

BIOACUMULACIÓN DE MERCURIO EN LARVAS DE ANUROS EN LA ZONA AFECTADA POR LA MINERÍA DE ORO EN EL RÍO DAGUA, BUENAVENTURA, VALLE DEL CAUCA, COLOMBIA

Mercury Bioaccumulation on Tadpoles of a Gold Mining Zone in Dagua River, Buenaventura, Valle del Cauca, Colombia

OSCAR DARIO HERNANDEZ CORDOBA¹, Biólogo; FERNANDO CASTRO HERRERA², Ph. D; MARTHA PAEZ MELO³, Ph. D.

¹ Grupo Laboratorio de Herpetología, Departamento de Biología, Calle 13 # 100-00, edificio 320, oficina 3115, Universidad del Valle, Santiago de Cali, Colombia. Tel.: +57 (2) 321 21 00, ext. 3245, oscar.hernandes@correounivalle.edu.co

² Grupo Laboratorio de Herpetología, Departamento de Biología, Universidad del Valle, Santiago de Cali, Colombia. fernando.castro@correounivalle.edu.co

³ Grupo de Investigación en Contaminación Ambiental por Metales y Plaguicidas (GICAMP), Universidad del Valle. Santiago de Cali, Colombia. martha.paez@correounivalle.edu.co

Autor de correspondencia: Oscar Darío Hernández Córdoba, oscar.hernandes@correounivalle.edu.co

Presentado el 11 de mayo de 2013, aceptado el 7 de junio de 2013, correcciones el 13 de junio de 2013.

RESUMEN

Los anfibios, particularmente en sus estados larvales, tienen una gran sensibilidad a la concentración de contaminantes; por lo que se han convertido en una herramienta indicadora para evaluar cómo las diferentes actividades humanas afectan los ecosistemas acuáticos. Debido a esto se utilizaron larvas de anuros como bioindicadores en la zona del medio Dagua, en el corregimiento de Zaragoza, donde la actividad minera ha liberado contaminantes al río Dagua (metales pesados principalmente). Utilizando la técnica de espectrofotometría por absorción atómica de vapor frío se midieron las concentraciones de mercurio total en renacuajos de cinco especies, junto con una muestra de sedimentos para cada muestra animal, como un referente ambiental.

La evaluación se realizó en dos zonas con diferente grado de intervención y se reportan rangos de concentración de mercurio que van desde 0,07 hasta 0,24 µg/g y desde 0,07 hasta 0,17 µg/g para la zona de alto impacto y de impacto desconocido respectivamente. Pese a que las concentraciones encontradas no superan límites establecidos por las autoridades ambientales, es evidente que en la zona se desarrollan procesos de bioacumulación, porque las concentraciones en los organismos siempre fueron mayores a las del ambiente, de hecho, significativamente diferentes (M-W Utest, $p = 0,001$), por lo que se propone la implementación de programas de biomonitoreo y bioremediación en la zona, teniendo en cuenta que los renacuajos son principalmente consumidores de primer orden y al incorporarse en la cadena trófica las cargas contaminantes entrarían en procesos de biomagnificación.

Palabras clave: biomagnificación, contaminación, ecotoxicología, renacuajos.

ABSTRACT

Amphibians, particularly larval stages, are strongly sensitive to pollutants, so they have become useful indicators to assess how different human activities affect ecosystems. In this way, tadpoles were used as bioindicators in the Medio Dagua zone, in Zaragoza town, where mining has released pollutants into the Dagua River (mostly heavy metals). Using spectrophotometry by cold vapor atomic absorption, we measured total mercury concentrations in tadpoles of five species, with a sediment sample for each animal sample as an environment reference.

The study was realized in two areas with different intervention levels, we report mercury concentration ranges from 0.07 to 0.24 µg/g for high impact zone and from 0.07 to 0.17 µg/g for unknown impact zone, these levels do not exceed set limits used by local environmental authorities, however, is evident that bioaccumulation processes are developing in the area because

organisms concentrations were always higher than those of the environment, in fact, significantly different (MW Utest, $p = 0.001$) therefore we propose the implementation of biomonitoring and bioremediation programs in the area, taking in consideration that tadpoles species used here, were mainly first order consumers, and when their mercury concentrations are incorporated into the food chain, these contaminant loads will produce biomagnification processes.

Key words: Biomagnification, Contamination, Ecotoxicology, Tadpoles.

INTRODUCCIÓN

Colombia es el principal país latinoamericano productor de oro (UPME, 2007) y la producción tiende a aumentar debido al interés del actual gobierno por impulsar la minería. Sin embargo, esta actividad es concomitante con el daño extensivo al medio ambiente (Priester *et al.*, 1992; Gonzalez y Prieto, 1993; Olivero *et al.*, 1998). En el Valle del Cauca, al igual que en gran parte del país, se practica en gran proporción la minería informal (UPME, 2002), practicas sin licencia y sin control, que son la razón de problemas no solo ambientales, sino políticos, sociales y económicos.

