



COLEGIO DE POSTGRADUADOS

INSTITUCIÓN DE ENSEÑANZA E INVESTIGACIÓN EN CIENCIAS

CAMPUS TABASCO

PROGRAMA PRODUCCIÓN AGROALIMENTARIA EN EL TRÓPICO

**EFFECTO DE METALES PESADOS ASOCIADOS AL PETRÓLEO EN
EL CRECIMIENTO DE *Rhizophora mangle* CON ANÁLISIS
DENDROQUÍMICO**

IRMA ELISA JUÁREZ PALACIOS

T E S I S

PRESENTADA COMO REQUISITO PARCIAL

PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRA EN CIENCIAS

H. CÁRDENAS, TABASCO, MÉXICO

2019



COLEGIO DE POSTGRADUADOS

Institución de Enseñanza e Investigación en Ciencias Agrícolas
Campeche-Córdoba-Montecillo-Puebla-San Luis Potosí-Tabasco-Veracruz

CARTA DE CONSENTIMIENTO DE USO DE LOS DERECHOS DE AUTOR Y DE LAS REGALÍAS COMERCIALES DE PRODUCTOS DE INVESTIGACIÓN

En adición al beneficio ético, moral y académico que he obtenido durante mis estudios en el Colegio de Postgraduados, la que suscribe **Irma Elisa Juárez Palacios**, alumna de esta Institución, estoy de acuerdo en ser partícipe de las regalías económicas y/o académicas, de procedencia nacional e internacional, que se deriven del trabajo de investigación que realicé en esta Institución, bajo la dirección de la Profesora **Dra. Marivel Domínguez Domínguez**, por lo que otorgo los derechos de autor de mi tesis “**Efectos de metales pesados en el crecimiento de *Rhizophora mangle* con análisis dendroquímico**” y de los productos de dicha investigación al Colegio de Postgraduados. Las patentes y secretos industriales que se puedan derivar serán registrados a nombre del Colegio de Postgraduados y las regalías económicas que se deriven serán distribuidas entre la Institución, La Consejera o Directora de Tesis y la que suscribe, de acuerdo con las negociaciones entre las tres partes, por ello me comprometo a no realizar ninguna acción que dañe el proceso de explotación comercial de dichos productos a favor de esta Institución.

H. Cárdenas, Tabasco, a 27 de junio de 2019.


Irma Elisa Juárez Palacios

Nombre completo y firma


Dra. Marivel Domínguez Domínguez

Vo. Bo. Profesora Consejera o Directora de Tesis

La presente tesis, titulada “**EFFECTO DE METALES PESADOS ASOCIADOS AL PETRÓLEO EN EL CRECIMIENTO DE *Rhizophora mangle* CON ANÁLISIS DENDROQUÍMICO**”, realizada por la alumna: **Irma Elisa Juárez Palacios**, bajo la dirección del Consejo Particular indicado, ha sido aprobada por el mismo y aceptada como requisito parcial para obtener el grado de:

MAESTRA EN CIENCIAS

POSTGRADO EN PRODUCCIÓN AGROALIMENTARIA EN EL TRÓPICO

CONSEJO PARTICULAR

CONSEJERA: 
DRA. MARIVEL DOMÍNGUEZ DOMÍNGUEZ

ASESOR: 
DR. JOEL ZAVALA CRUZ

ASESOR: 
DR. JOSÉ VILLANUEVA DÍAZ

ASESORA: 
DRA. MARCIA EUGENIA OJEDA MORALES

H. CÁRDENAS, TABASCO, MÉXICO A 27 DE JUNIO DE 2019.

EFFECTO DE METALES PESADOS ASOCIADOS AL PETRÓLEO EN EL CRECIMIENTO DE *Rhizophora mangle* CON ANÁLISIS DENDROQUÍMICO

Irma Elisa Juárez Palacios, M.C.

Colegio de Postgraduados, 2019

RESUMEN

A nivel mundial los ecosistemas de manglar tienen un papel sumamente importante a nivel biológico y además comercial, pues son albergue de una amplia diversidad de organismos. Las condiciones ambientales a las que son expuestas estas especies son factores que interfieren en su desarrollo y crecimiento. Los bosques de manglar en Tabasco, México, están bajo amenaza desde la mitad del siglo pasado debido al desarrollo de la industria petrolera, lo cual ha provocado serios problemas de contaminación debido a derrames de petróleo, así como modificaciones hidrológicas en estos ecosistemas en la zona de influencia del campo petrolero Cinco Presidentes, sitio en donde crece una franja amplia de manglar. Muestras de árboles y suelo fueron tomadas dentro de la región hidrológica RH29 Coatzacoalcos, considerando un sitio contaminado cercano a la laguna El Yucateco, dentro de la subcuenca Ad Río Tonalá, y un sitio sin contaminación cerca de la laguna La Palma la cual pertenece a la subcuenca Aa Lagunas del Carmen y Machona, sin presencia de infraestructura petrolera. De las especies presentes en un manglar, *Rhizophora mangle* es la más sensible a la exposición al petróleo, por lo que se consideró como la especie objeto de esta investigación.

Para evaluar estos efectos se evaluó la identificación del potencial dendrocronológico de *R. mangle*. La identificación de estas estructuras anatómicas se realizó de manera macroscópica (estereomicroscopio) y microscópica (microscopio electrónico de barrido), además de un análisis de distribución de carbono por espectroscopía de energía dispersiva. Una vez identificados los anillos de crecimiento se aplicaron técnicas dendrocronológicas de conteo y datación cruzada, para datar y validar las cronologías representadas en los anillos de crecimiento de esta especie, lo cual permitió establecer los patrones de crecimiento e indagar sobre los factores que tienen efecto en ellos.

Los anillos de crecimiento de *R. mangle* presentan porosidad difusa, con vasos conductores pequeños, que de acuerdo con la densidad en que se presentan logran diferenciar el crecimiento temprano (baja densidad de vasos) y el crecimiento tardío (alta densidad de vasos). Las edades de los árboles registradas en la sección transversal cortada a 0.30 m fueron 131, 146 y 183 años y el incremento anual de 1.74, 1.82 y 1.98 mmaño^{-1} fue mayor en sitio contaminado. Los resultados de la intercorrelación entre series en la datación cruzada fueron muy bajos (0.08) por lo que no se realizó la estandarización de las cronologías, sin embargo, se aplicaron regresiones lineales simples y múltiples entre el ancho de anillo y, la temperatura y la precipitación del sitio de estudio, obteniendo correlaciones < 0.30 no significativas ($p < 0.05$). Debido a estos resultados, el uso de la microscopía electrónica de barrido y la espectroscopía de energía dispersiva permitió conocer la distribución del carbono en los anillos de *R. mangle*, estableciéndose límites anatómicos. Por lo que los anillos de crecimiento de esta especie fueron considerados anuales, pues el método del conteo es aceptable cuando se evalúan árboles que se encuentran bajo presión antropogénica y además no existen cronologías previas de la especie o de algún otra de un sitio cercano.

Para poder relacionar el efecto de los eventos de contaminación de la industria petrolera durante la vida de los árboles de *R. mangle* muestreados, se construyó un historial de contaminación en el área de la laguna El Yucateco a partir de la búsqueda de textos científicos, reportes y prensa durante los últimos 60 años. El Campo Petrolero Cinco Presidentes es la fuente principal de contaminación en los manglares de la laguna El Yucateco, de acuerdo con las investigaciones consultadas, las concentraciones de hidrocarburos totales del petróleo han alcanzado más de $50,000 \text{ mgkg}^{-1}$, por lo que en esta investigación se determinaron las concentraciones de hidrocarburos fracción pesada en los suelos del sitio contaminado ($1,529.48 \pm 265.04 \text{ mgkg}^{-1}$) y el sitio no contaminado ($522.54 \pm 134.82 \text{ mgkg}^{-1}$).

La composición química elemental de los anillos de crecimiento de *R. mangle*, previamente fechados, se realizó mediante un análisis dendroquímico utilizando Microscopía Electrónica de Barrido y Espectroscopía de Energía Dispersiva de Rayos X (MEB-EED), el cual tenía

como principal objetivo la detección de elementos indicadores como los metales pesados níquel y vanadio, además de considerar anomalías en los niveles de elementos naturales de la madera. Las submuestras de *R. mangle* analizadas provenían de secciones transversales cortadas a tres alturas del fuste (0.30, 1.0 y 1.30 m después de la última raíz aérea), en las cuales no se observó variación en los niveles de los elementos químicos que las constituyeron, sin embargo, solo las submuestras de la sección cortada a 0.30m revelaron la presencia de elementos indicadores de contaminación, pues no existió translocación vertical de los contaminantes. Debido a esto se analizaron con mayor detalle las submuestras de la sección transversal cortada a menor altura.

Los niveles promedio en los que se detectaron los elementos químicos en las submuestras de *R. mangle* del sitio contaminado fueron 54.80 % C, 44.52 % O, 0.26 % Na, 0.14 % Cl, 0.07 % K y 0.22 % Ca, mientras que para las submuestras del sitio no contaminado los valores fueron de 55.0 % C, 44.20 % O, 0.30 % Na, 0.24 % Cl, 0.10 % K y 0.22 % Ca, durante el periodo de actividades petroleras en la zona de estudio (inicio de 1950 a la actualidad). En los anillos de crecimiento de las submuestras del sitio contaminado, que se formaron en los años de mayor producción de petróleo, se determinó la presencia de S (hasta 0.09 %) y Mo (0.26 %) por encima de los niveles registrados normalmente en la madera; estos elementos se consideran indicadores de la presencia de actividad petrolera. La sensibilidad de la técnica de detección no fue la adecuada para poder detectar los metales pesados, por lo que se consideró el aumento en los niveles de S y Mo en los anillos de crecimiento de *R. mangle* para evaluar la existencia eventos históricos de contaminación por derrames de petróleo en el tiempo, sin embargo, no se registró un efecto directo en el ancho de anillo.

Palabras claves: árboles tropicales, derrames de petróleo, dendrocronología, dendroquímica, MEB-EED.

