



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
POSGRADO EN CIENCIAS DEL MAR Y LIMNOLOGÍA

(QUÍMICA ACUÁTICA)

CUANTIFICACIÓN DE METALES PESADOS EN HOJARASCA DE MANGLE Y CANGREJO MORO (*Cardisoma crassum*) EN EL ESTERO "EL SALADO", PUERTO VALLARTA, JALISCO, MÉXICO.

TESIS

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA:

ING. VERÓNICA RODRÍGUEZ SALDAÑA

TUTOR:

DR. FERNANDO A. GONZÁLEZ FARIAS,
Instituto de Ciencias del Mar y Limnología.

COMITÉ TUTORAL

Dra. Silke Cram Heydrich, Instituto de Geografía.
Dr. Francisco Flores Verdugo, Instituto de Ciencias del Mar y Limnología.
Dr. Antonio Z. Márquez García, UAM-I.
Dra. Marisa Mazari Hiriart, Instituto de Ecología.



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



Posgrado en Ciencias del Mar y Limnología:
Universidad Nacional Autónoma de México



CUANTIFICACIÓN DE METALES PESADOS EN HOJARASCA DE MANGLE Y CANGREJO MORO (*Cardisoma crassum*) EN EL ESTERO “EL SALADO”, PUERTO VALLARTA, JALISCO, MÉXICO.

T E S I S

Que para obtener el Título de

Maestro en Ciencias del Mar y Limnología
(Química Acuática)

P r e s e n t a

Ing. Verónica Rodríguez Saldaña

Director de Tesis: Dr. Fernando A. González Farías

**Comité tutorial: Dra. Silke Cram Heydrich
Dr. Francisco Flores Verdugo
Dr. Antonio Z. Márquez García
Dra. Marisa Mazari Hiriart.**

México, D.F., Agosto de 2016.

DEDICATORIA

“Principles for the Development of a Complete Mind: Study the science of art. Study the art of science. Develop your senses- especially learn how to see. Realize that everything connects to everything else.”

— Leonardo da Vinci

Dedico el presente trabajo a mi madre.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a la ilustre Universidad Nacional Autónoma de México y al Instituto de Ciencias del Mar y Limnología, por proveerme de la información y herramientas necesarias para realizar este estudio.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada (CVU/BECARIO: 634526/337146).

Al Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT) por el apoyo otorgado a este proyecto (# IN211213).

Al Centro de Investigación en Materiales Avanzados (CIMAV), especialmente a mi maestra y amiga Q. Silvia Miranda Navarro, por su guía y apoyo durante mi formación.

Agradezco a mi director de tesis, Dr. Fernando González Farías por recibirme como su alumna, por sus apreciados comentarios y aportes relevantes durante el desarrollo de esta investigación.

Al comité tutorial: Dra. Silke Cram Heydrich, Dr. Francisco Flores Verdugo y Dr. Antonio Z. Márquez García, por sus valiosas sugerencias y por su constante y paciente seguimiento durante la realización de este estudio.

A la Dra. Marisa Mazari Hiriart, por su guía, sugerencias y por compartir su conocimiento y tiempo en la mejora de esta tesis.

Al Dr. Alfonso Vázquez Botello por brindarme su apoyo, consejos y guía durante mi formación en el campo de la investigación.

A todos los integrantes del ANP Estero “El Salado” por su apoyo incondicional, su amistad y colaboración y al Director de la misma: Biol. Jaime A. Torres Guerrero.

Agradezco a mis colegas y amigos, por su apoyo y su presencia incondicional: Q.I. Esteban López Sampedro, Biol. Arturo Olvera Benítez, Biol. Pascuala Montiel Mejía, Ing. Antonio De la O Valdez.

A las personas que fungieron como mentores, brindándome consejos y compartiendo su experiencia, especialmente al Dr. Francisco Flores De Santiago, Dr. Martín López Hernández, M.C. Martín Pérez Peña, y a todos mis profesores del posgrado de Ciencias del Mar y Limnología.

A toda mi familia, especialmente a mi madre María A. Saldaña Elizondo por creer en mí y estar presente en todos mis logros.

Mi más sincero agradecimiento a todos aquellos que hice mención, su apoyo hizo posible esta investigación.

Lista de abreviaturas, símbolos y unidades de medida.

Abreviatura/Símbolo	Unidad
° C	Grados centígrados
Cm	Centímetros
C.V.	Coefficiente de variación
D.E.	Desviación estándar
H	Horas
Ha	Hectárea
IDR	Ingesta Diaria Recomendada
mg kg ⁻¹	Miligramos por kilogramo
µg L ⁻¹	Microgramos por litro
N.D.	No detectado
ppm	Partes por millón
ppb	Partes por billón
%	Porcentaje
LC	Límites de Cuantificación
LD	Límites de Detección
BAF	Factores de bioacumulación

Según el Sistema Internacional de Unidades

Índice

SEGÚN EL SISTEMA INTERNACIONAL DE UNIDADES.....	V
ÍNDICE	VI
INTRODUCCIÓN.....	1
JUSTIFICACIÓN.....	4
OBJETIVO GENERAL	6
OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	6
ANTECEDENTES.....	6
METALES PESADOS.....	6
ECOSISTEMAS DE MANGLAR Y SUS COMPONENTES.....	8
BIOACUMULACIÓN Y BIODISPONIBILIDAD.	12
MATERIALES Y MÉTODOS.....	14
DELIMITACIÓN DEL ÁREA DE ESTUDIO.	14
CARACTERIZACIÓN DE FLORA Y FAUNA.....	15
DESCRIPCIÓN DE LA ESPECIE <i>CARDISOMA CRASSUM</i>	17
DIGESTIÓN DE HOJARASCA DE MANGLE.....	19
LINEALIDAD.....	21
LÍMITES DE DETECCIÓN.....	22
LÍMITES DE CUANTIFICACIÓN.....	22
DIGESTIÓN DE ORGANISMOS DE <i>C. CRASSUM</i>	22
DIGESTIÓN DE SEDIMENTOS Y AGUA.....	23
ANÁLISIS ESTADÍSTICO.....	26
RESULTADOS	27
METALES PESADOS EN SEDIMENTOS, FACTOR DE ENRIQUECIMIENTO E ÍNDICE DE GEOACUMULACIÓN....	29
METALES PESADOS EN MUESTRAS DE TEJIDO MUSCULAR Y CAPARAZÓN DE <i>CARDISOMA CRASSUM</i>	32
MUESTRAS DE HOJARASCA.....	35
DISCUSIÓN.....	37

SEDIMENTOS.....	37
AGUA.	42
HOJARASCA.	46
METALES EN CARDISOMA CRASSUM.....	49
FACTOR DE BIOACUMULACIÓN.	54
ANÁLISIS DE CONGLOMERADOS (CLUSTER).....	57
VANADIO Y PLOMO.....	58
CONCLUSIONES.....	61
REFERENCIAS.....	66
ANEXOS.	80

Índice de tablas

Tabla 1. Condiciones operacionales del equipo.....	19
Tabla 2. Líneas de detección seleccionadas.....	19
Tabla 3. Linealidad del método analítico.....	25
Tabla 4. Límites de detección.....	25
Tabla 5. Límites de cuantificación.....	26
Tabla 6. Concentraciones de metales pesados (mg kg^{-1} , peso seco) en sedimentos y agua, por época y sitio de muestreo.....	27
Tabla 7. Índice de Geoacumulación y Factor de Enriquecimiento.....	27
Tabla 8. Concentraciones de metales pesados (mg kg^{-1}) en agua, por época y sitio de muestreo.....	28
Tabla 9. Concentraciones de metales pesados (mg kg^{-1} , peso seco) en tejido muscular de <i>Cardisoma crassum</i> , por época y sitio de muestreo.....	29
Tabla 10. Concentraciones de metales pesados (mg kg^{-1} , peso seco) en caparazón de <i>Cardisoma crassum</i> , por época y sitio de muestreo.....	30
Tabla 6. Concentraciones de metales pesados (mg kg^{-1} , peso seco) en hojarasca, por época y sitio de muestreo.....	32
Tabla 7. Comparación entre concentraciones de metales pesados (mg kg^{-1} , peso seco) en el Estero “El Salado” y concentraciones reportadas por otros autores.....	33
Tabla 8. Clasificación de Índices de Geoacumulación.....	34
Tabla 9. Matriz de correlaciones (r) de los elementos de interés en muestras de sedimentos.....	34
Tabla 10. Valores guía para la calidad de sedimentos (Long <i>et al.</i> , 1995).....	37
Tabla 11. Comparación de las concentraciones de metales encontradas, con los valores guía de la EPA y CCME para la protección de la vida acuática en cuerpos de agua dulce ($\mu\text{g kg}^{-1}$).....	39
Tabla 12. Factores de intercambio agua-sedimentos.....	40
Tabla 13. Correlaciones significativas para los elementos detectados en agua.....	41

Tabla 14. Comparación de las concentraciones de diversos elementos (mg kg^{-1}) en hojarasca y hojas de mangle, en diferentes partes del mundo.....	44
Tabla 15. Correlaciones significativas para los elementos detectados en hojarasca.....	45
Tabla 16. Correlaciones para los metales de interés en tejido muscular.....	48
Tabla 17. Correlaciones para los metales de interés en caparazón.....	48
Tabla 18. Comparación de concentraciones de metales (mg kg^{-1}) encontradas en otras especies por otros autores, con <i>Cardisoma crassum</i>.....	50
Tabla 19. Factores de bioacumulación de metales tejido muscular (Ms) y caparazón (Cs), en relación con las concentraciones del sedimento asociado	52

Índice de figuras

Figura 1. Imagen del Estero “El Salado”.....	15
Figura 2. Imagenes del cangrejo moro <i>Cardisoma crassum</i>.....	16
Figura 3. Concentraciones de metales en sedimentos por época de muestreo y su comparación con los valores guía de NOAA (1999) y los valores guía canadienses para la calidad de sedimentos (CCME, 1996).....	36
Figura 4. Dendrograma.....	53

Índice de anexos

Anexo I. Dimensiones de los organismos.....	80
Anexo II. Fotografía de la colecta de sedimentos.....	81
Anexo III. Pulverización y homogenización de las muestras de hojarasca.....	81
Anexo IV. Porcentajes de materia orgánica y carbono orgánico.....	82
Anexo V. Material de Referencia Certificado para el análisis de vegetación de mangle.....	83
Anexo VI. Porcentajes de recuperación para el análisis de hojarasca.....	84
Anexo VII. Porcentajes de recuperación para el análisis de organismos.....	85
Anexo VIII. Material de Referencia Certificado para el análisis de organismos.....	86
Anexo IX. Límites Máximos Permisibles para metales pesados en estuarios, por descargas de agua residual (NOM-001-SEMARNAT 1996).....	87
Anexo X. Concentraciones detectadas en tejido muscular de <i>C. crassum</i> (n=18).....	88
Anexo XI. Concentraciones detectadas en caparazón de <i>C. crassum</i> (n=18).....	90

INTRODUCCIÓN.

Las lagunas costeras, marismas, estuarios, esteros y manglares forman parte de los ecosistemas acuáticos costeros y constituyen algunos de los ecosistemas más productivos de la biosfera, en términos de productividad primaria (Odum y Heald, 1975). Los manglares son árboles o arbustos que poseen una amplia tolerancia a la salinidad del agua, se desarrollan en planicies costeras de latitudes tropicales y subtropicales y poseen una alta productividad, que sobresale gracias al aporte de nutrientes proveniente de los ríos, la escorrentía terrestre y la intervención microbiana en los procesos de mineralización (Nixon, 1981). Además de su alta productividad, los ecosistemas de manglar son de gran relevancia en el aporte de servicios ambientales, poseen una gran riqueza biológica y diversidad de recursos, y juegan un papel tanto ecológico como económico.

Mundialmente se reportan aproximadamente 70 especies de manglar (Polidoro *et al.*, 2010; Spalding *et al.*, 2010), agrupadas en diferentes familias, de las cuales México cuenta con seis: *Laguncularia racemosa*, *Avicennia germinans*, *Rizophora mangle*, *Conocarpus erectus*, *Rizophora harrisonii* y *Avicennia bicolor* (López-Portillo y Ezcurra, 2002). Los manglares de México representan el 5% del total mundial, colocando a nuestro país dentro de los seis países con mayor superficie de este ecosistema (Spalding *et al.*, 2010; CONABIO, 2006).

Por otra parte, los esteros generalmente se confunden con los estuarios, sin embargo, un estero quedaría definido como un canal de mareas (generalmente meándrico), que comunica a una laguna costera con el mar, con un río, con una marisma o con otra laguna costera (Flores Verdugo *et al.*, 2007). México cuenta con aproximadamente 20,000 km de costa y con más de 125 lagunas costeras que cubren 12,600 km². Recientemente el desarrollo urbano ha generado impacto en los diferentes sistemas litorales, dando pie al uso de términos como: "esteros urbanos", esteros que se encuentran rodeados por asentamientos de ciudades e industrias. Los esteros urbanos constituyen ecosistemas de gran susceptibilidad debido a su alta exposición a los asentamientos urbanos y a diferentes actividades industriales (Preda y Cox, 2002), por tanto algunos de los esteros urbanos se encuentran en rehabilitación o bajo un plan de restauración.

La principal amenaza para los manglares la constituyen las actividades humanas, principalmente en términos de contaminación y explotación intensiva. Se estima que en los últimos 20 años se ha perdido el 23% de la superficie mundial de manglares (FAO, 2007a). Dentro de los criterios de amenaza para los manglares pueden distinguirse: la fragmentación del área, la pérdida de superficie original, la presión sobre especies clave y estar sujetos a un manejo inadecuado (CONABIO-INE-CONAFOR-CONAGUA-INEGI, 2006).

La denominación de Áreas Naturales Protegidas (ANP) es una de las más destacadas herramientas para la conservación con las que cuenta México. Sin embargo, las actividades antropogénicas que se ejercen en zonas aledañas a estos sitios, pueden impactar indirectamente a los organismos y recursos presentes en los ecosistemas bajo protección.

El estero “El Salado” es un ANP localizada en el municipio de Puerto Vallarta, Jalisco, y es considerado como un estero urbano al encontrarse rodeado por la mancha urbana de dicho puerto. La vegetación dominante del ANP es el manglar, que cubre 125.6 ha, representada por tres especies: *Rhizophora mangle*, *Laguncularia racemosa* y *Avicennia germinans*.

Así mismo, el manglar alberga una gran diversidad de especies de fauna, entre ellas una abundante población de cangrejo moro (*Cardisoma crassum*) o cajo, que es aprovechado por los habitantes de la zona en temporada de lluvias.

El término de metal pesado se emplea para describir a cualquier elemento químico metálico que resulta tóxico incluso en concentraciones bajas y posee una alta densidad (Lucho *et al.*, 2005). Así mismo, una definición semejante delimita a los metales pesados como elementos con una densidad mayor a 5 g cm^{-3} , dentro de los cuales se contemplan metales y metaloides que tienden a acumularse y poseen una toxicidad relevante (Adriano *et al.*, 2005). Algunos ejemplos de metales pesados (metales y metaloides) de mayor relevancia incluyen el mercurio (Hg), cadmio (Cd), arsénico (As), cromo (Cr), talio (Tl), plomo (Pb) y cobre (Cu).

Los metales pesados representan una amenaza de contaminación para los manglares, debido a su toxicidad potencial, persistencia y biodisponibilidad. La presencia de metales pesados en manglares se potencia al tomar en cuenta la capacidad de estos ecosistemas para atrapar fácilmente el material

suspendido en el agua, la alta afinidad de la materia orgánica por los metales pesados y la capacidad de los sedimentos de manglares para acumular estos contaminantes (Lacerda *et al.*, 1995; Tam y Wong, 2000).

La biodisponibilidad, es un término asociado a la fracción del elemento que se encuentra disponible para ser asimilado por los organismos expuestos. Por otra parte, los términos bioacumulación y biomagnificación, hacen referencia a la cantidad de contaminante que entra al organismo por diversas vías (agua, alimento, respiración, absorción por medio de la piel) para ser acumulado por éste (bioacumulación) y que posteriormente la concentración retenida posea una tendencia a incrementar en cada nivel de la cadena trófica (biomagnificación) (Deforest *et al.*, 2007; López Domínguez, 2009; Mendoza Díaz, 2010).

Los conceptos de biodisponibilidad, bioacumulación y biomagnificación son fundamentales para comprender el flujo de metales pesados a través de los diferentes componentes o estratos del ecosistema.

Las especies vegetales de manglar requieren ciertos metales pesados (Cu, Fe y Mn) como nutrientes en pequeñas cantidades y se encuentran provistas de sistemas de adaptación específicos en la regulación y eliminación de exceso de metales (MacFarlane y Burchett, 2002). No obstante, altas concentraciones de metales pesados pueden interferir con dicha regulación, provocando efectos toxicológicos adversos en las comunidades de manglar.

Por otra parte, algunas especies de cangrejo poseen una amplia capacidad para acumular metales pesados, siendo empleados frecuentemente como bioindicadores de contaminación del ecosistema por dichos agentes (Reinecke *et al.*, 2003). Así mismo, han sido objeto de estudio en investigaciones de toxicología, ya que su abundancia en ciertas zonas propicia su consumo por los asentamientos humanos aledaños, reportándose casos de cáncer en la población consumidora (NJDEP, 2002).

Dentro de los índices para delimitar la toxicidad y flujo de los metales pesados a través de los diferentes componentes ecosistémicos, se encuentran: los intervalos bajo y medio de efectos "ERL" y "ERM" (Effect range low y Effect Range Medium, por sus siglas en inglés) respectivamente),

desarrollados por Long *et al.* (1995) al identificar las concentraciones de contaminantes en sedimento que producían un efecto biológico adverso, con base en estudios de campo y laboratorio. Así mismo, existen otras herramientas que permiten evaluar el flujo de metales en un ecosistema cómo son: el Factor de Bioconcentración (BS) Biota/Suelo, que relaciona la concentración total de un metal en la especie vegetal estudiada y la concentración total en suelo (Pahalawattaarachchi, 2009), el Factor de Translocación (TF), que efectúa una relación de las concentraciones de raíz a hojas para comprender el potencial de movilidad de los metales de interés (Agoramoorthy, 2008), el Índice de Geoacumulación (Igeo), para evaluar el grado de contaminación en sedimentos y el Factor de enriquecimiento (FE), para calcular el grado de influencia antropogénica en el origen de metales en sedimento.

La investigación en manglares se ha desarrollado por diversos especialistas desde hace más de 30 años, principalmente con fines de conservación y aprovechamiento sustentable. Sin embargo, la variabilidad y flujo de contaminantes presentes en dichos ambientes a través de las diferentes especies y componentes que delimitan este productivo ecosistema, no se han explorado a profundidad. Ampliar el conocimiento sobre la condición, dinámica y grado de perturbación de los manglares de nuestro país, constituye información valiosa para apoyar la toma de decisiones sobre conservación y manejo de estos ecosistemas, con la finalidad de preservarlos.

JUSTIFICACIÓN.

Los humedales son uno de los ecosistemas de mayor importancia en nuestro país. Dentro de esta clasificación la relevancia de los manglares ha sido reconocida mundialmente por su alta biodiversidad, productividad y sus servicios ambientales (FAO, 2007b).

El ANP “El Salado” representa un claro ejemplo de la riqueza natural y productividad característica de estos sitios, al contar con diversidad en vegetación: selva mediana subcaducifolia, vegetación acuática y subacuática, manglar, marisma; y fauna: 100 especies de aves, más de 29 anfibios y reptiles y 10 especies de mamíferos (Ramírez-Delgadillo y Cupúl-Magaña, 1999; UdeG, 2000; Cifuentes *et al.*, 2002); Guerrero *et al.*, 2014).

Esta ANP constituye uno de los pocos esteros urbanos que se encuentra bajo protección a nivel nacional. Cuenta con un Consejo Científico, integrado por investigadores de diversas instituciones académicas, dedicados a realizar acciones de conservación, investigación, difusión, vinculación y seguridad del ANP, encaminadas a mejorar el manejo de recursos del área y garantizar su conservación.

Las especies de flora y fauna presentes en esta área y en general en las regiones de manglar a nivel mundial, representan ejemplares con una gran capacidad de adaptación y constituyen comunidades ecológicamente diversas (Lovelock, 1993). Así mismo, estos ecosistemas resultan cruciales en la alimentación y albergue de especies juveniles de peces y crustáceos, se ha estimado que los manglares proveen un hábitat para un alto porcentaje de especies acuáticas importantes con fines de consumo y recreacionales (Robertson y Duke, 1987; Sasekumar *et al.*, 1992; Cappo *et al.*, 1998; Nagelkerken *et al.*, 2002; Manson *et al.*, 2005).

Los estudios de contaminación por metales pesados en ecosistemas de manglares, en todos sus estratos han comenzado a tomar auge debido a la relevancia de estos ecosistemas (Harbison, 1986; Lacerda *et al.*, 1988; Mackey y Hodgkinson, 1995; Defew *et al.*, 2004; Mahdavi *et al.*, 2012) y el severo problema que constituye la contaminación por metales en cuanto a toxicidad, capacidad bioacumulativa y persistencia.

Los ecosistemas de manglares constituyen un hábitat que alberga diversas especies, muchas de ellas de alto valor comercial o susceptibles al aprovechamiento humano. La especie de cangrejo moro (*Cardisoma crassum*) es consumida por pobladores de la ciudad de Puerto Vallarta durante la época de lluvias, por lo que su evaluación en materia de contaminación por metales pesados resulta relevante para conocer si la población consumidora se encuentra expuesto a éstos contaminantes, además de ampliar el conocimiento sobre la dinámica de los mismos en ésta especie, que junto con otras especies de cangrejos han sido ampliamente utilizadas como bioindicadores.

Por otra parte, la investigación de agentes contaminantes que pueden impactar potencialmente las Áreas Naturales Protegidas, resulta de gran relevancia para apoyar la toma de decisiones encaminadas a la mejora del manejo de dichas áreas. Así mismo, evaluar la condición de la flora y

fauna del ecosistema bajo protección resulta necesario, al considerar que algunos de estos recursos suelen ser aprovechados por las poblaciones aledañas.

OBJETIVO GENERAL

- Determinar los niveles de metales pesados en organismos de la población de cangrejo moro (*Cardisoma crassum*) y en las vías potenciales de su exposición: sedimentos, agua, hojarasca de mangle, dentro del Área Natural Protegida “Estero El Salado”.

Objetivos específicos

- Realizar una validación de un método analítico para la cuantificación de metales pesados en hojarasca de mangle.
- Estimar las diferencias en acumulación de metales pesados en diversos estratos del ecosistema de manglar; sedimentos, hojarasca, agua y su relación con la bioacumulación de metales en los organismos de la especie *Cardisoma crassum*, dentro del ANP “El Salado”.
- Comparar las concentraciones determinadas en sedimento con índices (Igeo), factores (FE) y valores guía (ERL, ERM, PEL, TEL), así como las concentraciones de metales en *C. crassum* con la normatividad disponible y calcular los índices de bioacumulación para esta especie.

ANTECEDENTES.

Metales pesados.

Los metales pesados han sido definidos como elementos químicos con una densidad mayor a 5 g cm^{-3} y un peso atómico superior a 20 Da (Kabata-Pendias y Pendias, 1992; Duffus, 2002). No obstante, dicho término ha sido empleado también con metaloides, elementos traza y macroelementos, a pesar de no cumplir con los criterios anteriores. Algunos ejemplos son el selenio

(Se), potasio (K) o arsénico (As), que han sido incluidos en numerosos estudios sobre metales pesados por resultar abundantes en diversos ecosistemas (Nassif y Ziad, 2010).

Dentro de los elementos más empleados en estudios de contaminación metálica suelen destacar; Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Ni, Pb y Zn, debido a su riesgo potencial de toxicidad (Jones y Jarvis, 1986) y su posible impacto ambiental, al ser elementos no degradables y que tienden a acumularse.

Algunos metales son biológicamente esenciales, tales como: Cu, Fe, Se y Zn; mientras que en cantidades traza, algunos de estos elementos facilitan el desarrollo de funciones metabólicas en los organismos, como ejemplos se tienen al Mn, Co, Cu, y Zn. Por otra parte, otros elementos no-esenciales como el Cr, Cd, Pb y Hg, pueden inducir el bloqueo de actividades biológicas al acumularse en grandes cantidades (bioacumulación), por ejemplo; al provocar desórdenes neurológicos, daños al sistema nervioso central, el descenso de glóbulos rojos, complicaciones renales y daño pulmonar (Oliver, 1997; Bolan y Duraisamy, 2003).

Ross (1994) expuso la existencia de una correlación entre la concentración de metales pesados en el suelo y la presencia de éstos en la vegetación. La elevada concentración de metales pesados en las plantas, afecta el crecimiento y desarrollo vegetal, de manera que la fitotoxicidad es debida a la toxicidad inherente de los metales y su capacidad acumulativa (Gupta y Gupta, 1998; Arroyave *et al.*, 2010).