Las consecuencias de este tipo de extracciones incluyen entre otros efectos, contaminación por metales pesados como Cu, Pb, Zn, Cd, Ag, Hg, As, Sb, y Bi (Prieto, 1998), elementos que son asociados con impacto ambiental debido a su toxicidad, porque a pesar de su concentración procedente de la meteorización química de las rocas permite que estos metales entren en los ciclos naturales y se encuentren en estados estacionarios a escalas cortas de tiempo, no ocurre lo mismo con las emisiones producidas por la actividad minera, pues está dando lugar a un aumento continuo de la concentración ambiental de metales pesados (Domenech y Peral, 2006) que supera por mucho a las concentraciones naturales. Entre los tóxicos liberados al ambiente, el de más impacto y peligro es el mercurio y sus diversas formas, pues su conversión en metilmercurio en los ecosistemas acuáticos ha sido reconocido como un proceso crítico en la contaminación ambiental debido a su solubilidad en tejidos biológicos (Akagi *et al.*, 1995), lo que provoca procesos de bioacumulación y biomagnificación en las comunidades de animales que aún habitan las zonas aledañas a la intervención.

Una herramienta útil en la evaluación de contaminantes en hábitats acuáticos, es el uso de larvas de anuros como indicadores de efectos potenciales sobre el ecosistema por contaminación (Rowe *et al.*, 1996). La historia de vida de los anuros exotróficos (terminan su desarrollo como renacuajos) puede ser aprovechada para medir el impacto por agentes contaminantes al ecosistema entero, pues aunque la contaminación por mercurio se da generalmente sobre el agua, estos animales son un vector de la contaminación hacia la tierra cuando terminan su desarrollo y dan una idea del impacto sobre una zona afectada, adicionalmente, presen-

tan una variedad de respuestas subletales, que pueden ser: comportamentales (Chang *et al.*, 1973; Khangarot y Ray, 1987); fisiológicas (Dial, 1975; Ghate y Mulhenkar, 1986; Harfenist *et al.*, 1989) u ontogénicas (Dial, 1975), las cuales a su vez desencadenan procesos de teratogénesis, como son la distensión de la cavidad corporal, ampollas, o malformaciones, ya sea en el cuerpo (Witschi, 1956) o en el disco oral (Rowe *et al.*, 1996; Burger y Snodgrass, 2000), lo que brinda la posibilidad de monitorear los efectos del mercurio sobre las poblaciones.

Por esta razón se realizó la evaluación de bioacumulación de mercurio en renacuajos pertenecientes al ensamble de anuros presentes en la parte disturbada del río Dagua, donde se ha hecho minería de oro irregularmente desde 2009, utilizando diferentes métodos y haciéndolo con diferentes intensidades. Pese a que oficialmente la intervención acabó en 2010, en la zona aún se realizan actividades mineras (Cárdenas, 2012), por lo que el actual trabajo busca evaluar la magnitud del impacto de la minería en la zona en cuanto a la contaminación ambiental.

MÉTODOS

La zona de estudio se ubica en la región Pacífica del Valle del Cauca (Rangel, 2004), a las orillas del río Dagua, en el corregimiento de Zaragoza, municipio de Buenaventura $3^{\circ}51'26,65''$ N y $76^{\circ}51'1,95''$ W, (Fig. 1) en el kilómetro 20 vía Buenaventura - Cali, Colombia. Se clasifica como una unidad ecológica de bosque pluvial premontano (transición cálida, (de acuerdo con Holdridge, 1978)) y se caracteriza por presentar bosques altamente intervenidos y conservar una estructura de bosque secundario con alguna recuperación por regeneración natural de plantas nativas (Castro *et al.*, 1994), además, esta zona se ha catalogado como zona de alta diversidad de anfibios, con aproximadamente 67 especies (Castro *et al.*, 1994).

Muestreo

Desde el 17 de diciembre de 2011 hasta el 20 de junio de 2012, se realizaron búsquedas entre una y tres cada mes, sumando un esfuerzo de muestreo de 144 horas-hombre. Se tomaron muestras de dos tipos de zonas con diferente grado de intervención:

Zona de alto Impacto: catalogada de esta manera por la intervención de maquinaria pesada que se evidencia por la presencia de material rocoso acumulado.

Zona de impacto desconocido: visualmente se pueden catalogar como zonas con algún grado de conservación. Sin embargo, se encontraron evidencias de algún tipo de extracción de oro, en su mayoría, artesanal. En total se tomaron muestras de tres puntos donde la intervención minera es desconocida, dos de las cuales son cercanas al río Dagua, quebrada la Cumbamba y la quebrada El venado, la tercera zona mucho más alejada en el corregimiento de Pianguita.

Las búsquedas fueron dirigidas a pozos cercanos al río o a la zona de impacto, con el fin de localizar posturas o larvas de