EFFECT OF HEAVY METALS ASSOCIATED TO PETROLEUM IN THE GROWTH OF *Rhizophora mangle* WITH DENDRO CHEMICAL ANALYSIS

Irma Elisa Juárez Palacios, M. C.

Colegio de Postgraduados, 2019

ABSTRACT

Globally, mangrove ecosystems play an extremely important role at the biological and commercial levels, since they are home to a wide variety of organisms. The environmental conditions to which these species are exposed are factors that interfere in their development and growth. The mangrove forests in Tabasco, Mexico, have been under threat since the middle of the last century due to the development of the oil industry, which has caused serious pollution problems due to oil spills, as well as hydrological modifications in these ecosystems in the area of influence of the Cinco Presidentes oil field, site where a wide strip of mangrove grows. Samples of trees and soil were taken in the RH29 Coatzacoalcos hydrological region, considering a contaminated site near El Yucateco lagoon, within the Ad Río Tonalá sub-basin, and a site without pollution near La Palma lagoon which belongs to the sub-basin Aa Lagunas del Carmen and Machona, without the presence of oil infrastructure. Of the species present in a mangrove, *Rhizophora mangle* is the most sensitive to exposure to oil, so it was considered as the species object of this investigation.

To evaluate these effects, the identification of the dendrochronological potential of *R. mangle* was evaluated. The identification of these anatomical structures was performed in a macroscopic (stereomicroscope) and microscopic (scanning electron microscope), in addition to a carbon distribution analysis by dispersive energy spectroscopy. Once the growth rings were identified, dendrochronological counting and cross dating techniques were applied, to date and validate the chronologies represented in the growth rings of this species, which allowed establishing the growth patterns and investigating the factors that influence the rings.

The growth rings of *R. mangle* have diffused porosity, with small conductive vessels, which, according to the density in which they occur, differentiate between early growth (low vessel density) and late growth (high vessel density). The ages of the trees registered in the cross

section cut to 0.30 m were 131, 146 and 183 years and the annual increase of 1.74, 1.82 and 1.98 m⁻¹ was greater in contaminated site. The results of the intercorrelation between series in the cross dating were very low (0.08), so the chronologies were not standardized, however, simple and multiple linear regressions were applied between the ring width and the temperature and the precipitation of the study site, obtaining correlations <0.30 not significant (p <0.05). Due to these results, the use of scanning electron microscopy and dispersive energy spectroscopy allowed us to know the carbon distribution in *R. mangle* rings, establishing anatomical limits. So, the rings of growth of this species were considered annual, because the method of counting is acceptable when evaluating trees that are under anthropogenic pressure and in addition there are no previous chronologies of the species or of any other from a nearby site.

In order to relate the effect of pollution events in the oil industry during the life of the *R. mangle* sampled trees, a history of contamination in the area of the Yucateco lagoon was constructed from the search of scientific texts, reports and press for the past 60 years. The Cinco Presidentes Oil Field is the main source of pollution in the mangroves of the El Yucateco lagoon, according to the researches consulted, the concentrations of Total Petroleum Hydrocarbons have reached more than 50,000 mgkg⁻¹, so in This investigation determined the concentrations of Heavy Fraction Hydrocarbons in the soils of the contaminated site (1,529.48 ± 265.04 mgkg⁻¹) and the non-contaminated site (522.54 ± 134.82 mgkg⁻¹).

The elemental chemical composition of *R. mangle* growth rings, previously dated, was carried out by means of a dendrochemical analysis using Scanning Electron Microscopy and X-ray Dispersive Energy Spectroscopy (SEM-EDS), whose main objective was the detection of indicator elements such as heavy metals nickel and vanadium, in addition to considering anomalies in the levels of natural elements of wood. The subsamples of *R. mangle* analysed came from cross sections cut at three heights of the stem (0.30, 1.0 and 1.30 m after the last aerial root), in which no variation was observed in the levels of the chemical elements that constituted them, however, only the subsamples of the section cut at 0.30m revealed the presence of pollution indicating elements, since there was no vertical translocation of the

contaminants. Because of this, the subsamples of the cross section cut at a lower height were analysed in greater detail.

The average levels at which the chemical elements were detected in the *R. mangle* subsamples of the contaminated site were 54.80 % C, 44.52 % O, 0.26 % Na, 0.14 % Cl, 0.07 % K and 0.22 % Ca, while for the sub-samples of the uncontaminated site values were 55.0 % C, 44.20 % O, 0.30 % Na, 0.24 % Cl, 0.10 % K and 0.22 % Ca, during the period of oil activities in the study area (beginning of 1950 to the present). In the growth rings of the contaminated site sub-samples, which were formed in the years of greatest oil production, the presence of S (up to 0.09 %) and Mo (0.26 %) was determined above the levels normally recorded in the wood; These elements are considered indicators of the presence of oil activity. The sensitivity of the detection technique was not adequate to detect heavy metals, so the increase in the levels of S and Mo in the growth rings of *R. mangle* was considered to evaluate the existence of historical contamination events by oil spills over time, however, did not register a direct effect on the ring width.

Key words: tropical trees, oil spills, dendrochronology, dendrochemistry, SEM-EDS.

AGRADECIMIENTOS

A **CONACyT** por proporcionar el recurso económico para realizar esta investigación. La prueba de confianza ciega con los estudiantes nos da la oportunidad de seguir capacitándonos para ser mejores ciudadanos e investigadores.

A la **Dra. Marivel Domínguez Domínguez**, consejera y guía para la realización de este trabajo.

A mi **Consejo Particular**, por compartir su experiencia y conocimiento. Cada comentario fue fortaleciendo mi investigación y mi persona. Con mención especial al **Dr. Joel Zavala Cruz**, su temple es admirable e incita aprender cosas nuevas cada día.

A **Gustavo**, amigo, colega y compañero de aventuras en el manglar. Gracias por no decir nunca NO.

A mis compañeros, amigos, colegas, a cada uno de ustedes que me dieron apoyo incondicional, ánimo y buenos momentos.

A mi **FAMILIA**, no importa ¿Qué? ó ¿Cuándo?, siempre han estado y estarán para mí.

¡Gracias por creer y apoyarme en todo!

DEDICATORIA

A mis padres, los mejores que Dios pudo darme. Este y cada uno de mis logros son fruto del amor, comprensión, apoyo incondicional y sobre todo de la confianza que me han otorgado, pues muchas veces han creído en mí antes de que yo lo hiciera. Gracias por hacer de mí una guerrera, una mujer que no se doblega aun cuando las cosas se complican.

A mi hermana, amiga, confidente, compañera en este viaje al cual llamamos vida. Eres el catalizador que me demanda ser alguien mejor cada día, pues mi deseo siempre será demostrarte con el ejemplo que las metas son para alcanzarse y los sueños para hacerse realidad. ¡Pequeña topo subiremos esa montaña juntas!

A mi abuelita, mujer de temple y fortaleza inagotable, de quien he aprendido a seguir mis instintos y no arrepentirme de expresar mi ser. A usted, que ha estado a mi lado en el claroscuro de mi vida y me ha abrazado con su amor, cuidado y aconsejado.

A mi tía Ga, usted en quien Dios me otorgó otra madre, amiga, confidente y consejera. Me ha demostrado que, aunque nuestro paso por la vida esté coloreado con diferentes tonalidades, existan altas y bajas, es nuestro deber luchar para sentirnos plenos, felices y satisfechos con lo que hemos logrado.

A mi familia, pues todos y cada uno de ustedes ha contribuido a hacer de mi lo que hoy ven. Solo me resta decir que no todo silencio es olvido ni toda ausencia es distancia.

A mis amigos, pocos o muchos ustedes han sido la fuente de incontables experiencias que han forjado mi carácter y criterio. Gracias por detenerse y tomarse el tiempo para conocer a una eterna lunática.

CONTENIDO

RESUMEN	III
ABSTRACT	VI
AGRADECIMIENTOS	IX
DEDICATORIA	X
LISTA DE CUADROS.....	XIII
LISTA DE FIGURAS.....	XIII
1. INTRODUCCIÓN GENERAL	1
1.1 Referencias	6
1.2 Objetivos.....	10
1.2.1 General.....	10
1.2.2 Específicos	10
1.3 Hipótesis	10
2. ANILLOS DE CRECIMIENTO EN <i>Rhizophora mangle</i> Y SU POTENCIAL DENDROCRONOLÓGICO PARA LA RECONSTRUCCIÓN DEL HISTORIAL DE CONTAMINACIÓN EN EL GOLFO DE MÉXICO	11
2.1 Resumen	11
2.1 Introducción.....	12
2.2 Materiales y Métodos	14
2.2.1 Área de estudio	14
2.2.2 Muestreo de secciones transversales de <i>Rhizophora mangle</i>	17
2.2.3 Análisis anatómico de los anillos de crecimiento de <i>R. mangle</i>	18
2.2.4 Datado de los anillos de crecimiento	20
2.3 Resultados y Discusión	22

2.3.1 Anatomía de anillos de crecimiento de <i>R. mangle</i>	22
2.3.3 Datación de anillos de crecimiento.....	28
2.4 Conclusiones.....	37
2.5 Referencias	38
3. PATRONES DENDROQUÍMICOS DE <i>Rhizophora mangle</i> EXPUESTO A DERRAMES DE PETRÓLEO EN TABASCO, MÉXICO.....	45
3.1 Resumen	45
3.2 Introducción.....	46
3.3 Metodología.....	50
3.3.1 Área de estudio	50
3.3.2 Reconstrucción del historial de contaminación en la laguna El Yucateco	52
3.3.3 Toma de muestras de secciones transversales de <i>R. mangle</i>	52
3.3.4 Análisis de composición química elemental de los anillos de crecimiento de <i>R. mangle</i>	53
3.3.5 Toma de muestras y análisis de suelos de manglar	55
3.4 Resultados y discusión.....	56
3.4.1 Historial de eventos de contaminación en la laguna El Yucateco	56
3.4.2 Composición química elemental de los anillos de crecimiento de <i>R. mangle</i>	65
3.4.3 Suelos de manglar	76
3.5 Conclusiones.....	81
3.6 Agradecimientos	82
3.7 Referencias	82
4. CONCLUSIONES GENERALES	90