Los iones metálicos se encuentran influenciados por factores químicos, físicos, biológicos y su distribución depende de aspectos de equilibrio, cinéticos y de transferencia. Por otra parte, la adsorción, el intercambio iónico y la precipitación, son factores cruciales en la movilización e inmovilización de los iones metálicos (Chen, 2013).

Recientemente, se han distinguido cuatro fuentes que propician la contaminación metálica: las fuentes industriales, domésticas y atmosféricas.

Inicialmente, los metales pesados se encuentran de manera natural como elementos traza en los minerales de las rocas ígneas (nivel basal o de fondo) al tiempo que inicia su meteorización (Tiller,

1989), para después encontrarse en forma iónica interactuando con la matriz del suelo y sedimentos. Por otra parte, los componentes como arcillas, óxidos de Fe y Mn y la materia orgánica son considerados los principales agentes adsorbentes de metales y diversos elementos traza (Kumar, 2011). La movilización de los metales y su transformación química es debida a los cambios de las condiciones ambientales, así como las actividades humanas que pueden incrementar la concentración natural de metales en el suelo. Dentro de las actividades humanas de mayor impacto como fuentes de aporte de metales al medio se incluyen; la actividad de la industria minera, la producción energética, el uso de plaguicidas y fertilizantes, las descargas y vertido de residuos (industriales y domésticos), entre otras (Stingliani, 1993; Martin y Kaplan, 1998; Barceló, 2002; Weber y Karczewska, 2004).

Las fuentes atmosféricas resultan de actividades industriales donde se generan partículas de metales como óxidos o carbonatos, dichas partículas pueden ser arrastradas por el viento a través de largas distancias (por ejemplo: desde Japón hasta Estados Unidos).

Para los metales suelen distinguirse tres grupos conforme a su interacción con los organismos vivos, primero los metales esenciales ligeros, un segundo grupo conformado por los metales pesados esenciales y finalmente, los metales pesados tóxicos. No obstante, debe tenerse en cuenta que cualquier metal independientemente del grupo al que pertenezca puede considerarse peligroso para los seres vivos al rebasar un cierto umbral de concentración (Nordberg, 2007).

Ecosistemas de manglar y sus componentes.

Pritchard (1967) define al sistema estuarino como “un cuerpo de agua parcialmente cerrado en una zona costera, que tiene una conexión libre con el mar y donde el agua de mar es diluida con el agua dulce terrestre”.

La productividad primaria para los estuarios es alrededor de $2 \text{ kg m}^{-2} \text{ año}^{-1}$ (Knox, 2001). Por otro lado, el ecosistema de manglar contribuye significativamente con el ciclo del Carbono global. Se estima que la biomasa del ecosistema puede ser de hasta 700 (peso seco) ton ha^{-1} y de aproximadamente 8.7 Gigatoneladas de peso seco a nivel planetario (Clough, 1992; Twilley *et al.*, 1992).

Muchos ecosistemas de manglar se encuentran cerca de áreas de desarrollo urbano (Tam y Wong, 2000; MacFarlane, 2002; Preda y Cox, 2002), y son impactados por las distintas emisiones de origen industrial, incorporando metales pesados, ya sea en forma particulada o disuelta.

La absorción de metales pesados por parte de la vegetación está ligada a la movilidad de los metales en el sedimento. En este sentido la concentración de metales en la vegetación de manglar será proporcional a la fracción de metales que se encuentren ligados de manera débil al sedimento y una vez incorporados a través de las raíces, serán transportados en la totalidad de la planta (Mremi y Machiwa, 2002).

Los sedimentos juegan un papel muy importante en el ciclo de metales pesados, ya que además de ser un sumidero, pueden ser la fuente secundaria potencial de metales pesados en los sistemas acuáticos. Existen reacciones de adsorción/desorción con la materia orgánica y minerales, así como, reacciones directas de precipitación que influyen en las interacciones de los metales con el sedimento (Jain y Ram, 1997; Almeida *et al.*, 2011). Dentro de las sustancias minerales con las que los metales pesados forman asociaciones, se encuentran principalmente los carbonatos y los sulfatos, sin embargo, los metales tendrán principal afinidad por la materia orgánica, por medio de procesos iónicos, de quelación y de adsorción (Dekov *et al.*, 1998). Debido a esta gran variedad de procesos y formación de combinaciones químicas, los metales pesados tienden a acumularse en el ambiente acuático, siendo los sedimentos la fase principal del ecosistema donde podrán encontrarse.

No obstante, los sedimentos no son un “trampa” permanente para los metales pesados, ya que éstos pueden liberarse a la columna de agua o bien, resolubilizarse como diferentes formas químicas debido a distintos fenómenos, como la disminución de Fe y Mn, cambios de pH o del potencial redox, oxígeno disuelto, incluso la presencia de quelatos orgánicos (Alder *et al.*, 1990; Singh, 1999).

Por otro lado, la textura y composición de los sedimentos será determinante en las diferencias de concentración de metales pesados del ecosistema acuático, siendo mayor la afinidad de los metales

por la fracción de arcillas y disminuyendo su concentración en la fracciones de limos y arenas (Vaithyanathan *et al.*,1993; Usero *et al.*,1997).

Los cangrejos son parte de los elementos básicos del ecosistema de manglar y son consumidos en muchos países. Cerca de 100 especies de cangrejos son conocidas a nivel mundial. Las poblaciones de cangrejos se desarrollan mayormente en la boca de estuarios y a lo largo de muchos ríos principales (Oyekanmi, 1984).

Los cangrejos constituyen uno de los miembros más importantes en la cadena alimenticia de los estuarios y lagunas costeras, son fuentes de provisión de macro y micro elementos esenciales, como K, P, Ca, Mg, Cu, Fe y Zn (Carter y Ching, 1999; Al-Mohanna y Subrahmanyann, 2001; Hall *et al.* 2006).

El componente biológico resulta ser de gran trascendencia en el ciclo de metales, pues además de intervenir en la solubilización de los metales, como lo hacen los factores fisico-químicos, es especialmente relevante al ser afectado por la toxicidad de los metales pesados, presentando la tendencia a bioacumularlos en muchas ocasiones.

Así pues, los organismos pueden influir en las diferentes especies de elementos que encontramos en el ambiente, al promover su movilidad como resultado de la actividad metabólica de los organismos en cuestión. Por ejemplo, existen mecanismos de detoxificación derivados de la actividad de ciertas bacterias, o bien algunos organismos detritívoros que por actividad metabólica, como por bioturbación, promueven la aparición de especies de metales que resultan menos tóxicas o con menor movilidad y de esta manera son favorecidos otros organismos del ecosistema acuático, que no se verán expuestos a los efectos nocivos de los metales (Catalán y Catalán, 1987; Stumm y Morgan, 1995).

Los crustáceos acumulan en sus tejidos algunos metales pesados en concentraciones mayores que en la columna de agua o en sedimentos y el efecto de biomagnificación se presenta en los diferentes niveles del ecosistema (Rainbow, 2007).

Los organismos empleados como bioindicadores deben cumplir determinadas características, resaltando principalmente que sean organismos fáciles de muestrear, abundantes temporal y espacialmente (Bresler *et al.*, 2003). En este sentido existen muchas especies de crustáceos que han sido empleados como bioindicadores para evaluar impactos toxicológicos y valorar la salud del ecosistema (Strachan *et al.*, 1999; Trivedi *et al.*, 2012).

La mayoría de las especies de cangrejo se alimentan de *detritus* o materia orgánica, siendo vitales para el ecosistema. Sus poblaciones son muy abundantes y fungen el papel de depredadores y presas, de manera que pueden encontrarse en diferentes niveles tróficos del ecosistema. La densidad de cangrejos en los ecosistemas de manglar puede encontrarse por encima del intervalo de 80-90 cangrejos por metro cuadrado (Sidon y Witman, 2004).

Se han observado diferencias de acumulación de acuerdo con la edad de los cangrejos, por ejemplo, los cangrejos jóvenes presentan mayores niveles de Cu y Zn derivados del rápido crecimiento de éstos y su alimentación; los cangrejos jóvenes prefieren alimentarse de invertebrados bénticos y los cangrejos mayores prefieren materiales y restos de plantas (Poovachiranon, 1991).

Se ha demostrado en muchos casos que la presencia de metales pesados en organismos acuáticos es mayor que en la columna de agua, evidenciando el efecto de bioacumulación y la transferencia de metales a través de la cadena trófica como factor de riesgo a la población humana (Gary, 2002; Bergback *et al.*, 1992; Koller *et al.*, 2004).

Sindaigaya *et al.* (1994) demostraron que la dieta constituye la ruta más importante para la acumulación de Cu en organismos acuáticos, de manera que los hábitos alimenticios son cruciales en la acumulación de dicho elemento en cangrejos.

Se han realizado diversos estudios para la determinación de metales pesados en organismos acuáticos (Ogindo, 2001; Olaifa *et al.*, 2004; Ako y Salihu, 2004) y de manera particular en cangrejos (Krishnan, 1992; Mortimer y Miller, 1994; Heslin, 1995; Mremi y Machiwa, 2003; Otchere, 2003), no obstante la información sobre el análisis de las diferentes vías de acceso y el flujo de metales a través de los componentes del ecosistema es escasa.

Bioacumulación y biodisponibilidad.

La bioacumulación es un término referente al aumento en la concentración de un elemento o compuesto químico en un organismo vivo durante un periodo de tiempo, haciendo una comparación con la concentración de dicho elemento en el ambiente (Angelova *et al.*, 2004).

El concepto de bioacumulación en vegetación se refiere a la incorporación de contaminantes desde la solución en el suelo a la raíz de la planta; algunos contaminantes resultan más fitodisponibles que otros (Kabata-Pendias, 2000).

Los metales pesados que se encuentran incorporados al suelo pueden ser absorbidos por las plantas e ingresar a las cadenas tróficas. Así mismo, pueden pasar a la atmósfera por volatilización o moverse hacia aguas superficiales o subterráneas (García y Dorronsoro, 2005).

La capacidad de bioacumulación de metales y otros contaminantes en vegetación, suele variar según la naturaleza de los contaminantes y la especie vegetal. Estas variaciones en la absorción de metales surgen por distintos factores; desde el metabolismo vegetal, hasta la capacidad de retención para cada metal conforme el tipo de suelo y la interacción planta-raíz-metal (Vig *et al.*, 2003).

La exposición a los metales pesados por parte de la fauna, es producida cuando los contaminantes y los receptores coexisten en espacio y tiempo. Así mismo, la combinación de factores bióticos y abióticos es crucial en el potencial para la exposición y la probabilidad de que los contaminantes alcancen un cierto umbral en el sitio diana, provocando una respuesta tóxica (Smith *et al.*, 2007).

Cuando al organismo afectado por algún metal pesado le resulta imposible mantener una velocidad de excreción, el contaminante en cuestión comienza a ser retenido y acumulado en el interior del mismo, este proceso es conocido como bioacumulación. Por otra parte, la concentración retenida posee una tendencia a aumentar en cada nivel de la cadena trófica, dicho proceso es denominado biomagnificación (Lopez Domínguez, 2009; Mendoza Díaz, 2010). No obstante, existen casos

donde este aumento de concentración, hasta llegar al límite de las redes alimentarias (seres humanos por ejemplo), no ocurre necesariamente (Alonso *et al.*, 2008).

Otro concepto asociado al término de bioacumulación es la bioconcentración; que se presenta cuando la concentración de un contaminante (metales pesados) en un organismo, es mayor a la concentración en el ambiente donde dicho organismo habita. Diversos autores especifican que en la cuantificación de bioconcentración se toma en cuenta la vía de absorción por agua únicamente. (Deforest *et al.*, 2007; Shun-Xing *et al.*, 2007). Por otra parte, para la cuantificación del factor de bioacumulación (FBA), se toma en cuenta la cantidad de contaminante que entra al organismo por todas las vías posibles; alimento, respiración y absorción por medio de la piel (Deforest *et al.*, 2007).

La bioacumulación depende de la biodisponibilidad, esto se refiere a la fracción disponible del contaminante para ser asimilado por los organismos. Por ejemplo, un contaminante que se encuentra fuertemente retenido por partículas de sedimento podría no estar disponible para los organismos expuestos al sedimento y si éste volviera a encontrarse en suspensión debido a alguna perturbación, podría producirse la desorción del contaminante de las partículas hacia el agua y estar biodisponible (Clarke *et al.*, 1991).

Dentro de la especiación de los metales pesados disueltos, la forma de ion libre es generalmente la de mayor biodisponibilidad, sin embargo, existen excepciones donde algunos complejos resultan más lipofílicos que los iones libres, siendo mayormente absorbidos (Hosseini Alhashemi *et al.*, 2011; Jakimska *et al.*, 2011).

Algunos factores que inciden en la concentración y biodisponibilidad de metales, en el caso de sedimentos estuarinos, están constituidos por: 1) especiación química; 2) transformación de metales; 3) la influencia de los componentes principales de sedimentos que tienden a unirse a los metales, tales como la fracción de arcillas que participa en los procesos de adsorción catiónica al poseer una superficie de cargas mayormente negativas; 4) la competencia entre los metales por los diversos órganos que tienden a acumular metales en los organismos; y 5) la influencia de la salinidad, bioturbación, pH y potencial redox, en estos procesos (Bryan y Langston, 1992). Primero,

los cambios en la salinidad influyen en las transformaciones de los metales de la fase disuelta a la particulada, la bioturbación por su parte, esta relacionada con la especiación y la transformación de los metales a especies que pueden ser menos tóxicas o con mayor movilidad, el pH influye en las reacciones de adsorción y desorción de los cationes y el potencial redox está involucrado en los procesos de especiación antes mencionados (Loring *et al.*, 1991; Bilos, 1998).

La resistencia a ser afectados por los contaminantes en el medio, varía según la capacidad de amortiguamiento o aclimatación de los organismos al agente tóxico. De tal manera la toxicidad de los metales pesados puede ser mitigada o anulada por distintas especies de organismos acuáticos (Fisher, 1980).

Existen algunos metales cuya concentración presenta una estrecha correlación, como es el caso del zinc y el cobre. Esta correlación es debida a que ambos elementos se ligan a metalotioneinas (MT), un compuesto que resulta crucial en la homeostasis del organismo y que se encarga de atrapar y liberar metales (Krone *et al.*, 1999). La formación de metalotioneinas en los organismos, se produce en respuesta a la presencia de metales pesados en el ambiente para mitigar sus efectos tóxicos (Kagi y Vallee, 1961; Roesijadi, 1994).

El enlace entre metalotioneinas y metales y metaloides, (esenciales o no-esenciales) protegen al organismo de posibles efectos tóxicos, si el metal llegara a unirse a enzimas o proteínas con funciones metabólicas importantes (Roesijadi, 1994).

MATERIALES Y MÉTODOS.

Delimitación del área de estudio.

El estero “El Salado” se localiza en el municipio de Puerto Vallarta, Jalisco, entre las coordenadas geográficas 20 ° 39 ´ 21 ” y 20° 41´ 37 ” de latitud norte y 105° 13´ 34" y 105° 15´ 51" de longitud oeste (Figura 1). Se ubica sobre el Pacífico Mexicano y aporta nutrientes a la Bahía de Banderas. Es considerado un estero de carácter urbano debido a que en las últimas cuatro décadas ha quedado rodeado por asentamientos y la mancha urbana de Puerto Vallarta (Gómez y Cupul-Magaña, 2001).

El estero fue declarado Área Natural Protegida (ANP) por el congreso del Estado de Jalisco el 27 de Julio del año 2000 en el decreto 18431, así mismo se establece un plan de manejo para el área, donde se contemplan acciones para su conservación, restauración y operación. El ANP cuenta con una superficie de 168.59 ha, de las cuales aproximadamente 113 ha pertenecen a la zona de conservación de manglar y marismas, 30 ha de zona de restauración de manglar y una zona de uso público de 25 ha. Su conexión al océano es permanente a través de un canal de aproximadamente 20 m de anchura, 3 m de profundidad y 2 km de largo que desemboca a la rada portuaria. El canal principal constituye el aporte de agua salada al sistema y los arroyos temporales aledaños y la escorrentía superficial representan los aportes de agua dulce.

Caracterización de flora y fauna.

El estero “El Salado” constituye un ecosistema que alberga especies relevantes de flora y fauna por estar bajo un estatus de protección y constituye un hábitat para diversas aves migratorias, reptiles, anfibios, peces y mamíferos. Cuenta con más de 100 especies de aves, agrupadas en 23 familias, más de 29 anfibios y reptiles, 10 especies de mamíferos y especies diversas de invertebrados y peces representativos de las zonas de manglar. Cuenta con poblaciones abundantes de cangrejo violinista (*Uca crenulata*) y de cangrejo moro (*Cardisoma crassum*) o cajo. Gran parte de las especies que habitan en el estero se encuentran bajo protección conforme a las Normas Oficiales Mexicanas; NOM-059-SEMARNAT-2001 y NOM-022-SEMARNAT-2003.



Figura 1. Imágen del estero “El Salado” (ArcGIS, 2015).

La composición del suelo está constituida por cuarzós muy finos y arenas finas mezcladas con arcillas de montmorilonita y Kaolinta (Gomez *et al.*, 2007), los sedimentos predominantes son arcillosos y limo-arcillosos, con un alto contenido de carbono orgánico. Estas características propician el asentamiento de los árboles de mangle. La superficie cubierta por mangle es de 125.6 ha, siendo la vegetación dominante del área, y está constituida por tres especies: *Rhizophora mangle* (mangle rojo), *Laguncularia racemosa* (mangle blanco) y *Avicennia germinans* (mangle negro). Así mismo, se encuentran zonas de marisma o pastizal, bordeando la zona de manglar con un área aproximada de 32 ha, destacando como especies principales a *Sporobolus splendens* y *Batis marítima*. La vegetación acuática y subacuática comprende 15 especies y está representada por *Thypha domingensis*, *Pistia stiatotes* y *Salix humboldtiana*. Finalmente, *Pithecellobium lanceolatum*, *P. dulce*, *Acacia hindsii* y *A. macrantha* son representantes del bosque espinoso y *Acrocomia mexicana*, *Orbygnia cohune*, *Pitechellobium lanceolatum*, sobresalen de las 15 especies dominantes de selva mediana subcaducifolia.

Descripción de la especie *Cardisoma crassum*.

Cardisoma crassum (Smith, 1870) es una especie de cangrejo terrestre de la familia *Gecarcinidae* que habita el este del Pacífico. Se reconoce fácilmente por su caparazón de color púrpura azulado, tenazas blancas y patas color rojo (Figura 2).

Su fase de reproducción se presenta desde inicios del mes de julio, hasta finales de agosto y sus actividades decrecen durante los meses de secos de octubre y abril (Observaciones del Centro Universitario de la Costa, la Universidad de Guadalajara, Jalisco, México y el estero El Salado).

En el Estero “El Salado” la densidad de las madrigueras de *Cardisoma crassum* es en promedio 1.66 madrigueras m⁻², con un diámetro promedio de 4.74 cm. La mayor abundancia de organismos se encuentra durante el mes de julio y se ha encontrado que su proporción de sexos es de 1:1.54 (machos: hembras) (Matamoros-Contreras, 2013). La especie *Cardisoma crassum* es consumida por los pobladores locales de manera tradicional durante los meses de julio y agosto, de manera que los organismos son capturados directamente del ANP.



Figura 2. Imágenes del cangrejo moro (*Cardisoma crassum*).

Muestreo de hojarasca, agua, sedimento y organismos de la especie *C. crassum*.

Se efectuaron dos muestreos en los meses de mayo y agosto del 2015, representando las épocas de estiaje y lluvias.

El muestreo se realizó en dos sitios (13Q 475531 2285975 y 474624 2286046, coordenadas UTM para el sitio A y B respectivamente), el sitio A con una influencia débil de marea y dominado por la especie *Laguncularia racemosa* (mangle blanco), y el sitio B con una influencia fuerte de marea, en una zona de transición de *L. racemosa* y *A. germinans* (Figura 1). Se colectaron 3 muestras por sitio de agua intersticial, hojarasca y sedimento, y seis organismos por sitio de muestreo, para ambas épocas, sin embargo, no se encontraron organismos durante la época de estiaje en el sitio A.

Los organismos fueron colectados manualmente y transportados en hielo, congelándose hasta su posterior análisis. Se registraron las dimensiones, pesos y sexo de cada organismo, así mismo se registraron las dimensiones y peso de las quelas (Anexo I).

Las muestras de agua intersticial fueron tomadas en la interfase sedimento-agua, empleando botellas plásticas limpias, haciendo un pozo pequeño manualmente, para facilitar la toma de la muestra.

Por otra parte, se tomaron muestras de sedimentos de 30 cm de profundidad (Anexo II), de manera superficial empleando un nucleador, que sujeta un tubo de acrílico de 30 cm de largo y 6 cm de diámetro, para permitir la observación de las diferencias de coloración en las capas del sedimento, realizando una medición de las capas, para posteriormente separar los diferentes horizontes identificados y determinar la concentración de metales de origen potencialmente antropogénico y de nivel base (Ridgway, 2003; Tijani, 2009). Finalmente, las muestras fueron transportadas en hieleras a una temperatura cercana a los 4°C, procurando su preservación y manteniendo las capas identificadas de los sedimentos.

Las muestras de hojarasca de mangle fueron colectadas dentro del nucleador empleado para la toma de las muestras de sedimento, de manera que la capa de hojarasca se encontró en la parte superficial

del núcleo. Posteriormente, las hojas fueron limpiadas con agua destilada, para evitar la incorporación de sedimento a las muestras.

Digestión de hojarasca de mangle.

Las muestras fueron transportadas al laboratorio y después colocadas en un estufa de secado a una temperatura alrededor de 45° (por un lapso de 24 a 48 h), tomando registro del peso hasta llegar a un peso constante (MacFarlane *et al.*, 2003).

Las muestras secas de hojarasca fueron trituradas en un mortero de porcelana, homogenizadas y almacenadas en bolsas plásticas para su análisis químico (Anexo III). Así mismo, se determinó la materia orgánica por pérdida de ignición, colocando muestras de la última colecta (peso seco) en un horno-mufla a una temperatura de 500°C hasta cenización completa y se obtuvo el C orgánico, dividiendo los valores de materia orgánica por el factor 1.724 (Anexo IV).

Validación del método analítico.

Para la validación del método analítico, se determinaron los porcentajes de recuperación del método para el análisis de metales pesados en una matriz de vegetación, empleando Material de Referencia Certificado (MRC) 1573a Tomato leaves (Anexo V), del National Institute of Standards and Technology (NIST, USA).

Se realizó la validación del método, comparando tres metodologías para la digestión de las muestras. Se pesaron 0.5g del MRC (SRM-1573a) y se compararon tres métodos de digestión con diferentes mezclas de ácidos. Para el primer método se emplearon 10 mL de HNO₃ (Gonçalves *et al.*, 2007), en el segundo método se empleó una mezcla de 5 mL de HNO₃ y 1 mL de peróxido de hidrógeno (H₂O₂) (MacFarlane *et al.*, 2003) y el tercer método se llevó a cabo empleando una modificación de agua regia (3 mL de HNO₃ y 10 mL de HCl). Estos métodos fueron empleados en diferentes análisis de metales pesados y elementos traza, en muestras de hojas y hojarasca de mangle.

Se obtuvieron mejores porcentajes de recuperación para el método de digestión con ácido nítrico (HNO₃) y ácido clorhídrico (HCl), los porcentajes de recuperación son presentados en el Anexo VI.

Una vez seleccionado el método analítico, las muestras fueron llevadas a digestión, manteniendo una temperatura alrededor de 120-130° C por espacio de 14 a 16 h. Al completarse la digestión, las muestras en solución se dejaron enfriar a temperatura ambiente y fueron filtradas empleando papel filtro Whatman #40 (Garay *et al.*, 1993) y posteriormente fueron aforadas en matraces de 50 mL con agua desionizada.

Se utilizaron matraces clase A, separados del resto del material empleado en otras técnicas de análisis para evitar la contaminación de las muestras.

Los elementos a analizar fueron As, Al, Ba, Fe, Cu, Cd, Cr, Ni, Sr, Si, V y Zn. Las muestras fueron analizadas mediante la técnica de Espectroscopia de Emisión con Plasma Inductivamente Acoplado (ICP-OES), empleando un espectrofotómetro de la marca Thermo Scientific iCAP™ 6000 series, con la aplicación de un nebulizador ultrasónico para obtener mayor sensibilidad.

Así mismo, el equipo fue calibrado con estándares de los elementos a analizar y se prepararon estándares para el control del análisis, de acuerdo a los elementos de interés. Se realizarán los cálculos correspondientes con los valores obtenidos del análisis para el cálculo de la concentración en mg L⁻¹ (ppm) de cada elemento en las muestras.

Las condiciones operacionales y configuración del equipo para la lectura de las muestras se presentan en la Tabla 1 y las líneas de detección seleccionadas para cada elemento de interés, se muestran en la Tabla 2.

Tabla 1. Condiciones operacionales del equipo (ICP-OES).

