{g/g}$ ) In general, the average THg concentration in sediments for 2009 was  $0.187 \pm 0.08 \mu\text{g/g}$  while for 2017 it was  $0.097 \pm 0.049 \mu\text{g/g}$ , indicating that the Hg concentration showed a decrease as a function of time.

**Table 1.** THg concentrations ( $\mu\text{g/g}$ ) in sediments from the Mojana region.

Station	Municipality	THg, $m \pm \text{SEM}$		Igeo	
		2009	2017	2009	2017
S1	Guaranda	0.325 $\pm$ 0.098	0.224 $\pm$ 0.040	1.53	1.00
S2	Majagual	0.133 $\pm$ 0.072	0.083 $\pm$ 0.006	0.24	-0.43
S3	Majagual	0.156 $\pm$ 0.087	0.065 $\pm$ 0.007	0.47	-0.79
S4	Majagual	0.112 $\pm$ 0.031	0.081 $\pm$ 0.006	-0.01	-0.47
S5	Sucre	0.078 $\pm$ 0.023	0.044 $\pm$ 0.006	-0.53	-1.35
S6	Sucre	0.292 $\pm$ 0.082	0.085 $\pm$ 0.016	1.38	-0.41
S7	San Benito	0.195 $\pm$ 0.094	0.125 $\pm$ 0.020	0.79	0.16
S8	San Marcos	0.182 $\pm$ 0.066	0.104 $\pm$ 0.018	0.69	-0.11
S9	Ayapel	0.257 $\pm$ 0.049	0.085 $\pm$ 0.007	1.19	-0.40
S10	San Marcos	0.144 $\pm$ 0.041	0.076 $\pm$ 0.009	0.36	-0.57

**Hg Concentrations in fish.** Thirteen species were captured in total (Table 2). The species with the highest frequency of collection were non carnivorous: *Prochilodus magdalenae* (14.7%), *Curimata magdalenae* (12.6%), *Acestrorhynchidae* (10.5%), and *Tripotheus magdalenae* (9.5%); Carnivorous: *Hoplias malabaricus* (11.6%) and *Caquetaia kraussi* (9.5%). On average, the THg concentration in fish was  $0.270 \pm 0.117 \mu\text{g/g}$ , the species *Curimata mivartii* had the lowest concentration of THg:  $0.073 \pm 0.033 \mu\text{g/g}$ , while *Plagioscion surinamensis* had the highest concentration of THg:  $0.578 \pm 0.392 \mu\text{g/g}$ . Of the samples, 11.6% exceeded the WHO established permissible limit (0.5  $\mu\text{g/g}$ ), with 4.2% for non-carnivorous species and 7.4% for carnivorous species. In general, the municipality of Guaranda has the highest concentrations of Hg for the carnivorous species (0.474  $\mu\text{g/g}$ ) and non-carnivorous species (0.253  $\mu\text{g/g}$ ), followed by the municipality of San Marcos, San Benito de Abad, Sucre and finally Majagual, with statistically

## RESULTADOS

**Concentraciones de Hg en sedimentos.** La concentración de HgT en sedimentos se muestra en la tabla 1. La menor concentración de HgT se presentó en la estación S5 (2009: 0.078  $\mu\text{g/g}$ ; 2017: 0.044  $\mu\text{g/g}$ ) con diferencia estadísticamente significativa respecto a la estación de mayor concentración S1 (2009: 0.325  $\mu\text{g/g}$ ; 2017: 0.224  $\mu\text{g/g}$ ). En general, el promedio de HgT en sedimentos para el año 2009 fue  $0.187 \pm 0.08 \mu\text{g/g}$  mientras que para el año 2017 fue de  $0.097 \pm 0.049 \mu\text{g/g}$  indicando que la concentración de Hg presentó una disminución en función del tiempo.

**Concentraciones de Hg en peces.** En total se capturaron 13 especies (Tabla 2). Las especies de mayor frecuencia fueron no carnívoras: *Prochilodus magdalenae* (14.7%), *Curimata magdalenae* (12.6%), *Acestrorhynchidae* (10.5%) y *Tripotheus magdalenae* (9.5%); Carnívoras: *Hoplias malabaricus* (11.6%) y *Caquetaia kraussi* (9.5%). En promedio, la concentración de HgT en peces fue  $0.270 \pm 0.117 \mu\text{g/g}$ , la especie *Curimata mivartii* presentó la menor concentración de HgT:  $0.073 \pm 0.033 \mu\text{g/g}$ , mientras que *Plagioscion surinamensis* la mayor concentración de HgT:  $0.578 \pm 0.392 \mu\text{g/g}$ . 11.6 % de las muestras sobrepasó el límite permisible establecido por la organización mundial de salud (0.5  $\mu\text{g/g}$ ), con el 4.2% en especies no carnívoras y 7.4% para especies carnívoras. En general, el municipio de Guaranda presenta las mayores concentraciones de Hg para las especies carnívoras (0.474  $\mu\text{g/g}$ ) y no carnívoras (0.253  $\mu\text{g/g}$ ), seguido del municipio de San Marcos, San Benito de Abad, Sucre y finalmente Majagual, con diferencias estadísticamente significativas ( $p < 0.05$ ) con respecto a los otros municipios (Figura 2). Lo anterior se debe posiblemente a la influencia del río Cauca, el cual es receptor de diferentes fuentes antropogénicas de contaminación por Hg (7).