LISTA DE CUADROS CAPÍTULO II

- Cuadro 1.** Mediciones dasométricas de los árboles y características de los sitios de muestreo Laguna El Yucateco y Laguna La Palma. 18
- Cuadro 2.** Indicadores del análisis de regresión lineal entre el ancho de anillo de crecimiento de cada árbol muestreado, respecto a la temperatura y precipitación registradas de 1901 a 2016. 37

CAPÍTULO III

- Cuadro 1.** Historial de eventos de contaminación en sedimentos, suelos y cuerpos de agua en el Activo Cinco Presidentes..... 61
- Cuadro 2.** Caracterización inicial de los suelos del sitio contaminado y no contaminado. 78

LISTA DE FIGURAS

CAPÍTULO II

- Figura 1.** Mapa del área de estudio en la cuenca baja del río Tonalá. Presencia de campos petroleros y puntos de muestreo en el sitio contaminado en la zona noroeste de la laguna El Yucateco y en el sitio no contaminado al norte de la laguna La Palma. 16
- Figura 2.** Submuestras de los tres radios (R) en las secciones transversales de los árboles de *R. mangle* cortadas con disco de carburo de tungsteno para el análisis por Microscopía Electrónica de Barrido y Espectroscopía de Energía Dispersiva (MEB-EED). 19
- Figura 3.** a) Vista de la porosidad difusa y los anillos de crecimiento (flechas blancas) presentes en una sección transversal de *R. mangle*. Detalle del límite del anillo de crecimiento en las muestras provenientes del b) sitio contaminado y del c) sitio no

contaminado. Flechas negras marcan el inicio del anillo de crecimiento, flechas amarillas el inicio de la madera tardía. Puede observarse una diferencia en la densidad de poros presentes en las dos muestras.	24
Figura 4. Micrografías generadas por microscopía electrónica de barrido en donde se aprecian características anatómicas de <i>R. mangle</i> como a) los radios (r) y vasos conductores (v) a incrementos de 100X, y b) las mediciones de ancho de radios y vasos a un incremento de 160X.....	26
Figura 5. a) Micrografía de una sección de un árbol con baja densidad de vasos, contrastada con b) el mapeo de la distribución el carbono en la misma sección de la muestra, aquí se observa la presencia de una banda de poros (líneas blancas) que representa la madera tardía del anillo de crecimiento.....	28
Figura 6. Precipitación y temperatura media mensual desde 1901 a 2017 en la zona de estudio (Harris <i>et al.</i> , 2014). Las barras de error indican la desviación estándar de las lecturas registradas en el periodo evaluado. Las columnas de líneas inclinadas representan los meses de pocas lluvias.....	29
Figura 7. Ancho de anillo a cada edad del árbol tomada en muestras a tres alturas, a) 0.30 m, b) 1.0 m y c) 1.30 m después de la última raíz área de los árboles provenientes del sitio contaminado El Yucateco (SC-1) y los dos árboles del sitio no contaminado La Palma (SNC-1, SNC-2).....	32
Figura 8. Relación entre ancho de anillo del árbol SC-1 con a) temperatura, b) precipitación, del árbol SNC-2 con la c) temperatura y d) precipitación.....	34

CAPÍTULO III

- Figura 1.** Localización del área de estudio. El sitio contaminado se encuentra al norte de la laguna El Yucateco y el sitio no contaminado en la periferia de la laguna La Palma. 51
- Figura 2.** a) Secciones transversales de *Rhizophora mangle*, b) tablillas de 2 mm de ancho cortadas en tres direcciones a partir de la corteza a la médula de las secciones transversales, y c) submuestra de 5 mm de largo por 2 mm de ancho cortadas manualmente. 54
- Figura 3.** Serie histórica de producción de aceite del Campo Cinco Presidentes de 1963-2014 (CNH, 2014). La zona sombreada son los años de mayor producción entre 1964 y 1970. 57
- Figura 4.** Distribución del calcio (morado) en una submuestra de *R. mangle* proveniente del sitio contaminado, se observa la mayor acumulación en forma de bandas verticales, los rayos de la madera. 66
- Figura 5.** Patrones dendroquímicos de cloro (cuadrados) y sodio (rombos), vs el ancho de anillo (triángulos negros) del a) árbol SC-1 del sitio contaminado en la laguna El Yucateco y del b) árbol SNC-1 del sitio no contaminado en la laguna La Palma, desde el inicio de las actividades del campo petrolero Cinco Presidentes en 1950 hasta la actualidad. Periodo de máxima producción (Franja línea continua). 70
- Figura 6.** Patrones dendroquímicos de potasio (cuadrados) y calcio (rombos), vs ancho de anillos (triángulos negros) del a) árbol SC-1 del sitio contaminado en la laguna El Yucateco y del b) árbol SNC-1 del sitio no contaminado en la laguna La Palma, desde el inicio de las actividades del campo petrolero Cinco Presidentes en 1950 hasta la actualidad. Periodo de máxima producción (Franja línea continua). 72

- Figura 7.** Patrón dendroquímico de carbono (círculos) vs ancho de anillo (triángulos negros) del a) árbol SC1 del sitio contaminado en la laguna El Yucateco y del b) árbol SNC-1 del sitio no contaminado en la laguna La Palma, desde el inicio de las actividades del campo petrolero Cinco Presidentes en 1950 hasta la actualidad. Periodo de máxima producción (Franja línea continua)..... 74
- Figura 8.** Patrones dendroquímicos de azufre (cuadrados) y Molibdeno (rombos) vs ancho de anillo (triángulos negros) en los anillos de crecimiento del árbol de la laguna El Yucateco. Periodo de máxima producción (Franja línea continua). 76
- Figura 9.** Composición química elemental de los suelos del a) sitio contaminado y del b) sitio no contaminado. 80

1. INTRODUCCIÓN GENERAL

Los manglares se desarrollan en las planicies costeras de los trópicos y están conformados por árboles y arbustos que poseen mecanismos que les permiten eliminar el exceso de sal (NaCl) del agua, por lo cual han desarrollado tolerancia a suelos anegados y con alta salinidad (Domínguez-Domínguez *et al.*, 2011). Su importancia ecológica reside en las funciones que desempeñan en la estabilización y protección de las líneas costeras, proporcionando un área de cría y alimentación de numerosas especies de peces y crustáceos, hábitat para cangrejos y moluscos y lugares de anidamiento de aves costeras (Rodríguez-Zúñiga *et al.*, 2013). Así mismo, son refugio de un significativo número de especies de varios grupos de invertebrados, peces, reptiles, aves y mamíferos (Aburto-Oropeza *et al.*, 2008; López y Ezcurra, 2002). Alrededor del mundo, el 30 % de las especies de peces comerciales se albergan en los ecosistemas de manglar; en México esta actividad genera beneficios de 37 mil dólares por hectárea al año, lo cual representa hasta un 68 % del ingreso económico de las familias locales (Aburto-Oropeza *et al.*, 2008).

Las comunidades de manglar proveen diversos servicios ambientales, y son considerados a nivel mundial, como los mejores filtros biológicos de aguas contaminadas. La elevada producción de hojarasca es uno de los servicios más importantes de las comunidades de manglar en las áreas costeras del noroeste de México. Esta productividad contribuye a disminuir el CO₂ atmosférico, lo cual ayuda relativamente a mitigar el cambio climático (Moreno *et al.*, 2002).

Este tipo de ecosistemas tiene estrategias bien desarrolladas para la supervivencia debido a su capacidad para hacer frente al cambio de las condiciones medioambientales, sin embargo, tal capacidad tiene un límite. En este contexto, queda claro que las comunidades de manglar en todo el mundo están actualmente en declive tanto en superficie, como en función. Las causas están relacionadas en gran parte a la combinación de influencias naturales como el aumento del nivel del mar, junto con una creciente amenaza de contaminación por actividades industriales.

México hasta el 2010, contaba con aproximadamente 775,555 hectáreas de bosques de manglar distribuidos en sus costas; uno de los estados con la extensión amplia de manglares es Tabasco pues existen 45,410 hectáreas distribuidas en los municipios de Centla, Paraíso, Comalcalco, Cárdenas, Jalpa de Méndez y Huimanguillo. Las especies de mangle presentes en el estado son *Laguncularia racemosa*, *Avicennia germinans*, *Conocarpus erectus* y *Rhizophora mangle*, siendo esta última, la especie predominante en el manglar Tabasqueño pues cuenta con una distribución en más de 13,600 hectáreas, lo cual representa un 32.8 % de la superficie total de estos bosques (Spalding *et al.*, 2010; Domínguez-Domínguez *et al.*, 2011; Valderrama-Landeros *et al.*, 2017).

Sin embargo, la superficie cubierta con manglar se encuentra muy fragmentada y con tendencia a la extinción en el corto plazo, las causas son varias, entre las que destacan la inadecuada planeación de los asentamientos humanos, de las actividades productivas y de servicios, han ocasionado la reducción de extensiones considerables de los bosques de manglar y, en consecuencia, la fragmentación del hábitat de la flora y fauna, la sobreexplotación de los recursos naturales y la contaminación del suelo y el agua principalmente por derrames de hidrocarburos, tanto en tierra como en mar, debido a la fuerte presencia de la industria del petróleo (PROFEPA, 2015). Dentro de la zona de manglar existen 5,249 hectáreas ocupadas por otros usos del suelo, principalmente utilizadas por instalaciones de la industria petrolera (García-López *et al.* 2006; Domínguez-Domínguez *et al.*, 2011; Valderrama-Landeros *et al.*, 2017).