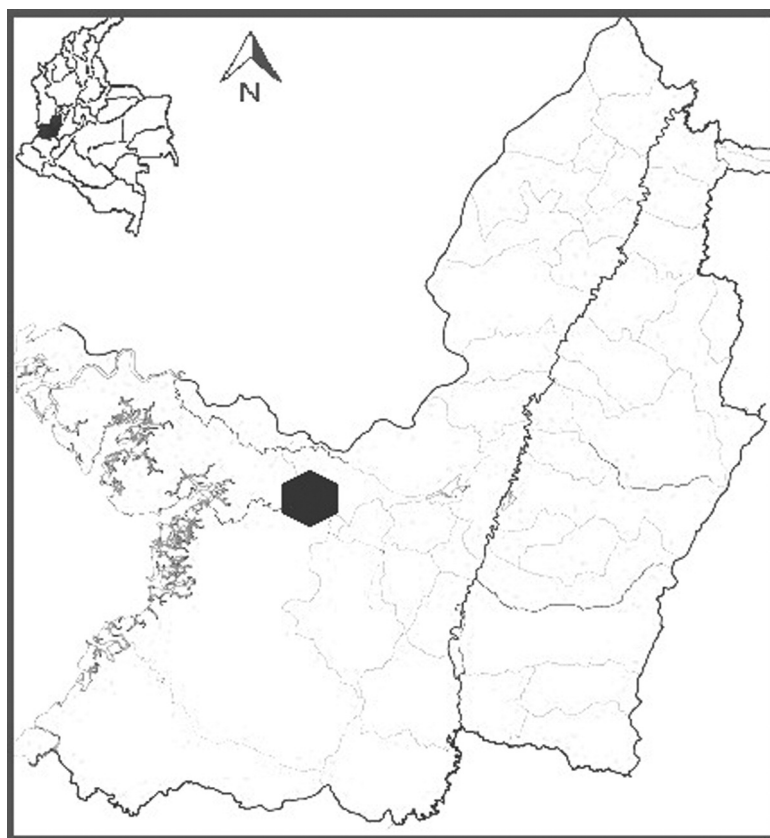


Figura 1. Mapa del Valle del Cauca, el polígono indica la zona de estudio.

especies en categoría de preocupación menor (LC) según la IUCN, y que presenten estrategia reproductiva con gran número de huevos y larvas acuáticas.

Debido a la dificultad para estandarizar el tiempo en que se tomaron las muestras, se escogieron renacuajos con un estado de desarrollo mínimo igual o superior al 30 (Gosner, 1960), para asegurar que cada individuo de cada muestra haya vivido en la zona de estudio un tiempo equivalente a los individuos pertenecientes a otras muestras y/o especies. Después de identificar la especie de las larvas, utilizando una red, se colectaron los individuos necesarios hasta llegar a 10 g de muestra y luego se depositaron en bolsas plásticas con agua del lugar donde se encontraron.

Inmediatamente después de la colecta, los animales fueron transportados vivos al laboratorio de Herpetología de la Universidad del Valle, donde se dejaron aproximadamente dos días en ayunas, tiempo suficiente para que los intestinos fueran vaciados eliminando así el riesgo de una sobrestimación a la hora del análisis por la presencia de sedimentos en el tracto digestivo (Burger y Snodgrass, 1998). Posteriormente fueron sacrificados con una solución débil de etanol (15-25 %) siguiendo el proceso de colecta éticamente aceptable de Angulo *et al.* (2006) y se conservaron congelados en agua del mismo pozo. Además, para cada muestra se eligieron 20 animales al azar que estuvieron entre los estados 30 y 40 de su desarrollo

(Gosner, 1960) en busca de malformaciones ya reportadas como desviaciones en el eje central corporal (Witschi, 1956) o malformaciones en el disco oral (Burger y Snodgrass, 2000). En total, se tomaron muestras de diez posturas, adicionalmente, para cada muestra de renacuajos, se colectó una muestra de sedimento del fondo de donde se capturaron los animales.

Tratamiento de las muestras

La preparación para la lectura de mercurio total en las muestras animales consistió en el secado de las mismas en un horno a 60 °C durante 24 horas, luego se molieron utilizando un mortero y se pesó un gramo, que posteriormente fue sometido a digestión ácida, proceso que tiene como objetivo destruir la materia orgánica y convertir todas las formas de mercurio a mercurio inorgánico Hg^{+2} mediante la utilización de ácidos y agentes oxidantes. Se utilizaron 10 ml de HNO_3 y 3 ml de $HClO_4$ en un reflujo durante dos o tres horas a 90 °C. Posteriormente se filtró y se diluyó con 25 ml de agua desionizada, almacenándose a 0 °C en frascos plásticos hasta su análisis, siguiendo el protocolo para muestras biológicas implementado por el Laboratorio de Análisis Industriales de la Universidad del Valle.

Las muestras de sedimentos fueron colectadas y almacenadas siguiendo el protocolo IDEAM (2009) para análisis de metales pesados en sedimentos. Al colectarse se almacenaron en bolsas plásticas herméticas, posterior a la llegada al laboratorio

se secaron al aire libre y temperatura ambiente, cuando estuvieron secas, se molieron para romper los agregados más grandes, posteriormente se pasó la muestra por un tamiz de 63 μm de acero inoxidable (partícula de polvo fino), y después de homogeneizarse se depositaron en bolsas plásticas rotuladas donde se almacenaron por no más de 15 días hasta la digestión de la muestra, en la cual se pesaron 4 g de sedimento utilizando el método de submuestreo por cuarteo, la digestión fue realizada siguiendo el protocolo de la ISO 11466 (1995) donde los 4 g de sedimento se diluyeron en 28 ml de una mezcla de 3:1 de ácido clorhídrico y ácido nítrico respectivamente. Después de permitir digerir durante 16 horas la suspensión se puso en reflujo durante 2 horas a 90 °C.

Espectroscopia

Se realizaron las lecturas de mercurio total utilizando el método de espectrofotometría por absorción atómica de vapor frío, el equipo utilizado fue el espectrofotómetro Shimadzu AA-6300, equipado con el sistema generador de hidruros y de vapor frío HGV-1 para la lectura de mercurio. Los datos obtenidos tanto para renacuajos como para sedimentos son la media obtenida a partir de tres réplicas en cada medición. Se realizaron curvas de calibración de cinco puntos para cada prueba (sedimentos y renacuajos) con 10 ppb, 20 ppb, 30 ppb, 40 ppb y 50 ppb.