**Riesgo potencial.** La ingesta semanal de metilmercurio (WIMEHg) supera en la mayoría de las especies el límite máximo permisible de 1.6  $\mu\text{g/kg/semana}$  establecido por la Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura (FAO, 2002) (Tabla 2). Además, al establecido por el Autoridad Europea de Seguridad Alimentaria (EFSA, 2012) para una ingesta semanal tolerable de MeHg (1.3  $\mu\text{g/kg/semana}$ ) expresado como Hg. La cantidad de peces consumido semanalmente (IS) fue entre 0.34 a 1.08  $\text{kg/semana}$ , superior a la cantidad máxima de pescado que se puede consumir semanalmente por persona (WFCP), excepto para las especies *Curimata mivartii* (1534.2  $\text{kg/semana}$ ), *Caquetaia kraussi* (746.7  $\text{kg/semana}$ ), y *Ctenoluciidae* (592.6  $\text{kg/semana}$ ). 77% de las especies superan los

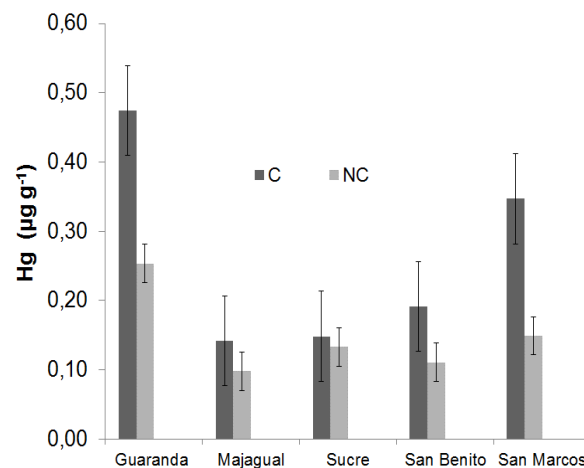
**Table 2.** THg concentrations in fish and estimation of the risk potential in the population by fish consumption.

Scientific name	HI <sup>a</sup>	HI <sup>b</sup>	IS (kg)	THg ( $\mu\text{g/g}$ ) $m \pm \text{SEM}$	Range HgT ( $\mu\text{g/g}$ )	WIMeHg ( $\mu\text{g/kg}$ )	MeHg <sup>+</sup> permissible ( $\mu\text{g/g}$ )	WFCP (g)
<i>Tripotheus magdalanae</i> (nc)	3.4	1.5	0.73	0.226 $\pm$ 0.056	0.038 - 0.475	2.36	0.146	495.6
<i>Prochilodus magdalanae</i> (nc)	4.6	2.0	1.07	0.210 $\pm$ 0.061	0.019 - 0.818	3.20	0.100	533.3
<i>Curimata magdalanae</i> (nc)	2.7	1.2	0.75	0.178 $\pm$ 0.069	0.092 - 0.707	1.90	0.142	629.2
<i>Curimata mivartii</i> (nc)	0.5	0.2	0.34	0.073 $\pm$ 0.033	0.013 - 0.356	0.35	0.316	1534.2
Acestrorhynchidae(nc)	5.1	2.2	0.95	0.265 $\pm$ 0.091	0.044 - 0.516	3.59	0.112	422.6
<i>Caquetaia kraussi</i> (nc)	1.3	0.6	0.42	0.150 $\pm$ 0.057	0.095 - 0.564	0.90	0.253	746.7
<i>Hoplias malabaricus</i> (c)	3.5	1.5	0.72	0.239 $\pm$ 0.067	0.021 - 0.803	2.46	0.148	468.6
<i>Plagioscion surinamensis</i> (c)	12.7	5.5	1.08	0.578 $\pm$ 0.392	0.024 - 1.132	8.90	0.099	193.8
<i>Pseudoplatystoma fasciatum</i> (c)	9.6	4.2	0.83	0.568 $\pm$ 0.224	0.121 - 1.391	6.71	0.129	197.2
<i>Rhamdia sebae</i> (c)	2.7	1.2	0.84	0.156 $\pm$ 0.032	0.112 - 0.201	1.88	0.126	717.9
<i>Sorubim cuspicaudus</i> (c)	8.3	3.6	0.76	0.531 $\pm$ 0.351	0.034 - 1.027	5.78	0.140	210.9
<i>Ageneiosus caucanus</i> (c)	2.6	1.1	0.84	0.150 $\pm$ 0.055	0.064 - 0.237	1.79	0.127	746.7
Ctenoluciidae(c)	1.3	0.6	0.34	0.189 $\pm$ 0.049	0.129 - 0.250	0.91	0.316	592.6

NC: not carnivore; C: carnivore; HI: irrigation rate; a: USEPA reference dose ( $0.1 \mu\text{g Hg kg bw}^{-1} \text{d}^{-1}$ ); b: acceptable daily intake determined by the WHO ( $0.23 \mu\text{g Hg kg bw}^{-1} \text{d}^{-1}$ ); IS: weekly intake; WIMeHg: weekly intake of methylmercury; MeHg<sup>+</sup>: permissible concentration of methylmercury in fish for human consumption; WFCP: maximum amount of fish that can be consumed weekly per person.

significant differences ( $p < 0.05$ ) compared to the other municipalities (Figure 2). This is possibly due to the influence of the Cauca river, which is a recipient of different anthropogenic sources of Hg contamination (7).

**Potential risk.** The weekly intake of methylmercury (WIMeHg) exceeds in most of the species the maximum allowable limit of  $1.6 \mu\text{g/kg/week}$  established by The Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO) (Table 2). In addition, it exceeds the limit established by The European Food Safety Authority (EFSA, 2012) for a tolerable weekly intake of MeHg ( $1.3 \mu\text{g/kg/week}$ ) expressed as Hg. The amount of fish consumed weekly (IS) ranged from 0.34 to 1.08 kg/week, higher than the maximum fish amount that can be consumed weekly per person (WFCP), except for the species *Curimata mivartii* (1534.2 kg/week), *Caquetaia kraussi* (746.7 kg/week), and *Ctenoluciidae* (592.6 kg/week). Of the species, 77% exceeds the reference values ( $1.3 \mu\text{g/kg/week}$  -  $1.6 \mu\text{g/kg/week}$ ), this provides evidence of a potential health risk of all the population groups, depending on the frequency of consumption. Likewise, the risk increases in the following order depending on the different species: *Curimata mivartii* < *Caquetaia kraussi* < *Ctenoluciidae* < *Ageneiosus caucanus* < *Rhamdia sebae* < *Curimata magdalanae* < *Tripotheus magdalanae* < *Hoplias malabaricus* < *Prochilodus magdalanae* < *Acestrorhynchidae* < *Sorubim cuspicaudus* < *Pseudoplatystoma fasciatum* < *Plagioscion surinamensis*. The calculation of the risk index (HI) indicates that 76.9% of the species