La explotación del petróleo resulta una actividad económica muy importante a nivel nacional, hasta 2017 México ocupó el 12° lugar de producción de petróleo a nivel mundial, aportando 1,950,000 barriles diarios, siendo Tabasco el principal productor de petróleo en tierra con 228,000 barriles diarios (Ortiz-Salinas *et al.*, 2012; PEMEX, 2017). De acuerdo con la Procuraduría Federal de Protección al Ambiente (PROFEPA), durante el periodo del 2000 al 2012 se reportaron 1,331 derrames de petróleo en el país, el 34 % de ocurrieron en Tabasco. El 92.6 % de los derrames o fugas de petróleo en ductos se acumularon en el suelo (PROFEPA, 2015). Las actividades de exploración, explotación y transporte del petróleo,

como los derrames ocasionados y la deficiencia en la estructura de tuberías, procesos de refinación, instalaciones de extracción en campo, los equipos de distribución y almacenamiento de combustibles líquidos, el transporte de productos petrolíferos y a las tomas clandestinas en las tuberías contaminan el medio ambiente con sustancias altamente tóxicas como los hidrocarburos policíclicos aromáticos y los metales pesados. La presencia de estos contaminantes es alarmante debido a sus efectos tóxicos, mutagénicos y cancerígenos en seres humanos, plantas y animales (Sarma *et al.*, 2016). Durante las últimas 6 décadas se han registrado al menos 238 derrames de crudo, que liberaron al menos 5.5 millones de toneladas de petróleo en aguas costeras, cubriendo una superficie de 1.94 millones de hectáreas de hábitat de manglar, y la muerte de al menos 126,000 hectáreas alrededor del mundo (Duke, 2016).

Cuando el petróleo se libera en aguas costeras y estuarios este se deposita sobre superficies expuestas y sensibles, los sedimentos cubren las raíces finas, algunos pueden evaporarse, mientras que los restantes pueden fijarse en la madera o estar contenidos en la savia, ya que después de un tiempo los hidrocarburos son altamente absorbidos al igual que los metales pesados asociados (Morrison y O' Sullivan, 2015; Duke, 2016).

Cuando los volúmenes de petróleo son muy grandes, estos tienden a flotar por mucho tiempo y propagarse de manera significativa con el flujo de las mareas. El petróleo cubre las raíces y superficies externas de los árboles y plántulas además de los sedimentos y la fauna presente. El petróleo cubre las plantas y animales y cuando estos son menores de edad, mueren en su mayoría en cuestión de días. Por el contrario, los árboles maduros, arbustos más altos, al cubrirse con petróleo solo sus raíces y sedimentos podrían persistir durante seis o más meses antes de morir, mientras que las plántulas son asfixiadas y envenenadas por los derrames de petróleo (Duke, 2016). Dependiendo el tipo de petróleo derramado, será el efecto en los árboles, por ejemplo, los hidrocarburos más ligeros son más tóxicos para los manglares que los más pesados. El intemperismo del petróleo generalmente reduce su toxicidad, ya que se modifican las propiedades físicas y químicas del aceite debido a procesos naturales, que

incluyen evaporación, emulsificación, disolución, fotooxidación y biodegradación (Hoff *et al.*, 2014).

Sin embargo, los hidrocarburos más pesados generan ambientes anóxicos al dispersarse en forma de una capa impermeable que reviste el suelo, las raíces, tallos e incluso hojas de los árboles de mangle (Hoff *et al.*, 2014).

La acumulación de contaminantes en los tejidos del árbol varía en relación con las especies (Holm *et al.*, 2011; Limmer y Burken, 2014). De acuerdo con Hoff *et al.* (2014), el tipo de petróleo derramado puede ser: gasolinas ($>45^{\circ}$ API), volátiles y flamables, se evaporan y disuelven rápidamente, por lo que pueden penetrar los substratos ya que no son pegajosas, representan un grupo de alta fitotoxicidad; productos del diesel y petróleo crudo ligero ($35-45^{\circ}$ API), moderadamente volátiles y solubles, baja a moderada viscosidad, se dispersan rápido en capas delgadas pero no forman emulsiones estables; petróleo crudo medio ($17.5-35^{\circ}$ API), viscosidad alta a moderada, son más biodisponibles que los crudos ligeros pues son más persistentes en agua y sedimentos, forman emulsiones estables; petróleo pesado crudo ($10-17.5^{\circ}$ API) con alta viscosidad, semisólido, puede formar emulsiones estables y ser más viscoso, tiene baja toxicidad, sus efectos son a largo plazo.

Dentro de los contaminantes más dañinos asociados al petróleo se encuentran los metales pesados (Gu *et al.*, 2014). A pesar del aumento del impacto de la contaminación por metales pesados, pocos estudios se han enfocado en el comportamiento y relaciones de estos contaminantes, con los factores bióticos y abióticos de los ecosistemas de manglar (Mendoza-Carranza *et al.*, 2016). Lo más preocupante es su biodisponibilidad, bioacumulación y biomagnificación ya que pueden impactar las cadenas tróficas complejas que tienen lugar en estos ecosistemas constituyendo un riesgo a la salud humana (Comby *et al.*, 2014).

Para determinar la presencia de contaminantes como los metales pesados asociados al petróleo, es útil apoyarnos en análisis más finos basados en la dendroquímica, la cual permite establecer cronológicamente el impacto de un derrame de petróleo en el árbol, así como el tipo de contaminante presente, mediante análisis de la composición elemental de los anillos de crecimiento de los árboles de mangle; esto constituye una prominente aproximación biológica para la reconstrucción del historial de contaminación del ecosistema de manglar (Scharnweber *et al.*, 2016). Los eventos de contaminación en el crecimiento del árbol pueden detectarse a través de una disminución en el ancho de los anillos anuales, o por un aumento en la variación interanual del anillo de crecimiento (Saint-Laurent *et al.*, 2011).

Existe la necesidad entonces de cuantificar la gravedad del impacto mediante análisis más finos que conlleven la identificación de los contaminantes presentes y sus efectos (Duke, 2016). Ejemplo de ello, son los estudios dendroquímicos, que pueden revelar cambios en los ecosistemas forestales, pues los anillos de crecimiento sirven como indicadores ambientales de los eventos de contaminación, tales como los derrames de petróleo. Este tipo de análisis se basan en las características anatómicas de anillos de los árboles que deben ser analizadas visualmente o por medio de análisis de imágenes y de análisis químico de los contaminantes extraídos de dichos anillos (Morrison y O'Sullivan 2015).

Las especies de árboles en las que se han estudiado la frecuencia de formación de los anillos de crecimiento en el trópico son: *Cedrela odorata*, *Swietenia macrophylla*, *Rhizophora mangle*, *Pseudobombax septenatum*, *Capparis odoratissima*, *Parkinsonia praecox*, *Prioria copaifera*, *Protium pittieri*, *Pentaclethra maculosa* (Menezes *et al.*, 2003; Brienen 2005; Roig *et al.*, 2005; Westbrook *et al.*, 2006; Ramírez, 2007). Este tipo de investigación ha demostrado ser útil para la determinación de la edad de los árboles a través de sus anillos de crecimiento.

En México esta clase de estudios se ha realizado en especies de coníferas, como es el caso de *Pinus pinaceana* donde determinaron el potencial dendroclimático en la región Sierra Madre

Oriental de México (Santillán-Hernández *et al.*, 2010). Por su parte, Villanueva-Díaz *et al.* (2010) comentan la existencia de ejemplares forestales de alto valor dendrocronológico que aún no han sido estudiados en ecosistemas áridos y tropicales, su ubicación y estudio constituiría un elemento adicional para fundamentar acciones de protección, restauración de ecosistemas degradados, formulación de proyectos ecoturísticos y conservación de la biodiversidad.

En un estudio realizado por Menezes *et al.* (2003) el cual fue realizado en la Península de Bragança al norte de Brasil, reportaron la existencia de anillos de crecimiento anual en *Rhizophora mangle*.

Además de la presencia de anillos de crecimiento anual en *R. mangle*, esta especie es considerada como fitorremediadora en zonas impactadas con petróleo, lo que podría indicar la absorción de los contaminantes en su estructura interna, permitiendo su inclusión en la investigación dendrocronológica y dendroquímica (Moreira *et al.*, 2011). En México no se han encontrado reportes de estudios dendroquímicos en las especies de mangles. Por lo que el presente estudio es pionero en evaluar el impacto de los metales pesados asociados con el petróleo en el crecimiento de *R. mangle* mediante análisis dendroquímico.

1.1 Referencias

- Aburto-Oropeza, E., Ezcurra, G., Danemann, V., Valdez, J., Murray-Sala, E. 2008. Mangroves in the Gulf of California increase fishery yields. 105: 10456-10459.
- Brienen, R. 2005. Tree rings in the tropics: A study on growth and ages of Bolivian rain forest trees. PROMAB Scientific Series 10. Riberalta. 137 p.
- Comby, E., Le Lay, Y. F., Piegay, H., 2014. How chemical pollution becomes a social problem. Risk communication and assessment through regional newspapers during the

- management of PCB pollution of the Rhone River (France). *Sci. Total. Environ.* 482-483.
- Domínguez-Domínguez, M., Zavala-Cruz, J., Martínez-Zurimendi, P. 2011. Manejo forestal sustentable de los manglares de Tabasco. Secretaría de Recursos Naturales y Protección Ambiental. Colegio de Postgraduados. Villahermosa, Tabasco, México. 137 p.
- Duke, N.C. 2016. Oil spill impacts on mangroves: Recommendations for operational planning and action based on a global review. *Mar. Pollut. Bull.* 109: 700-715.
- Gu, Y.G., Li, Q.S., Fang, J.H., He, B.Y., Fu, H.B., Tong, Z.J. 2014. Identification of heavy metal sources in the reclaimed farmland soils of the pearl river estuary in China using a multivariate geostatistical approach. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 105: 7-12.
- Hoff, R., Michel, J., Hensel, P., Proffitt, C., Delgado, P., Shigenaka, G., Yender, R., Mearns, A. 2014. *Oil Spills in Mangroves: Planning and Response Considerations*. Washington, D.C.: National Oceanic and Atmospheric Administration, NOAA Ocean Service, Office of Response and Restoration. 96 p.
- Holm, O., Rotard, W., Trapp, S., Desi, R. 2011. *Guide to phytoscreening: Using tree core sampling and chemical analysis to investigate contamination in the groundwater and soil*. Federal Ministry of Education and Research, Leipzig, Germany. 20 p.
- Limmer, M.A., Burken, J.G. 2014. Plant translocation of organic compounds: molecular and physiochemical predictors. *Environ. Sci. Technol.* 1: 156-161.
- López, J., Ezcurra, E. 2002. Los Manglares de México una Revisión. *Madera y Bosques* número especial. Artículo de Fórum. 27-51.
- Mendoza-Carranza, M., Sepúlveda-Lozada, A., Dias-Ferreira, C., Geissen, V. 2016. Distribution and bioconcentration of heavy metals in a tropical aquatic food web: A case study of a tropical estuarine lagoon in SE Mexico. *Environ. Pollut.* 210: 155-165.
- Menezes, M., Berger, U., Worbes, M. 2003. Annual growth rings and long-term growth patterns of mangrove trees from the Bragança peninsula, North Brazil. *Wetlands Ecol. Manage.* 11: 233–242.