Para el análisis de sedimentos se utilizó borohidruro de sodio, y se trabajó con la ecuación de la recta $y = 0,0109x - 0,0288$, con un R^2 de 0,9998, mientras que para el análisis de las muestras biológicas se utilizó cloruro estañoso, utilizando una curva de calibración de cinco puntos cuya ecuación fue $y = 0,0041x - 0,0139$, con un $R^2 = 0,9981$. Además, se calcularon porcentajes de recuperación para validar el mé-

todo, obteniendo aproximadamente un 90 % de la concentración utilizada. Los coeficientes de correlación y el porcentaje de recuperación obtenido aseguran una lectura confiable de las muestras.

Análisis de datos

Se realizó una prueba de Mann-Whitney entre las concentraciones de mercurio obtenidas en cada muestra de sedimentos y la correspondiente medida obtenida en los renacuajos para evaluar diferencias significativas entre los valores animal-ambiente.

Se calculó el índice de bioacumulación (IB) para cada muestra siguiendo a Ahumada (1994), el cual es expresado como el valor de la razón entre la concentración del metal en las larvas de anuros y la concentración de metal en los sedimentos. Para evaluar si la variación en el tiempo de muestreo fue significativa en las concentraciones de sedimentos, renacuajos e índice de bioacumulación en la zona de alto impacto, se realizó una prueba no paramétrica de Kruskal-Wallis. Con el fin de evaluar la correspondencia entre las variaciones de las concentraciones de sedimentos y las concentraciones en los animales en el tiempo en la zona de alto impacto, se realizó una correlación no paramétrica de Spearman, la cual está basada en los rangos (Lehmann y D'abrera, 1998).

Se evaluó también la variación en las concentraciones de sedimentos y renacuajos entre la zona de alto impacto y las muestras tomadas en las zonas de impacto desconocido, a partir de una prueba no paramétrica de Mann-Whitney, de la misma manera, con esta prueba se evaluó variación entre el IB de las especies que se encontraron en la misma zona y que fueron colectadas en la misma fecha.

Tabla 1. Resultados de las concentraciones de mercurio encontradas en cada postura evaluada ($\mu\text{g/g}$ en peso húmedo) a lo largo del tiempo de muestreo, a la cual corresponde la evaluación en los sedimentos en los que se encontró, con lo cual se presenta también el índice de bioacumulación (IB). En las últimas líneas, se incluyen los datos reportados para peces en Buenaventura por Rivera (2010) y sedimentos por Baena (2010) en la desembocadura del río Dagua en Buenaventura (R. Dagua Des.).

Especie	Día de muestreo	Zona	Hg	Hg en sedimentos	IB
<i>R. marina</i>	1	Alto impacto	0,2499	0,1364	0,1135
<i>H. rosenbergi</i>	1	Alto impacto	0,2312	0,0606	0,1706
<i>R. marina</i>	84	Alto impacto	0,2572	0,033	0,2242
<i>H. rosenbergi</i>	105	Impacto desconocido	0,068	0,0476	0,0204
<i>H. rosenbergi</i>	142	Alto impacto	0,07	0,0491	0,0209
<i>R. margaritifera</i>	142	Impacto desconocido	0,1788	0,0744	0,1044
<i>L. vaillanti</i>	160	Impacto desconocido	0,0777	0,0515	0,0262
<i>S. phaeota</i>	186	Alto impacto	0,0831	0,0396	0,0435
<i>S. phaeota</i>	186	Alto impacto	0,0935	0,0467	0,0468
<i>R. marina</i>	186	Alto impacto	0,1134	0,0609	0,0525
Pez ronco	-	Bahía Buenaventura	0,62	-	-
Mojarra	-	Bahía Buenaventura	0,36	-	-
Corvina	-	Bahía Buenaventura	0,21	-	-
-	-	R. Dagua Des.	-	0,1	-

RESULTADOS

En el tiempo de muestreo se colectaron diez muestras, siete en la zona de alto impacto y una muestra en cada una de las tres zonas de impacto desconocido, se tomaron muestras de cinco especies de anuros: *Lithobates vaillanti* (Ranidae), *Rhinella margaritifera*, *R. marina* (Bufonidae), *Hypsiboas rosenbergi* y *Smillisca phaeota* (Hylidae). Los 20 animales revisados para cada muestra no presentaron ningún efecto subletal.

Las concentraciones de mercurio encontradas en la zona de alto impacto en promedio fueron de 0,1569 (\pm .007) $\mu\text{g/g}$ en los renacuajos y de 0,0609 (\pm .001) $\mu\text{g/g}$ en los sedimentos correspondientes, con un IB promedio de 0,096 (\pm .005) $\mu\text{g/g}$. El promedio de las concentraciones en las zonas de impacto desconocido fue de 0,1081 (\pm .003) $\mu\text{g/g}$ en renacuajos y de 0,0578 (\pm .00002) $\mu\text{g/g}$ en los sedimentos, con un IB promedio de 0,0503 (\pm .002) $\mu\text{g/g}$.

Todos los IB calculados tienen un valor positivo, lo que indica que los animales analizados presentan acumulación de mercurio (Tabla 1).

Se evaluaron las diferencias entre el índice de bioacumulación entre las especies que fueron colectadas en la zona de alto impacto en el mismo día de muestreo, estas pruebas no presentaron diferencias significativas (Tabla 2).