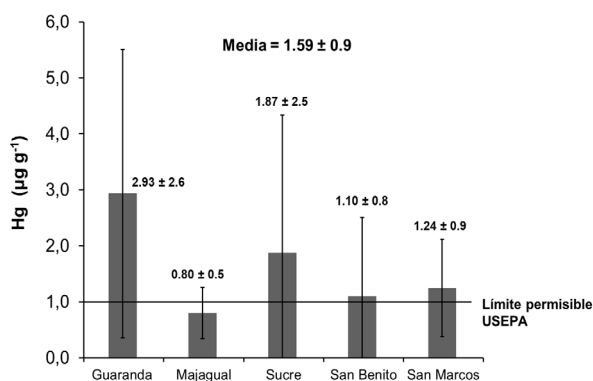


**Figure 2.** THg concentrations in fish according to municipalities in the Mojana region. C: Carnivores, NC: Not carnivores.

valores de referencia de WIMeHg ( $1.3 \mu\text{g/kg/sem}$  -  $1.6 \mu\text{g/kg/sem}$ ), esto proporciona evidencia de un posible riesgo potencial para la salud de todos los grupos de población, en función de la frecuencia de consumo. Así mismo, el riesgo aumenta en el siguiente orden en función de las diferentes especies: *Curimata mivartii* < *Caquetaia kraussi* < *Ctenoluciidae* < *Ageneiosus caucanus* < *Rhamdia sebae* < *Curimata magdalanae* < *Tripotheus magdalanae* < *Hoplias malabaricus* < *Prochilodus magdalanae* < *Acestrorhynchidae* < *Sorubim cuspicaudus* < *Pseudoplatystoma fasciatum*

have potential negative effects on human health associated with the concentration of THg in fish and the high intake of fish by the local population, being higher than 1 according to the reference dose established by the USEPA ( $0.1 \mu\text{g Hg kg bw}^{-1} \text{d}^{-1}$ ) and the WHO ( $0.23 \mu\text{g Hg kg bw}^{-1} \text{d}^{-1}$ ), except for the species *Curimata mivartii*, *Caquetaia kraussi*, and *Ctenoluciidae*.

**Concentration of Hg in hair.** The highest concentrations of Hg occur in the municipality of Guaranda ( $2.93 \pm 2.6 \mu\text{g/g}$ ), with statistically significant differences ( $p < 0.05$ ) compared to the municipalities of San Benito, Majagual and San Marcos; but without significant difference compared to the municipality of Sucre (Figure 3). The average Hg concentration per municipality exceeds the reference limit of  $1 \mu\text{g/g}$ , except for the municipality of Majagual. It should be noted that within the population group only 47.3% exceeds the permissible limit established as a reference by the USEPA. Depending on the mercury content, the order by municipality was: Majagual < San Benito < San Marcos < Sucre < Guaranda.



**Figure 3.** Mercury concentrations in hair ( $\mu\text{g/g}$ ) by municipality.

**Hg concentration in Rice.** The average concentrations of Hg in the tissues of rice plants followed the order: Root > Leaf > Stem > Shell > Grain (Table 3). From the analyzed tissues only the root presented a significant difference for the municipality of Majagual among the selected municipalities ( $p < 0.05$ ), possibly indicating that the Hg concentration in the soils may influence the metal accumulation on this plant tissue, as it has a higher exposure degree as a function of direct contact with the soil matrix (15). The highest mercury content in rice grain was shown in the municipality of Guaranda, followed by the municipalities of San Marcos, Sucre, San Benito and Majagual. The average concentration in the grain for all municipalities does not exceed the maximum allowed limit considered in the country of China of  $20 \mu\text{g/kg}$  for crops, taken as reference

< *Plagioscion surinamensis*. El cálculo del índice de riesgo (HI) indica que 76.9% de las especies presentan potenciales efectos negativos sobre la salud humana asociados a la concentración de HgT en peces y la alta ingesta de pescado por parte de la población local, al ser superiores a 1 en función de la dosis de referencia establecidos por USEPA ( $0.1 \mu\text{g Hg kg bw}^{-1} \text{d}^{-1}$ ) y OMS ( $0.23 \mu\text{g Hg kg pc}^{-1} \text{d}^{-1}$ ), excepto para las especies *Curimata mivartii*, *Caquetaia kraussi* y *Ctenoluciidae*.

**Concentración de Hg en cabello.** Las mayores concentraciones de Hg se registraron en el municipio de Guaranda ( $2.93 \pm 2.6 \mu\text{g/g}$ ), con diferencia estadísticamente significativa respecto a los municipios de San Benito, Majagual y San Marcos ( $p < 0.05$ ); pero sin diferencia significativa respecto a Sucre (Figura 3). La concentración promedio de Hg por municipio supera el límite de referencia de  $1 \mu\text{g/g}$ , excepto el municipio de Majagual. Cabe resaltar, dentro del grupo poblacional solo 47.3% supera el límite permisible establecido por USEPA. En función del contenido de mercurio el orden por municipio fue: Majagual < San Benito < San Marcos < Sucre < Guaranda.

**Concentración de Hg en Arroz.** La concentración promedio de Hg en los tejidos de plantas de arroz siguieron el orden: Raíz > Hoja > Cáscara > Tallo > Grano (Tabla 3). De los tejidos analizados solo la raíz presenta diferencia significativa para el municipio de Majagual entre los municipios seleccionados ( $p < 0.05$ ), indicando posiblemente que la concentración de Hg en los suelos puede influir en la acumulación de este tejido en la planta, al tener mayor grado de exposición en función del contacto directo con la matriz suelos (15). El contenido de mercurio más alto en grano de arroz se presentó para el municipio de Guaranda, seguido del municipio San marcos, Sucre, San Benito, y Majagual. La concentración promedio en el grano no supera el límite máximo permitido

**Table 3.** THg concentrations ( $\mu\text{g/kg}$ ) in rice plants harvested in the different municipalities of the Mojana region.