- Moreira, I., Oliveira, O., Triguiza, J., Dos Santos, A., Queiroza, A., Martinsa, C., Silva, C., Jesusa, R. 2011. Phytoremediation using *Rizophora mangle* L. in mangrove sediments contaminated by persistent total petroleum hydrocarbons (TPH's). *Microchem. J.* 99: 376–382.
- Moreno, C., E., Guerrero, A., P., Gutiérrez, C., M., C., Ortiz, S., C., A., Palma, L., D., J. 2002. Los manglares de Tabasco, una reserva natural de carbono. *Madera y Bosques*, 8: 115-118.
- Morrison, R., O' Sullivan, G. 2015. Chapter 15 Forensic application of dendroecology. *Introduction into environmental forensics.* 531-553. <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-404696-2.00015-1>
- Ortiz-Salinas, R., Cram, S., Sommer, I. 2012. Hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPS) en suelos de la llanura aluvial baja del estado de Tabasco, México. *Universidad y Ciencia*, 8: 131-144.
- PEMEX. 2017. Anuario estadístico de PEMEX 2017. Petróleos Mexicanos. [<http://www.pemex.com/ri/Publicaciones/Paginas/AnuarioEstadistico.aspx>].
- PROFEPA. 2015. Informe Anual de actividades PROFEPA 2012. Procuraduría Federal de Protección al Ambiente.
- Ramírez, J., A. 2007. Relación entre la señal climática de cronologías de *Capparis odoratissima* JAQ. y *Cercidium praecox* (Ruíz & Pavon ex Hook.) HARMS con la variabilidad climática local y global de la Guajira, Colombia. Tesis de maestría. Universidad Nacional de Colombia sede Medellín. Medellín. 61 p.
- Rodríguez-Zúñiga, M.T., Troche-Souza C., Vázquez-Lule, A. D., Márquez-Mendoza, J. D., Vázquez- Balderas, B., Valderrama-Landeros, L., Velázquez-Salazar, S., Cruz-López, M. I., Ressler, R., Uribe-Martínez, A., Cerdeira-Estrada, S., Acosta- Velázquez, J., Díaz-Gallegos, J., Jiménez-Rosenberg, R., Fueyo- Mac Donald, L. y Galindo-Leal, C. 2013. Manglares de México/ Extensión, distribución y monitoreo. Comisión Nacional para el Conocimiento y Uso de la Biodiversidad. México D.F. 128 p.

- Roig, F. A., Jiménez-Osorio, J., Villanueva-Díaz, B., Luckman, H., Tiessen, A., Medina, E. J., Noellemeier, L. 2005. Anatomy of growth rings at the Yucatán Peninsula. *Dendrochronologia*, 22: 187-193.
- Saint-Laurent, D., Duplessisb, P., St-Laurent, J., Lavoie, L. 2011. Reconstructing contamination events on riverbanks in southern Québec using dendrochronology and dendrochemical methods. *Dendrochronologia*, 29: 31–40.
- Santillán-Hernández, M., Cornejo-Oviedo, E. H., Villanueva-Díaz, J., Cerano-Paredes, J., Valencia-Manzo, S., Capó-Arteaga, M. A. 2010. Potencial dendroclimático de *Pinus pinceana* Gordon en la Sierra Madre Oriental. *Madera y Bosques*, 16:17-30.
- Sarma, H., Islam, N.F., Borgohain, P., Sarma, A., Prasad, M.N.V. 2016. Localization of polycyclic aromatic hydrocarbons and heavy metals in surface soil of Asia's oldest oil and gas drilling site in Assam, northeast India: Implications for the bio-economy. *Emerging Contaminants*, 2: 119-127.
- Scharnweber, T., Hevia, A., Buras, A., Van der Maaten, E., Wilmking, M. 2016. Common trends in elements? Within- and between-tree variations of wood chemistry measured by X-ray fluorescence — A dendrochemical study. *Sci. Total Environ.* 566–567.
- Spalding M., Kainuma M., Collins L. 2010. *World Atlas of Mangroves*. London, UK and Washington, DC.: USA: Earthscan.
- Valderrama-Landeros, L., H., Rodríguez-Zúñiga, M., T., Troche-Souza, C., Velázquez-Salazar, S., Villeda-Chávez, E., Alcántara-Maya, J., A., Vázquez-Balderas, B., Cruz-López, M., I., Ressler, R. 2017. Manglares de México: actualización y exploración de los datos del sistema de monitoreo 1970/1980-2015. Comisión Nacional para el Conocimiento y Uso de la Biodiversidad. Ciudad de México, 128 p.
- Villanueva-Díaz, J., Cerano-Paredes, J., Stahle, D. W., Constante-García, V., Vázquez-Salem, L., Estrada-Ávalos, J., Benavides-Solorio, J. D. 2010. Ancient trees of Mexico. *Rev. Mex. Cien. For.* 1: 1-29.
- Westbrook, J. A., T. P. Guilderson, P. A. Colinvaux. 2006. Annual growth rings in a sample of *Hymenaea courbaril*. *IAWA Journal*, 27: 193-197.

1.2 Objetivos

1.2.1 General

Evaluar el efecto de metales pesados asociados al petróleo en los anillos de crecimiento de *Rhizophora mangle* a través de análisis dendroquímico.

1.2.2 Específicos

- I. Estimar el potencial dendrocronológico de *Rhizophora mangle* a través de la presencia de anillos de crecimiento y la sensibilidad de la especie a factores medio ambientales.
- II. Identificar la presencia de derrames de petróleo en suelos de manglar y metales pesados asociados como Ni y V en *R. mangle* para llevar a cabo estudios dendroquímicos.
- III. Analizar el efecto de metales pesados en los anillos de crecimiento de *R. mangle* influenciados por derrames de petróleo mediante el análisis de los patrones dendroquímicos de su madera.

1.3 Hipótesis

- I. *Rhizophora mangle* presenta anillos de crecimiento con características anatómicas distintivas que pueden registrar modificaciones en factores medio ambientales.
- II. La presencia de metales pesados como el Ni y V en *R. mangle* tiene efecto en la composición química y ancho de sus anillos de crecimiento.

2. ANILLOS DE CRECIMIENTO EN *Rhizophora mangle* Y SU POTENCIAL DENDROCRONOLÓGICO PARA LA RECONSTRUCCIÓN DEL HISTORIAL DE CONTAMINACIÓN EN EL GOLFO DE MÉXICO

Juárez-Palacios, I. E.¹; Domínguez-Domínguez, M.²; Villanueva-Díaz, J.³; Zavala-Cruz, J.²; Ojeda-Morales, M.E.⁴

¹ Programa docente de Posgrado en Producción Agroalimentaria en el Trópico. Colegio de Postgraduados Campus Tabasco.

² Colegio de Postgraduados Campus Tabasco. Periférico Carlos A. Molina, Km 3.5. Carr. Cárdenas-Huimanguillo 86500. H. Cárdenas, Tab.

³ Centro Nacional de Investigación Disciplinaria en Relación Agua, Suelo, Planta, Atmósfera, Instituto Nacional de Investigaciones Forestales, Agrícolas y Pecuarias. INIFAP CENID RASPA Km. 6.5 Margen derecha del Canal Sacramento 35140. Gómez Palacio, Durango.

⁴ División Académica de Ingeniería y Arquitectura. Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. Carretera Cunduacán-Jalpa de Méndez Kilómetro 1, La Esmeralda, 86690 Cunduacán, Tabasco.

2.1 Resumen

A nivel mundial los ecosistemas de manglar tienen un papel sumamente importante a nivel biológico y además comercial, pues son albergue de una amplia diversidad de organismos. Las condiciones ambientales a las que son expuestas estas especies son factores que interfieren en su desarrollo y crecimiento. A pesar de su alto valor, los manglares se ven amenazados por diversas actividades antropogénicas, siendo una de las más destructivas el desarrollo de la industria petrolera, que ha degradado de forma constante a los manglares en Tabasco. Por ello, la aplicación de técnicas que permitan identificar, contar, datar y medir los anillos de crecimiento de *R. mangle*, en los manglares tabasqueños, permitirá establecer los patrones de crecimiento e indagar sobre los factores que tienen efecto en su comportamiento. Los anillos de crecimiento en *R. mangle* presentan porosidad difusa, con vasos conductores pequeños, que de acuerdo con la densidad en que se presentan logran diferenciar el crecimiento temprano (baja densidad de vasos) y el crecimiento tardío (alta densidad de vasos). Esto fue corroborado al observar la última banda de crecimiento en las muestras y

relacionarla con el último periodo de lluvias menores a 50 mm. Las edades de los árboles registradas en la rodaja cortada a 0.30 m fueron 131, 146 y 183 años y el incremento anual de 1.74, 1.82 y 1.98 m/año-1, siendo mayor en sitio contaminado. Los resultados de la intercorrelación entre series en la datación cruzada fueron muy bajos (0.08) por lo que no se realizó la estandarización de las cronologías, sin embargo, se aplicaron regresiones lineales simples y múltiples respecto al ancho de anillo, con la temperatura y la precipitación del sitio, obteniendo correlaciones < 0.30 . Por lo que se recomienda el análisis de variables abióticas que pueden influir en el crecimiento de esta especie, como la salinidad, el fotoperiodo, su posición en el paisaje, incluyendo los efectos de derrames de petróleo.