Las concentraciones de mercurio en los sedimentos comparadas a través del tiempo en la zona de alto impacto presentaron diferencias significativas (K-W $p = ,0050$), al igual que las concentraciones encontradas en los renacuajos (K-W $p = ,0001$; Tabla 2), pero no se evidencia un patrón en el tiempo para ninguno de los casos, solo se puede observar que al inicio del estudio se reportaron las concentraciones más altas y al final las más bajas, sin mostrar una progresión en aumento ni en descenso (Fig. 2).

Tabla 2. Resumen de pruebas estadísticas realizadas entre los diferentes grupos y su resultado como valor p. Todas las pruebas se realizaron con un intervalo de confianza de 95 %. Convenciones: Z.A.I. = Zona de alto impacto, Z.I.D. = Zona de impacto desconocido, I.B. = Índice de bioacumulación.

Prueba	Grupos	Valor p
Mann-Whitney	Hg en sedimentos Vs. Hg en renacuajos	0,001
Mann-Whitney	Sedimentos Z.A.I Vs. Sedimentos Z.I.D.	0,666
Mann-Whitney	Renacuajos Z.A.I. Vs. Renacuajos Z.I.D.	0,26
Mann-Whitney	I.B. Z.A.I. Vs. I.B. Z.I.D.	0,26
Kruskall-Wallis	Hg Sedimentos en el tiempo	0,005
Kruskall-Wallis	Hg Renacuajos en el tiempo	0,001
Mann-Whitney	I.B. <i>R. marina</i> Vs. I.B. <i>H. rosenbergi</i>	1
Mann-Whitney	I.B. <i>R. marina</i> Vs. I.B. <i>S. phaeota</i>	1
Spearman	Hg en sedimentos Vs. Hg en renacuajos	0,23

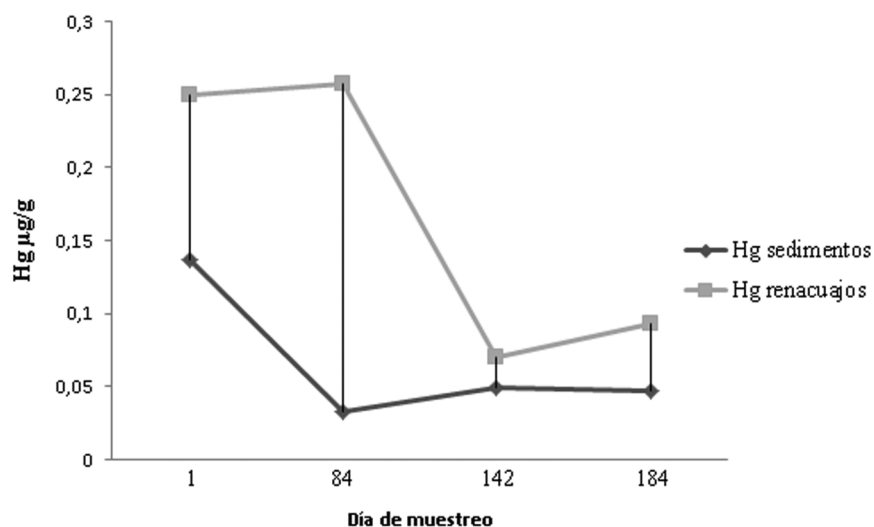


Figura 2. Variación temporal en las concentraciones de mercurio en renacuajos y sedimentos, las líneas transversales simbolizan el I.B. Cada valor expresa el promedio de Hg en $\mu\text{g/g}$ detectado en las muestras recogidas en cuatro ocasiones (Días de muestreo) en la zona de alto impacto.

Al evaluar la correlación entre los sedimentos y el tiempo, tomando los datos de la zona de alto impacto en las diferentes fechas en que se tomaron muestras. Se obtuvo una no correspondencia entre estos, la variación en las concentraciones representa una correlación no significativa (Tabla 2).

DISCUSIÓN

Si se tiene en cuenta que los procesos de bioacumulación se basan en la interacción organismo-ambiente, cabe suponer que al ser todos los organismos estudiados especies distintas, tengan diferentes formas para acumular contaminantes. Sin embargo, la razón para que se agrupen estas especies como un solo indicador de la presión ejercida en la zona, es la similitud que presentan en sus historias de vida, presentando la misma estrategia reproductiva con huevos y larvas acuáticas (Crump, 1974) que comúnmente es la más utilizada en áreas deforestadas (Haddad, 2005), por lo que además se han clasificado como resistentes en algún grado a la intervención (Cortes, 2011) y se desarrollan exitosamente en estos tipos de zonas, como áreas abiertas y bordes de bosque, razón por la cual las especies colectadas en la misma zona y tiempo no presentaron diferencias significativas en el IB al compararlas entre sí.

El no detectar ningún efecto subletal posiblemente responde a que los animales evaluados fueron seleccionados a partir de un estado de desarrollo avanzado, en el que ya tuvieran las extremidades posteriores visibles, es decir, después del estado 30 según la clasificación de Gosner (1960), y la mayor sensibilidad a contaminación por mercurio se ha reportado en los primeros estados, como en la gástrula (Ghate y Mulkenhar, 1986) o por lo menos antes de la formación de las extremidades (Burger y Snodgrass, 2000), sin contar que las especies estudiadas son resistentes de alguna manera por seguir habitando la zona intervenida y probablemente presenten menos respuestas a la contaminación que otras especies más sensibles.