Parámetro	Condiciones operacionales
Poder	1150 W
Flujo de gas Argón	0.5 L min ⁻¹
Presión del nebulizador	150 Kpa
Radiofrecuencia	40 MHz
Introducción de la muestra	75 rpm
Tasa de introducción de la muestra	10 s
Replicas por lectura	3
Corrección del ruido de fondo	Ajustado
Flujo del gas enfriante	12 L min ⁻¹
Flujo del gas auxiliar	2.0 L min ⁻¹

Tabla 2. Líneas seleccionadas.

Elemento	Línea de detección
Al	Al 3951
As	As 1890
Ba	Ba 4554
Cd	Cd 2265
Cr	Cr 2055
Cu	Cu 3247
Fe	Fe 2599
Ni	Ni 2216
Pb	Pb 2203
Si	Si 2124
Sr	Sr 4215
V	V 3093
Zn	Zn 2138

Linealidad.

La linealidad del método consiste en la relación entre la respuesta del equipo y las concentraciones conocidas del analito. La linealidad es reportada como el coeficiente de variación y la varianza de la pendiente de regresión. El intervalo queda definido como el intervalo entre el valor mínimo y máximo del analito en la curva de calibración. Se realizó el análisis de regresión lineal para determinar la linealidad del método así como para generar la ecuación de la curva de calibración: $y=mx + b$, donde y es la relación de área, x la concentración, m la pendiente y b la intercepción.

La verificación del comportamiento del analito mediante la curva de calibración, se realizó con cinco puntos experimentales para obtener un intervalo lineal confiable (intervalo de confianza del 95%) y el coeficiente de determinación (r^2) para cada elemento fue mayor a 0.99, es decir; el modelo es explicativo en al menos un 99%. La linealidad obtenida para los elementos analizados se presenta en la Tabla 3 en la sección de resultados.

Límites de detección.

El Límite de Detección (LD) representa la cantidad más pequeña de un analito, cuya señal puede ser distinguida de la del ruido (IUPAC, 2006). Los límites de detección para cada analito fueron calculados a partir del resultado de tres veces la desviación estándar (3σ) de las concentraciones obtenidas de un conjunto de blancos de reactivos ($n=10$). Los límites de detección obtenidos para los analitos se muestran en la Tabla 4 en la sección de resultados.

Límites de cuantificación.

El Límite de Cuantificación (LQ) es la concentración o cantidad más baja del analito en una muestra, que puede ser detectado con razonable certeza en un procedimiento analítico y está definida por la Sociedad Americana de Química (ACS; Keith *et al.*, 1983) como la concentración que es mayor de diez veces la desviación estándar de la respuesta promedio de los blancos analizados. Los límites de cuantificación obtenidos a partir del análisis del grupo de blancos reactivos ($n=10$) se muestran en la Tabla 5.

Digestión de organismos de *C. crassum*.

Los organismos fueron diseccionados para obtener una muestra de tejido muscular. Posteriormente, las muestras fueron colocadas en una estufa de secado manteniendo una temperatura aproximada a 60°C por un lapso de 48 a 72 h (hasta llegar a peso constante), registrándose el peso de las muestras cada 24 h (Garay *et al.*, 1993).

Las muestras de caparazón, se lavaron con agua desionizada para remover cualquier resto de detrito o sedimento, e igualmente fueron sometidas a un proceso de secado, a una temperatura de 60°C , por 24 h. Al registrar peso constante las muestras fueron retiradas de la estufa y colocadas en un mortero de ágata o de porcelana para ser pulverizadas, homogenizadas y finalmente dispuestas en bolsas plásticas. El mortero fue debidamente limpiado con agua destilada después de cada trituración para evitar la contaminación de las muestras (Prendez y Carrasco, 2003). Las muestras fueron almacenadas en un lugar fresco y oscuro, hasta ser llevadas al laboratorio para su análisis.

La validación del método analítico para las muestras de tejido muscular, se realizó obteniendo los porcentajes de recuperación de dos métodos de digestión (Anexo VII), obteniendo mejores porcentajes de recuperación en la digestión con una mezcla de ácido nítrico (HNO₃) INSTRA y ácido clorhídrico (HCl) de igual calidad, empleando Material de Referencia Certificado DOLT-4 (Anexo VIII), para la estandarización del método.

La digestión ácida se llevó a cabo empleando un horno de microondas de la marca/serie MARS 6, empleando 0.5g de muestra y una combinación de ácido nítrico y ácido clorhídrico, con un tiempo de digestión de 3 h aproximadamente y una temperatura de 60°C.

El método de digestión para las muestras de caparazón, se basó en el método 3050B de la Agencia de Protección Ambiental (USEPA), añadiendo 10 mL de agua desionizada y posteriormente se adicionaron lentamente 4 mL de HNO₃ concentrado. El tiempo de digestión aproximado es de 1h y la temperatura se mantuvo en 90° C. Las muestras fueron enfriadas a temperatura ambiente y se adicionaron 5 mL más de agua desionizada y 1 mL de peróxido de hidrógeno (H₂O₂).

Al completar la digestión, tanto las muestras de tejido muscular como las de caparazón, fueron enfriadas a temperatura ambiente, filtradas empleando papel filtro Whatman #2 y aforadas en matraces volumétricos de 50 mL con agua desionizada.

Digestión de sedimentos y agua.

Las muestras de sedimento fueron sometidas a un proceso de secado, a una temperatura alrededor de 40°C, durante un lapso de 24 a 48 h, hasta obtener peso constante. Posteriormente, las muestras fueron pulverizadas, homogenizadas, tamizadas a través de una malla de 63µm, colocadas en bolsas plásticas y almacenadas en un lugar libre de humedad hasta su análisis (FAO, 1975).

La determinación de metales y elementos traza en muestras de agua y sedimentos, se llevo a cabo empleando el método 3015A y el método 3051A respectivamente, propuesto por la Agencia de Protección ambiental (USEPA).

Para las muestras de agua, se emplearon 45 mL de muestra y se adicionaron 5 mL de HNO₃ o bien 4 mL de HNO₃ y 1 mL de HCl. En este caso la digestión se llevó a cabo empleando 5 mL de HNO₃, a una temperatura de 130°C, por un lapso de 30 minutos.

La digestión para las muestras de sedimento se realizó empleando 5g de muestra y adicionando una mezcla de 3 mL de HNO₃ y 10 mL de HCl INSTRA (ASTM, 1981).

Posteriormente, las muestras fueron enfriadas a temperatura ambiente, filtradas empleando papel filtro Whatman #2 y aforadas con agua desionizada en matraces volumétricos de 50 mL para ambos tipos de muestra.

Análisis por ICP-OES.

La lectura de las muestras se llevó a cabo por Espectrometría de Emisión con Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP-OES), recomendado para el análisis multielemental (Andersern y Melzer, 2002), además de posibilitar una comparación entre los diferentes tipos de muestras.

Se analizaron los elementos previamente mencionados en el análisis de las muestras de organismos (Al, As, Ba, Cu, Cr, Cd, Fe, Ni, Pb, Si, Sr, V y Zn) y se emplearon en el análisis estándares para los elementos de interés, así como repeticiones para determinadas muestras y material de referencia certificado, manteniendo el control de la lectura de muestras.

Índices y factores.

Factor de intercambio sedimento-agua (CE).

Dicho factor es empleado por diversos autores como el cociente de la concentración encontrada en las muestras de sedimento (Cs), dividida por la concentración determinada para las muestras de agua (Cw):

$CE = C_s/C_w$ (ISRN, 2004).

El factor de intercambio podría ser equiparado con un coeficiente de partición simple (o de distribución), donde la concentración del contaminante (en este caso metales) se encuentra

adsorbida en la fase sólida o sedimentaria (masa contaminante en masa sólida) y es dividida en la concentración disuelta (masa del contaminante en el volumen del solvente): $K_p = C_s/C_d$ ó $K = [M^{2+}]$ en fase sedimentaria / $[M^{2+}]$ en fase acuosa.

El coeficiente de partición es afectado por factores como la concentración del contaminante, el potencial redox, la cantidad de materia orgánica, entre otros. No obstante puede ser representado en el modelo anterior, que es el modelo sencillo para dos fases.

Factor de enriquecimiento.

El factor de enriquecimiento es empleado para diferenciar la presencia de metales originados por actividades antropogénicas de aquellas de procedencia natural y establecer un grado de perturbación o impacto antropogénico. El factor de enriquecimiento es calculado por la siguiente fórmula (Huu *et al.*, 2010):

$$FE = [C \text{ metal} / C \text{ normalizador}] \text{ sedimento} / [C \text{ metal} / C \text{ normalizador}] \text{ control}$$

Donde C metal es la concentración del metal en la muestra enriquecida y el control es sedimento no contaminado. Conforme el valor calculado para el factor de enriquecimiento es mayor, la contribución antropogénica.

Índice de Geoacumulación.

El índice de Geoacumulación es utilizado como una herramienta para evaluar el grado de contaminación en diversos ambientes (terrestres, marinos y acuáticos) y es calculado a partir de la siguiente fórmula (Mediola *et al.*, 2008):

$$I_{geo} = \log_2 C \text{ metal} / 1.5 C \text{ metal (control)}$$

Dónde C metal es concentración del metal de la muestra enriquecida, el factor 1.5 es añadido para minimizar el efecto de las variaciones litogénicas potenciales en los valores del control y el control es la muestra no contaminada (Mediola *et al.*, 2008).

Factor de bioacumulación.

Las concentraciones para los elementos de interés obtenidas para las muestras de organismos, fueron relacionados con las concentraciones de metales y metaloides en alimento (detrito u hojarasca), en agua y/o sedimentos (Wood, 2012), para el cálculo del Factor de Bioacumulación (BAF, por sus siglas en inglés):

$$\mathbf{BAF} = C \text{ Org} / C \text{ Amb}$$

Donde BAF= Factor de bioacumulación;

C Org= Concentración del metal o metaloide en el organismo;

C Amb= Concentración del mismo metal o metaloide en el ambiente (generalmente agua o sedimento).

Análisis estadístico.

Una vez realizados los cálculos de conversión de resultados, éstos se analizaron estadísticamente considerando el tipo de muestra (hojarasca, organismos, sedimento y agua), época de muestreo y las diferencias entre sitios de muestreo. Para las muestras de organismos, se tomaron dos tipos de muestra: caparazón y sedimentos, y en las muestras de sedimento se analizaron muestras de la capa superficial de sedimento y la capa más profunda del núcleo para el cálculo de factores de enriquecimiento e índice de geoacumulación, en las muestras del primer muestreo.

Se realizó un análisis de varianza de una vía (one-way ANOVA) para contrastar diferencias de concentración entre épocas de muestreo por tipo de muestra, se obtuvieron estadísticas descriptivas para el conjunto de datos de cada tipo de muestra y se efectuó una prueba de correlación para los elementos detectados (Correlación de Pearsons), a un nivel de significancia estadística de $\alpha=0,05$. Finalmente, se realizó un análisis de conglomerados (Cluster) de tipo jerárquico, para definir los tipos de muestra más similares. Todos los tratamientos estadísticos se efectuaron empleando el software Statistica ® versión 13.

RESULTADOS

Los resultados obtenidos se presentan a continuación, iniciando con la validación del método analítico para la determinación de metales en hojarasca de mangle, seguido de las concentraciones de metales determinadas en las muestras de sedimentos, los Factores de Enriquecimiento (FE) y los Indices de Geoacumulacion (Igeo) calculados para las mismas. Después, se presentan las concentraciones de metales determinadas para agua y los factores de intercambio sedimento-agua (CE), continuando con las concentraciones de metales en tejido muscular y caparazón de *C. crassum* y finalmente, las concentraciones obtenidas para las muestras de hojarasca.

Validación del método de digestión de muestras de hojarasca.

Linealidad del método analítico.

H₀= No existe una correlación entre “x” y “y”, si el valor observado de T_r es mayor que T_{crit} se rechaza la H₀, siendo la correlación lineal significativa con la probabilidad calculada.

$$t_r = \frac{|r| \sqrt{n-2}}{\sqrt{1-r^2}}$$

Dónde:

t_r = Valor del estimador de t Student, obtenido para el coeficiente de correlación

| r | = Valor absoluto para el coeficiente de correlación

n-2 = Grados de libertad

r² = Valor del coeficiente de determinación

Tabla 3. Linealidad del método obtenida para los elementos de interés.

Elemento	No. de niveles	Coefficiente de correlación	Coefficiente de determinación	t_r
Al	5	0.9995	0.9990	54.74
As	5	0.9997	0.9994	70.68
Ba	5	0.9999	0.9998	122.46
Cu	5	0.9999	0.9998	122.46
Cd	5	0.9998	0.9996	86.58
Fe	5	0.9998	0.9996	86.58
Ni	5	0.9997	0.9994	70.68
Si	5	0.9978	0.9956	26.05
Sr	5	0.9999	0.9998	122.46
Pb	5	0.9997	0.9994	70.68
V	5	0.9999	0.9998	122.46
Zn	5	0.9994	0.0988	49.97

Para 3 grados de libertad ($\alpha=0.05$) $t_{crit}=3.182$, por tanto todos los estimadores (t_r) resultan mayores, rechazando la H_0 , siendo la correlación lineal significativa con la probabilidad calculada. El modelo es explicativo en al menos 99%.

Límites de detección y cuantificación.

Los límites de detección (LD) y cuantificación (LC) obtenidos para los elementos de interés se presentan en las Tablas 4 y 5 respectivamente. Los resultados marcados como “no detectado” (ND) representan las lecturas que se encuentran por debajo de estos límites.

Tabla 4. Límites de detección (ppm)

	Al	As	Ba	Cd	Cr	Cu	Fe	Ni	Pb	Sr	Si	V	Zn
LD	0.13	0.010	0.003	0.001	0.070	0.020	0.256	0.034	0.007	0.003	0.275	0.010	0.080

Tabla 5. Límites de cuantificación (ppm)

	Al	As	Ba	Cd	Cr	Cu	Fe	Ni	Pb	Sr	Si	V	Zn
LC	0.43	0.035	0.0031	0.002	0.234	0.065	0.853	0.113	0.022	0.009	0.917	0.035	0.267

Metales pesados en sedimentos, Factor de Enriquecimiento e Índice de geoacumulación.

Las concentraciones de metales pesados en sedimentos para cada zona, así como para cada época de muestreo son presentadas en la Tabla 6. Así mismo, para el caso de las muestras de sedimento del muestreo en secas, se determinaron las concentraciones de metales pesados en sedimento de las capas superficial y profunda del núcleo sedimentario, para examinar el origen de contaminación predominante por medio del valor de índice geológico y el factor de enriquecimiento, los valores obtenidos se presentan en la Tabla 7. Los elementos As, Cr y Ni permanecieron por debajo de los límites de cuantificación y detección.

Los resultados para las muestras de sedimento presentan una secuencia de concentración descendente de: Al>Fe>Ba>Si>Sr>Zn>Pb>Cu>Cd para el sitio A en lluvias, con una concentración promedio para el Al de 10,207.259 mg kg⁻¹ y una concentración promedio de 0.715 mg kg⁻¹ para el Cd. Mientras que para el sitio B durante la misma época, las concentraciones siguen el orden de: Al>Fe>Sr>Si>Zn>Ba>Cu>Pb>Cd, con una concentración promedio para de 19,821.981 mg kg⁻¹ para el Al y de 1.519 mg kg⁻¹ para el Cd.

Durante la época de estiaje cálido, las concentraciones en el sitio A fueron mayores para el Fe (15,616.5 mg kg⁻¹) y nuevamente menores para Cd (0.86 mg kg⁻¹), siguiendo el orden de: Fe>Al>Sr>Ba>Si>Zn>Pb>Cu>Cd, mientras que en el sitio B, la concentración promedio de Al es de 16,402.8 mg kg⁻¹, la concentración promedio de Cd de 1.87 mg kg⁻¹ y el orden de concentraciones cambia a: Al>Fe>Si>Sr>Ba>V>Zn>Cu>Cd, ya que únicamente en este sitio se detectó el elemento V.

Tabla 6. Concentraciones promedio e intervalos de metales pesados (mg kg^{-1} , peso seco) en sedimentos, por época y sitio de muestreo.

Elementos	Estiaje		Lluvias	
	Sitio A	Sitio B	Sitio A	Sitio B
Al	17177.04 ± 1518.28	16402.83 ± 2466.9	10207.25 ± 2064.41	19821.98 ± 2523.98
As	< 0.010	< 0.010	< 0.010	< 0.010
Ba	61.14 \pm 6.16	44.65 \pm 1.55	59.76 \pm 8.6	33.49 \pm 1.88
Cd	0.86 \pm 0.073	1.87 \pm 0.48	0.71 \pm 0.043	1.51 \pm 0.13
Cr	< 0.070	< 0.070	< 0.070	< 0.070
Cu	10.99 \pm 2.07	21.46 \pm 1.90	9.80 \pm 0.83	17.21 \pm 0.77
Fe	15616.5 ± 2949.78	8837.7 ± 1109.53	8925.2 ± 98.79	14531.5 ± 2110.30
Ni	< 0.034	< 0.034	< 0.034	< 0.034
Pb	12.62 \pm 2.06	11.74 \pm 0.49	11.95 \pm 1.76	15.28 \pm 1.88
Si	39.94 ± 7.72	139.10 ± 15.71	58.13 ± 1.77	129.77 ± 13.31
Sr	92.21 ± 50.37	112.15 ± 4.54	48.91 ± 15.17	148.41 ± 23.10
V	< 0.010	36.68 \pm 1.85	< 0.010	< 0.010
Zn	37.24 \pm 5.83	29.88 \pm 0.75	29.03 \pm 2.07	57.16 \pm 6.11

*Los elementos no detectados se presentan con el signo <, seguido de sus límites de detección

Tabla 7. Factor de enriquecimiento (FE) y Índice de geoacumulación (Igeo)

Elemento	FE	Igeo
Al	0.878	0.244
As	-	-
Ba	0.663	0.252
Cd	0.987	0.33
Cr	-	-
Cu	1.450	0.354
Fe	1.139	0.278
Ni	-	-
Pb	0.999	0.244
Si	0.866	0.240
Sr	0.890	0.217
V	0.828	0.243
Zn	0.789	0.193

*Calculados de las concentraciones de las capas superficial y profunda del núcleo sedimentario y normalizado con Al.

Metales pesados en agua y factores de intercambio agua-sedimentos.

Las concentraciones de metales pesados en agua para cada zona, así como para cada época de muestreo son presentadas en la Tabla 8. Para las muestras de agua, los elementos de As, Ba, Cd, Cr, Ni, Pb y Zn, no fueron detectados en las dos zonas de estudio. Las concentraciones de metales totales detectados en el sitio A en lluvias, mantienen el orden de: Si>Sr>V>Fe>Al>Cu, con una concentración promedio de 6.089 mg kg⁻¹ para el Si y de 0.011 mg kg⁻¹ para el Cu. Para la zona B, el orden descendiente de concentraciones es exactamente el mismo que la zona A, con una concentración promedio de 5.654 mg kg⁻¹ para el Si y de 0.014 mg kg⁻¹ en el caso del Cu. Durante la época de estiaje cálido, el orden de concentraciones en el sitio A permanece igual al de la época de lluvias, con una concentración promedio de 6.16 mg kg⁻¹ para Si y de 0.043 mg kg⁻¹ para Cu, mientras que en el sitio B, el orden cambia a V>Si>Sr>Fe>Cu>Al, con una concentración promedio de 5.74 mg kg⁻¹ para V y de 0.029 mg kg⁻¹ para Al. En contraste con las muestras de sedimento, resulta evidente que las muestras de agua en ambas zonas de estudio presentan similitudes, tanto en secuencia, como en concentraciones promedio para la mayoría de los elementos detectados.

Tabla 8. Concentraciones promedio e intervalos de metales pesados (mg kg⁻¹) en agua, por época y sitio de muestreo.

Elementos	Estiaje		Lluvias	
	Sitio A	Sitio B	Sitio A	Sitio B
Al	0.26 ± 0.099	0.029 ± 0.014	0.19 ± 0.015	0.41 ± 0.27
As	< 0.010	< 0.010	< 0.010	< 0.010
Ba	< 0.003	< 0.003	< 0.003	< 0.003
Cd	< 0.001	< 0.001	< 0.001	< 0.001
Cr	< 0.070	< 0.070	< 0.070	< 0.070
Cu	0.043 ± 0.009	0.037 ± 0.011	0.011 ± 0.002	0.014 ± 0.003
Fe	0.78 ± 0.061	0.68 ± 0.017	0.51 ± 0.14	0.57 ± 0.34
Ni	< 0.034	< 0.034	< 0.034	< 0.034
Pb	< 0.007	< 0.007	< 0.007	< 0.007
Si	6.16 ± 0.45	3.94 ± 0.59	6.08 ± 0.57	5.65 ± 0.73
Sr	3.77 ± 0.60	2.70 ± 0.83	2.00 ± 3.80	3.15 ± 0.66
V	3.08 ± 0.87	5.74 ± 0.42	1.27 ± 0.59	1.66 ± 0.44
Zn	< 0.080	< 0.080	< 0.080	< 0.080

*Los elementos no detectados se presentan con el signo <, seguido de sus límites de detección

Por otra parte, se analizó la movilidad de los elementos detectados desde la fase de sedimentos hacia la fase agua. Esta fue evaluada con el factor de intercambio de concentraciones (CE, por sus siglas en inglés) agua-sedimentos. Los factores de intercambio calculados se presentan en la Tabla 17.

Tabla 17. Factores de intercambio sedimentos-agua

Metales	Estiaje cálido		Lluvias	
	Sitio A	Sitio B	Sitio A	Sitio B
Al	54066.3	565614.8	53722.3	48346.2
As	-	-	-	-
Ba	-	-	-	-
Cd	-	-	-	-
Cu	255.5	580	890.9	1091.4
Fe	20021.02	12996.6	17500.4	25493.8
Ni	-	-	-	-
Pb	-	-	-	-
Si	6.4	35.3	9.5	22.9
Sr	24.4	41.5	29.0	47.1
V	-	6.3	-	-
Zn	-	-	-	-

Metales pesados en muestras de tejido muscular y caparazón de *Cardisoma crassum*.

Las concentraciones obtenidas en las muestras de músculo de *C. crassum* para los dos sitios de muestreo y épocas, se presentan en la Tabla 9. Para las muestras de tejido muscular y caparazón, para ambos sitios de muestreo, los elementos As, Cd, Cr, Pb y Ni, no fueron detectados en el análisis; o bien, sus concentraciones fueron tan bajas que se encontraron por debajo de los límites de cuantificación y detección del método analítico. Dentro de las muestras de tejido muscular en la época de lluvias para el sitio A, el orden de concentraciones es de: Zn>Si>Cu>Fe>Sr>Al>V>Ba, con una concentración promedio de 310.79 mg kg⁻¹ para Zn y de 4.58 mg kg⁻¹ para Ba, mientras que para el sitio B durante la misma época, la secuencia de concentraciones es de: Zn>Fe>Si>Cu>Sr>V>Al>Ba, siendo la concentración promedio de Zn de 293.91 mg kg⁻¹ y de 3.45 mg kg⁻¹ para Ba. Durante la época de estiaje cálido no fueron capturados organismo para el sitio A,

mientras que en el sitio B el orden de concentraciones fue de: Zn>Fe>Si>Al>Cu>Sr>V>Ba, donde nuevamente el Zn y el Ba presentan las concentraciones mayores y menores, con valores promedio de 262.11 mg kg⁻¹ y 4.53 mg kg⁻¹ respectivamente.

Tabla 9. Concentraciones promedio e intervalos de metales pesados (mg kg⁻¹) en tejido muscular de *C. crassum*, por época y sitio de muestreo.

Elementos	Estiaje		Lluvias	
	Sitio A	Sitio B	Sitio A	Sitio B
Al	-	98.93 ± 33.30	34.58 ± 8.22	8.03 ± 4.60
As	-	< 0.010	< 0.010	< 0.010
Ba	-	4.53 ± 1.12	4.58 ± 1.78	3.45 ± 1.35
Cd	-	< 0.001	< 0.001	< 0.001
Cr	-	< 0.070	< 0.070	< 0.070
Cu	-	81.13 ± 14.35	45.45 ± 13.12	84.41 ± 11.50
Fe	-	157.97 ± 100.27	59.30 ± 24.03	82.31 ± 46.57
Ni	-	< 0.034	< 0.034	< 0.034
Pb	-	< 0.007	< 0.007	< 0.007
Si	-	51.32 ± 6.71	42.56 ± 13.00	26.58 ± 5.20
Sr	-	105.12 ± 23.21	126.79 ± 34.38	65.79 ± 13.07
V	-	15.36 ± 2.10	10.20 ± 1.63	8.31 ± 1.38
Zn	-	262.11 ± 37.80	310.79 ± 28.71	293.91 ± 26.64

*Los elementos no detectados se presentan con el signo “<”, seguido de sus límites de detección;

- = Organismos ausentes.