Municipality	Root	Stem	Leaf	Shell	Grain
	m $\pm$ SD				
Guaranda	46.5 $\pm 7.1^a$	14.3 $\pm 8.2$	21.6 $\pm 5.6$	22.7 $\pm 12.5$	15.3 $\pm 11.3$
Sucre	62.2 $\pm 2.3^a$	9.5 $\pm 4.3$	37.6 $\pm 19.7$	8.1 $\pm 6.6$	11.6 $\pm 9.8$
San Benito	74.7 $\pm 4.0^a$	12.1 $\pm 11.2$	31.3 $\pm 14.0$	13.6 $\pm 9.6$	10.5 $\pm 5.2$
San Marcos	93.8 $\pm 12.9^a$	13.6 $\pm 10.7$	25.3 $\pm 9.3$	13.9 $\pm 4.5$	12.0 $\pm 9.4$
Majagual	164.5 $\pm 62.5^b$	16.0 $\pm 6.6$	33.4 $\pm 15.2$	14.5 $\pm 11.1$	8.7 $\pm 4.7$



when presenting Hg pollution events. The sum of shell and grain shows that the value for each municipality would be higher than the limit established as a reference. It should be noted that the shell can be used for the preparation of food products which represents a potential risk of contamination.

**Hg concentration in macrophyta.** On average, the content of THg in the roots was  $2.9 >$  frond (aerial part), in addition for all sampling stations the THg content in roots was higher compared to the aerial part (Table 4). On average, mercury concentrations in plants harvested in the Mojana region were higher in station S1 ( $0.191 \pm 0.017$   $\mu\text{g/g}$ ), a similar trend was found for sediments and fish. There was a significant correlation between the Hg concentrations in macrophyte and sediments ( $r=0.77$ ;  $p<0.05$ ), which indicates that the THg levels in sediments reflect the spatial distribution of contamination in *E. crassipes* in the Mojana region.

**Table 4.** THg concentrations ( $\mu\text{g/g}$  dry weight) in roots and fronds of the species of macrophyte *Eichhornia crassipes*

Station	Municipality	THg, $m \pm \text{SEM}$ (Range)	
		Root	Fronde
S1	Guaranda	$0.191 \pm 0.006$ (0.166 - 0.222)	$0.049 \pm 0.004$ (0.028 - 0.068)
S2	Majagual	$0.106 \pm 0.010$ (0.066 - 0.138)	$0.037 \pm 0.008$ (0.009 - 0.063)
S3	Majagual	$0.117 \pm 0.009$ (0.084 - 0.169)	$0.036 \pm 0.004$ (0.019 - 0.053)
S4	Majagual	$0.114 \pm 0.015$ (0.052 - 0.157)	$0.045 \pm 0.007$ (0.014 - 0.077)
S5	Sucre	$0.078 \pm 0.006$ (0.054 - 0.101)	$0.032 \pm 0.006$ (0.017 - 0.069)
S6	Sucre	$0.104 \pm 0.009$ (0.067 - 0.138)	$0.042 \pm 0.008$ (0.016 - 0.089)
S7	San Benito	$0.109 \pm 0.010$ (0.065 - 0.134)	$0.039 \pm 0.006$ (0.019 - 0.069)
S8	San Marcos	$0.089 \pm 0.006$ (0.063 - 0.117)	$0.031 \pm 0.006$ (0.014 - 0.064)
S9	Ayapel	$0.121 \pm 0.006$ (0.099 - 0.132)	$0.043 \pm 0.008$ (0.018 - 0.076)
S10	San Marcos	$0.134 \pm 0.020$ (0.093 - 0.262)	$0.049 \pm 0.004$ (0.029 - 0.065)

## DISCUSSION

In the Mojana region, the concentrations of Hg in sediments would increase as a function of time, due to the flooding processes. However, when comparing the results among the different sampling years, it is found that the concentration decreases, which is possibly due to the fact that during the time elapsed between the years 2011 and 2017 in the Mojana region there have been

considerado en el país de China de  $20 \mu\text{g/kg}$  para cultivos, tomado como referencia al presentar eventos de contaminación por Hg. La sumatoria cascara y grano muestra que el valor para cada municipio sería superior al límite establecido como referencia. Cabe resaltar, la cascara puede llegar a ser utilizada para la preparación de productos alimenticios lo cual representa un riesgo potencial de contaminación.

**Concentración de Hg en macrófitas.** En promedio el contenido de HgT en raíces fue  $2.9 >$  fronde (parte aérea), además para todas las estaciones de muestreo el contenido de HgT en raíces fue superior en comparación con la parte aérea (Tabla 4). En promedio, las concentraciones de HgT en plantas recolectadas en la región de la Mojana fueron mayores en la estación S1 ( $0.191 \pm 0.017 \mu\text{g/g}$ ), tendencia similar a la encontrada para los sedimentos y peces. Se presentó una correlación significativa entre las concentraciones de Hg en macrófita y sedimentos ( $r=0.77$ ;  $p<0.05$ ), lo que indica que los niveles de HgT en sedimentos reflejan la distribución espacial de contaminación en *E. crassipes* en la región en la Mojana.

## DISCUSIÓN

En la región de la Mojana los niveles de Hg en sedimentos incrementarían en función del tiempo, debido a los procesos de inundación. Sin embargo, al comparar los resultados entre los diferentes años de muestreos se encuentra que la concentración disminuye, lo cual posiblemente se debe a que durante el tiempo transcurrido entre los años 2011 y 2017 en la región de la Mojana no se han presentado fenómenos de inundación intensos por parte de los ríos Cauca y San Jorge, como lo sucedido con el fenómeno de la niña año 2009, razón por lo cual sus cargas de contaminantes no entran al sistema de ciénagas y caños donde al perder velocidad las aguas, se decantan generando depósitos de sedimentos contaminados, y que posteriormente se transforman en otras formas más peligrosas, como el metilmercurio.

Pinedo et al (7) reportaron concentraciones de HgT superiores para algunas estaciones de muestreo, lo cual corrobora la disminución de los niveles de HgT (S1:  $0.562 \mu\text{g/g}$ , S3:  $1.103 \mu\text{g/g}$ , S7:  $0.440 \mu\text{g/g}$ , S8:  $0.654 \mu\text{g/g}$ , S10:  $0.199 \mu\text{g/g}$ ). Sin embargo, para algunas estaciones de muestreo son superiores, posiblemente al presentarse gradientes de concentración de Hg, asociadas a su posición geográfica. En general, la disminución de las concentraciones de Hg entre el año 2009 y 2017, puede explicarse en que las grandes empresas mineras de extracción de oro que existen sobre la cuenca del río Cauca, han disminuido el

no intense flood phenomena by the Cauca and the San Jorge rivers, as happened with La Niña in 2009, reason why their polluted loads do not enter the system of marshes and water channels where the water loses speed, and decant generating deposits of contaminated sediments, which later are transformed into other more dangerous forms, such as methylmercury.