Pese a que los valores en el IB obtenido fueron positivos, indicando que existe bioacumulación de mercurio en la zona, las concentraciones del metal que se reportan para renacuajos están por debajo del límite establecido por las autoridades locales de 0,5 $\mu\text{g/g}$ (Mancera y Álvarez, 2006). Sin embargo, dicho límite fue establecido inicialmente para animales de consumo humano, de la misma manera, las concentraciones de mercurio encontradas en los sedimentos no sobrepasan el límite de 1 $\mu\text{g/g}$, a partir del cual se considera altamente contaminado, y por debajo del cual se considera no contaminado (USEPA, 1994; Baena, 2010). Sin embargo, los límites de regulación son relativos y variables dependiendo de la permisividad del país en que se establecen (PNUMA, 2002) y su establecimiento generalmente se ha hecho a partir del umbral de tolerancia humano, por lo que es difícil establecer un límite para la contaminación por mercurio generalizado, pues este debería depender de la sensibilidad del mismo ecosistema donde se ejerce dicha tensión y del organismo a evaluar. Teniendo en cuenta que estos límites se plantean sin considerar el nivel

trófico del animal, no se puede afirmar que la zona del río Dagua afectada por la minería no esté bajo las consecuencias de la contaminación por mercurio, o que las concentraciones encontradas en renacuajos no signifiquen peligro alguno para el ecosistema y los humanos. De hecho, las concentraciones de las dos primeras muestras de la zona de alto impacto encontradas en renacuajos presentan una magnitud similar a la que se reporta en peces de Buenaventura (Rivera, 2010), esto indica un nivel de contaminación relativamente alto, pues animales como la mojarra y la corvina deben presentar, de acuerdo a su alimentación, concentraciones muy por encima de consumidores de primer nivel como las especies de renacuajos analizadas, de dieta generalmente sedimentívora; por medio de la cual pueden recoger cargas contaminantes y al servir de alimento a otros consumidores como peces, aves, mamíferos o reptiles, funcionan como vectores de dichas cargas al resto del ecosistema, dando origen así a procesos de biomagnificación que sí pueden llegar a ser peligrosos.

Otros trabajos en algunas zonas mineras del país, han evaluado la concentración de mercurio en peces, en los cuales se ha encontrado un rango de 0,086 a 1,13 $\mu\text{g/g}$ (Malm, 1998; Olivero, 1998), esta magnitud incluye a la mayoría de muestras analizadas en la zona de Zaragoza, cuyo rango va de 0,07 hasta 0,24 $\mu\text{g/g}$ en la zona de alto impacto y desde 0,07 hasta 0,17 $\mu\text{g/g}$ a en las zonas de impacto desconocido, dichos trabajos tampoco reportan concentraciones que sobrepasen por mucho los niveles permitidos, sin embargo, se ha reportado pérdida de biodiversidad a causa de las actividades mineras (UPME, 2007).

El observar las posturas, renacuajos, individuos posmetamórficos y juveniles de las especies estudiadas, evidencia un éxito reproductivo aparente en las especies presentes en el sitio de muestreo, no obstante, se ha reportado que la exposición a contaminación por mercurio causa la pérdida de las células germinales primordiales, lo que puede resultar en gónadas reducidas o esterilidad parcial o total (Harfenist *et al.*, 1989), de hecho, algunos efectos subletales son capaces de persistir a través de la ontogenia, incluso se han reportado efectos como respuesta a la exposición maternal a contaminantes, como un reducido éxito en la postura y un incremento en anomalías en la descendencia recién eclosionada (Hopkins *et al.*, 2006), por lo que es necesario evaluar cómo afectan las cargas de mercurio presentes en Zaragoza al ensamble de especies estudiado.

En los resultados de este trabajo no se detectó una linealidad en el aumento o descenso de las concentraciones de mercurio en el tiempo, lo que puede deberse en primer lugar, al patrón de lluvias diferencial entre el inicio y el final del muestreo, donde los primeros días de muestreo hubo lluvias continuas en cada búsqueda y posiblemente el crecimiento del caudal del río arrastró material contaminado a las bahías donde se encontraban las muestras, por el contrario, el caudal en los últimos días de muestreo consistió en pequeñas escorrentías sin causar exceso de sedimentación en las orillas.

Otro factor que puede explicar la irregularidad de las concentraciones de mercurio en el tiempo es el traslado de las dragas y la mayoría de los mineros que estuvieron en la zona de alto impacto durante los primeros 84 días de muestreo (hasta el día 120) hacia la parte interior de la selva. Como consecuencia las concentraciones bajaron drásticamente pues bajó también la descarga de relaves en el río, la cual es la principal causa de introducción de metales en forma particulada en los ecosistemas acuáticos (Salomons, 1995). Sin embargo, después de que las concentraciones contaminantes bajaron, en el siguiente muestreo se detectó un pequeño aumento en las mismas, consecuencia probable de las actividades de barequeo intermitentes. Por esta razón, aunque los rangos en el índice de bioacumulación son mayores en la zona de alto impacto, no se presentaron diferencias significativas con la zona de impacto desconocido, porque al final de la etapa del muestreo las dos zonas presentaron niveles similares debido a la similitud en el método de extracción, lo que evidencia que cuando disminuye la intervención humana, disminuye también la biodisponibilidad de mercurio, que en parte se debe a las bacterias desmetilizantes en el fondo de los sedimentos que pueden ser efectivas contrarrestando el contenido de metilmercurio (Spangler *et al.*, 1973).