Las concentraciones obtenidas en las muestras de caparazón de *C. crassum* para los dos sitios de muestreo y épocas, se presentan en la Tabla 10. Las muestras de caparazón durante la época de lluvias en el sitio A, presentaron la siguiente secuencia: Sr>Ba>Si>Al>V>Fe>Zn>Cu, observando la mayor concentración para el Sr con una concentración promedio de 1047.12 mg kg⁻¹ y la menor concentración para el Cu, con una concentración promedio de 10.38 mg kg⁻¹. Por otra parte, durante la misma época de muestreo el sitio B presentó la misma secuencia de concentraciones, con un valor promedio de 899.82 mg kg⁻¹ para el Sr y 13.11 mg kg⁻¹ para el Cu. Durante la época de estiaje cálido, los organismos estuvieron ausentes en el sitio A, mientras que la secuencia de

concentraciones para el sitio B fue de: Sr>Al>Fe>Si>Ba>Cu>Zn, siendo la concentración promedio de Sr de 682.92 mg kg⁻¹ y en este caso la concentración menor para el Zn, con un valor promedio de 6.70 mg kg⁻¹.

Tabla 10. Concentraciones promedio e intervalos de metales pesados (mg kg⁻¹) en caparazón de *C. crassum*, por época y sitio de muestreo.

Elementos	Estiaje	Lluvias
Al	- 250.68 ± 103.30	64.21 ± 21.08 52.75 ± 13.82
As	- < 0.010	< 0.010 < 0.010
Ba	- 102.36 ± 67.65	191.67 ± 79.38 175.18 ± 57.34
Cd	- < 0.001	< 0.001 < 0.010
Cr	- < 0.070	< 0.070 < 0.070
Cu	- 23.91 ± 10.02	10.38 ± 5.07 13.11 ± 2.38
Fe	- 184.26 ± 69.90	26.33 ± 8.27 28.21 ± 15.28
Ni	- < 0.034	< 0.034 < 0.034
Pb	- < 0.007	< 0.007 < 0.007
Si	- 105.11 ± 27.75	138.61 ± 44.11 107.54 ± 30.39
Sr	- 682.92 ± 99.31	1047.12 ± 252.58 899.82 ± 106.74
V	- 61.72 ± 3.71	39.51 ± 3.83 38.83 ± 3.61
Zn	- 6.70 ± 2.87	11.44 ± 3.84 13.29 ± 3.76

*Los elementos no detectados se presentan con el signo “<”, seguido de sus límites de detección;

- = Organismos ausentes.

En general, se encuentran diferencias significativas ($p < 0.05$) para los dos sitios de muestreo, para ambos tipos de muestra.

Se observa poca variabilidad entre las concentraciones encontradas por organismo ($n=18$) en la mayoría de los elementos analizados, a excepción del Fe y el Al, que presentan coeficientes de variación de 51.9% (sitio A) y 55.1% (sitio B) para el Fe en la época de lluvias y de 50.5% (sitio B) durante la época de estiaje cálido, mientras que para el Al, los coeficientes son de 43.98% (sitio A) y 55.4% (sitio B) en la época de lluvias y de 35.0% (Sitio B) durante la época de estiaje cálido.

Muestras de hojarasca.

Los elementos Cr, Cd, Pb y Ni, se encontraron por debajo de los LC del método analítico durante las dos épocas de muestreo y en ambos sitios de muestreo. Las concentraciones obtenidas para las muestras de hojarasca de mangle en el sitio A durante época de lluvias fueron mayores para el Fe con una concentración promedio de $1254.3.95 \text{ mg kg}^{-1}$, mientras que el Cu presenta la menor concentración con un valor promedio de 2.055 mg kg^{-1} , la secuencia de concentraciones es la siguiente: Fe>Al>Si>Sr>Ba>Zn>As>V>Cu, siendo este sitio el único donde se detectó As (verificando la concentración detectada con las concentraciones del estándar para dicho elemento, el blanco de las muestras y el MRC). El sitio B durante la misma época presenta una secuencia de concentraciones de: Fe>Al>Si>Sr>Zn>Ba>V>Cu, con una concentración promedio de $806.52 \text{ mg kg}^{-1}$ para Fe y de 1.71 mg kg^{-1} para Cu.

Durante la época de estiaje cálido, el sitio A presentó una secuencia de concentraciones de: Al>Si>Fe>Sr>Ba>Zn>Cu, en este caso con una concentración mayor para Al con un valor promedio de $844.33 \text{ mg kg}^{-1}$ y nuevamente una concentración menor para Cu, con un valor promedio de 3.30 mg kg^{-1} , mientras que el sitio B presentó una secuencia de: Al>Fe>Si>Sr>V>Ba>Zn>Cu, con valores promedio de $2598.7 \text{ mg kg}^{-1}$ y 4.68 mg kg^{-1} para Al y Cu respectivamente.

Se observa una ligera variación en la secuencia de concentraciones para ambos sitios de muestreo, sin embargo dentro de las diferencias resalta la presencia del elemento As únicamente durante la época de lluvias en el sitio A. Por otra parte, los intervalos para algunos de los elementos detectados en ambos sitios y ambas épocas de muestreo, resultan más amplios que en el resto de las muestras ambientales (sedimento y agua). El desglose de concentraciones para cada sitio de muestreo, así como la distinción de época de lluvias y estiaje cálido, se presenta en la Tabla 11.

Tabla 11. Concentraciones promedio e intervalos de metales pesados (mg kg^{-1} peso seco) en hojarasca de mangle por época y sitio de muestreo.

Elementos	Estiaje cálido		Lluvias	
	Sitio A	Sitio B	Sitio A	Sitio B
Al	844.33 \pm 262.51	2598.7 \pm 846.28	1002.42 \pm 479.35	575.32 \pm 129.42
As	< 0.010	< 0.010	< 0.010	< 0.010
Ba	23.0 \pm 2.79	16.02 \pm 4.13	20.83 \pm 16.11	7.25 \pm 2.7
Cd	< 0.001	< 0.001	< 0.001	< 0.001
Cr	< 0.070	< 0.070	< 0.070	< 0.070
Cu	3.30 \pm 1.99	4.68 \pm 0.80	2.05 \pm 1.54	1.71 \pm 0.41
Fe	500.16 \pm 82.11	1723.21 \pm 547.92	1254.39 \pm 866.32	806.52 \pm 76.25
Ni	< 0.034	< 0.034	< 0.034	< 0.034
Pb	< 0.007	< 0.007	< 0.007	< 0.007
Si	518.65 \pm 269.21	229.29 \pm 10.83	267.97 \pm 120.70	446.85 \pm 424.7
Sr	128.09 \pm 3.67	80.43 \pm 5.47	110.84 \pm 21.75	111.28 \pm 3.15
V	ND	25.77 \pm 1.15	2.86 \pm 2.07	2.12 \pm 0.60
Zn	19.35 \pm 3.39	11.21 \pm 1.88	14.31 \pm 10.02	11.80 \pm 1.36

*Los elementos no detectados se presentan con el signo “<”, seguido de sus límites de detección

DISCUSIÓN

Sedimentos.

Las concentraciones de metales pesados en las muestras de sedimento son similares a las concentraciones reportadas en otros estudios de metales pesados y elementos traza, en sedimentos de manglares y estuarios (Tabla 12). Por otra parte, la elevada concentración de Al se distingue notoriamente del resto de las concentraciones encontradas para los otros elementos. Sin embargo, el Al no suele ser reportado por la mayoría de los autores, ya que constituye el elemento más abundante en la litósfera, es el mayor constituyente de minerales que conforman rocas, como: feldespatos, mica, anfibolita, entre otros (Ildefonse, 1999). Incluso el Al es empleado para la normalización en el cálculo de factores de enriquecimiento (FE), como se empleó en este estudio, con el fin de corregir perturbaciones en la naturaleza del sedimento que pudieran influenciar la distribución del contaminante (Ravichandran *et al.*, 1995).

Tabla 12. Comparación entre concentraciones de metales pesados (mg kg⁻¹, peso seco) en el Estero “El Salado” y concentraciones reportadas por otros autores.

Método	As	Cd	Cr	Cu	Fe	Pb	Ni	Referencia
ICP-OES	ND	1.23	ND	14.86	11977	12.8	ND	Este estudio
AAS	-	1.92	13.2	23.3	15593	12.6	32.5	Perdomo <i>et al.</i> , 1998
AAS	ND	4.4	ND	17.9	-	34.7	32.2	Behera <i>et al.</i> , 2013
ICP-OES	-	0.6	1-72	1-12	1056	36	9.0	Preda and Cox, 2002
AAS	-	0.32	1.2	2.6	1.08%	31.2	2.9	Tam y Wong, 2000
ICP-MS	1.5	<0.10	30.2	4.2	-	4.0	20	Vilhena <i>et al.</i> , 2014
AAS	1.2	ND	ND	89.17	-	77.6	ND	Mejias <i>et al.</i> , 2013
AAS/AFS/ ICP-MS	-	0.11	40	18	-	19.0	-	Qiu <i>et al.</i> , 2011
AAS	-	<10	23.3	56.3	9827	78.2	27.3	Defew <i>et al.</i> , 2005
AAS	-	1.06	-	45.14	36288	105.9	-	Sekabira <i>et al.</i> , 2010
ICP-MS	-	0.02	8.71	4.16	1810	0.53	27.42	Abohassan, 2013
ICP-OES	-	0.13	7.97	38.3	-	28.7	25	Essien <i>et al.</i> , 2009

*AAS=Espectrometría por Absorción Atómica; AFS= Espectrometría por Fluorescencia Atómica; ICP-MS= Espectrometría de Masas; ICP-OES= Espectrometría de Emisión Óptica con Plasma Acoplado Inductivamente.

Por otra parte, los valores calculados para los índices de geoacumulación (I_{geo}) y factores de enriquecimiento (FE) en todos los elementos, sugieren que la concentración de metales y metaloides tiene un origen primordialmente natural o de origen litogénico. Los factores de enriquecimiento menores a 1.5 indican que el origen del metal es litogénico, mientras que los valores mayores a esta cifra indican que una porción significativa del elemento tiene un origen antropogénico (Din, 1992; Herut y Sandler, 2006; Fernández-Cadena *et al.*, 2014).

Por otra parte, los índices de geoacumulación calculados para todos los elementos son muy homogéneos y se encuentran entre el intervalo de 0 a 1, en la clase 1 designada para sedimentos no contaminados o moderadamente contaminados, lo que denota en concordancia con el Factor de enriquecimiento que el impacto antropogénico sobre las concentraciones calculadas para las muestras de sedimento es moderado. La clasificación de índices de geoacumulación se detalla en la tabla 13.

Tabla 13. Clasificación de Índices de geoacumulación

Igeo valor	Igeo clase	Designación de calidad de sedimento
>5	6	Extremadamente contaminado
4-5	5	Contaminación fuerte a extremadamente contaminado
3-4	4	Contaminación fuerte
2-3	3	Contaminación moderada a contaminación fuerte
1-2	2	Contaminación moderada
0-1	1	Sin contaminación a contaminación moderada
0	0	Sin contaminación

Tomado de: Abraham y Parker, 2008.

Con el fin de definir las interacciones de los elementos detectados en sedimento se obtuvieron las correlaciones de los mismos. El análisis de correlaciones presentado en la Tabla 14, muestra las correlaciones significativas positivas y negativas. La tabla de correlaciones resalta principalmente correlaciones positivas altas para los elementos de Cu y Cd, así como un valor semejante para la relación de Pb y Zn, así mismo se muestra un valor más bajo pero aun significativo para V y Cu.

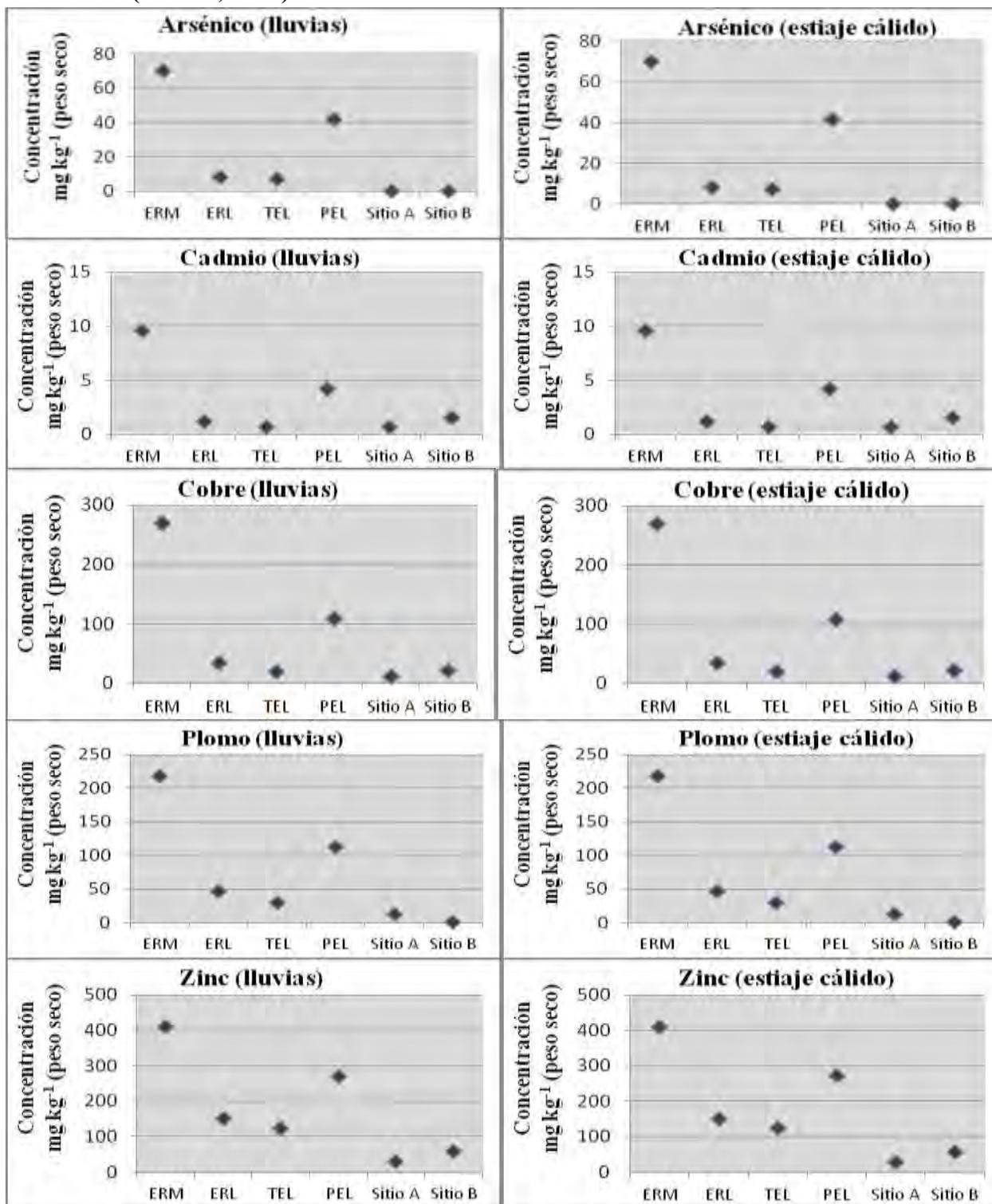
Tabla 14. Matriz de correlaciones (r) de los elementos de interés, en muestras de sedimento

	Al	As	Ba	Cd	Cr	Cu	Fe	Ni	Pb	Si	Sr	V	Zn
Al	1.000												
As	*	1.000											
Ba	-0.406	*	1.000										
Cd	0.480	*	-0.550	1.000									
Cr	*	*	*	*	1.000								
Cu	0.341	*	-0.626	0.858	*	1.000							
Fe	0.563	*	-0.039	-0.224	*	-0.280	1.000						
Ni	*	*	*	*	*	*	*	1.000					
Pb	0.422	*	-0.634	-0.016	*	-0.022	0.537	*	1.000				
Si	0.456	*	0.141	-0.248	*	-0.346	0.659	*	0.129	1.000			
Sr	0.652	*	-0.831	0.559	*	0.646	0.215	*	0.525	-0.060	1.000		
V	-0.042	*	-0.107	0.734	*	0.785	-0.597	*	-0.501	-0.521	0.151	1.000	
Zn	0.706	*	-0.700	0.173	*	0.196	0.604	*	0.841	0.328	0.706	-0.408	1.000

Las correlaciones más altas, como se observa en el caso del Cu y el Cd, señalan una asociación cercana que puede sugerir que estos elementos comparten una fuente de origen común (Klake *et al.*, 2012). Por otra parte, es evidente una correlación negativa alta para los elementos de Sr y Ba, lo que sugiere que estos elementos presentan un patrón de distribución opuesto en los sedimentos. El Al es el elemento que sostiene correlaciones significativas más bajas y menor número de correlaciones o interacciones con el resto de los elementos, lo cual puede sugerir que este elemento presenta un patrón de distribución distinto a la mayoría de los elementos.

Las variaciones temporales de los elementos de interés son presentadas en la Figura 3. Los gráficos detallan las oscilaciones para la temporada de “lluvias” y la temporada de “estiaje cálido”. Así mismo, se incluyen las comparaciones con el "rango bajo de efectos" (ERL, por sus siglas en inglés) y el "rango máximo de efectos" (ERM) (NOAA, 1999), valores presentados en las guías de la NOAA (US National Oceanic and Atmospheric Administration); así como el nivel límite de efectos (TEL) y el nivel de efectos probables (PEL), valores de la guía canadiense para calidad de sedimentos, para los elementos de As, Cd, Cu, Pb y Zn.

Figura 3. Concentraciones de metales en sedimentos por época de muestreo y su comparación con los valores guía de NOAA (1999) y los valores guía canadienses para la calidad de sedimentos (CCME, 2001).



Las guías para sedimentos y sus valores, son presentados en la Tabla 15.

Tabla 15. Valores guía para la calidad de sedimentos

Guías de sedimentos				
Elementos	TEL	ERL	PEL	ERM
As	7.24	8.2	41.6	70
Cd	0.7	1.2	4.2	9.6
Cu	18.7	34	108	270
Ni	15.9	20.9	42.8	51.6
Pb	30.2	46.7	112	218
Zn	124	150	271	410

*ERL= Límite bajo de efectos; ERM= Límite mediano de efectos; PEL=Nivel de efectos probables; TEL= Nivel límite de efectos ;(Concentraciones en mg kg⁻¹).

Las gráficas para el As, Cd, Cu, Pb y Zn presentan valores guía para dichos elementos, propuestos por la NOAA y las guías de calidad de sedimentos canadienses. Para el caso del As (no detectado en las muestras de sedimento), Cd, Cu, Pb y Zn, las concentraciones detectadas se encuentran por debajo de los valores de ERL y ERM (que designan el 10° y 50° percentil de valores con efectos observados respectivamente), a excepción del Cd que sobrepasa ligeramente al valor del ERL (1.2 ppm) en la época de lluvias. Por otra parte, los valores de PEL y TEL, son definidos como el nivel de concentración mínima en la cual siempre se observan efectos y la máxima concentración en la cual no se observan efectos, respectivamente. En comparación con éstos límites, todos los elementos antes mencionados se encuentran por debajo de éstos, exceptuando nuevamente al Cd, que sobrepasa al valor dado para el límite de efectos asociados (TEL), con un valor de 0.7 ppm, para las concentraciones determinadas para ambas épocas de muestreo.

Por otra parte, las diferencias significativas por época de muestreo se determinaron para todos los elementos detectados, sin encontrar diferencias significativas para las concentraciones de los elementos de Al, (ANOVA una-vía, $df=1, 10; F=0.95; P>0.1$), Ba ($df=1, 10; F=4.95; P>0.05$), Cd ($df=1, 10; F=0.825; P>0.1$), Cu ($df=1, 10; F=0.838; P>0.1$), Fe ($df=1, 10; F=0.0001; P>0.1$), Pb ($df=1, 10; F=2.49; P>0.1$), Si ($df=1, 10; F=0.31; P>0.1$), Sr ($df=1, 10; F=0.16; P>$

0.1), Zn ($df=1, 10; F=1.89 ; P> 0.1$), siendo el V el único elemento que presentó diferencias significativas ($df=1, 10; F=4.98 ; P<0.05$), pues sólo se encontró durante la época de estiaje cálido en un solo sitio de muestreo.

Así mismo, el único elemento que no presentó diferencias significativas por sitio de muestreo fue el Pb ($F=4.96; P> 0.05$), mientras que el resto de los elementos detectados si presentaron diferencias significativas: Al ($F=26.19; p< 0.05$), Ba ($F= 25.29; p< 0.05$), Cd ($F= 91.99; p< 0.05$), Cu ($F= 127; p< 0.05$), Fe ($F= 21.13; p< 0.05$), Sr ($F= 20.15; p< 0.05$), Si ($F=164.5; p< 0.05$), Zn ($F=46.87; p<0.05$).

Agua.

Para el caso de las muestras de agua, la mayoría de los elementos de interés permanecieron en concentraciones por debajo de los LC del método, mientras que Al y Cu se encontraron apenas por encima de los LDC. El comportamiento de las muestras de agua refleja una prevalencia de los elementos de interés en el componente de los sedimentos, que permanecen sin perturbaciones y/o cambios físico-químicos, conteniendo así las mayores concentraciones encontradas para los metales pesados, o bien evitando la re-solubilización y movilidad de los elementos.

Dentro de la normatividad a nivel nacional existen especificaciones sobre calidad de agua tanto para cuerpos de agua lóticos como lénticos con base en las descargas residuales. Estas especificaciones están asentadas en la Norma Oficial Mexicana NOM-001- SEMARNAT-1996, en la que se señalan los límites máximos permisibles de metales pesados para descargas en cuerpos de agua estuarinos. Las especificaciones de esta norma constituyen el único criterio sobre calidad de agua y cuerpos de agua costeros y aunque no son criterios comparables, constituyen una noción sobre la toxicidad de estos elementos, sus límites de concentración y aspectos relacionados, como las repercusiones derivadas de la presencia de estos elementos en ecosistemas costeros hacia los organismos presentes en dichos ecosistemas.

La tabla de límites máximos permisibles para metales pesados en descargas de agua para estuarios, es presentado en el Anexo IX.

Por otra parte, dentro de la normatividad internacional la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos de América (USEPA), establece dentro de sus criterios para la calidad de agua nacional, los valores recomendados como límites máximos permisibles para metales pesados

disueltos y la fracción total recuperable en cuerpos de agua salina y dulce, en relación con la vida acuática.

Así mismo, el Consejo Canadiense de Ministros del Medio Ambiente (CCME, por sus siglas en inglés), propone dentro de sus guías de calidad ambiental valores en forma de límites, máximos y mínimos, para ciertos metales pesados, para la protección de la vida acuática.

La comparación de las concentraciones de metales pesados encontrados en este estudio, con los valores guía presentados por la USEPA y el CCME se presentan en la Tabla 16.

Tabla 16. Comparación de las concentraciones de metales encontradas, con los valores límite de la USEPA y CCME para la protección de la vida acuática en cuerpos de agua dulce ($\mu\text{g kg}^{-1}$)

Elemento	Este estudio	USEPA		CCME
Al	220	750 ^{CMC}	87 ^{CCC}	-
As	ND	340 ^{CMC}	150* ^{CCC}	5.0*
Cd	ND	2.0	0.25 ^D	-
Cr (VI)	ND	16	11	1.0
Cr (III)	ND	570 ^{CMC}	74 ^{CCC}	8.9
Cu	26	BLM ^F		-
Fe	635	1000		-
Pb	ND	65 ^{CMC,D}	2.5 ^{CCC, D}	-
Zn	ND	120 ^{CMC,c}	120 ^{CMC,D}	-
Ni	ND	470 ^{CMC,D}	52 ^{CMC,D}	-

- Las unidades para las concentraciones fueron transformadas a $\mu\text{g kg}^{-1}$

*Valor de As total

^{CMC} (Agudo) ^{CCC} (Crónico)

^a Efectos de largo plazo, para aguas con dureza de $50 \text{ mg CaCO}_3 \cdot \text{L}^{-1}$

^b Efectos de corto plazo, para aguas con dureza de $50 \text{ mg CaCO}_3 \cdot \text{L}^{-1}$

^c Metal total recuperable en la columna de agua

^D Dureza de $100 \text{ mg CaCO}_3 \cdot \text{L}^{-1}$

^F Valores ajustados a distintas especies de acuerdo al Modelo de Ligando Biótico

Los valores límite, están dados para cuerpos de agua salinos y dulces, el área de estudio constituye un estero de manera que sus valores de salinidad son variables, en este sentido fueron seleccionados los valores más representativos de los puntos de muestreo, que se encontraban alejados del canal de mareas, de manera que reciben una influencia mucho mayor de la precipitación y por tanto los

valores presentados son para cuerpos de agua dulce. Comparando las concentraciones determinadas para Al, Cu y Fe con los valores límite disponibles, se puede observar que se encuentran muy por debajo de límites expuestos, con excepción del Al, que presenta un valor mayor que el valor límite para una concentración crónica. De acuerdo con el criterio ambiental para la calidad de agua en el apartado del Al (USEPA, 1998), el valor límite expuesto es dado para cuerpos de agua con un pH de 6.5 a 9.5 y se basa en diversos criterios sobre efectos para distintas especies de organismos acuáticos, principalmente en términos de disminución de porcentajes de reproducción o aumento de mortalidad, no obstante el criterio fundamental es la protección de especies como la trucha y la lubina rayada, especies que no se encuentran presentes en el área de estudio.