Pinedo et al (7) reported higher THg concentrations for some sampling stations, which corroborates the decrease in Hg levels (S1: 0.562 µg/g, S3: 1.103 µg/g, S7: 0.440 µg/g, S8: 0.654 µg/g, S10: 0.199 µg/g). However, for some sampling stations they are higher, possibly due to the presence of Hg concentration gradients, associated with their geographical position. In general, the decrease in Hg concentrations between 2009 and 2017 can be explained by the fact that the large gold mining companies that exist on the Cauca river basin have eliminated the use of mercury in recent years. In addition, there is greater control by the environmental authorities regards the problem of Hg contamination. Although Hg concentrations have decreased as a function of time, it should be noted that background levels of Hg in sediments in the Mojana region and Southern Caribbean correspond to 0.075 µg/g and 0.077 µg/g, respectively (7,11).

Consequently, most of the sediments under study in the Mojana region can be considered contaminated based on the background level of Hg 0.075 µg/g. However, the geoaccumulation index indicates that only the station S1 has a contamination degree from uncontaminated to moderate pollution ( $0 < I_{geo} < 1$ ) for the year 2017, compared to the year 2009 in which stations S2, S3, S7, S8, and S10 ranged from uncontaminated to moderate contamination, while stations S1, S6, S9 showed a moderate contamination degree ( $0 < I_{geo} < 2$ ); corroborating that Hg contamination levels decrease as a function of time (Table 1). According to the sediments accumulation nature in water bodies, the most perceptive sediments to maintain the levels of contamination are stations S7 and S8, because they are lentic ecosystems. Excepting the station S1, where pollution levels may be associated to the hydrodynamic of the ecosystem and to the different anthropogenic sources that discharge into its channel.

Lower concentrations of Hg in fish in the municipality of Sucre can be possibly attributed to the non-influence of the Cauca River in this area, which generates absence of Hg deposition in aquatic ecosystems. It should be noted that the Mojana region has not suffered recent flooding events by Cauca and San Jorge rivers, which would imply that by not having influence of pollution, the Hg levels in their different environmental matrices decrease as a function of time. However, in fish the bioaccumulation of Hg and/or MeHg in the food chain could lead to

uso del mercurio en los últimos años. Además, existe mayor control por parte de las autoridades ambientales ante la problemática de contaminación por Hg. Aunque las concentraciones de Hg han disminuido en función del tiempo, cabe resaltar que los niveles background de Hg en sedimentos en la región de la Mojana y sur del Caribe corresponden a 0.075 µg/g y 0.077 µg/g, respectivamente (7,11).

En consecuencia, la mayor parte de los sedimentos en estudio de la región de la Mojana pueden considerarse contaminados en base al nivel background de Hg 0.075 µg/g. Sin embargo, el índice de geoacumulación indica que solo la estación S1 presenta grado de contaminación de no contaminada a moderada contaminación ( $0 < I_{geo} < 1$ ) para el año 2017, comparado con el año 2009 en que las estaciones S2, S3, S7, S8, S10 presentaron grado de no contaminado a moderada contaminación, mientras que en las estaciones S1, S6, S9 presentaron grado de contaminación moderado ( $0 < I_{geo} < 2$ ); corroborando que los niveles de contaminación con Hg disminuyen en función del tiempo (Tabla 1). Acorde a la naturaleza de acumulación de sedimentos en cuerpos de agua, los sedimentos más perceptivos a mantener los niveles de contaminación son las estaciones S7 y S8 por ser ecosistemas lénticos. Excepto la estación S1 en que los niveles de contaminación pueden estar asociados a la hidrodinámica del ecosistema y las diferentes fuentes antropogénicas que vierten en su cauce.

Las menores concentraciones de Hg en peces en el municipio de Majagual pueden ser atribuidas posiblemente a la no influencia del río Cauca en esta zona, lo cual genera ausencia de deposición de Hg en los ecosistemas acuáticos. Cabe resaltar, la región de la Mojana, no ha sufrido fenómenos de inundación recientemente por los ríos Cauca y San Jorge, lo cual daría entender que al no tener influencia de contaminación, los niveles de Hg en sus diferentes matrices ambientales disminuyen en función del tiempo. Sin embargo, en peces la bioacumulación de Hg y/o MeHg en la cadena alimentaria podría dar lugar a concentraciones elevadas en depredadores acuáticos, incluso si el medio acuático circundante tiene una concentración de MeHg muy baja (16).

También, en sitios contaminados, la metilación de Hg no sólo se ve afectada por la carga absoluta de Hg, sino también por la forma de carga de Hg, condiciones tropicales y geomorfológicas (17). Por lo tanto, las concentraciones de Hg en los peces y otros componentes de las redes alimenticias acuáticas pueden no reflejar la carga de Hg del medio circundante, si las condiciones ambientales no son propicias para la metilación microbiana de Hg.

high concentrations in aquatic predators, even if the surrounding aquatic environment has a very low concentration of MeHg (16).

Also, in contaminated sites, Hg methylation is not only affected by the absolute load of Hg, but also by the form of Hg loading, the tropical and geomorphological conditions (17). Therefore, Hg concentrations in fish and other components of aquatic food webs may not reflect the Hg load of the surrounding medium, if environmental conditions are not conducive to microbial Hg methylation. When comparing the results obtained in fish species with previous studies in the Mojana region, it is found that the results are similar and even superior to those obtained by Olivero et al (18) for the species *Ageneiosus caucanus* (0.230-0.540 µg/g), *Sorubin cuspicaudus* (0.200-0.510 µg/g), *Caquetaia kraussi* (0.020-0.560 µg/g) in the municipality of Caimito. Marrugo et al (19), for species collected in the Mojana region *Caquetaia kraussi* (1.09±0.17 µg/g), *Hoplias malabaricus* (0.58±0.05 µg/g), *Plagioscion surinamensis* (0.53±0.07 µg/g) y *Prochilodus magdalenae* (0.157±0.01 µg/g).