Palabras clave: árboles tropicales, anatomía de la madera, SEM-EDS, anillos de crecimiento, dendrocronología.

2.1 Introducción

Los manglares son ecosistemas complejos formados principalmente por vegetación arbórea; la fauna y flora interrelacionadas, así como el medio físico sobre el cual se establecen (Hoff *et al.*, 2014), representan un enlace relevante en el ambiente de transición entre los medios marino y terrestre. Son considerados ecosistemas marinos estratégicos (Valle *et al.*, 2011) debido a que ofrecen recursos económicos y biológicos con una serie de servicios altamente beneficiosos (Mukherjee *et al.*, 2014; Duke y Schmitt, 2015), entre los que se incluyen la protección del litoral, regulación de la calidad del agua costera, reducción de la contaminación, ecoturismo y recreación, así como el desarrollo de la actividad pesquera (Duke, 2016).

A pesar de reconocer su gran importancia, los manglares han sido altamente amenazados por actividades relacionadas con el desarrollo de las zonas costeras, como el crecimiento demográfico, la creación de granjas camaroneras y el desarrollo de la industria petrolera (Duque *et al.*, 2008). También en las costas del Golfo de México, converge la presencia de los manglares y un importante desarrollo de la industria petrolera, pues el uso del suelo ha

sido cambiado por la inclusión de instalaciones como pozos, baterías de separación, estaciones de compresoras, además de terracerías, y asentamientos humanos. Como consecuencia de dicha actividad, el territorio tabasqueño ha sido impactado por derrames de hidrocarburos en suelos y cuerpos de agua (García-Hernández y García, 2003; García-López *et al.*, 2006), modificando la hidrología superficial de la zona al provocar la retención de agua o intrusión de agua salina; todo esto ha acelerado la degradación del manglar.

Para conocer más los ecosistemas de manglar y los efectos que tienen todas estas modificaciones es esencial estudiar las especies que coexisten, el tamaño, grosor y altura de los árboles, la densidad y edad de los árboles, para poder cuantificar la cantidad de madera y biomasa disponible para darle un manejo adecuado a estos ecosistemas (Domínguez-Domínguez *et al.*, 2019).

El uso de las técnicas dendrocronológicas permite el cálculo de la edad media del árbol, así como la cuantificación del crecimiento anual mediante la presencia de anillos de crecimiento (Worbes, 2002). El análisis de estos anillos en los árboles puede ser utilizado como una herramienta potencial para identificar los factores que determinan la relación entre los ritmos de crecimiento y las condiciones ambientales naturales o antropogénicas a través del tiempo, ayudando así a entender la dinámica de los bosques de manglar (Verheyden *et al.*, 2004a; Chowdhury *et al.*, 2008).

En las últimas dos décadas, se ha confirmado la presencia de estas estructuras en especies de mangle, lo cual les confiere potencial dendrocronológico; algunas de estas especies son *Rhizophora mangle* en Brasil (Menezes *et al.*, 2003; Souza *et al.*, 2016), *Rhizophora mucronata* en Kenia (Verheyden *et al.*, 2004b), *Laguncularia racemosa* en Brasil (Duque *et al.*, 2008), y *Sonneratia apetala* y *Heritiera fomes* en Bangladesh (Chowdhury *et al.*, 2008; Maxwell *et al.*, 2018) en diferentes condiciones climáticas. En México se han realizado estudios en *R. mangle* sobre aspectos anatómicos y su correlación con otras especies y condiciones abióticas de los ecosistemas en donde se desarrollan, sin embargo aún no se han

realizado estudios para determinar el potencial dendrocronológico de esta especie y su posible uso para entender los efectos de las actividades de la industria petrolera, activa desde la década de los 50's, especialmente en Tabasco, en donde se ha provocado la modificación del paisaje y cambios en la hidrología de los sitios en los que se asentaron instalaciones y pozos de perforación/extracción, además de múltiples derrames ocurridos y tomas clandestinas, como en el caso del manglar de las cercanías del campo petrolero Cinco Presidentes. Por lo que se deben evaluar sus consecuencias negativas actuales y futuras para conservar esta invaluable riqueza biológica que representan los manglares (Ponce-Vélez y Botello, 2005). Por lo anterior, el objetivo de esta investigación fue determinar la existencia de anillos de crecimiento de *Rhizophora mangle*, así como su estructura anatómica para datar la edad de árboles presentes en un bosque de manglar impactado por derrames de petróleo debido a la presencia de infraestructura petrolera.

2.2 Materiales y Métodos

2.2.1 Área de estudio

El Activo Cinco Presidentes es uno de los campos petroleros en el estado de Tabasco, México con presencia de bosque de manglar y un sistema hidrológico complejo que incluye el río Tonalá, el río Chicozapote y laguna El Yucateco, las poblaciones importantes como El Yucateco, y otras adyacentes como La Venta, Aquiles Serdán, entre otras (Figura 1) (Ponce, 2012).

Las muestras de madera de *Rhizophora mangle* fueron tomadas en la franja densa de manglares presente en la llanura de inundación lagunar de la laguna El Yucateco (Figura 1) (Domínguez-Domínguez *et al.*, 2019). Este cuerpo lagunar se extiende tanto en el Ejido Yucateco como Aquiles Serdán, en los municipios de Huimanguillo y Cárdenas, Tabasco. Este sitio fue expuesto a continuos derrames de hidrocarburos pues se encuentra dentro del campo petrolero “Cinco Presidentes”, lugar en donde existe una densidad alta de pozos

petroleros, baterías de separación y estaciones de compresión, los cuales descargaban desechos a cielo abierto, formando áreas cubiertas por hidrocarburos, conocidas como chaperos (García-Hernández y García, 2003; García-López *et al.*, 2006; Ponce, 2012). La presencia de estos contaminantes ha sido corroborada en diversas investigaciones en la zona de influencia del Campo Petrolero Cinco Presidentes, como lo presentado por Zavala-Cruz *et al.* (2005) en donde determinaron concentraciones de 8,569 y 11,338 mgkg⁻¹ de hidrocarburos totales del petróleo en suelos aledaños a la batería cinco de dicho campo. Por otra parte, Domínguez-Domínguez *et al.* (2011) en un estudio de los manglares en el estado de Tabasco, determinaron concentraciones de 5,168 a 54,982 mgkg⁻¹ de hidrocarburos en suelos de manglar dentro del campo petrolero.

Además, se consideró la toma de muestras de *R. mangle* en un sitio que no hubiese estado expuesto a los efectos del desarrollo de la industria petrolera, por lo que se consideró muestrear en el sistema lagunar costero alimentado por el Río San Felipe y la Laguna La Palma en donde se desarrolla también un bosque de manglar. En ambos sitios se consideró la presencia de *R. mangle* en suelos orgánicos (Domínguez-Domínguez *et al.* 2019, Zavala-Cruz y García-López 2012). La posición de los árboles de muestreados en este sitio fue a 700 m aproximadamente de la orilla de la Laguna La Palma, y a 500 m al sur de la laguna El Carmen, la cual tiene conexión directa con el Golfo de México a través de la Barra de Santa Ana.

La laguna El Yucateco se encuentra dentro de la región de la Cuenca baja del río Tonalá, el clima es de tipo Am(f) cálido húmedo con lluvias abundantes en verano, y porcentaje de lluvia invernal mayor de 10.2; la precipitación promedio es de 2500 mm y la temperatura media anual es de 24°C (Zavala-Cruz y García-López, 2012).

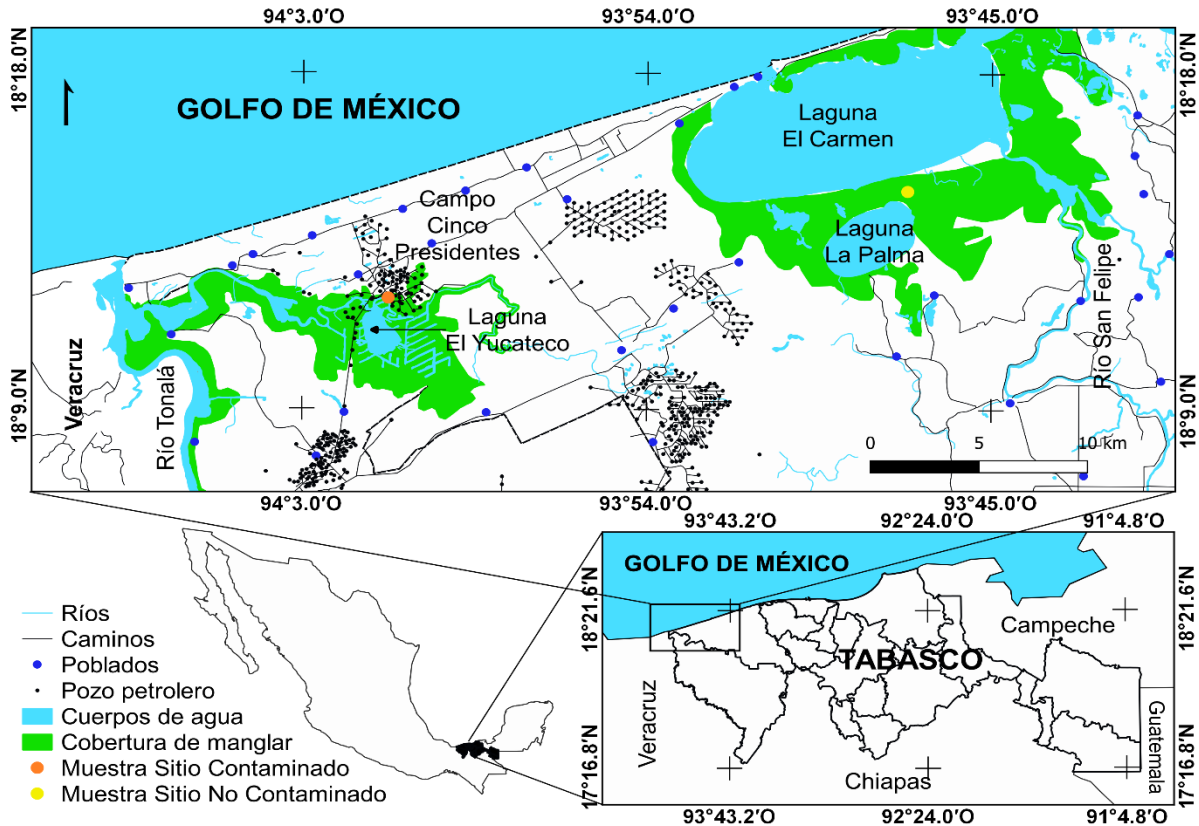


Figura 1. Mapa del área de estudio en la cuenca baja del río Tonalá. Presencia de campos petroleros y puntos de muestreo en el sitio contaminado en la zona noroeste de la laguna El Yucateco y en el sitio no contaminado al norte de la laguna La Palma.