Al evaluar la relación organismo-ambiente (en este caso, sedimentos y renacuajos) se esperaría una regresión lineal simple, lo que incluso ha permitido plantear la difusión pasiva como manera de absorción (Ahumada, 1994). Sin embargo, para estos resultados parece ser distinto, pues no se evidencia una correlación significativa entre los sedimentos y los animales. Debido a que los efectos biológicos del mercurio dependen de las relaciones dosis-respuesta entre el metilmercurio y el organismo o ecosistema (Zillioux *et al.*, 1993), lo observado en este trabajo se explica porque en la zona de alto impacto hubo diferentes magnitudes de presión en el tiempo, con explotación minera de diferentes tipos y con diferentes intensidades, haciendo inestable la contaminación por mercurio que se evidencia en las concentraciones encontradas en los sedimentos, los cuales brindan una aproximación a las concentraciones ambientales en el momento en que se toma la muestra, mientras que los renacuajos son el reflejo de una historia de más de cuatro meses (tiempo aproximado en que se demoró cada especie en llegar al estado de desarrollo en el que se colectó según las observaciones en campo) que ha sufrido la constante variación en la magnitud del impacto en la zona.

Este estudio revela las concentraciones de mercurio para la zona adyacente al río Dagua en el 2012, sin embargo, se debe tener en cuenta que debido a la gran variabilidad de presiones mineras que sufre la zona, el rango de concentraciones a la que se expone el ecosistema puede variar en el tiempo y en el lugar. Y con mayor razón en una zona donde no se ha tenido control sobre la magnitud espacio-temporal de la extracción, por lo que es necesaria la implementación de programas de biomonitorio, que permitan establecer líneas base para

evaluar declinaciones poblacionales, déficits reproductivos y anomalías, que es la parte más importante en la valoración de riesgo ecológico (Burger y Snodgrass, 2000).

En síntesis, este trabajo reporta el primer caso de bioacumulación en la zona minera a orillas del río Dagua, y pese a que los niveles no sobrepasan los límites de referencia, son considerables al tener en cuenta la similitud de los primeros valores reportados con los reportados para organismos más grandes y de nivel trófico superior y que la mayoría de los valores encontrados en este trabajo están en el rango reportado para otras zonas mineras del país, donde se ha presentado pérdida de la diversidad. De todas maneras, el muestreo ha sido limitado por número, tiempo y espacio, lo que no permite plantear un rango de concentraciones de mercurio que cubra toda la zona donde se ha hecho minería y los cambios que ha tenido a través del tiempo, por lo que este trabajo solo refleja la situación de la zona de muestreo en un tiempo determinado, por esto se recomienda desarrollar programas de biomonitorio en la zona que está siendo intervenida, y dado que la explotación no se detiene sino que se traslada, aplicar estrategias de bioremediación.

AGRADECIMIENTOS

A Victoria Cardona por su apoyo en campo y comentarios, a Paola Montoya por sus sugerencias para la formación del escrito, a Nathali Castro por su apoyo logístico y a Yimizon Arias por su ayuda en la fase de laboratorio, igualmente al Laboratorio de Análisis Industriales de la Universidad del Valle. Agradecemos el apoyo del Concejo Comunitario del Alto y Medio Río Dagua (CC-AMDA), por aceptar y apoyar este trabajo en su zona, en especial a Don David Velorio.

Este proyecto fue financiado por las Becas Colombia Biodiversa de la Fundación Alejandro Ángel Escobar, con quienes estamos profundamente agradecidos.

BIBLIOGRAFÍA

- Angulo A, Rueda-Almoacid JV, Rodríguez-Mahecha E. La Marca, editores. Técnicas de inventario y monitoreo para los anfibios de la región tropical andina. Conservación Internacional. Serie manuales de campo # 2. Panamericana Formas e Impresos S.A. Bogotá D. C.; 2006.
- Ahumada R. Nivel de concentración e índice de bioacumulación para metales pesados (Cd, Cr, Hg, Ni, Cu, Pb, y Zn) en tejidos de invertebrados benthicos de bahía San Vicente, Chile. *Rev Biol Mar.* 1994;29(1):77-87.
- Akagi H, Malm O, Kinjo Y, Harada M, Branches, Pfeiffer W, Kato H. Methylmercury pollution in the Amazon, Brazil. *Sci Total Environ.* 1995;175,85-95.
- Baena L. Evaluación de metales pesados en sedimentos de la bahía de Buenaventura y ríos tributarios. CVC. Santiago de Cali. 2010.
- Burger J, Snodgrass J. Heavy metals in bullfrog (*Rana catesbeiana*) tadpoles: Effects of depuration before analysis. *Environ Toxicol Chem.* 1998;17(11):2203-2209.