Marrugo et al (6) for the species *Caquetaia kraussi* (0.390±0.203 µg/g), *Hoplias malabaricus* (0.278±0.185 µg/g), *Plagioscion surinamensis* (0.307±0.126 µg/g), *Pseudoplatystoma fasciatum* (0.413±0.085 µg/g), *Rhamdia sebae* (0.395±0.217 µg/g), *Sorubin cuspicaudus* (0.465±0.091 µg/g), *Ageneiosus caucanus* (0.512±0.158 µg/g), *Tripottheus magdalenae* (0.341±0.106 µg/g), *Prochilodus magdalenae* (0.106±0.057 µg/g), *Curimata magdalenae* (0.092±0.039 µg/g), *Curimata mivartii* (0.186±0.025 µg/g). Marrugo et al (20) in the species *Hoplia malabaricus* (0.65-2.25 µg/g), *Caquetaia kraussi* (0.69 - 1.38 µg/g), and *Prochilodus magdalenae* (0.17 -0.25 µg/g). Olivero et al (9), in the mining district of San Martín de Loba, South of Bolívar (Colombia) *Caquetaia kraussii* (0.45±0.16 µg/g), *Cyrtocharax magdalenae*, (0.42±0.05 µg/g), *Tripottheus magdalenae*, (0.39±0.09 µg/g), *C. magdalenae* (0.36±0.09 µg/g).

The problem of contamination by Hg in hair in the Mojana region possibly occurs as a result of the biomagnification processes in the trophic chain and the exposure to fish consumption (21-24). When comparing the results, the Hg concentrations in hair are similar to those obtained by Olivero et al (25) for populations adjacent to the San Jorge River (4.91 ± 0.55 µg/g). Marrugo et al (19) in populations of southern Bolívar (4.7 µg/g). Gracia et al (26) in residents of the municipality of Ayapel (2.18 ± 1.77 µg/g). Olivero et al (27) in populations bordering the Cauca and Magdalena rivers, northern Colombia (0.01 - 20.14 µg/g). Marrugo et al (20) in hair (average: 6.95 µg/g) from communities near the Urrea hydroelectric

Al comparar los resultados obtenidos en especies ícticas con estudios previos en la región de la Mojana se encuentra que los resultados son similares e incluso superiores a los obtenidos por Olivero et al (18) para las especies *Ageneiosus caucanus* (0.230-0.540 µg/g), *Sorubin cuspicaudus* (0.200- 0.510 µg/g), *Caquetaia kraussi* (0.020-0.560 µg/g) en el municipio de Caimito. Marrugo et al (19), para especies colectadas en la región de la Mojana *Caquetaia kraussi* fue 1.09 ± 0.17 µg/g, *Hoplias malabaricus* (0.58 ± 0.05 µg/g), *Plagioscion surinamensis* (0.53 ± 0.07 µg/g) y *Prochilodus magdalenae* (0.157 ± 0.01 µg/g).

Marrugo et al (6) para las especies *Caquetaia kraussi* de 0.390 ± 0.203 µg/g, *Hoplias malabaricus* (0.278 ± 0.185 µg/g), *Plagioscion surinamensis* (0.307 ± 0.126 µg/g), *Pseudoplatystoma fasciatum* (0.413 ± 0.085 µg/g), *Rhamdia sebae* (0.395 ± 0.217 µg/g), *Sorubin cuspicaudus* (0.465 ± 0.091 µg/g), *Ageneiosus caucanus* (0.512 ± 0.158 µg/g), *Tripottheus magdalenae* (0.341 ± 0.106 µg/g), *Prochilodus magdalenae* (0.106 ± 0.057 µg/g), *Curimata magdalenae*(0.092 ± 0.039 µg/g), *Curimata mivartii* (0.186 ± 0.025 µg/g). Marrugo et al (20) en las especies *Hoplia malabaricus* (0.65-2.25 µg/g), *Caquetaia kraussi* (0.69 - 1.38 µg/g) y *Prochilodus magdalenae* (0.17 -0.25 µg/g). Olivero et al (9), en el distrito minero de San Martín de Loba, Sur de Bolívar (Colombia) *Caquetaia kraussii* (0.45 ± 0.16 µg/g), *Cyrtocharax magdalenae*, (0.42 ± 0.05 µg/g), *Tripottheus magdalenae*, (0.39 ± 0.09 µg/g), *C. magdalenae* (0.36 ± 0.09 µg/g).

La problemática de contaminación por Hg en cabello en la región de la Mojana posiblemente se presenta como resultado de los procesos de biomagnificación en la cadena trófica y la exposición por el consumo de pescado (21-24). Al comparar los resultados las concentraciones de Hg en cabello son similares a las obtenidos por Olivero et al (25) para poblaciones aledañas al río San Jorge (4.91 ± 0.55 µg/g). Marrugo et al (19) en poblaciones del sur de Bolívar (4.7 µg/g). Gracia et al (26) en pobladores del municipio de Ayapel (2.18 ± 1.77 µg/g). Olivero et al (27) en poblaciones aledañas al río Cauca y Magdalena, norte de Colombia (0.01 - 20.14 µg/g). Marrugo et al (20) en cabello (media: 6.95 µg/g) de comunidades cercanas a la hidroeléctrica Urrea - Colombia. Olivero et al (28) en el distrito minero de San Martín de Loba, sur de Bolívar (2.12 µg/g). Olivero et al (29) en poblaciones aledañas al río Caqueta, Amazonía colombiana (17.29 ± 0.61 µg/g).

Otro factor asociado a la problemática de contaminación por Hg en la población es el consumo de alimentos contaminados (Arroz). Lo anterior toma relevancia por el contenido de Hg cercano al límite establecido como permisible, lo

plant - Colombia. Olivero et al (28) in the mining district of San Martín de Loba, south of Bolívar (2.12 µg/g). Olivero et al (29) in populations bordering the Caqueta River, Colombian Amazonia (17.29±0.61 µg/g).

Another factor associated with the problem of contamination by Hg in the population is the consumption of contaminated food (rice). The above is relevant because of the Hg content close to the limit established as permissible, which represents a health risk. Although the results are lower than those obtained by Argumedo et al (23) in San Marcos (21.0 µg/kg) and similar to those of Argumedo et al (24) in rice grain in the municipality of Ayapel (17.05 µg/kg) and San Marcos (15.3 µg/kg); they show that pollution problems persist as a function of time. In addition, when considering biomass for agricultural food processing, contamination problems can be found in the trophic chain, generating a risk for the population (19).