De acuerdo con Zavala-Cruz y García López (2012) la cronoestratigrafía de la mayor parte del territorio en esta región corresponde al Cuaternario Holoceno y está conformada por suelos Solonchaks (arcillas, limos y arenas de origen fluvio-lagunar), Histosoles (capas orgánicas sobre arcillas, limos y arenas).

2.2.2 Muestreo de secciones transversales de *Rhizophora mangle*

Las muestras de *R. mangle* fueron tomadas de árboles ubicados junto al río Chicozapote, 550 m al suroeste de la batería 2 y la estación de compresoras Cinco Presidentes. El sitio tiene un suelo orgánico Histosol Rheico Sáprico expuesto a la mayor cantidad de derrames de petróleo en la zona de la laguna El Yucateco (Ver punto de muestreo Figura 1). Las muestras dendrocronológicas se intentaron tomar con una barrena Pressler, sin embargo, no fue posible lograrlo pues los árboles de *R. mangle* presentaron una dureza muy alta debido a la densidad de 1.01 g.cm^{-3} que tiene su madera (Ordoñez-Díaz *et al.*, 2015), además de presentar diámetros mayores a los 50 cm y alturas de más de 20 m, con raíces aéreas elevadas y con pendientes de más de 30° , todo esto dificultó escalar las raíces y encontrar el punto de apoyo para la extracción de los núcleos. Otro factor que dificultó el muestreo fue la presencia de suelo fangoso y una columna de agua de 0.50 m aproximadamente.

Por tanto, se consideró tomar muestras de madera que consistieron en seis secciones transversales de 5 cm de espesor cortadas a tres alturas, la primera a 0.30 m después de la última raíz aérea, la segunda a 1 m después del primer corte y la tercera a 1.30 m de la base de raíces, procedentes de un árbol vivo y de un árbol muerto. Siguiendo la misma metodología, otras seis secciones transversales provenientes de dos árboles vivos fueron cortadas en el sitio testigo de manglar sobre suelo Histosol Sáprico Rheico no contaminado en la Laguna La Palma. En total se obtuvieron 24 secciones transversales provenientes de cuatro árboles (Cuadro 1).

Cuadro 1. Mediciones dasométricas de los árboles y características de los sitios de muestreo laguna El Yucateco y laguna La Palma.

Sitio	Ubicación	Localidad	Tipo de suelo	CE (dS.m ⁻¹)	ID	D (cm)	H (m)	Hur (m)
Contaminado	18°11'57.58"N 94° 0'48.58"O	Laguna El Yucateco	HSrhsa (euso)	4.82	SC-1	57.8	25	2.1
					SC-2	73.21	28	-
No contaminado	18°14'39.28"N 93°47'13.69"O	Laguna La Palma	HSsarh (soeu)	>16	SNC-1	63.9	22	1.8
					SNC-2	47.7	20	1.7

HSrhsa (euso)= Histosol Rheico Sáprico (Éútrico Sódico), HSsarh (soeu)= Histosol Sáprico Rhéico (Sódico Éútrico), CE= Conductividad eléctrica, ID=Identificación, D= diámetro, H= altura del árbol, Hur= altura de la última raíz aérea.

Las secciones transversales de *R. mangle* fueron transportadas al Laboratorio Forestal del Colegio de Posgraduados, Campus Tabasco, en donde se dejaron secar a temperatura ambiente. Diez de las secciones transversales fueron utilizadas para el análisis dendrocronológico incluyendo muestras de las tres alturas de cada árbol. Dos secciones más, una del sitio contaminado y otra del sitio no contaminado, se utilizaron para el análisis de la anatomía de los anillos de crecimiento en *R. mangle* mediante Microscopía Electrónica de Barrido y Espectroscopía de energía dispersiva de Rayos X (MEB-EED). Las secciones transversales restantes se resguardaron para futuras investigaciones.

2.2.3 Análisis anatómico de los anillos de crecimiento de *R. mangle*

Para la descripción de la estructura de los anillos de crecimiento de *R. mangle*, las secciones transversales fueron cortadas en tablillas de 2 mm de ancho que abarcaron desde la médula hasta la corteza con un disco de sierra circular de carburo de tungsteno, fijadas con dispositivos de sujeción en sierra de mesa y trozadora en el Laboratorio de Anatomía de la madera del Instituto de Ecología A. C. Campus Xalapa, Veracruz (Figura 2).

Para poder observar mejor las estructuras de la madera, las submuestras fueron lijadas manualmente de forma secuencial con lijas desde la más gruesa del número 30, hasta la más fina del número 1200. Con ayuda de un pincel fino fue retirado el aserrín generado en el pulido de las muestras y limpiadas con aire comprimido para retirar la mayoría de las incrustaciones que pudieron quedar después del lijado y pulido.

El primer análisis se realizó con un estereoscopio para observar las características de las bandas de los anillos de crecimiento de la madera de *R. mangle*, mientras que la observación de las características anatómicas de la madera a mayor detalle se realizó mediante microscopía electrónica de barrido (MEB). Debido a que la cámara de análisis del microscopio electrónico tiene capacidad para muestras muy pequeñas, las tablillas se cortaron posteriormente de forma manual en submuestras de 5 mm de largo por 2 mm de ancho.

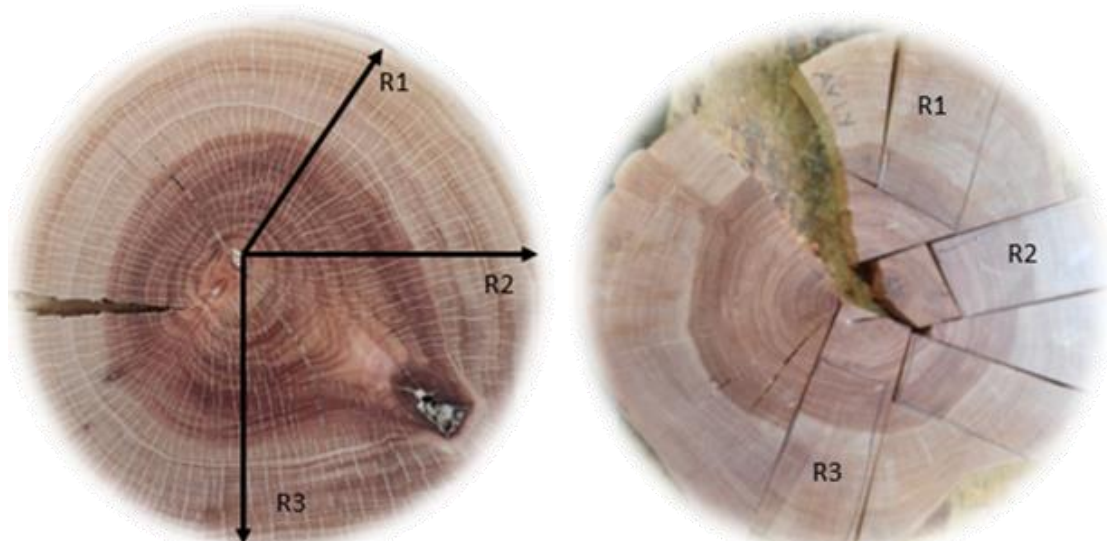


Figura 2. Submuestras de los tres radios (R) en las secciones transversales de los árboles de *R. mangle* cortadas con disco de carburo de tungsteno para el análisis por Microscopía Electrónica de Barrido y Espectroscopía de Energía Dispersiva (MEB-EED).

Dichas submuestras fueron fijadas sobre cinta conductora de cobre de doble cara en un portamuestra de aluminio para ser observadas en un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-6010LA (JEOL TechnicsLtd., Tokyo, Japan) y así obtener micrografías que se procesaron en el Software InTouchScope.

Por otra parte, se analizó la distribución de componentes químicos elementales para detectar zonas con mayor o menor presencia de carbono mediante un espectroscopio de energía dispersiva (EED) tipo Silicon-Drift acoplado al MEB. Las condiciones de trabajo fueron 15 kV de voltaje de aceleración a 10 mm de distancia de trabajo a bajo vacío (10^{-3} torr) con una incidencia del láser de 5 s por cada muestra, utilizando aumento a 5 X.

2.2.4 Datado de los anillos de crecimiento

En el análisis dendrocronológico se utilizaron las secciones transversales completas, para resaltar sus estructuras de crecimiento se pulieron con diversos grados de lija (del número 30 la más gruesa, a la más fina del número 1200). Este análisis se realizó en el Laboratorio de Dendrocronología del INIFAP CENID-RASPA, Gómez Palacio, Durango. El conteo de los anillos de crecimiento y el fechado del año exacto de su formación fue hecho con el apoyo de un estereomicroscopio marca Leica modelo M50 de alta resolución, aplicando la técnica dendrocronológica estándar de fechado cruzado, principio basado en la similitud de los patrones de crecimiento. Esta técnica es imprescindible cuando las mediciones del ancho de los anillos son comparadas con variables climáticas (Villanueva-Díaz *et al.*, 2010b). Con un fechado preciso de los anillos de crecimiento, es posible realizar una calibración adecuada debido a que la cronología estaría exacta en el tiempo. Esta técnica permite observar en una muestra, donde existen anillos perdidos o donde podría tener dos o más anillos en un año, lo cual evita errores debido a que existen anillos ausentes (perdidos) y falsos anillos (dobles).