Por otra parte, los factores de intercambio calculados son mayores para el Al, denotando que existen grandes diferencias en la concentración de este elemento en las fases sedimento-agua (el Al es el elemento más abundante en la fase sedimentaria y el más escaso en la fase agua). Por otra parte, los factores más bajos son los determinados para el Si, lo cual refleja que la transferencia entre las fases sedimentos-agua es mayor. El elemento V por su parte fue detectado en la fase sedimentaria, únicamente durante la época de estiaje cálido, en un solo sitio de muestreo. No obstante para las muestras de agua, mantiene una concentración constante y semejante durante ambas épocas de muestreo y en ambos sitios de muestreo, el factor de transferencia calculado para el sitio donde se obtuvieron concentraciones en ambas fases resulta el más bajo de todos los factores calculados, lo cual podría interpretarse como una alta movilidad de este elemento en ambas fases, justificando que el elemento se encuentre ausente en una de las fases en distintas épocas.

Las correlaciones para los elementos detectados en las muestras de agua se presentan en la Tabla 18, resaltando las correlaciones significativas negativas y positivas.

Tabla 8. Correlaciones significativas para los elementos detectados en agua

	Al	As	Ba	Cd	Cu	Fe	Ni	Pb	Si	Sr	V	Zn
Al	1.000											
As	*	1.000										
Ba	*	*	1.000									
Cd	*	*	*	1.000								
Cu	-0.468	*	*	*	1.000							
Fe	0.028	*	*	*	0.492	1.000						
Ni	*	*	*	*	*	*	1.000					
Pb	*	*	*	*	*	*	*	1.000				
Si	0.123	*	*	*	-0.124	0.029	*	*	1.000			
Sr	-0.239	*	*	*	0.436	0.253	*	*	0.047	1.000		
V	-0.136	*	*	*	0.690	0.320	*	*	-0.449	0.245	1.000	
Zn	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	1.000

A diferencia de las correlaciones determinadas para las muestras de sedimento, las muestras de agua presentaron menos elementos detectados, no obstante dentro de los elementos detectados sólo existe una correlación significativa para la relación Cu-V. Aunque la correlación no es muy alta, resulta similar al valor de correlación encontrado en las muestras de sedimento, por tanto existe un comportamiento de distribución similar para estos elementos en ambos estratos ecosistémicos.

No se encontraron diferencias significativas por época o sitio de muestreo, lo cual refleja la poca variabilidad observada en las muestras analizadas (Al ($F=1.467$ $p=0.2924$), Cu ($F=1.114$ $p=0.3508$), Fe ($F=0.0665$ $p=0.8092$), Sr ($F=0.0380$ $p=0.8548$), Si ($F=4.512$ $p=0.1009$), V ($F=0.8636$ $p=0.4053$)).

Hojarasca.

Las muestras de hojarasca presentan la mayor variabilidad dentro de cada grupo (intervalo), por otra parte no existen diferencias significativas para la mayoría de los elementos de interés por época de muestreo, como se observó para Al ($df=1, 10; F=3.20; P> 0.1$), As ($df= 1, 10;F= 4.85; P>0.05$),Ba ($df= 1,10;F= 0.83;P>0.1$), Fe ($df=1, 10; F= 0.83;P>0.1$), Si ($df=1, 10; F=0.11; P> 0.05$),Sr ($df= 1,10 ;F= 2.299; P>0.1$),V ($df= 1,1 0;F= 3.23; P>0.1$) y Zn ($df= 1, 10;F= 0.36; P>0.1$). Se observó diferencia significativa, únicamente para Cu ($df=1, 10; F=7.67; P< 0.05$) a un nivel de significancia de $\alpha= 0.05$.

Así mismo, también se determinó si existían diferencias significativas por sitios de muestreo, encontrando que existen más elementos con diferencias significativas por sitio de muestreo que por época. Las concentraciones para Al ($df=1, 10; F=1.40; P> 0.1$), As ($df= 1, 10;F= 4.84; P>0.05$), Cu ($df= 1,1 0;F= 0.77; P>0.1$), Fe ($df= 1,1 0; F= 1.06; P>0.1$), Si ($df= 1,1 0; F= 1.06; P>0.1$), y Zn($df= 1, 10;F= 2.39; P>0.05$) no presentan diferencias significativas por sitio de muestreo, mientras que las concentraciones para Ba ($df=1, 10; F=8.69; P< 0.05$), Sr ($df= 1,1 0; F= 5.69; P<0.1$) y V ($df= 1,1 0; F= 5.39; P<0.1$) si presentaron diferencias significativas ($\alpha= 0.05$).

Dado que la validación del método analítico se llevo a cabo y la lectura de las muestras se verificó empleando Material de Referencia Certificado, es posible que la variabilidad inherente a este tipo de muestra sea el principal factor responsable de la amplitud de intervalo de concentración que se presentó en las muestras de hojarasca, como también se ha observado en algunas muestras de organismos.

Las diferencias de concentración encontradas en la hojarasca suelen relacionarse con los procesos de descomposición de los tejidos vegetales que están ligados a una adsorción desigual, inmovilización microbiana (Larsen y Schierup, 1998), mayor lixiviación para ciertos elementos e incluso a los gradientes físicoquímicos en los que se encuentran. Por otra parte, se han reportado que algunas especies acumulan mayores concentraciones de metales en las hojas y emplean la defoliación como un mecanismo de regulación del exceso de estas concentraciones o detoxificación (Dahmani-Muller *et al.*, 2000). Algunos autores han observado para ciertos elementos un incremento de concentración, después de un tiempo determinado, conforme se incrementa la

descomposición de las hojas. Harris (1974) observó un incremento de concentración en Hg para hojarasca en comparación con hojas sin descomposición; así mismo, Silva *et al.* (1998) reportaron concentraciones mayores en hojarasca, en comparación con las concentraciones encontradas para hojas recién caídas. En este sentido, varios autores han reportado variabilidad en las concentraciones determinadas para este tipo de muestra y intervalos de concentración generalmente muy amplios, la comparación de otros estudios con las concentraciones determinadas para los elementos de interés se presenta en la Tabla 19.

Tabla 19. Comparación de las concentraciones de diversos elementos (mg kg⁻¹) en hojarasca y hojas de mangle, en diferentes partes del mundo.

Lugar	Cd	Cu	Fe	Pb	Sr	V	Zn	Referencia
Brasil	<0.05	-	37.2	-	-	-	7.2	Silva <i>et al.</i> (1990)
Brasil	0.421	2.53	-	-	-	-	20.8	Gonçalves y Geraldo (2007)
Taiwan	0.3	4.0	-	-	-	-	21.6	Chiu y Chou (1991) ^a
India	24.34	43.19	1.24%	-	-	-	-	Lotfinasabasl (2012)
India	-	24.09	193.6	16.69	-	-	56.0	Agoramoorthy <i>et al.</i> (2008) ^c
Guiana Francesa	-	13.0	-	-	-	-	248	Marchand <i>et al.</i> (2006) ^b
Australia	-	3.2	-	-	-	-	14.3	MacFarlane (2002)
Golfo Pérsico	0-10.45	-	-	1.5-99.5	-	-	-	Mahdavi (2012)
México	ND	2.93	1071	ND	365.6	107.6	14.1	This study (2015)

^a Valores determinados para un sitio (Chuwei, Taiwan), para hojas viejas

^b Valores determinados para el género *Avicennia*, concentraciones en nmol g⁻¹

^c Concentraciones promedio de seis especies de mangle

Las concentraciones reportadas por otros autores reflejan semejanzas en los niveles encontrados para Cu, valores altos para Fe y valores muy semejantes para Zn. Los valores encontrados para Cu y Zn son prácticamente iguales a los valores reportados por MacFarlane (2002), quien menciona concentraciones limitadas para dichos elementos e incluso determina una relación entre ambos, donde el Zn contribuye a la asimilación del Cu en el tejido vegetal.

Las correlaciones para los elementos detectados en hojarasca se especifican en la Tabla 20, resaltando las correlaciones significativas.

Tabla 20. Correlaciones para los elementos detectados en muestras de hojarasca

	Al	As	Ba	Cd	Cr	Cu	Fe	Ni	Pb	Si	Sr	V	Zn
Al	1.000												
As	-0.207	1.000											
Ba	-0.306	0.462	1.000										
Cd	*	*	*	1.000									
Cr	*	*	*	*	1.000								
Cu	0.259	-0.368	0.018	*	*	1.000							
Fe	0.877	0.097	-0.197	*	*	0.025	1.000						
Ni	*	*	*	*	*	*	*	1.000					
Pb	*	*	*	*	*	*	*	*	1.000				
Si	-0.208	-0.243	0.075	*	*	0.041	-0.211	*	*	1.000			
Sr	-0.511	0.047	0.758	*	*	0.240	-0.495	*	*	0.257	1.000		
V	0.853	-0.277	-0.555	*	*	0.116	0.692	*	*	-0.317	-0.803	1.000	
Zn	0.024	-0.080	0.552	*	*	0.618	0.028	*	*	0.209	0.634	-0.299	1.000

Las correlaciones significativas para los elementos detectados, reflejan las interacciones mencionadas anteriormente (MacFarlane, 2002), donde podría inferirse de la relación Zn-Cu, que este último propicia la acumulación del Zn en tejido vegetal. Por otra parte, el V presenta una correlación significativa positiva muy alta con el Al, así como una correlación negativa significativa con un valor similar para la relación V-Sr.

Los efectos del V como factor de influencia en el crecimiento de la vegetación ha sido ampliamente reportado (Hewitt, 1966; Welch y Huffman, 1973; Wang, 1999; Vachirapatama *et al.*, 2011), no obstante al igual que los otros elementos de estudio una alta concentración de este elemento dentro del tejido vegetal puede producir efectos deletéreos para la vegetación.

Así mismo, la relación Al-Fe también posee una correlación positiva que ha sido observada en diversos estudios de nutrición vegetal. El Al y el Fe son muy abundantes en suelos y sedimentos, son litofílicos, suelen presentarse en concentraciones altas en tejido vegetal, ambos aumentan en

concentración conforme el pH decrece, se combinan con silicatos y su asimilación para conformar biomasa vegetal resulta de gran relevancia para la movilización total de estos elementos (Van Hees, 2004).

Metales en *Cardisoma crassum*.

Como ya ha sido observado en diversos estudios de contaminación en organismos que funcionan como bioindicadores, los patrones de distribución suelen ser menos definidos y la amplitud del rango de concentraciones encontradas en el grupo de organismos resulta mayor, a diferencia de otros tipos de muestras ambientales como agua, suelo o sedimentos.

Las diferencias por época de muestreo no resultan significativas para la mitad de los elementos de interés dentro de las muestras de tejido muscular, como es el caso de Al ($df=1, 10; F=4.1; P>0.05$), Fe ($df=1, 10; F=3.93; P>0.05$), Si ($df=1, 10; F=4.17; P>0.05$) y Zn ($df=1, 10; F=2.90; P>0.05$), mientras que los elementos de Ba ($df=1, 10; F=38.92; P<0.05$), Cu ($df=1, 10; F=28.29; P<0.05$), Sr ($df=1, 10; F=50.68; P<0.05$) y V ($df=1, 10; F=46.80; P<0.05$) presentan diferencias significativas por época de muestreo ($\alpha=0.05$).

Por otra parte, las diferencias por sitio de muestreo de igual manera fueron significativas para la mitad de los elementos detectados, pero en con una clasificación distinta. Los elementos de Al ($F=14.22; P<0.05$), Cu ($F=5.001; P<0.05$), Sr ($F=16.45; P<0.05$), Si ($F=7.772; P<0.05$)

Y V ($F= 5.399; P<0.05$), si presentaron diferencias significativas por sitio de muestreo y los elementos de Ba ($F=1.51; P>0.05$), Fe ($F=1.71; P>0.05$) V ($F= 4.594; P>0.05$) y Zn ($F= 1.066; P>0.05$) no presentaron diferencias significativas.

Mientras que para las muestras de caparazón las diferencias por época de muestreo son significativas para la mayoría de las concentraciones de los elementos: Al ($df=1, 10; F=21.68; P<0.05$), Ba ($df=1, 10; F=5.33; P<0.05$), Cu ($df=1, 10; F=6.58; P<0.05$), Fe ($df=1, 10; F=35.04; P<0.05$), Sr ($df=1, 10; F=13.27; P<0.05$), V ($df=1, 10; F=114.2; P<0.05$) y Zn ($df=1, 10; F=9.03; P<0.05$), siendo el Si ($df=1, 10; F=0.04; P>0.05$) el único elemento que no presenta diferencias significativas por época de muestreo y contrariamente en las diferencias encontradas por sitio de muestreo, ningún elemento detectado en las muestras de caparazón presenta diferencias

significativas (Al (F=1.318; P>0.05), Ba (F= 0.1701; P>0.05), Cu (F=0.546; P>0.05) Fe (F= 0.0112 ; P>0.05), Sr(F= 0.7894 ; P>0.05), Si (F= 1.731 ; P>0.05), V (F= 0.0979 ; P>0.05) Zn (F=0.7125 ; P>0.05)).

Estas diferencias representan bien la variabilidad que existe entre cada organismo analizado, ya que los organismos tienen movilidad, dimensiones distintas, diversos hábitos y conductas que pueden influir en estas diferencias. Dentro de las diferencias resalta el una alta significancia y un valor F elevado para el V, que presenta concentraciones homogéneas en las muestras de organismos para cada época, sin embargo, la concentración en la época de estiaje cálido resulta el doble que en la época de lluvias. Por otra parte las diferencias por tipo de sub-muestra (tejido muscular y caparazón) resultan significativas para Ba ($df=1, 10; F=67.28; P<0.05$), Cu ($df=1, 10; F=73.11; P<0.05$), Sr ($df=1, 10; F=157.59; P<0.05$), V ($df=1, 10; F=158.8; P<0.05$), Zn ($df=1, 10; F=1055.16; P<0.05$), siendo la diferencia de mayor significancia la del Zn, pues la concentraciones en músculo es varios órdenes de magnitud mayor que las concentraciones determinadas en caparazón. Mientras que los elementos de Al ($df=1, 10; F=0.04; P>0.1$), Fe ($df=1, 10; F=0.50; P>0.1$) y Si ($df=1, 10; F=2.35; P>0.1$), no presentan diferencias significativas por tipo de muestra. Así mismo, resaltan diferencias claras como es el caso del Cu en una concentración mucho mayor para las muestras de tejido muscular y por otra parte, el Sr presenta una diferencia de concentración de hasta casi dos órdenes de magnitud mayor en caparazón que en tejido muscular.

A pesar de que existe un desconocimiento sobre la diversas características tanto fisiológicas como ecológicas sobre la especie *Cardisoma crassum*, ésta puede ser comparada con otras especies de crustáceos, que poseen metaloteínas, las cuales juegan un rol importante en la detoxificación de Cu (Srinivasan, 1998; Brouwer *et al.*, 2002) y por otra parte, emplean este elemento en pigmentos respiratorios como la hemocianina. Por su parte el Sr ha sido equiparado en diversos estudios con el Ca debido a sus similitudes bioquímicas, la relación Ca-Sr se ha observado en diversos organismos (Radtke, 1989; Crafford y Avenant-Oldewage, 2006) y se ha planteado que el Sr es incorporado en sustitución del Ca en minerales biogénicos (Sillen, 1986) y también es asimilado en ambientes donde las concentraciones de Ca no son tan elevadas, como se ha reportado en peces (Bath *et al.*, 2000). El Ca no figura como uno de los elementos de interés en este estudio, sin embargo, la concentración de este elemento fue calculada a partir de la lectura de las muestras en la curva de

calibración de concentraciones altas (empleada para Fe y Al), ya que los resultados para este elemento forman parte del análisis multielemental. Se delimitó la correlación del Ca con el Sr, obteniendo una correlación de 0.876 ($p < 0.050$), una correlación positiva muy alta, lo cual soporta la relación de estos elementos en su asimilación por parte de los organismos. No obstante, la concentración de Ca es mucho más elevada, de manera que como ya ha sido planteado, algunas especies que presentan esta asimilación Ca-Sr, tienen “preferencia” por el Ca (Bowen, 1956).

Las correlaciones significativas para las muestras de caparazón se exponen en la Tabla 21, mientras que las correlaciones para los elementos de interés en las muestras de tejido muscular se presentan en la Tabla 22.

Tabla 21. Correlaciones para los elementos de interés en las muestras de tejido muscular.

	Al	As	Ba	Cd	Cu	Fe	Pb	Si	Sr	V	Zn
Al	1.000										
As	*	1.000									
Ba	0.649	*	1.000								
Cd	*	*	*	1.000							
Cu	0.580	*	0.273	*	1.000						
Fe	-0.463	*	-0.485	*	-0.580	1.000					
Pb	*	*	*	*	*	*	1.000				
Si	0.759	*	0.633	*	0.579	-0.353	*	1.000			
Sr	0.849	*	0.576	*	0.505	-0.501	*	0.732	1.000		
V	0.617	*	0.489	*	0.853	-0.705	*	0.666	0.500	1.000	
Zn	-0.078	*	-0.133	*	-0.426	-0.150	*	-0.113	-0.128	-0.311	1.000

Tabla 22. Correlaciones para los elementos de interés en caparazón

	Al	As	Ba	Cd	Cu	Fe	Pb	Si	Sr	V	Zn
Al	1.000										
As	*	1.000									
Ba	-0.479	*	1.000								
Cd	*	*	*	1.000							
Cu	0.314	*	-0.119	*	1.000						
Fe	0.431	*	-0.286	*	-0.048	1.000					
Pb	*	*	*	*	*	*	1.000				
Si	0.579	*	-0.341	*	0.374	0.087	*	1.000			
Sr	-0.116	*	0.524	*	-0.604	-0.368	*	-0.076	1.000		
V	0.419	*	-0.285	*	-0.228	0.766	*	0.159	0.027	1.000	
Zn	0.534	*	-0.629	*	0.480	0.223	*	0.062	-0.673	-0.162	1.000

Las muestras de tejido muscular presentan correlaciones positivas significativas en las relaciones Al-Si y Al-Sr, mientras que el V, presenta una correlación positiva significativa con Cu y una correlación negativa con Fe. Las primeras relaciones parecen tener sentido al comparar las correlaciones encontradas en las muestras de sedimentos, donde se repite la relación Al-Sr correlacionada igualmente de manera positiva. Las correlaciones en organismos suelen asociarse a fuentes de exposición o bien la función de dichos elementos para el organismo en cuestión.

Por otra parte, sólo se encontró una correlación positiva significativa en las muestras de caparazón para la relación V-Fe, cuyos elementos son importantes en procesos de almacenamiento y transporte, ambos son metales de transición importantes como cofactores en algunas especies, sin embargo, el V está presente en una concentración mucho menor y su rol biológico no está descrito.

Es necesario resaltar que las concentraciones en las muestras de caparazón de los organismos son mucho mayores que en el tejido muscular, para la mayoría de los elementos de interés, únicamente exceptuando al Cu y Zn, como se mencionó anteriormente. En este sentido, esta tendencia de

reflejar una mayor acumulación en caparazón ha sido expuesta por otros autores, que incluso han efectuado estudios sobre su capacidad de bioacumulación empleando el caparazón de diversas especies como un bio-sorbente potencial (Macaskill, 2008; Kwon *et al.*, 2008; Craggs *et al.*, 2006) y específicamente el caparazón de cangrejo para Cu (II) y Co (II) (Vijayaraghavan *et al.*, 2006; Lee y Hong, 2004) y para Zn (Shuguang *et al.*, 2007).

La Tabla 23 muestra las concentraciones encontradas en otros estudios sobre crustáceos, particularmente cangrejos, en comparación con las concentraciones encontradas en este estudio, así como la comparación con los límites máximos permisibles de metales pesados para crustáceos, expuestos por diversas organizaciones de regulación de compuestos tóxicos y contaminantes en alimentos.

Tabla 23. Comparación de concentraciones de metales (mg kg^{-1}) encontradas en otras especies con *Cardisoma crassum*.

Especie	Tipo de muestra	Elementos								
		Ba	Cd	Cu	Fe	Sr	Si	Ni	V	Zn
<i>Tachypleus tridentatus</i> ^a	Músculo	-	0.009	2.51	1.37	-	-	0.07	-	163
<i>Carcinus sp.</i> ^b	Músculo	-	3.75	1.83	-	-	-	0.11	-	5.0
<i>Uca pugilator</i> ^c	Músculo	-	-	2.28	-	-	-	1.97	-	7.04
<i>Portunus pelagicus</i> ^d	Músculo	-	-	119.01	-	-	-	-	1.75	208
<i>Cardisoma crassum</i> ^e	Músculo	4.18	ND	61.9	108.9	99.2	40.15	ND	11.2	288.9
	Caparazón	156.8	ND	15.79	79.5	876.6	117.0	ND	46.6	10.47
<i>Uca pugilator</i> ^f	Caparazón	-	-	5.72	-	-	-	4.27	-	26.4
<i>Scylla serrata</i> ^g	Caparazón	-	0.68	43.83	-	-	-	-	-	387.3
FDA ^h		-	-	0.2	100	-	-	-	-	150
EUCR ⁱ		-	-	1.0	-	-	-	-	-	-
NOM ^j		-	-	0.5	-	-	-	-	-	-

^aKannan, 1995 (Concentraciones en $\mu\text{g g}^{-1}$, peso húmedo, ejemplares machos); ^bFalusi, 2009 (Factores de bioacumulación >1 para Cd, Cu y Zn); ^cGbaruko, 2007 (Concentraciones en $\mu\text{g g}^{-1}$, peso seco); ^dBastami *et al.*, 2012 (Concentraciones en $\mu\text{g g}^{-1}$, peso seco); ^eConcentraciones promedio de ambos sitios de muestreo en época de lluvias; ^fAl-Mohanna, 2001 (Concentraciones para una estación, peso seco); ^gFood and Drug Administration, 2001; ^hKamaruzzaman *et al.*, 2012 (Concentraciones en $\mu\text{g g}^{-1}$, peso seco) ⁱEuropean Unión Commission Regulation, 2001; ^jNorma Oficial Mexicana (NOM-030-SSA1-1993, bienes y servicios, productos de la pesca)

Las concentraciones encontradas en este estudio para Cu y Fe en tejido muscular, resultan más elevadas que las concentraciones promedio determinadas por la mayoría de los autores, no obstante resulta alentador que elementos representados con alta toxicidad y cuyo papel metabólico no se encuentra bien definido, como es el caso del Cd o Ni, no fueron detectados en las muestras de músculo.

Por otra parte, las concentraciones en caparazón resultan más variables, dependiendo de la especie y el estudio en cuestión. La normatividad disponible es bastante reducida, considerando pocos elementos para el establecimiento de límites máximos permisibles, lo cual refuerza la necesidad de emprender más estudios sobre elementos, cuyas funciones metabólicas no están bien estudiadas y se han detectado en otros estudios, como es el caso del V. Así mismo, es necesario actualizar la normatividad disponible a las condiciones actuales de contaminación potencial para las diversas especies que son susceptibles al aprovechamiento y los diferentes niveles del ecosistema que influyen en esta condición.

Factor de bioacumulación.

En este estudio se calcularon los factores de bioacumulación obtenidos para la relación de concentraciones en tejido muscular y caparazón de los organismos con las concentraciones encontradas en el sedimento asociado, durante la época de lluvias, debido a la ausencia de organismos en el sitio A durante la época de estiaje. Los factores de bioacumulación son presentados en la Tabla 24.

Tabla 24. Factores de bioacumulación para el tejido muscular (Ms) y caparazón (Cs), en relación con las concentraciones del sedimento asociado.

Metales	Sitio A		Sitio B	
	M _s	C _s	M _s	C _s
Al	0.003	0.005	0.005	0.009
As	- ^a	-	-	-
Ba	0.188	7.846	3.131	242.9
Cd	-	-	-	-
Cu	5.702	0.98	3.275	0.951
Fe	0.003	0.002	0.012	0.010
Pb	-	-	-	-
Si	1.286	1.279	0.994	1.327
Sr	0.603	14.83	0.299	6.074
V	-	0.646	-	2.734
Zn	9.377	0.345	6.392	0.236

^a - = Elementos no detectados

Los factores de bioacumulación solían ser empleados en estudios de toxicidad y acumulación para ciertos elementos en laboratorio. No obstante, recientemente se han empleado en numerosos estudios en campo, generalmente cuantificando la bioacumulación a partir de concentraciones en sedimentos. Los factores de bioconcentración se han empleado para determinar la transferencia de contaminantes hacia los organismos, a partir de su concentración en agua y algunos estudios consideran otras vías de entrada, como la ingesta o la transferencia a través del medio aéreo (Kang y Zeng, 2015; Deforest, 2007). No obstante, diversos estudios han optado por simplificar estas ecuaciones y evaluar la transferencia (bioacumulación) determinada por agua o sedimentos asociados, en el caso de los organismos que están mayormente influenciados por estos elementos, que constituyen la principal vía de exposición a contaminantes.