*E. crassipes* is one of the predominant macrophyte species in all aquatic systems of the Mojana region. The results show that it can accumulate Hg concentrations in its tissues, which indicates that this species of plant adapts to contaminated water bodies. The reason for these results is that the roots are in direct contact with the Hg content in the water, particulate material or shallow water sediment, causing this species to be considered an effective Hg bioaccumulator. It should be noted that this species of macrophyte is used in some cases as a source of food for cattle in the study area, which is why it implies a potential health risk by bioaccumulating the Hg content and passing into the trophic chain.

In conclusion, the dynamics of mercury in the different environmental matrices evaluated in the Mojana region is complex and as such its characterization requires permanent monitoring at different chronological and geographic levels. An approach to the dynamics of mercury in the ecosystem in question should include a greater number of monitored years and sufficient replicates to determine the seasonal and sampling site variability, in addition to atmospheric measurements of mercury.

This takes more force when we consider that the mercury cycle ends in man; mercury is present mainly in the sediments and from there it passes to the water column, mercury has also been detected in aquatic macrophytes, fish and food (rice); from these, the risk of passing on to humans is generated, creating a public health problem at the national level. Reason why in order to protect riparian populations, a periodic monitoring of metals (not only Hg) and warnings associated to fish consumption should be considered mandatory;

cual representa un riesgo para la salud. Aunque los resultados son inferiores a los obtenidos por Argumedo et al (23) en San Marcos (21.0 µg/kg) y similares, a los Argumedo et al (24) en grano de arroz en el municipio de Ayapel (17.05 µg/kg) y San Marcos (15.3 µg/kg); demuestran que los problemas de contaminación persisten en función del tiempo. Además, al considerar la biomasa para procesamiento de alimentos agropecuarios se puede llegar a presentar problemas de contaminación en la cadena trófica, generando así riesgo para la población (19).

*E. crassipes* es una de las especies de macrófitas predominantes en todos los sistemas acuáticos de la región de la Mojana. Los resultados muestran que puede acumular concentraciones de Hg en sus tejidos, lo que indica que esta especie de planta se adapta a cuerpos de aguas contaminados. Esto se debe a que las raíces particularmente están en contacto directo con el contenido de Hg en el agua, material particulado o sedimento de aguas poco profundas, ocasionando que esta especie sea considerada un efectivo bioacumulador de Hg. Cabe resaltar, que esta especie de macrófita es utilizada en algunos casos como fuente de alimentación para bovino en la zona de estudio, razón por lo cual implica un riesgo potencial para la salud al bioacumular el contenido de Hg y pasar a la cadena trófica.

En conclusión, la dinámica del mercurio en las diferentes matrices ambientales evaluadas en la región de la Mojana es compleja y como tal su caracterización requiere un monitoreo permanente a diferentes niveles cronológicos y geográficos. Una aproximación a la dinámica del mercurio en el ecosistema en cuestión debe incluir un mayor número de años monitoreados y suficientes réplicas que permitan determinar la variabilidad estacional y por sitio de muestreo, además de mediciones atmosféricas de mercurio.

Lo anterior toma mayor fuerza cuando se tiene en cuenta que el ciclo del mercurio termina en el hombre; el mercurio está presente principalmente en los sedimentos y de este pasa a la columna de agua, igualmente se ha detectado el mercurio en macrófitas acuáticas, peces y alimentos (arroz); de estos se genera el riesgo de pasar a los seres humanos generando un problema de salud pública a nivel nacional. Razón por lo cual a fin de proteger las poblaciones ribereñas, un monitoreo periódico de metales (no solo Hg) y advertencias asociadas al consumo de pescado deberían ser consideradas obligatorias; entre ellas, consumo de especies de niveles tróficos bajos podría disminuir la exposición a Hg y proteger los fetos de las mujeres embarazadas; disminución de la cantidad



among them, consumption of species of low trophic levels could decrease the exposure to Hg and protect the fetuses of pregnant women; decrease in the amount of fish consumed weekly and environmental education on the risks of Hg in fish.

### Conflict of interest

The authors declare that they have no conflict of interests.

### Acknowledge

The authors want to thank the University of Córdoba, Montería-Colombia, to its Water, Applied and Environmental Chemistry Group, to its Laboratory of Toxicology and Environmental Management, and to the Corporation for the Sustainable Development of the Mojana (CORPOMOJANA) for the financing of the project through the agreement 02 of 2016 and to the internal project of the University of Córdoba FCB-01-14.

de pescado que se consume semanalmente y educación ambiental sobre los riesgos del Hg en los peces.

### Conflicto de interés

Los autores declaran que no tienen conflicto de intereses.

### Agradecimientos

A la Universidad de Córdoba, Montería-Colombia. Grupo de Química Aplicada y Ambiental del Agua, Laboratorio de Toxicología y Gestión Ambiental, Universidad de Córdoba, Montería-Colombia, a la Corporación para el desarrollo sostenible de la Mojana (CORPOMOJANA) por la financiación del proyecto por el convenio 02 de 2016 y al proyecto interno universidad de Córdoba FCB-01-14.