- Burger J, Snodgrass J. Oral deformities in several species of frogs from the Savannah river site, USA. *Environ Toxicol Chem.* 2000;19(10):2519-2524.
- Cardenas A. Polémica por nuevas medidas en Zaragoza. El País, Buenaventura, lunes, 14 de mayo, 2012,
- Castro F, Saavedra C, Bolivar W. Estudio de la herpetofauna de influencia del trazado del poliducto del Pacífico. *Ecopetrol: Informe final.* 1994. p. 120.
- Chang LW, Reuhl KR, Dudley AW. Effects of methyl-mercuric chloride on *Rana pipiens* tadpoles. *Environ Res.* 1973;8:82-91.
- Cortés G. Ensamblajes de anfibios presentes en tres coberturas vegetales con diferentes estados sucesionales de bosques húmedos en el litoral Pacífico colombiano. [Tesis de maestría]. Cali: Departamento de Biología, Facultad de Ciencias Naturales y Exactas, Universidad del Valle; 2011.
- Crump, M. Reproductive strategies in a tropical anuran community. Lawrence: University of Kansas. Museum of Natural History Miscellaneous publication # 61; 1974.
- Dial, N. Methylmercury; Teratogenic and lethal effects in frog embryos. *Teratology* 1975;13:327-334.
- Domenech X, Peral J. Química ambiental de sistemas terrestres. Departamento de Química, Universitat Autònoma de Barcelona. Editorial Reverté, S.A. 2006. p. 98.
- Ghate HV, Mulkenhar L. Effect of mercuric chloride on embryonic development of the frog *Microhyla ornata*. *Indian J Exp Biol.* 1986;18:1094-1096.
- Gonzalez L, Prieto G. Diagnóstico del impacto ambiental ocasionado por la minería del oro en Colombia. INGEOMINAS, Bogotá, 1993.
- Gosner L. A simplified table for staging anuran embryos and larvae with notes on identification. *Herpetologica.* 1960;16(3):183-190.
- Haddad C, Prado C. Reproductive Modes in Frogs and their Unexpected Diversity in the Atlantic Forest of Brazil. *BioScience.* 2005;55(3):207-217.
- Harfenist H, Power I, Clark K, Peakall D. A review and evaluation of the amphibian toxicological literature. Canadian Wildlife Service, Technical Report Series # 61, 1989.
- Holdridge L. Ecología basada en zonas de vida. Instituto Interamericano de Ciencias Agrícolas (IICA), San José. 1978. p. 216.
- Hopkins W, Durant S, Staub B, Rowe C, Jackson B. Reproduction, embryonic development, and maternal transfer of contaminants in the amphibian *Gastrophryne carolinensis*. *Environ Health Perspect.* 2006;114:661-666.
- International Organisation for Standardization: ISO. Soil quality. Extraction of trace elements soluble in aqua regia. ISO 11466. 1995.
- IDEAM. Determinación de mercurio total en aguas y sedimentos por espectrofotometría atómica-vapor frío y emisión por plasma. Colombia. 2009. p. 21.
- Khargarot S, Ray P. Sensitivity of Toad Tadpoles, *Bufo melanostictus* (Schneider), to Heavy Metals. *Bull Environ Contam Toxicol.* 1987;39:523-527.
- Lehmann E, D'abrera H, Nonparametrics: Statistical Methods Based on Ranks, rev. ed. Englewood Cliffs, NJ: Prentice-Hall; 1998. p. 292-323.
- Malm O. Gold Mining as a Source of Mercury Exposure in the Brazilian Amazon. *Environ Res.* 1998;77:73-78.
- Mancera-Rodríguez N, Alvarez-Leon R. Estado del conocimiento de las concentraciones de mercurio y otros metales pesados en peces dulceacuícolas de Colombia. *Acta Biol Colomb.* 2006;11(1),3-23.
- Olivero J, Solano B, Acosta I. Total mercury in muscle of fish from two marshes in goldfields, Colombia. *B Environ Contam Tox.* 1998;61:182-187.
- PNUMA. Evaluación mundial sobre el mercurio. Programa de las naciones unidas para el medio ambiente. Ginebra, Suiza. 2002. p. 280.
- Priester M, Hagelgans V, Henitchel T, Benthin B. Heavy metal contents of stream sediments in a gold mining area near Los Andes, Southern Colombia: Technical and ecological perspectives. CORPONARIÑO, Pasto, 1992. p. 20.
- Prieto G. Geochemistry of heavy metals derived from gold-bearing sulphide minerals in the Marmato District (Colombia). *J Geochem Explot* 1998;64,215-222.
- Rangel J. Colombia Diversidad Biotica IV. El Chocó Biogeográfico. Universidad Nacional de Colombia; 2004.
- Rivera J. Peces de Buenaventura están contaminados con mercurio. *UN Periódico impreso, Palmira, Valle del Cauca.* 2010; # 138.
- Rowe C, Kinney O, Fiori A, Congdon J. Oral deformities in tadpoles (*Rana catesbeiana*) associated with coal ash deposition: Effects on grazing ability and growth. *Fresh Biol.* 1996;36:723-730.
- Salomons W. Environmental impact of metals derived from mining activities: Processes, predictions, prevention. *J Geochem Explot.* 1995;53:5-23.
- SEMANA. La maldición del oro. *Revista Semana.* 2010; Citado 2 de abril de 2012. Disponible en: <http://www.semana.com/nacion/articulo/la-maldicion-del-oro/115074-3>.
- Spangler W, Spigarelli J, Rose R, Flippen S, Miller H. Degradation of methylmercury by bacteria isolated from environmental samples. *Appl Microbiol.* 1973;25:488-493.
- UPME. Producción más limpia en la minería de oro en Colombia. Mercurio, cianuro y otras sustancias. Subdirección de planeación minera. Colombia. 2007. p. 64.
- USEPA. Assessment and Remediation of Contaminated Sediments (ARCS) Program, Assessment Guidance Document. EPA 905-B94-002. U.S. Environmental Protection Agency - Oceans and Coastal Protection Division and Great Lakes National Program Office, Chicago Ill. 1994.
- Wltschi E. Development of vertebrates. W. B. Saunders Company. Philadelphia. 1956. p.56.
- Zillioux E, Porcella D, Benoit J. Mercury cycling and effects in freshwater wetland ecosystems. *Environ Toxicol Chem.* 1993;12:2245-2264.