Este estudio expone los factores de bioacumulación por la exposición de organismos de la especie *Cardisoma crassum* a las concentraciones de metales presentes en sedimentos, considerando la

condición detritívora de éstos organismos, además de desarrollar la mayoría de sus actividades y ciclo de vida en este estrato.

La Tabla 24 expone los factores de transferencia que han sobrepasado la unidad, considerando que la bioacumulación se confirma en este umbral (Vhrovnik *et al.*, 2013; Jitar y Teodosiu, 2015). Los elementos bioacumulados en caparazón son Ba, Si y Sr, para ambos sitios de muestreo y el V únicamente en el sitio B. Dichos elementos concuerdan con las correlaciones expuestas previamente, al repetirse en correlaciones significativas positivas junto con el Cu, el cual es el elemento que está siendo bioacumulado en tejido muscular junto con el Zn para ambos sitios de muestreo. Por otra parte, el Ba se observa con un índice elevado para el sitio B, mientras que el Si tiene un índice que rebasa ligeramente la unidad dentro del sitio A, resulta comprensible que ambos elementos están siendo bioacumulados en el caparazón de los organismos.

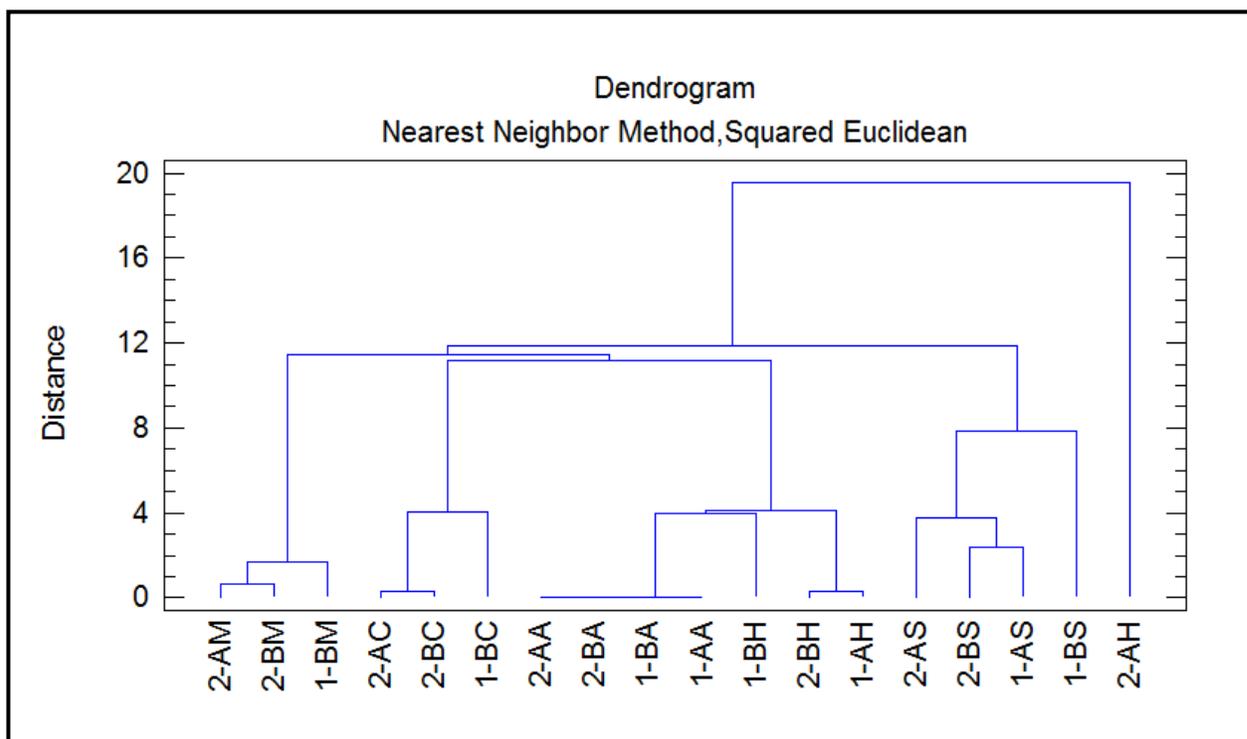
El elemento con un factor de transferencia más elevado es el Ba, pues su concentración en el caparazón de los organismos es mucho mayor que la concentración en el ambiente. Este elemento ingresa a los ambientes estuarinos a través de ríos (Gillikin *et al.*, 2006) y se incorpora en diversos organismos con caparazón, donde se transfiere a este través del sistema linfático. Diversos estudios han estudiado la concentración de Ba en caparazón en relación al Ca (Ba/Ca), y la tasa de estos elementos en agua, como proxy para obtener información sobre antiguos patrones de distribución de salinidad y alcalinidad en océanos.

Por otra parte como se mencionó anteriormente, los elementos de Zn y Cu son indispensables en diversas funciones enzimáticas para los crustáceos, el Cu puede encontrarse en altas concentraciones en tejido suave y hemocianina, así como el Zn se encuentra en concentraciones sumamente altas en algunas especies, siendo el músculo el tejido principal para su acumulación. En crustáceos, los requerimientos metabólicos de Zn y Cu en diversos tejidos, se presentan en proporción similar y generalmente sus concentraciones están bien reguladas por los organismos (Rainbow, 1988; Depledge, 1989; Turoczy *et al.*, 2001).

Análisis de conglomerados (Cluster).

El análisis de conglomerados arrojó un dendrograma, donde evidentemente las muestras quedan agrupadas según su matriz. No obstante, ésta herramienta permite visualizar con mayor facilidad el tipo de muestra que engloba al resto de los grupos, siendo este tipo de muestra la que posee mayor influencia en las concentraciones determinadas para los otros tipos de matriz. En la figura 4 se presenta el dendrograma del análisis de conglomerados, por el método de "el vecino más próximo".

Figura 4. Dendrograma del análisis de conglomerados jerárquico



*Los sitios de muestreo están representados por A y B, las épocas de “estiaje cálido” y “lluvias”, por los números 1 y 2 respectivamente y finalmente el tipo de muestra está representado por sus iniciales (M=Músculo, C=Caparazón, A=Agua, H=Hojarasca y S=Sedimento).

El dendrograma representa claramente a los organismos agrupados del lado izquierdo, siendo muy similares, a pesar de separarlos por músculo y tejido. Así mismo, los organismos presentan similitudes con las muestras de hojarasca, que se agrupan en un nivel similar, las muestras de agua se muestran en un nivel inferior pues sus concentraciones fueron muy bajas.

Resulta interesante observar que dentro de los grupos, los componentes quedan englobados dentro del sitio B en la época “estiaje cálido”, en todos los tipos de muestras. Las muestras de hojarasca pertenecientes a la época de “lluvias” del sitio A se alejan del resto de los grupos, sin embargo, probablemente debido a que dentro de este grupo hubo un mayor número de concentraciones atípicas. En este sentido, al ejercer un corte del gráfico con un segmento perpendicular por debajo de esta rama, es posible notar que el grupo del tipo de muestra de sedimentos engloba al resto de los grupos, concordando con el resto de los índices antes expuestos, que señalan a los sedimentos como el tipo de muestra con mayor influencia en las concentraciones detectadas para los organismos.

Vanadio y Plomo.

El V únicamente presentó un factor de bioacumulación elevado para el sitio B en las muestras de caparazón de *C. crassum*, sin embargo, resulta relevante que éste presenta concentraciones constantes en el sitio B durante la época de estiaje cálido en todos los tipos de muestra analizados durante este estudio y en las muestras de agua, éste se encuentra en ambos sitios y épocas de muestreo con un intervalo de concentración similar. En este sentido es posible inferir que existe alguna vía de ingreso de este elemento hacia el ecosistema y ésta propicia las concentraciones detectadas tanto en la cabeza del estero, como en la boca. Dado que el V se libera al ambiente mayormente por fuentes antropogénicas que naturales (ATSDR, 2012), es preciso delimitar las industrias y actividades que pueden influir en la presencia de dicho elemento en el área de estudio, como: la industria del acero (elaboración de aleaciones), refinerías y plantas de energía que usen combustible de petróleo. Cerca del área que comprende el estero “El Salado” se encuentran diversas industrias que trabajan el acero, dos cerca del sitio B y una al sur del sitio A. Dado que las concentraciones determinadas para el V en los sitios de muestreo son constantes, más no tan elevadas en comparación con otros elementos detectados, es posible que se deban a una mala disposición de residuos por parte de dichos establecimientos, al considerar la cercanía de los mismos con los sitios de muestreo.

Por otra parte, el Pb es un elemento relevante debido a su alta toxicidad en los organismos, de manera que es preciso monitorear regularmente su concentración en los diversos niveles del ecosistema. En este estudio, el Pb se encontró únicamente en la fase sedimentaria con una concentración constante y muy similar en ambos sitios de muestreo. No obstante, la presencia de

este elemento dentro del ecosistema merece atención y deben tomarse las medidas preventivas necesarias para evitar su acceso a la flora y fauna. Así mismo, es necesario identificar las fuentes de ingreso del Pb hacia el ANP, tomando en cuenta que la fase sedimentaria constituye un historial de diversos elementos que han ingresado en algún momento al estero, como resultado del transporte de los ríos y arroyos temporales que lo alimentan. Si bien, a partir de 1982 el Pb en las gasolinas fue disminuyendo y en 1991 se implementó de manera definitiva el uso de gasolinas sin plomo, actualmente siguen empleándose aditivos y aceites (por ejemplo el aceite de cárter o aceite usado de motor) que contienen, dependiendo de la marca, una concentración de 10 a 30 mg kg⁻¹ e incluso, pueden llegar a las 100 mg kg⁻¹ (Vermont Agency of Natural Resources, 1994; ATSDR, 1990). Las aplicaciones del Pb son diversas y van desde la joyería hasta la elaboración de artefactos de pesca, en este sentido, dada la condición del ANP “El Salado” como un estero urbano, las actividades de diversas industrias que se realizan a la periferia de éste, pueden influir en las concentraciones encontradas, sin embargo, dadas las observaciones en campo, es posible que la mala disposición de residuos relacionados con el uso de aceites y otros aditivos empleados en la industria automotriz sea la actividad que genera mayor impacto en las concentraciones de Pb en la fase sedimentaria, ya sea de manera indirecta por el arrastre de estos residuos generado por los arroyos temporales, incluso al ser arrojados directamente al área.

Comparación de las concentraciones detectadas en cangrejo moro (*C. crassum*) con la normatividad disponible.

Los elementos más relevantes en los estudios de contaminación por metales pesados, generalmente son los que presenten una alta toxicidad en los organismos (principalmente por provocar daños al sistema nervioso central), en este sentido, el Pb, Cd, Cr, Ni y Hg, son los elementos de interés en numerosos estudios, así como los que poseen límites máximos permisibles en la normatividad y regulación internacional de todo tipo de recursos susceptibles al consumo humano. Si bien, estos elementos se encontraron por debajo de los LC en este estudio, para las muestras de músculo de *C. crassum*, se detectaron elementos cuya función metabólica no está bien definida dentro del organismo y han sido muy poco estudiados y/o reportados en otros estudios, como: Ba, V y Sr.

Por otra parte, se determinaron concentraciones relativamente altas para los elementos de Cu, Fe, Si, Al y Zn, los cuales si presentan funciones metabólicas definidas en distintas especies de

crustáceos y en el caso de Cu, Si y Zn, están siendo bioacumulados por *C. crassum*, lo que representa que la tasa de incorporación de estos elementos supera o es más eficiente que los diferentes procesos de detoxificación de esta especie.

En este sentido, es evidente que la normatividad para comparar las concentraciones encontradas para los elementos de Ba, V y Sr es inexistente y es necesario obtener una mayor información sobre los posibles efectos deletéreos de los mismos, por ejemplo, se han expuesto estudios sobre como el V en ciertas formas (V_2O_5) en altas dosis, puede inducir cáncer pulmonar en ratones (Rondini *et al.*,2010), sin embargo, la Agencia para las Sustancias Tóxicas y Registro de Enfermedades (ASTDR, 2012) ha dictado que la exposición a las concentraciones naturales de V en agua y alimentos no supone un riesgo a la salud humana.

Así mismo, es preciso emplear la normatividad internacional y los límites disponibles para el resto de los elementos, ya que a pesar de ser empleados en diversas funciones enzimáticas por los organismos, cualquier elemento puede presentar diversos efectos negativos cuando su concentración rebasa un umbral determinado.

La regulación para Fe por parte de los diferentes comités internacionales es prácticamente nula e incluso el comité de expertos de FAO/WHO (JECFA, 1983) para la evaluación de aditivos en alimento ha expuesto que existe incertidumbre en las concentraciones tolerables para este elemento, de manera que es imposible hacer una comparación con LMP. Así mismo, el comité JECFA ha concretado que la ingesta diaria de aluminio es elevada, particularmente en infantes, además expone la dificultad de delimitar un límite para el Al en su forma total, ya que la cantidad de se encuentra activo y que es tóxico es reducida.

Por su parte, el Cu se encontró en una concentración promedio para ambos sitios de muestreo en época de lluvias de 64.92 mg kg^{-1} , que se encuentra casi sobre pasando el intervalo límite de concentración en crustáceos de la FAO de 20 a 70 mg kg^{-1} y por arriba de el LMP de 30 mg kg^{-1} de la normatividad de Brasil (1998) y la regulación de Malasia (MFR), con el mismo valor.

En el caso del Zn, la concentración promedio es de 302.3 mg kg^{-1} , que resulta el doble de la concentración sugerida en el intervalo de la FAO de 40 a 150 mg kg^{-1} y el triple del LMP en la regulación de Malasia de 100 mg kg^{-1} .

Dentro de las Normas Oficiales Mexicanas, únicamente se cuenta como referencia a la NOM-029-SSA1-1993, que dicta las especificaciones sanitarias para los productos de la pesca, crustáceos

frescos-refrigerados y congelados, pero sólo expone LMP para Cd y Pb, con 1 mg kg^{-1} y 0.5 mg kg^{-1} respectivamente.

Dentro de los índices comúnmente calculados en estudios de ecotoxicidad y riesgos a la salud humana por exposición a diversos contaminantes, se encuentran la Ingesta Diaria Estimada (Estimated Daily Intake), el cociente de riesgo (Target Hazard Quotient) y la Tasa de Toxicidad por Exposición (Toxicity Exposure Ratio). Sin embargo, estos índices son calculados con las concentraciones, a partir de la tasa de consumo, siendo impreciso calcularlos para este estudio, dado que el consumo tradicional de *C. crassum* es eventual y si la concentración que asimila la población consumidora durante el mes de Julio fuese transformada a una tasa de consumo diaria o por año, sería mínima. En este sentido podemos estimar en el caso del EDI, a partir de su fórmula: $EDI = [MC * \text{Tasa de consumo}] / \text{Peso corporal}$ (MC=Concentración del metal), que un individuo de 60 kg debería consumir alrededor de 60 g día^{-1} , para alcanzar la Dosis de Referencia (RfD) para el caso de Zn, que tiene una RfD de $300 \text{ (mg kg}^{-1} \text{ peso húmedo d}^{-1})$, de acuerdo con la base de datos en línea del Sistema Integrado de Riesgo (IRIS, 2014), y para el caso de Cu, la ingesta diaria debería ser de 40 g día^{-1} para alcanzar el Rfd para el Cu, de $40 \text{ (mg kg}^{-1} \text{ peso húmedo d}^{-1})$.

CONCLUSIONES.

- Los porcentajes de recuperación obtenidos en la validación del método analítico para la lectura de muestras de hojarasca fueron mejores para el método de digestión con HNO_3 y HCl. Los LD y LQ fueron adecuados para las concentraciones encontradas en las muestras de hojarasca, así como la linealidad del método con una correlación mayor a 0.99.
- El origen de los metales y metaloides detectados dentro del análisis resulta predominantemente litogénico. Un estero es un sistema con influencia marítima y continental, de manera que los elementos encontrados, como es el caso del Al, Fe, Cu, Si, Sr y Ba, guardan relación con la condición de esta zona. No obstante, otros elementos encontrados como el V y el Pb, en el caso de sedimentos, podrían tener una procedencia antropogénica.

- El V fue el único elemento que presentó diferencias significativas ($df=1, 10; F=4.98; P<0.05$), por época de muestreo, mientras que en los coeficientes de transferencia agua-sedimentos, obtuvo un valor bajo, junto con Si, lo que se interpreta como una influencia en la transferencia de los sedimentos hacia el agua.
- Así mismo, el Pb tampoco se presenta como un elemento en abundancia en la corteza terrestre. A pesar de haber sido detectado únicamente en las muestras de sedimento, la concentración cuantificada de Pb en los sitios de muestreo (10.32-16.57 mg kg⁻¹) resulta considerable al tomar en cuenta la toxicidad propia de este elemento, sobre todo para otras especies de los ecosistemas de manglar, como es el caso de muchas aves acuáticas. No obstante, un aspecto alentador sobre este estudio recae en la importancia de encontrar este elemento retenido en el estrato sedimentario, lo que señala el papel fundamental de los sedimentos como principal captor y que las condiciones físico-químicas han sido lo suficientemente estables para propiciar esta condición.
- Las muestras de hojarasca presentaron un amplio intervalo de concentraciones, debido a la naturaleza del tipo de muestra o matriz (diferencias en la descomposición y lixiviación, adsorción desigual, etc.). El único elemento con diferencias significativas por época de muestreo fue el Cu ($df=1, 10; F=7.67$), mientras que el Ba ($df=1, 10; F=8.69; P<0.05$), Sr ($df= 1,1 0; F= 5.69; P<0.1$) y V ($df= 1,1 0; F= 5.39; P<0.1$), presentaron diferencias significativas por sitio de muestreo.
- La mayoría de los elementos analizados en muestras de agua permanecieron por debajo de los LQ y los elementos determinados presentaron concentraciones relativamente bajas.
- Las muestras de sedimento presentan altas concentraciones para los elementos de Fe, Al y Si. La comparación de los elementos determinados con el Índice de Geoacumulación (Igeo) y el Factor de Enriquecimiento (FE), muestran que los sedimentos del área de estudio se encuentran no contaminados o ligeramente contaminados, mientras que al comparar las concentraciones de metales determinados con los valores guía de calidad de sedimentos TEL, PEL, ERL y ERM, únicamente el Cd rebasa ligeramente los límites inferiores: ERL y PEL.

- Los elementos detectados en organismos pueden provenir fundamentalmente de la exposición a los sedimentos y hojarasca, siendo el agua la fuente de menor aporte. Así mismo, resulta evidente que la normatividad para ejercer una comparación con límites máximos permisibles de metales pesados y otros contaminantes, en organismos extraídos directamente de áreas naturales (bajo un estatus de protección o no) es muy deficiente y en este caso particular resulta inexistente.
- Los elementos que obtuvieron índices que sobrepasan la unidad son el Cu, V, Zn en el tejido muscular de *Cardisoma crassum*, y Ba, Sr y nuevamente V para en el caparazón. Si bien el Cu, Zn y Sr son elementos en abundancia en la mayoría de las especies de cangrejo, los elementos Ba y V no presentan funciones metabólicas claras en estos organismos, siendo evidente una bioacumulación de estos elementos y un potencial factor de riesgo para la población de *Cardisoma crassum*.

RECOMENDACIONES.

- Los factores de bioacumulación han sido empleados en diversos estudios recientemente y a pesar de ser una herramienta útil para poder establecer cuando puede ser confirmada la acumulación de metales por ciertos organismos, es necesario reforzar éstos índices incluyendo la mayor cantidad de información disponible y todos los parámetros que afectan ésta acumulación.
- Resulta recomendable que las ANP's permanezcan en monitoreo continuo y efectúen análisis periódicos para mantener actualizada la información sobre el estado en el que se encuentran, tanto los organismos, como todos los estratos de los ecosistemas que protegen, en materia de contaminación. Si bien, en este caso particular no es posible concluir que la población consumidora de los organismos de la especie *Cardisoma crassum* se encuentren potencialmente en riesgo por exponerse a la toxicidad de los metales y metaloides detectados durante el análisis de estos organismos, es necesario que esta conducta sea

prohibida con mayor rigor, por el mero hecho de ser una conducta ilegal, de acuerdo a la regulación establecida para las áreas resguardadas bajo este estatus.

- Es fundamental alentar a todo el personal del ANP Estero “El Salado” a continuar implementando medidas preventivas para evitar el incremento de las concentraciones de los elementos detectados, así sean de origen antropogénico o litogénico, pues cualquier elemento en concentraciones muy altas puede propiciar efectos deletéreos en los organismos del ecosistema, sobre todo al tratarse de un área que se encuentra sometida a la presión de las actividades industriales y urbanas que se realizan en su periferia.

- Es importante tomar en cuenta el papel del estrato sedimentario como agente principal en el secuestro de los metales pesados y entender que son diversas las perturbaciones que pueden propiciar que éste permita la resolubilización de los metales a la fase acuosa y consecuentemente una mayor disponibilidad para los organismos expuestos. Dichas perturbaciones pueden ser físico-químicas e incluso mecánicas (el paso de un bote o lancha). Así mismo, la vegetación de mangle juega un papel fundamental al incorporar contaminantes, como los metales pesados y otros contaminantes, siendo ecosistemas que prestan un servicio ambiental como filtradores de todas las zonas aledañas.

- Es recomendable implementar medidas para mitigar y prevenir la contaminación por metales dentro del área, que sean eficientes en cuanto a costos, efectividad en la descontaminación y preferentemente poco invasivas, como el uso de técnicas de bioremediación. La biotecnología ha tenido amplios avances en temas de bioremediación, principalmente en las técnicas más empleadas, como: la biomineralización, biosorción, fitoestabilización, hiperacumulación, rizoremediación, cianoremediación. En este sentido la fitoremediación puede ser opción adecuada, al no requerir de la adecuación de pH, temperatura o disponibilidad de nutrientes, como en otras técnicas, dado que esta área no es muy extensa, tiene un estatus de protección y es un humedal, de manera que requiere técnicas de bajo costo y ambientalmente amigables. Existe información sobre especies vegetales con un amplio espectro de afinidad a diversos metales y que además son especies que suelen asociarse a ecosistemas de manglar y humedales, tales como el Sauce criollo

(*Salix humboldtiana*) para Zn, Zacate mosquita (*Eragrostis atrovirens*) para Pb, Fe y Zn, Tule (*Thypa dominguensis*) para Pb, Fe, Zn.

- Es necesario llevar a cabo diversos estudios sobre mecanismos y técnicas innovadoras que mejoren la salud ambiental de las Áreas Naturales Protegidas, sin permitir que los monitoreos y estudios ambientales se queden únicamente en la declaración de un problema, sin proponer las medidas necesarias para remediarlo.

REFERENCIAS.

- Abraham, G. M.S. and Parker, R.J. 2008. Assessment of heavy metal enrichment factor and the degree of contamination in marine sediments from Tamaki Estuary, Auckland, New Zealand. *Environ Monit Assess.* **136**: 227-238.
- Adeyeye, E.I, Olanlokun J.O. and Falodun T.O. 2010. Proximate and mineral composition of whole body, flesh and exoskeleton of male and female common in West African freshwater crab *Sudananautes africanus africanus* pol. *Jour food Nutr. Sci.* **60** (3): 213 – 216.
- Adriano, D.C., Boaln N.S., Vangronsveld J. and Wensel W.W. 2005. Heavy metals. *Encyclopedia of Soils in the Enviroment.* 175-182.
- Agoramoorthy, G., Chen F. and Hsu M.J. 2008. Threat of heavy metal pollution in halophytic and mangrove plants of Tamil Nadu, India. *Environ .Pollut.* **155**: 320-326.
- Al-Mohanna, S.Y. and Subruhmanyam, M.N. 2001. Flux of heavy metal accumulation in various organs of the intertidal marine bule crab, *Portunus pelagicus*(L) from the Kuwait coast after Gulf war, *Environ. Intern.* **27**: 321-326.
- Alder, A.C., Siegrist, H., Gujer, W. and Giger, W. 1990. Behaviour of NTA and EDTA in biological wastewater treatment. *Water Res.* **24**: 733-744.
- Almeida, C.M.R., Mucha A.P. and Vasconcelos MT. 2011. Role of different salt marsh plants on metal retention in an urban estuary (Lima estuary, NW Portugal). *Estuary Coast Shelf Sci.* **91**:243–9.
- Alonso, E., Tapie N., Budzinski H., Leménach K., Peluhet L., and Tarazona J.V. 2008. A model for estimating the potential biomagnifications of chemicals in a generic food web: preliminary development. *Env Sci. Pollut Res.* **15** (1): 31-40.
- Andersen, L. E. and Melzer A. 2002. Intertidal crabs as potential biomonitors in Port Curtis, Centre for environmental management, Central Queensland University, Technical report 12.
- Angelova, V., Ivanova, R., Delibaltova, V. and Ivanov, K. 2004. Bio-accumulation and distribution of heavy metals in fibre crops (flax, cotton and hemp). *Industrial Crops and Products.* **19**: 197–205.
- Arroyave C., Pedronel Q. Araque M. and Pelaez A. J. 2010. Evaluación de la bioacumulación y toxicidad de cadmio y mercurio en pasto llanero. *Revista de la facultad de química farmacéutica.* **17**: 45-49.
- ASTM D 3974.1981. Standard Practices for Extraction of Trace Elements from Sediments. *ASTM International*, 100 Barr Harber Drive, West Conshohocken, United States. 393 – 395.
- Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). 2012. Toxicological profile for Vanadium. Atlanta, GA: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service.