## REFERENCES

1. Cordy P, Veiga MM, Salih I, Al-Saadi S, Console S, Garcia O, et al. Mercury contamination from artisanal gold mining in Antioquia, Colombia: the world's highest per capita mercury pollution. *Sci Total Environ*. 2011; 410:154–160.
2. Drace K, Kiefer AM, Veiga MM, Williams MK, Ascari B, Knapper KA, et al. Mercury-free, small-scale artisanal gold mining in Mozambique: utilization of magnets to isolate gold at clean tech mine. *J Clean Prod*. 2012; 32:88–95.
3. García O, Veiga MM, Cordy P, Suescún OE, Molina JM, Roeser M. Artisanal gold mining in Antioquia, Colombia: a successful case of mercury reduction. *J Clean Prod*. 2015; 90:244–252.
4. Li L, Flora JRV, Caicedo JM, Berge ND. Investigating the role of feedstock properties and process conditions on products formed during the hydrothermal carbonization of organics using regression techniques. *Bioresour Technol*. 2015; 187:263–274.
5. Cordy P, Veiga M, Bernaudat L, Garcia O. Successful airborne mercury reductions in Colombia. *J Clean Prod*. 2015; 108:992–1001.
6. Marrugo-Negrete J, Olivero Verbel J, Lans Ceballos E, Norberto Benitez L. Total mercury and methylmercury concentrations in fish from the Mojana region of Colombia. *Environ Geochem Health*. 2008; 30:21–30.
7. Pinedo-Hernández J, Marrugo-Negrete J, Díez S. Speciation and bioavailability of mercury in sediments impacted by gold mining in Colombia. *Chemosphere*. 2015; 119:1289–1295.
8. Marrugo-Negrete J, Durango-Hernández J, Pinedo-Hernández J, Olivero-Verbel J, Díez S. Phytoremediation of mercury-contaminated soils by *Jatropha curcas*. *Chemosphere*. 2015; 127:58–63.
9. Olivero-Verbel J, Caballero-Gallardo K, Turizo-Tapia A. Mercury in the gold mining district of San Martín de Loba, South of Bolívar (Colombia). *Environ Sci Pollut Res*. 2015; 22:5895–5907.
10. Calao C, Marrugo J. Efectos genotóxicos asociados a metales pesados en una población humana de la región de La Mojana, Colombia, 2013. *Biomédica*. 2015; 35(2):139–151.
11. Marrugo-Negrete J, Pinedo-Hernández J, Díez S. Geochemistry of mercury in tropical swamps impacted by gold mining. *Chemosphere*. 2015; 134: 44–51

12. Mechora Š, Germ M, Stibilj V. Monitoring of selenium in macrophytes— the case of Slovenia. *Chemosphere*. 2014; 111:464–470.
13. Marrugo-Negrete J, Pinedo-Hernández J, Díez S. Assessment of heavy metal pollution, spatial distribution and origin in agricultural soils along the Sinú River Basin, Colombia. *Environ Res*. 2017; 154:380–388.
14. Fuentes-Gandara F, Pinedo-Hernández J, Marrugo-Negrete J., Díez S. Human health impacts of exposure to metals through extreme consumption of fish from the Colombian Caribbean Sea. *Environ Geochem Health*. 2016; 40(1):229–242.
15. Meng B, Feng XB, Qiu GL, Cai Y, Wang DY, Li P, Shang LH, Sommar J. Distribution patterns of inorganic mercury and methylmercury in tissues of rice (*Oryza sativa* L.) plants and possible bioaccumulation pathways. *J Agric Food Chem*. 2010; 58:4951–4958.
16. Ruiz-Guzman J, Marrugo-Negrete JL, Díez S. Human exposure to mercury through fish consumption: risk assessment of riverside inhabitants of the Urrá reservoir. Colombia. *Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal*. 2014; 20(5):1151–1163. DOI: <https://doi.org/10.1080/10807039.2013.862068>
17. Sedláčková L, Kružíková K, Svobodov, Z. Mercury speciation in fish muscles from major Czech rivers and assessment of health risks. *Food Chemistry*. 2014; 150:360-365.
18. Olivero J, Johnson B, Mendoza C, Paz R, Olivero R. Mercury in the aquatic environment of The Village of Caimito at The Mojana Region, North of Colombia. *Water Air and Soil Pollution*. 2004; 159:409–420.
19. Marrugo-Negrete J, Olivero Verbel J, Norberto Benitez L. Distribution of Mercury in Several Environmental Compartments in an Aquatic Ecosystem Impacted by Gold Mining in Northern Colombia. *Arch Environ Contam Toxicol*. 2008; 55(2):305-316.
20. Marrugo-Negrete J, Ruiz-Guzmán J, Díez S. Relationship between mercury levels in hair and fish consumption in a population living near a hydroelectric tropical dam. *Biol Trace Elem Res*. 2013;151(2):187-94.
21. Vieira SM, de Almeida R, Holanda IB, Mussu MH, Galvão RC, Crispim PT, et al. Total and methyl-mercury in hair and milk of mothers living in the city of Porto Velho and in villages along the Rio Madeira, Amazon, Brazil. *Int J Hyg Environ Health*. 2013; 216:682–689.
22. Meng B, Feng XB, Qiu GL, Cai Y, Wang DY, Li P, Shang LH, Sommar J. Distribution patterns of inorganic mercury and methylmercury in tissues of rice (*Oryza sativa* L.) plants and possible bioaccumulation pathways. *J Agric Food Chem*. 2010; 58:4951-4958.
23. Argumedo M, Consuegra A, Vidal JV, Marrugo JL. Exposición a mercurio en habitantes del municipio de San Marcos (departamento de Sucre) debida a la ingesta de arroz (*Oryza sativa*) contaminado. *Rev Salud Pública*. 2013; 15(6):903-915.
24. Argumedo MP, Vergara C, Vidal J, Marrugo JL. Evaluación de la concentración de mercurio en arroz (*Oryza sativa*) crudo y cocido precedente del municipio de San Marcos–Sucre y zona aurífera del municipio de Ayapel – Córdoba. *Rev Univ Ind Santander Salud*. 2015; 47(2):169-177.
25. Olivero J, Jhonson B, Arguello E. Human exposure to mercury due to fish consumption in San Jorge river basin, Colombia (South America). *Sci Total Environ*. 2002; 289(1-3):41–47.
26. Gracia L, Marrugo JL, Alvis EM. Contaminación por mercurio en humanos y peces en el municipio de Ayapel, Córdoba, Colombia, 2009. *Rev Fac Nac Salud Pública* 2010; 28(2):118-124
27. Olivero-Verbel J, Caballero-Gallardo K, Marrugo-Negrete J. Relationship between localization of gold mining areas and hair mercury levels in people from Bolivar, North of Colombia. *Biol. Trace Elem Res*. 2011;144: 118–132.
28. Olivero-Verbel J, Caballero-Gallardo K, Turizo-Tapia A. Mercury in the gold mining district of San Martin de Loba, South of Bolivar (Colombia). *Environ. Sci. Pollut. Res*. 2015; 22:5895–5907.
29. Olivero-Verbel J, Carranza-Lopez L, Caballero-Gallardo K, Ripoll-Arboleda A, Muñoz-Sosa D. Human exposure and risk assessment associated with mercury pollution in the Caqueta River, Colombian Amazon. *Environ Sci Pollut Res*. 2016; 23:20761–20771.