Baker, D. E. and Amacher, M. C. 1982. 'Nickel, Copper, Zinc and Cadmium', in A. L. Page *et al.* (eds), *Methods of Soil Analysis, Part 2, Chemical and Microbiological Properties*, 2nd ed., *Agron. Monogr.* **9**: 323–336.

Barceló J. and Poschenrieder C. 2002. Fast root growth responses, root exudates, and internal detoxification as clues to the mechanisms of aluminium toxicity and resistance: a review. *Environ Exper Bot.***48** (1): 75-92.

Bartolini, F., Penha-Lopes G., Limbu S., Paula J. and Cannicci S. 2009. Behavioral Responses of the mangrove fiddler crabs (*Uca annulipes* and *U. inversa*) to urban sewage loadings: Result of a mesocosm approach. *Marine pollution bulletin.* **58**: 1860-1867

Beltrame, M.O., Marco S.G.D. and Marcovecchio J.E. 2011. The burrowing crab *Neohelice granulata* as potential bioindicator of heavy metals in estuarine systems of the Atlantic coast of Argentina. *Environ monitor assess.* **172**: 379–389.

Bergback, B., S. Anderberg and U. Lohm. 1992. Lead load: Historic pattern of lead use in sweden. *Ambio.* **21**: 159-165.

Bolan, N. S. and Duraisamy V. P. 2003. Role of inorganic and organic soil amendments and phytoavailability of heavy metals: a review involving specific case studies. *Australian Journal of Soil Research.* CSIRO Publishing. 2003. <http://www.highbeam.com/doc/1G1-104836189.html>.

Bresler, V., Abelson A., Fishelson L., Feldstein T., Rosenfeld M. and Mokady O. 2003. Marine molluscs in environmental monitoring. *Helgol mar. res.* **57**: 157–165.

Bryan, G. W., y W. J. Langston. 1992. Bioavailability, accumulation and effects of heavy metals in sediments with special reference to United Kingdom estuaries: a review. *Environmental Pollution,* **76**: 89-131.

Buchman, M. F. NOAA Quick Screening Reference Tables. 2008. NOAA OR&R Report 08-1 Seattle WA, Office of Response and Restoration Division, National Atmospheric and Oceanic Administration. **8**: 34

Carter, A. and Chung, H.Y. 1999. Volatile components in crab's meals of *Charybdis feriatus*. *Jour. Agric. Food Chem.***I 4**:2280-2283.

Canadian sediment quality guidelines for the protection of aquatic life. CCME (Canadian Council of Ministers of the Environment). 2001. Canada. (Consultado: Noviembre, 2015, http://www.ccme.ca/assets/pdf/e1_06.pdf).

Catalan, L. and Catalan A. J.M. 1987. Ríos. Caracterización y calidad de sus aguas. Dihidrox, Madrid. **264**.

Canadian Council of Minsters of the Environment.1995. Protocol for the derivation of Canadian-sediment quality guidelines for the protection of aquatic life: CME EPC-98E, prepared by

Environment Canada Guidelines Division, Technical Secretariat of the CCME Task Group on Water-Quality Guidelines, Ottawa.

Chiu, C-Y. and Chou C. H. 2014. The distribution and influence of heavy metals in mangrove forests of the Tamshui Estuary in Taiwan. *Soil Science and Plant Nutrition*. **37** (4): 659-669.

Cifuentes-Lemus, J.L., J. Téllez-López and J.A. Delgado-Quintana. 2002. Estero El Salado: zona de conservación ecológica. *Revista Mexico a*. **3**. 1-2.

Clarke, J. U., Lutz, C. H., and McFarland V. A. 1988. Influences of environmental variables on bioaccumulation of selected organic chemicals. *Environmental Science and Technology*. **11** (5): 475-478.

Clough, B.F. 1992. Primary productivity and the growth of mangrove forests. *En: Robertson, M & D. Alongi (Eds.). Tropical mangrove ecosystems. American Geophysical Society, Washington DC*. **11**: 225-250.

CONABIO. 2009. Manglares de México: Extensión y distribución. 2ª Ed. Comisión Nacional para el Conocimiento y Uso de la Biodiversidad. México, **99**.

Cupul-Magaña, F. G. 1999. Avifauna acuática del estero El Salado y la Laguna El Quelele, Bahía de Banderas, México. Resúmenes del VII Congreso de la Asociación de Investigadores del Mar de Cortés, A. C. y I Simposium Internacional sobre el Mar de Cortés. Hermosillo Sonora.

Dahmani-Muller, H., Van Oorf F., Gélie B. and Balabane M. 2000. Strategies of heavy metal uptake by three plant species growing near a metal smelter. *Environmental Pollution*. **109**:231-2380.

Defew, L. H., James M. Mair, Hector M. Guzman. 2004. An assessment of metal contamination in mangrove sediments and leaves from Punta Mala Bay, Pacific Panama. *Marine Pollution Bulletin* **50**: 547–552.

Deforest, D. K., Brix K. V. and Adams W. J. 2007. Assessing metal bioaccumulation in aquatic environments: the inverse relationship between bioaccumulation factors, trophic transfer factors and exposure concentration. *Aquatic Toxicology*. **84**: 236.

Dekov, V.M., Araujo, F., Van Grieken, R. and Subramanian, V. (1998): Chemical composition of sediments and suspended matter from the Cauvery and Brahmaputra rivers (India). *The Science of the Total Environment* **212**: 89-105

Depledge, M. H. and Rainbow P. S.1990. Models of regulation and accumulation of trace metals in marine invertebrates. *Comp. Biochem. Physiol.* **97** (1): 1-7

Dias Correa, J., M. Ramos da Silva, A.C. Bastos da Silva, S.M. Araujo de Lima, O. Malm and S. Allodi. 2005. Tissue distribution, subcellular localization and endocrine disruption patterns induced by Cr and Mn in the crab, *Ucides cordatus*. *Aquat. Toxicol.* **73**: 139-154.

Din, T. B. 1992. Use of aluminum to normalize heavy metal data from estuarine and coastal sediments of straits of Melaka. *Marine Pollution Bulletin*, **24**: 484–491.

Duffus, J. H. 2000. Heavy metals- A meaningless term?. *Pure and applied Chemistry*. **74**: 793-807.

Essien, J. P., Antai, S. P., and Olajire, A. A. 2009. Distribution, seasonal variations and ecotoxicological significance of heavy metals in sediments of Cross River Estuary mangrove swamp. *Water, Air, and Soil pollution*, 197, 91–105.

Environmental Protection Agency. 1988. National Recommended Water Criteria- Aquatic life criteria table. Consultado de internet: <https://www.epa.gov/wqc/national-recommended-water-quality-criteria-aquatic-life-criteria-table>

Falusi, B.A. and Olanipekun E. O. 2009. Bioconcentration factors of heavy metals in tropical crab (*Carcinus sp.*) from river Aponwe, Ado-Ekiti, Nigeria. World Bank assisted National Agricultural Research Project (NARP) - University of Port Harcourt.

FAO. 2007a. The world's mangroves 1980-2005. Nations Forestry Paper 153. Food and Agriculture Organization of the United Nations. Rome, Italy.

FAO. 2007b. Los manglares de América del Norte y de América Central 1980-2005. *Informes nacionales*. Forest Resources Assessment Programme. Working Paper 137. Food and Agriculture Organization of the United Nations. Rome, Italy.

FAO, 1983. “Manual de métodos de investigación del medio ambiente acuático”. Análisis de presencia de metales y organoclorados en peces. *Documentos técnicos de pesca*. **212**: 9

FAO. 1975c. Manual of Methods in Aquatic Environment Research. Parte 1. FAO fish. *Teach. Paper No. 137*.

FDA. 2001. Fish and Fisheries Products Hazards and Controls Guidance (3rd ed). Centre for Food Safety and Applied Nutrition, US Food and Drug Administration.

Fernández-Cadena, J.C, Andrade, S., Silva-Coello, C.L. and De la iglesia, R. 2014. Heavy metal concentration in mangrove surface sediments from the north-west coast of South America. *Marine Pollution Bulletin*. **82**: 221-226.

Flora, G., Gupta, D. and Tiwari, A. 2012. Toxicity of lead: A review with recent updates. *Interdisciplinary Toxicology*. **5** (2): 47–58.

Flores Verdugo, F.J., Agraz-Hernández, C. M. and Benítez Brado D. 2007. Ecosistemas acuáticos costeros: importancia, retos y prioridades para su conservación. **1**: 145-147.

García, I. and Dorronsoro, C. 2005. Contaminación por Metales Pesados. En Tecnología de Suelos. Universidad de Granada. Departamento de Edafología y Química Agrícola. <http://edafologia.ugr.es/conta/tema12/medida.htm>

Garay, J., Panizzo L., Ramírez, G. and Sánchez, J. 1993. Manual de técnicas analíticas de parámetros físico-químicos y contaminantes marinos. Centro de Investigaciones Oceanográficas e Hidrográficas, CIOH. Cartagena.

Gary, J. S. 2002. Biomagnifications of methyl mercury in marine systems the perspective of and ecologist, *Mar. Pollut. Bull.* **45**: 46 – 52.

Gbaruko, B. C. and Friday O. U. 2007. Bioaccumulation of heavy metal in some fauna and flora. *Int. J. Environ. Sci. Tech.* **4** (2): 197- 202.

Gillikin, D. P., A. Lorrain, N. Jacques, J. W. Taylor, L. André, E. Keppens, W. Baeyens and Dehairs F. 2005. Strong biological controls on Sr/Ca ratios in aragonitic marine bivalve shells. *Electronic J. of the Earth Sci.* **6** (5): 1525-2027.

Gomes, M. P., Sáe Melo Marques, T. C. L. L. de, Silva, G. H. and Soares, A. M. 2011. Utilization of willow (*Salix humboldtiana* Willd) as a species for phytoremediation of zinc industry waste. *Scientia Forestalis.* **39** (89): 117-123.

Gómez, G. F. S. 1999. Técnica de análisis de amenazas como instrumento de diagnóstico ambiental del estero El Salado, Puerto Vallarta, Jalisco.

Gupta, U. C. and Gupta, S. C. 1998. Trace element toxicity relationship to crop production and livestock and human health: implications for management. *Communication in Soil Science and Plant Analysis.* **29**: 1491-1522.

Hall, D. Lee, S.Y. and Meziane, T. 2006. Fatty acid as tropic tracer in an experimental estuarine food chains. Tracer transfer *Jour.Exptal. Marine Biol. Ecol.* **336**: 42-53 5.

Harbison, P. 1986. Mangrove muds: a sink and a source for trace metals. *Mar. Pollut. Bull.* **17**: 246-250.

Harris, R.R. and Santos M.C.F. 2000. Heavy metal contamination and physiological variability in the Brazilian mangrove crabs *Ucides cordatus* and *Callinectes danae* (Crustacea, Decapoda). *Mar. Biol.* **137**: 691-703

Hegazy, A. K., N. T. Abdel-Ghani and El-Chaghaby G. A. 2011. Phytoremediation of industrial wastewater potentiality by *Typha domingensis*. *Environmental Science and Technology.* **8** (3): 639-648

Henny, C.J., Blus L.J., Hoffman D.J. and Grove R.A. 1991. Lead accumulation and osprey production near mining site on Coeur d'Alene River, Idaho. *Arch Environ Contam Toxicol.* **21**:415-424

Herkovits, J., Perez-Coll C.S. and Herkovits F.O. 1996. Ecotoxicity in the Recognista River. Province of Buenos Aires, Argentina. A Preliminary study. *Environ. Health Perspect.* **104** (2): 183.

Herut, B. and Sandler, A. 2006. Normalization methods for pollutants in marine sediments: review and recommendations for the Mediterranean, Israel. *Oceanographic & Limnological Research and Geological Survey of Israel IOLR Report H.* **18**.

Hewitt, E.J. 1966. Sand and water culture methods used in the study of plant nutrition (2nd edition). Commonwealth Agricultural Bureaux, Farnham Royal, U.K. **847**

Hosseini, A.S., Karbassi A.R., Hassanzadeh Kiabi B., Masoud M. S., Bagher N. S.M., and Sekhavatjou M.S.. 2011. Bioaccumulation of trace elements in trophic levels of wetland plants and waterfowl birds. *Biol Trace Element Res.* **142**: 500-516.

Hsiao-Chien Y., Chen I. M., Chen P. and Wang W. H. 2009. Heavy metal concentrations of the soldier crab (*Mictyris brevidactylus*) along the inshore area of Changhua, Taiwan. *Environ monit assess.* **153**: 103-109.

Hugget, R. J., Bencher, M. E. and Slone, H. D. 1973. Utilizing metal concentration relationships in the eastern oyster (*Craostrae virginica*) to detect heavy metal pollution. *Water Research.* **7**: 451-460.

Huu, H. H., Rudy S. and Van Damme A. 2010. Distribution and contamination status of heavy metals in estuarine sediments near Cau Ong harbor, Ha Long Bay, Vietnam. *Geology Belgica.* **13** (1-2): 37-47.

IRSN. 2004. Direction de l'environnement et de l'intervention, service d'étude du comportement des radionucléides dans les écosystèmes. Fiches radionucléides et environnement, Paris, **13**.

Ip, C.C.M, Li X.D., Zhang G., Wong C.S.C. and Zhang W.L. 2005. Heavy metal and Pb isotopic composition of aquatic organisms in the Pearl river estuary, south China. *Environ. Pollut.* **138**: 494-504.

Jain, C.K. and Ram D. 1997. Adsorption of metal ions on bed sediments. *Hydrological Sciences Journal.* **42**: 713-723.

Jakimska, A., Konieczka P., Skóra K., and Namiesnik J. 2011. Bioaccumulation in metals in Tissues of Marine Animals, Part I: The role and impact of Heavy Metals on Organisms. *Pol. J. Environ. Stud.* **20** (5): 1117-1125.

Janczur, M., Kozłowski J., and Laskowski R. 2000. Optimal allocation, Life history and heavy metal accumulation: Dynamic programming model. In Kamenga and R. Laskowski (Eds.). UK: Wiley Chichester. *Demography in Ecotoxicology.* 179 – 197.

Jewett, S.C. and Naidu A.S. 2000. Assessment of heavy metals in red king crabs following offshore placer gold mining. *Mar. Pollut. Bull. Sci.Technol.* **40**: 478-490

- Jimmy, U.P and Arazu, V.N. 2012. The proximate and mineral composition of two edible crabs.
- Jitar. O., Teodosiu C., Oros A., Plavan G. and Nicoara M.N. 2015. *Biotechnol.* **25** (3):369-78.
- Jones, L. H. P. and Jarvi, S. C. 1981. The fate of heavy metals. In: *The Chemistry of Soil Processes.* (Ed.: D. J. Greenland and M. H. B. Hayes. 593-620.
- Kabata-Pendias, A. and Pendias H. 1992. Trace metals in soils and plants. CRC Press. Boca Ratón. FL. **365**.
- Kagi, J. H., Vallee B. L. 1961: Metallothionein: a cadmium and zinc-containing protein from equine renal cortex. *J. Biol. Chem.* **235**: 3460.
- Kamaruzzaman, B. Y., Akbar J. B., Maryam B. Z., Jalal K. C. A. and Shahbuddin S. 2012. Bioaccumulation of heavy metals (Cd, Pb, Cu y Zn) in *Scylla serrata* (Forsskal, 1775), collected from Sungai Penor, Pahang, Malaysia. *Pertanika J. Trop. Agric. Sci.* **35** (1): 183-190.
- Kanakaraju, D., Ibrahim F. and Berseli M.N. 2008. Comparative study of heavy metal concentrations in razor clam (*Solen regularis*) in moyan and serpan, sarawak. *Global J. Environ. Res.* **2**: 87-91.
- Kannan, K., Yasunaga H., Iwata H., Ichihashi H., Tanabe S. and Tatsukawa R. 1995. Concentrations of heavy metals, organochlorines, and organotins in horseshoe crab *Tachypleus tridentatus*, from Japanese coastal waters. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* **28**: 40-47.
- Klake, R. K., Nartey V. K., Doamekpor L.K. and Ekor K. A. 2012. Correlation between heavy metals in fish and sediment in Sakumo and Kpeshie lagoon, Ghana. *Journal of environmental protection.* **3**: 1070-1077.
- Koller, K., Brown T., Spurgeon A. and Levy L. 2004. Recent development in low level exposure and intellectual impairment in children. *Environ. Health Persp.* **112**: 987-994.
- Krone, C. A., Robisch P.A., Tilbury K.L. and Stein J. E. 1999. Elements in liver tissues of bowhead whales (*Balaena mysticetus*). *Mar. Mam. Sci.*, **15**: 123.
- Kumar, K. A. and Achyuthan H. 2007. Heavy metal accumulation in certain marine animals along the East Coast of Chennai, Tamil Nadu, India. *Journal of environmental biology.* **28**: 637-643.
- Kumar, B., Shah R. and Mukherjee D. 2011. Geochemical distribution of heavy metals in sediments from sewage fed fish ponds from Kolkata Wetlands, India. *Chemical Speciation & Bioavailability.* **23**:(1) 24-32
- Lacerda, L.D., Ittekkot V. and Patchineelam S.R. 1995. Biogeochemistry of mangrove soil organic matter: a comparison between *Rhizophora* and *Avicennia* soils in south-eastern Brazil. *Estuar. Coast Shelf Sci.* **40**:713–720.

- Lagadic, L. and Caquet T. 1998. Invertebrates in testing of environmental chemicals: Are they alternatives? *Environ. Hlth. Perspect. Suppl.* **106**: 593-611
- Lankford, R.R. 1977. Coastal lagoons of Mexico: Their origin and classification. En: M. Wiley (ed.). *Estuarine Processes, Circulation, Sediments and Transfer of Materials in the Estuary. Academic Press, Inc.*, Nueva York. **2**: 182-215.
- Lotfinasbasl, S., Gunale V. R. and Rajurkar N. S. 2013. Metal pollution assessment in the soil and surface wáter of Alibaug mangrove forest, Maharashtra, India. *Caspian Journal of Applied Sciences Research.* **2** (9): 57-72, 16.
- Long, E.R. and Morgan L.G. 1995. The Potential for Biological Effects of Sediment-Sorbed Contaminants Tested in the National Status and Trends Program. *NOAA Technical Memorandum NOS OMA 52.* National Oceanic and Atmospheric Administration.
- López-Portilo, J. and Ezcurra E. 2002. Los manglares de México: Una revisión. *Madera y Bosques.* Número especial 27-51.
- Lovelock, C. 1993. Field Guide to the Mangrove of Queensland. Australian Institute of Marine Science, Townsville. **72**. <http://www.aims.gov.au/pages/reflib/fg-mangroves/pages/fgm-qld-inde.html>.
- Lucho, C.A., Álvarez, M., Beltrán, R.I., Prieto, F. and Poggi, H. 2005. A multivariate analysis of the accumulation and fractionation of major and trace elements in agricultural soils in Hidalgo State, Mexico irrigated with raw wastewater. *Environmental International.* On Line: 0160-4120-D 2004 doi:10.1016/j.envint.2004.08.002.
- MacFarlane, G.R. and Burchett, M.D. 2000. Cellular distribution of Cu, Pb and Zn in the Grey Mangrove *Avicennia marina* (Forsk.) Vierh. *Aquatic Botany.* **68**: 45–59.
- MacFarlane, G.R. 2002. Leaf biochemical parameters in *Avicennia marina* (Forsk.) Vierh as potential biomarkers of heavy metal stress in estuarine ecosystems. *Marine Pollution Bulletin* **44**, 244–256.
- MacFarlane, G.R. and Burchett M.D. 2002. Toxicity, growth and accumulation relationships of copper, lead and zinc in the grey mangrove *Avicennia marina* (Forsk.). *Vierh. Mar. Environ. Res.*, **54**: 65-84.
- Mackey, A.P. and Hodgkinson M.C. 1995. Concentration and spatial distribution of trace metals in mangrove sediments from the Brisbane River, Australia. *Environ. Pollut.* **90**: 181-186.
- Mahdavi, S. E., Rahimi K., Vakili A. E. and Amini H. 2012. Pb and Cd accumulation in *Avicennia marina* from Qeshm Island, Persian Gulf. *Iranian Journal of Fisheries Sciences.* **11**: 867-875.
- Manson, F.J., Loneragan, N.R., Skilleter, G.A. and Phinn, S.R. 2005. An evaluation of the evidence for linkages between mangroves and fisheries: a synthesis of the literature and identification of research directions. *Oceanography and Marine Biology: An Annual Review* **43**: 483-513.

Marchand, C. E. Lallier-Vergés, Baltzer F., Albéric P., Cossa D. and Baillif P. 2006. Heavy metals distribution in mangrove sediments along the mobile coastline of French Guiana. *Marine Chemistry*. **98**: 1-17.

Martin, H. W. and Kaplan, D. I. 1998. Temporal changes in cadmium, thallium and vanadium mobility in soil phytoavailability under field conditions. *Water, earth and soil pollution*. **101**: 399-410.

Matamoros-Contreras, E. 2013. Aspectos poblacionales de *Cardisoma Crassum* Smith, 1870 (Decapoda: *Gecarcinidae*) en el estero El Salado, Puerto Vallarta, Jalisco, México. *BIOCYT*. **6** (20): 426-437.

Mazumdar, K. and Das S. 2014. Phytoremediation of Pb, Zn, Fe, and Mg with 25 wetland plant species from a paper mill contaminated site in North East India. *Environ. Sci. and Pollution Research*. **22** (1): 701-710.

Mediolla, L. L., Domingues, M. C. D. and Sandoval M. R. G. 2008. Environmental Assessment of an Active Tailings Pile in the State of Mexico (Central Mexico). *Research Journal of Environmental sciences* **2** (3): 197–208.

Mendoza-Díaz, F. 2010. Determinación de metales pesados, Cd, Cr, Cu y Pb en *Farfantepenaeus aztecus* (Ives, 1891) colectados en la laguna de Tampamachoco, Veracruz. (Tesis de Maestría, Facultad de Ciencias Biológicas y Agropecuarias. Universidad Veracruzana, México). **95**.

Miao, X.S., Woodward L.A., Swenson C. and Li Q.Z. 2001. Comparative concentrations of metals in marine species from French Frigate Shoals, North Pacific Ocean. *Mar. Pollut. Bull.* **42**: 1049-1054

Moronkola, B.A. Olowu R.A. Tovide O.O. and Ajejuyo O.O. 2011. Determination of proximate and mineral contents of crab (*Callinectes amnicola*) living on the shore of Ojo River, Lagos, Nigeria. *Sci. and Chem. Comm.* **1**:1-6

Mortimer, M. and Cox M. 1999. Contaminants in mud crabs and sediments from the Maroochy river. State of Queensland. *Environ. Protect Agency*. 1-19

Mremi, S.D. and Machiwa F. 2002. Heavy metal contamination of mangrove sediments and the associated biota in the dar es salaam Tanzania. *Tanz.J.Sci.*, **29** (1): 72

Mukke, V. K. 2012. Bioaccumulation study of mercury chloride in selected tissue of fresh water crab, *Barytelphusa guerini* from Aurangabad region, *J. chem. pharm. res.* **4**: 398-401

Nagelkerken, I., Roberts, C.M., van der Velde G., Doerenbosch M., van Riel M.C., Cocheret de la Moriniere E. and Nienhuis P.H. 2002. How important are mangroves and seagrass beds for coral-reef fish? The nursery hypothesis tested on an island scale. *Marine Ecology Progress Series*. **244**: 299-305.

- Nalan, G., Dlua, K. and Yerlikayaa P. 2003. Determination of proximate composition and mineral contents of Blue crab (*Callinectes sapidus*) and swim crab (*Portunus pelagicus*) caught of the Gulf of Autlya, *Food Chem.* **80**:495-498
- Nassif, N. and Ziad S. 2010. Studying Heavy Metals in Sediments Layers along Selected Sites on the Lebanese Coast. *Journal of Water Resource and Protection*. Sun-Times News Group. 2010. HighBeam Research: 66 <http://www.highbeam.com/doc/1P3-1963735781.html>.
- Neal, A.L., Lowe C., Daulton T.L., Jones-Meehanb J. and Little B.J. 2002. Oxidation state of chromium associated with cell surfaces of *Shewanella oneidensis* during chromate reduction. *Appl. Surf. Sci.* **202**: 150-159
- Nixon, S.W., 1981. Remineralization and nutrient cycling in coastal marine ecosystems. En: B. J. Nelson y L. E. Cronin (eds.). *Estuaries and nutrients*. Humana Press, Nueva Jersey. 111-138.
- NJDEP (New Jersey Department of Environmental Protection). 2002. Estimate of cancer risk to consumers of crabs caught in the area of The Diamond alkali site and other areas of the Newark bay complex from 2,3,7,8-TCDD and 2,3,7,8-TCDD equivalents.
- NOAA. 1999. Sediment Quality Guidelines Developed for the National Status and Trends Program. <http://www.ccma.nos.noaa.gov/publications/sqg.pdf>
- Nordberg, G. F., Fowler, B. A., and Nordberg M. 2007. *Handbook of the Toxicology of Metals (Third Edition)*. Academic Press, Burlington, MA.
- Kabata-Pendias, A. 2000. Trace elements in soils and plants. Third Edition. CRC Press, Inc. Boca Raton. USA. 365- 413.
- Knox, G. 2001. The Ecology of Seashores. *CRC Press*. USA. **557**.
- Odum, W.E. y E.J. Heald. 1975. Mangrove forest and aquatic productivity. Cap. 5. En: An introduction to land-water interaction. *Springer-Verlag Ecological Study Series*, Nueva York, 135.
- Oliver, M. A. 1997. Soil and human health: a review. *European Journal of Soil Science.* **48**: 573-592.
- Oyekanmi, A. 1984. *Outline of food analysis*. 1st Ed. MacMillan. London. 14-72 4.
- Ozdilek, H.G., Mathisen P.P. and Pellegrino D. 2007. Distribution of heavy metals in vegetation surrounding the Blackstone river, USA: Considerations regarding sediment contamination and long-term metal transport in freshwater rivering ecosystem. The blackstone river, USA. *J. Environ. Biol.*, **28**: 493-502
- Pahalawattaarachchi, V., Purushothaman C.S. and Vennila A. 2009. Metal phytoremediation potential of *Rhizophora mucronata* (Lam.). *Indian. J. Mar. Sci.* **38**(2): 178–183.

Phillips, D. J. H. and Rainbow P. S. 1994. Biomonitoring of trace aquatic contaminants, Chapman and Hall, London.

Polidoro, B. A., Carpenter K. E., Collins L., Duke N. C., Ellison A. M., Ellison J. C., Farnsworth E. J., Fernando E. S., Kathiresan K., Koedam N. E., Livingstone S. R., Miyagi T., Moore G. E., Vien N. N., Ong J. E., Primavera J. H., Salmo S. G., Sanciangco J. C., Sukardjo S., Wang Y. M. and Yong J. W. H. 2010. The loss of species: Mangrove extinction risk and geographic areas of global concern. *PLoS ONE* **5**(4): e10095. 10.1371/journal.pone.0010095.

Poovachiranon, S. 1991. Biological studies on the mud crab (*Scylla serrata*) of the mangrove ecosystem in the Andaman Sea. Report of the Seminar on the Mud Crab Culture and Trade. pp. 49-57

Preda, M. and Cox, M.E. 2002. Trace metal occurrence and distribution in sediments and mangroves, Pumicestone region, southeast Queensland, Australia. *Environment International*. **28**: 433–449.

Prendez, M. and Carrasco M.A. 2003. Elemental composition of surface waters in the Antarctic Peninsula and interactions with the environment. *Environ. Geochem. Health*. **25**: 347-363.

Pritchard, D. W. 1967. What is an estuary: Physical viewpoint. En: G. S. Lauff (ed.). *Estuaries. Amer. Assoc. Adv. Sci.* **3**: 3-5.

Rainbow, P. S. 2007. Trace metal bioaccumulation: Models, metabolic availability and toxicity, *Environment International*. **33**: 576–582.

Ramírez-Albores, J. 2006. Variación en la composición de comunidades de aves en la Reserva de la Biosfera Montes Azules y áreas adyacentes, Chiapas, México. *Biota Neotropica*. **6**(2):1-19.

Reinecke, A.J., Snyman R.G. and Nel J.A.J. 2003. Uptake and distribution of lead (Pb) and cadmium (Cd) in the freshwater crab, *Potamonautes perlatus* (Crustacea) in the Eerste River, South Africa. *Water Air Soil Pollution*. **145**: 395-408.

Ridgway, J., Breward N., Langston W.J., Lister R., Rees J.G. and Rowlatl S.M 2003. Distinguishing between natural and anthropogenic sources of metals entering the Irish Sea. *Applied Geochemistry*. **18**: 283–309.

Robertson, A.I. and Duke, N.C. 1987. Mangroves as nursery sites: comparisons of the abundance and species composition of fish and crustaceans in mangroves and other nearshore habitats in tropical Australia. *Marine Biology*. **96**: 193-205.

Roesijadi, G. 1994. Metallothionein induction as a measure of response to metal exposure in aquatic animals. *Environ. Health Perspect*. **102**, 91.

Rondini, E.A., Walters D.M. and Bauer A. 2010. Vanadium pentoxide induces pulmonary inflammation and tumor promotion in a strain-dependent manner. *Particle and fibre Toxicology*. **7**: 9.

- Rosenber, D. and Resh V. 1993. Freshwater biomonitoring and benthic macro-invertebrates. **448**.
- Ross, S. M. 1994. Toxic metals in Soil-Plant Systems. *John Wiley and Sons Ltd.* (Ed. S.M Ross). Chichester.
- Sasekumar, A., Chong V.C., Leh M.U. and Cruz R.D. 1992. Mangroves as a habitat for fish and prawns. *Hydrobiologia*. **247** (1-3): 195-207.
- Shuguang, L., Stuart W. and Ema Cochrane. 2007. Effective removal of zinc ions from aqueous solutions using crab caparace biosorbent. *J. Hazard Mater.* **149**: 208-217.
- Shun-Xing, L., Hua-Sheng H., Feng-Ying Z., Nan-Sheng D. and Fang L. 2007. Influence of nitrate on metal absorption and bioaccumulation in marine phytoplankton (*Dunaliella salina*). *Experimental Toxicology*. **22**: 582.
- Siddon, C. E. and Witman J. D. 2004. Behavioral indirect interactions: Multiple predators effects and prey switching in the rocky subtidal, *Ecology*. **85**: 2938-2945
- Silva, C.A.R. 1988. Distribución y ciclo interno de metales pesados en un ecosistema de mangle dominado por *Rhizophora mangle*, Bahía de Sepetiba, RJ. MSc Thesis, Universidade Federal Fluminense, Niterói. **67**
- Silva, L. 1988. Aspectos biológicos del titi (peces: *Gobiidae*: *Seclucium puntatum* (Perugia, 1986) en la región de Santa Marta. *Univ. Nat. Colombia*. **156**.
- Sindaigaya, E., Cauwenbergh R. V., Robberecht H., and Deelstra H. 1994. Copper, Zinc, Manganese, Iron, Lead, cadmium, mercury and Arsenic in fish from Lake Tanganyika, Burundi. *Science of the Total Environment*. **144**: 103-115.
- Singh, I.B. and Tobschall H.J. 1999. Status of anthropogenically induced metal pollution in the Kanpur-Unnao industrial region of the Ganga Plain, India. *Environmental Geology*. **38**(1): 25-33.
- Smith, P.N., Cobb G.P., Godard-Codding C., Hoff D., McMurry S.T., Rainwater T.R. and Reynolds K. D. 2007. Contaminant exposure in terrestrial vertebrates. *Environmental Pollution*. **150**: 41-64.
- Spalding, M., M. Kainuma and L. Collins. 2010. *World Atlas of Mangroves*. London, Washington D.C.: Earthscan. ISBN 978-1-84407-657-4.
- Stanciu, G., Mititelu M. and Gutaga S. (2005): Pesticides and heavy metals determination in marine organisms from Black Sea, *Chem. bull. "Politehnica" univ. (Timisoara)*. **50** (64): 1-2
- Stigliani, W.M., Salomons W., Brides E.M., Meulen G.R.B and Imeson A.C. 1993. Overview of the Chemical time Bomb Problem in Europe. Proceedings of the Europa State-of-the-Art Conference on Delayed Effects of Chemicals in Soils and Sediments. 13-29.

Strachan, P. H., Smith R. C., Hamilton D. A. B., Taylor A. C. and Atkinson R. J. A. 1999. Studies on ecology and behavior of the ghost crab *Ocypode cursor* (L.) in northern Cyprus. *Scientia marina*. **63**: 51-60

Stumm, W., Morgan, J.J. 1981. Aquatic chemistry. Ed. John Wiley Interscience, New York, **780**.

Tam, N.F.Y and. Wong Y.S 2000. Spatial variation of heavy metal in surface sediments of Hong Kong mangrove swamps. *Environ. Pollut.* **110**:195–205.

Tessier, A., Campbell, P.G.C. and Bisson, M. (1979): Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal. Chem.* **51**: 844-851.

Tijani, M. N. y Onodera, S. 2009. Hydrogeochemical Assessment of metals contamination in an urban drainage system: A case study of Osogbo township, SW-Nigeria. *J. Water Resource and Protection* **3**: 164-173.

Tiller, K. G. 1989. Heavy metals in soils and their environmental significance. *Advances in Soil Science.* **9**: 113-142.

Trivedi, J. N., Gadhavi M. K. and Vachhrajani K. D. 2012. Diversity and habitat preference of brachyuran crabs in Gulf of Kutch, Gujarat, India, *Arthropods*, **1**, 13-23.

Turoczy, N. J., Mitchell B. D., Levings A. H., and Rajendram V. S. 2001. Cadmium, copper, mercury and zinc concentrations in tissues of the King crab (*Pseudocarcinus gigas*) from southeast Australian waters. *Environmental International.* **27**: 327-334.

Twilley, R., Chen R. and Hargis T. 1992. Carbon sinks in mangroves and their implication to carbon budget of tropical ecosystems. *Water, Air and Soil Pollution.* **64**: 265-288.

UdeG (Universidad de Guadalajara). 2007. Plan de manejo actualizado. Área Natural Protegida Zona de Conservación Ecológica Estero El Salado. Fideicomiso del Estero del Salado. Puerto Vallarta, Jalisco, México.

US Environmental Protection Agency. 2011. Exposure Factors Handbook, 2011, Edition. *Office of Research and Development*. Washington, DC. EPA-600-R-09-052F.

US Environmental Protection Agency. 1998. Test Method 3051A- Microwave assisted acid digestion for sediments, sludges, soils and oils.

US Environmental Protection Agency. 1998. Test Method 3015A- Microwave assisted acid digestion of aqueous samples and extracts.

Usero, J., Morillo J. and Gracia, I. 1997. Contaminación por metales en sedimentos acuáticos. *Tecnología del agua.* **166**: 44-50.

Vaithyanathan, P., Ramanathan, A.L. and Subramanian, V. 1993. Transport and distribution of heavy metals in Cauvery River. *Water, Air, and Soil Pollution*, **71**: 13-28.

Vrhovnik, P., Rogan S. N., Dolenc T., Serafimovski T., Tasev G. and Dolenc, M. 2013. Geochemical investigation of Sasa Tailing dam material and its influence on the Lake Kalimanci surficial sediments (Republic of Macedonia) – preliminary study. *Geologija*. **54** (2): 169.

Vijayaraghavan, K., Palanivelu K. and Velan M. 2006. Biosorption of copper (II) and Cobalt (II) from aqueous solutions by crab shell particles. *Bioresour Technol*. **97**: 1411-1419.

Vig, K., Megharaj M., Sethunathan N. and Naidu R. 2003. Bioavailability and toxicity of cadmium to microorganisms and their activities in soil: a review. *Advances in Environmental Research*, **8**: 121-135.

Weber, J. and Karczewska A. 2004. Biogeochemical processes and the role of heavy metals in the soil environment. *Geoderma*. **122**: 105-107.

Welch, R.M. and Huffman E.W. Jr. 1973. Vanadium and plant nutrition: the growth of lettuce (*Lactuca sativa* L.) and Tomato (*Lycopersicon esculentum* Mill.) plants in nutrient solutions low in vanadium. *Plant Physiology*. **52**: 183-185.

ANEXOS.

Anexo I. Dimensiones de los organismos

Id. Organismo	Peso_o (g)	Peso_Q (g)	Ancho (cm)	Largo (cm)	Sexo
1-O1	105.076	43.505	5.0	5.6	M
1-O2	187.025	89.172	4.6	6.7	M
1-O3	77.642	32.135	4.1	4.9	M
1-O4	139.537	57.003	4.2	4.5	M
1-O5	153.513	61.218	6.5	8.1	H
1-O6	74.510	21.182	3.5	4.4	M
2-AO1	118.79	29.490	4.8	5.3	M
2-AO2	156.98	67.612	6.2	7.3	M
2-AO3	84.375	15.491	4.8	5.4	H
2-AO4	120.151	20.011	6.2	7.0	H
2-AO5	133.70	32.73	6.7	7.4	M
2-AO6	102.89	40.238	4.7	5.0	H
2-BO1	134.411	29.280	4.6	7.2	H
2-BO2	89.075	35.251	5.0	5.7	M
2-BO3	74.482	14.431	4.8	5.3	H
2-BO4	143.24	29.42	5.8	6.1	H
2-BO5	92.481	13.08	4.6	4.8	M
2-BO6	145.244	56.237	5.8	7.9	M

Peso_o= Peso total del organismo

Peso_Q=Peso de la quela del organismo

Id. Organismo= Identificación del organismo por época (1,2) y sitio de muestreo (A, B)

Anexo II. Fotografía de la colecta de sedimentos.



Anexo III. Pulverización y homogenización de las muestras



Anexo IV. Porcentajes de material orgánica y carbono orgánico.

Tipo de mangle	%Pérdida de Humedad	%MO PPI	%C
<i>Laguncularia racemosa</i>	74.856	83.425	47.792
<i>Rhizophora mangle</i>	72.547	84.103	48.783
<i>Avicennia germinans</i>	74.729	82.394	47.792

**Materia orgánica (MO), carbono orgánico (C), determinados por Pérdida de ignición (PPI). Valores expresados en peso seco.*

Anexo V. Material de Referencia Certificado para el análisis de vegetación de mangle



National Institute of Standards & Technology

Certificate of Analysis

Standard Reference Material® 1573a

Tomato Leaves

This Standard Reference Material (SRM) is intended primarily for use in evaluating the reliability of analytical methods for the determination of major, minor, and trace elements in botanical materials, agricultural food products, and materials of similar matrix. A unit of SRM 1573a consists of 50 g of dried tomato leaves.

Certified and Noncertified Values of Constituent Elements: The certified values of the constituent elements are given in Table 1. These values are based on the agreement of results from at least two independent analytical methods or the mean of results from a method of known accuracy. Noncertified values of constituent elements are provided for information only in Table 2. All values are reported as mass fractions [1].

Table 1. Certified Mass Fractions (w_B)

Element	w_B (in %)
Calcium	5.05 ± 0.09
Nitrogen (Total)	3.03 ± 0.15
Phosphorus	0.216 ± 0.004
Potassium	2.70 ± 0.05

Element	w_B (in mg/kg)	Element	w_B (in mg/kg)
Aluminum	598 ± 12	Mercury	0.034 ± 0.004
Antimony	0.063 ± 0.006	Nickel	1.59 ± 0.07
Arsenic	0.112 ± 0.004	Rubidium	14.89 ± 0.27
Boron	33.3 ± 0.7	Selenium	0.054 ± 0.003
Cadmium	1.52 ± 0.04	Sodium	136 ± 4
Chromium	1.99 ± 0.06	Vanadium	0.835 ± 0.010
Cobalt	0.57 ± 0.02	Zinc	30.9 ± 0.7
Copper	4.70 ± 0.14		
Iron	368 ± 7		
Manganese	246 ± 8		

Certified Values and Uncertainties: The certified values are equally weighted means of results from two or more different analytical methods or the mean of results from a method of known accuracy. In the case of two or more methods, each uncertainty is the sum of a 95 % confidence limit and an allowance for systematic error between the methods used. In the case of a method of known accuracy, each uncertainty is the sum of a 95 % confidence limit and the known systematic error of the method.

Anexo VI. Porcentajes de recuperación para la digestión de muestras de hojarasca de vegetación de mangle.

Método de digestión	Porcentajes de recuperación								
	Al %	As %	Cd %	Cr%	Cu%	Fe%	Ni%	Sr%	Zn%
HNO₃	18.178	218.40	69.523	37.766	13.767	70.254	50.49	107.078	75.182
HNO₃-H₂O₂	25.142	140.34	74.979	61.521	77.829	92.849	60.56	65.552	78.827
HNO₃-HCl	91.437	98.214	86.565	99.043	92.329	99.465	86.00	89.113	96.931

*Límites aceptables de recuperación en 80-120 % (Límites de acuerdo a la concentración 1 ppm= 75-120% 10 ppm= 80-115%)

Anexo VII. Porcentajes de recuperación para la digestión de muestras de organismos.

Método de digestión	Porcentajes de recuperación							
	Al %	As %	Co %	Cr%	Fe%	Mo%	Sr%	Zn%
HF-HNO₃-HCl	184.64	78.702	146.537	68.808	72.510	73.662	158.882	75.52
HNO₃-HCl	122.72	96.910	122.821	96.041	87.732	97.127	106.169	100.09

*Límites aceptables de recuperación en 80-120 % (Límites de acuerdo a la concentración 1 ppm= 75-120% 10 ppm= 80-115%)

Anexo VIII. Material de Referencia Certificado para el análisis de organismos



National Research
Council Canada

Conseil national
de recherches Canada

DOLT-4

Dogfish Liver Certified Reference Material for Trace Metals

This reference material is primarily intended for use in the calibration of procedures and the development of methods for the analysis of marine fauna and materials with a similar matrix.

Elements for which certified values have been established for this dogfish (*Squalus acanthias*) liver CRM, along with their expanded uncertainty ($U_{\text{CRM}} = k u_c$, where u_c is the combined standard uncertainty calculated according to the ISO Guide [1] and $k=2$ is the coverage factor) are listed in Table 1. It is intended that U_{CRM} encompasses every aspect that reasonably contributes to the uncertainty of the certified mass fraction [2]. Values are based on dry mass.

Table 1. Certified Values for DOLT-4

Element	Mass Fraction (mg/kg)		
Arsenic (d,e,h)	9.66	±	0.62
Cadmium (d,e,i,p)	24.3	±	0.8
Copper (d,e,i,p)	31.2	±	1.1
Iron (d,i)	1833	±	75
Lead (d,e,p)	0.16	±	0.04
Mercury (c,d,p)	2.58	±	0.22
Nickel (d,e,i,p)	0.97	±	0.11
Selenium (e,h)	8.3	±	1.3
Silver (d,e,p)	0.93	±	0.07
Zinc (d,i,p)	116	±	6
CH ₃ Hg (as Hg)(g,s,t)	1.33	±	0.12

Coding

Anexo IX. Límites Máximos Permisibles para metales pesados en estuarios, por descargas de agua residual (NOM-001-SEMARNAT-1996).

LÍMITES MÁXIMOS PERMISIBLES PARA METALES PESADOS Y CIANUROS																					
PARÁMETROS (*)	RÍOS						EMBALSES NATURALES Y ARTIFICIALES				AGUAS COSTERAS						SUELO				
(miligramos por litro)	Uso en riego agrícola (A)		Uso público urbano (B)		Protección de vida acuática (C)		Uso en riego agrícola (B)		Uso público urbano (C)		Explotación pesquera, navegación y otros usos (A)		Recreación (B)		ESTUARIOS (B)		Uso en riego agrícola (A)		HUMEDALES NATURALES (B)		
	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	
Arsénico	0.2	0.4	0.1	0.2	0.1	0.2	0.2	0.4	0.1	0.2	0.1	0.2	0.2	0.4	0.1	0.2	0.2	0.4	0.1	0.2	
Cadmio	0.2	0.4	0.1	0.2	0.1	0.2	0.2	0.4	0.1	0.2	0.1	0.2	0.2	0.4	0.1	0.2	0.05	0.1	0.1	0.2	
Cianuro	1.0	3.0	1.0	2.0	1.0	2.0	2.0	3.0	1.0	2.0	1.0	1.0	1.0	3.0	1.0	2.0	2.0	3.0	1.0	2.0	
Cobre	4.0	6.0	4.0	6.0	4.0	6.0	4.0	6.0	4	6.0	4	6.0	4.0	6.0	4.0	6.0	4	6.0	4.0	6.0	
Cromo	1	1.5	0.5	1.0	0.5	1.0	1	1.5	0.5	1.0	0.5	1.0	1	1.5	0.5	1.0	0.5	1.0	0.5	1.0	
Mercurio	0.01	0.02	0.005	0.01	0.005	0.01	0.01	0.02	0.005	0.01	0.01	0.02	0.01	0.02	0.01	0.02	0.005	0.01	0.005	0.01	
Níquel	2	4	2	4	2	4	2	4	2	4	2	4	2	4	2	4	2	4	2	4	
Plomo	0.5	1	0.2	0.4	0.2	0.4	0.5	1	0.2	0.4	0.2	0.4	0.5	1	0.2	0.4	5	10	0.2	0.4	
Zinc	10	20	10	20	10	20	10	20	10	20	10	20	10	20	10	20	10	20	10	20	

Tomado de: NOM-001-SEMARNAT-1996

Anexo X. Concentraciones detectadas en tejido muscular de *C. crassum* (n=18)

Elemento	Estiaje		Lluvias	
	Sitio A	Sitio B	Sitio A	Sitio B
Al	-	86.505	30.089	7.350
		45.916	34.109	1.426
		101.156	36.604	8.340
		138.934	26.520	9.485
		129.100	20.301	15.774
		92.019	15.578	7.446
As	-	ND	ND	ND
Ba	-	ND	4.653	3.300
			6.139	1.406
			4.823	3.082
			6.600	5.631
			3.642	3.772
			1.667	3.550
Cd	-	ND	ND	ND
Cu	-	102.492	40.446	50.990
		97.103	54.257	25.512
		71.349	77.451	37.247
		70.571	56.620	51.282
		71.050	56.211	56.219
		87.336	70.863	39.004
Fe	-	89.470	21.782	163.220
		73.798	77.931	163.221
		230.862	63.907	164.078
		328.425	37.820	80.124
		112.510	26.467	86.193
		112.513	20.765	70.558
Ni	-	ND	ND	ND
Pb	-	ND	ND	ND
Sr	-	94.730	89.990	63.81
		77.218	121.980	73.19
		74.594	162.500	63.62
		121.396	167.800	81.00
		111.851	131.201	70.94
		61.127	87.314	42.70

Si	-	58.737	53.663	23.600
		53.802	35.545	19.980
		49.229	59.449	30.318
		48.369	48.100	31.942
		40.545	27.559	31.431
		57.253	31.078	22.485
V	-	13.790	8.871	8.930
		12.291	10.970	7.098
		17.556	11.673	8.141
		17.628	10.690	10.680
		15.832	7.549	8.250
		15.082	11.471	6.864
Zn	-	227.916	344.970	293.620
		221.867	310.317	335.261
		312.556	267.343	282.624
		298.449	332.120	291.573
		270.376	288.504	307.660
		241.533	321.490	254.951

*Organismos ausentes (-), Concentraciones por debajo de los límites de cuantificación (ND)

Anexo XI. Concentraciones detectadas en caparazón de *C. crassum* (n=18)

Elemento	Estiaje		Lluvias	
	Sitio A	Sitio B	Sitio A	Sitio B
Al	-	115.555	101.345	49.882
		125.885	55.641	49.800
		285.340	77.922	76.221
		311.981	56.148	45.803
		354.648	49.492	35.511
		311.97	46.851	59.291
As	-	ND	ND	ND
Ba	-	28.524	331.673	161.243
		45.994	185.922	107.715
		200.890	117.992	150.388
		111.454	228.443	271.663
		124.965	156.375	209.430
		46.100	129.651	150.680
Cd	-	ND	ND	ND
Cu	-	42.033	1.375	14.477
		11.620	7.748	10.591
		20.650	14.503	14.961
		20.415	9.242	14.671
		24.876	3.825	9.568
		23.919	13.012	14.417
Fe	-	269.547	28.984	8.284
		149.391	6.359	41.283
		87.903	49.821	32.558
		226.030	40.450	12.282
		196.434	6.793	15.914
		261.576	8.275	43.010
Ni	-	ND	ND	ND
Pb	-	ND	ND	ND
Sr	-	79.623	172.410	152.37
		101.491	99.709	79.96
		139.900	140.954	135.08
		128.055	116.766	77.36
		137.265	163.247	94.17
		80.001	63.450	106.31
Si	-	506.030	874.801	946.055
		670.417	1473.398	722.445

		684.040	948.509	907.752
		768.667	1157.285	1047.002
		785.471	755.478	861.788
		682.930	1073.256	913.883
V	-	58.883	32.620	35.986
		68.830	38.243	37.866
		59.503	39.503	38.488
		59.930	41.697	34.487
		61.484	41.584	43.821
		60.140	43.421	42.379
Zn	-	11.402	12.430	11.361
		4.195	10.019	17.756
		7.230	18.807	17.267
		5.384	8.503	13.366
		5.322	9.382	7.780
		10.000	9.516	12.252

*Organismos ausentes (-), Concentraciones por debajo de los límites de cuantificación (ND)