Después de haber fechado las muestras, el ancho total de cada anillo de crecimiento se midió con un sistema de medición VELMEX compuesto por una platina deslizable y un codificador

linear con precisión de medición de 0.001 mm, sistema integrado a un procesador PC y un estereomicroscopio con una retícula montada en el ocular para ubicar los límites de cada anillo de crecimiento. La calidad de la datación y la exactitud de la medición de cada anillo, además de la respuesta climática, fueron verificadas usando el programa COFECHA, y así construir las cronologías (Holmes, 1983; Cerano *et al.*, 2014).

Para conocer la variabilidad de las condiciones climáticas que pudieran influir de manera significativa en el crecimiento de los árboles en la zona de El Yucateco y La Palma, fueron utilizados los datos de temperatura y precipitación obtenidos principalmente del conjunto de datos de la serie Climatic Research Unit (CRU TS) 3.23 con resolución de 0.5° de la malla 18.25 N, 94.25 E presentados por Harris *et al.* (2014), que datan de 1901 a 2016. Además, fueron cotejados con el historial de la estación climatológica Sánchez Magallanes, en Cárdenas, Tabasco (Terán-Cuevas, 2010) pues es la estación más cercana al área de estudio y la que tiene mayor número de datos de precipitación media anual; sin embargo, los datos disponibles sólo datan a partir de 1950. Para definir la influencia de estas variables en el ancho de anillo de los árboles de *R. mangle* muestreados se realizaron análisis de regresiones lineales simples y múltiples ($p < 0.05$) con el método de introducción de variables para probar todos los modelos posibles en el software SSPS Statistics 24 (IBM).

En esta investigación se establecieron las condiciones de precipitación y temperatura media anual: año solar (enero a diciembre), el promedio del año fenológico, que, en el caso de la posición y especie, se distribuye de junio a mayo del siguiente año, además de considerar el análisis de la posible correlación entre la suma de los meses de lluvias abundantes (junio a noviembre), y el efecto de los meses de sequía con precipitaciones menores a los 50 mm (febrero a mayo), con base en el ritmo de precipitaciones del sitio de estudio.

2.3 Resultados y Discusión

2.3.1 Anatomía de anillos de crecimiento de *R. mangle*

Con base en el análisis macroscópico de las secciones transversales de madera de *R. mangle*, se observaron dos tipos de bandas de crecimiento distintivas; una banda delgada de color café oscuro, seguida de una banda gruesa y brillante de color claro (Figura 3a). Al realizar el análisis microscópico, se observó que la variación en la coloración de dichas bandas se debía a la presencia de los vasos conductores. De acuerdo con la distribución de estos, la porosidad en *R. mangle* es difusa, ya que el diámetro de los vasos es igual en las dos bandas de crecimiento (Roig-Juñent *et al.*, 2012).

Sin embargo, la característica que ayuda a identificar el periodo de formación de las bandas de crecimiento observadas fue el gradiente de la densidad en la que se encuentran distribuidos los vasos transportadores, pues la banda de la madera temprana es caracterizada por una densidad baja de vasos, mientras que el final del anillo de crecimiento, marcado por la madera tardía presentó una densidad alta de vasos de conducción (Figura 3b). Estos mismos patrones anatómicos fueron reportados por Menezes *et al.* (2003) y Souza *et al.* (2016) en árboles de *R. mangle* expuestos a diferentes condiciones climático-ambientales. Dentro del género *Rhizophora* han sido estudiadas otras especies de mangle que presentan anillos de crecimiento con características anatómicas que coinciden con lo expresado en *R. mangle*, tal es el caso de *R. mucronata* (Verheyden *et al.*, 2004a) y *R. apiculata* (Yu *et al.*, 2004). En estos estudios el anillo de crecimiento estuvo formado por una banda de madera temprana de color oscuro con baja densidad de vasos, mientras que la banda de madera tardía fue de color claro con alta densidad de vasos de conducción; lo cual coincide con lo observado en las muestras de *R. mangle* de esta investigación.

La determinación de la estructura de los anillos de crecimiento de las especies de mangle *Sonneratia apetala* y *Heritiera fomes* (Chowdhury *et al.*, 2008; Maxwell *et al.*, 2018), indicó que, en la primera especie, los anillos estuvieron delimitados por una capa de fibras aplanadas, y en *H. fomes* existe una zona marginal sin parénquima. En *L. racemosa* los anillos

de crecimiento se presentan como bandas color café claro formadas por abundante parénquima paratraqueal axial mientras que la otra banda café más oscura presenta parénquima paratraqueal axial escaso, generando zonas fibrosas (Estrada *et al.*, 2008). En estas especies, los límites de los anillos de crecimiento son ligeramente marcados, mientras que en las especies del género *Rhizophora*, los anillos son difusos.

Resulta interesante analizar el gradiente de vasos presentes en las muestras en los dos sitios de estudio, pues en la sección transversal del árbol muestreado del sitio no contaminado, la densidad de los vasos aumentó gradualmente hasta ser muy pronunciada en la banda de la madera tardía, mientras que la muestra del sitio contaminado de la laguna El Yucateco (Figura 3b) no hubo un patrón de disminución gradual en los vasos desde la banda oscura; y en la banda clara fue muy marcado el número mayor de poros, esto dificultó la identificación del límite inicial del anillo de crecimiento. La densidad de los vasos conductores fue condicionada, en la mayoría de las especies de mangle por el gradiente de salinidad e inundaciones; ya que, a mayor nivel de inundación, menor fue la salinidad del sitio. Estos dos factores se correlacionaron inversamente respecto al número de vasos, pues a menor salinidad, se observó mayor densidad de vasos. Otro factor importante que condiciona este comportamiento es el periodo de inundación, si es temporal o prolongado, diversos estudios revelaron que las especies de mangles muestran gran plasticidad en la estructura de madera, corteza y hojas como adaptación a estas condiciones (Schmitz *et al.*, 2006; Krauss *et al.*, 2008; Yáñez-Espinosa y Flores, 2011).

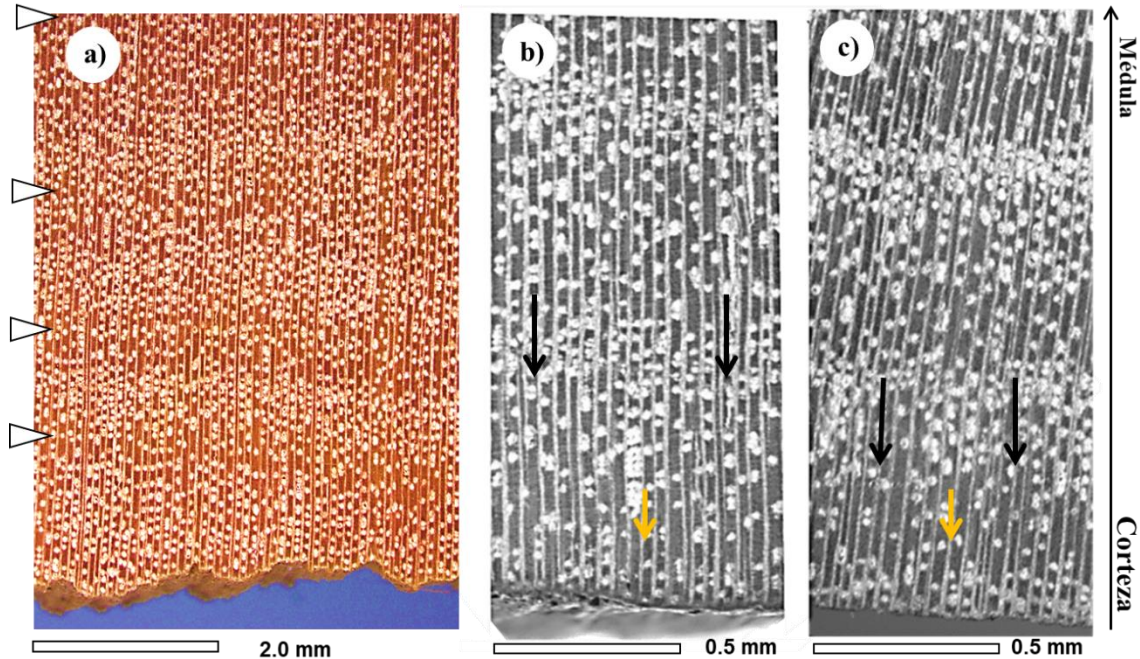


Figura 3. a) Vista de la porosidad difusa y los anillos de crecimiento (flechas blancas) presentes en una sección transversal de *R. mangle*. Detalle del límite del anillo de crecimiento en las muestras provenientes del b) sitio contaminado y del c) sitio no contaminado. Flechas negras marcan el inicio del anillo de crecimiento, flechas amarillas el inicio de la madera tardía. Puede observarse una diferencia en la densidad de poros presentes en las dos muestras.

Agráz-Hernández *et al.* (2011) mencionaron que uno de los factores que influyen en el desarrollo y crecimiento de las especies de mangle es el microrelieve en donde crecen. De acuerdo con la ubicación de los árboles muestreados en la laguna el Yucateco, la inundación es constante durante todo el año, pues los árboles se encontraban ubicados a las orillas del cuerpo lagunar. La región está en una zona deltaica y recibe la influencia marina a través de los ríos Chicozapote y Tonalá (Granados-Puerto *et al.*, 2017), el tiempo de residencia de la masa de agua en el cuerpo lagunar ha sido estimado en 50.5 días, el flujo neto sale de la laguna y se comporta como un sistema exportando nutrientes (Ponce, 2012). El agua presente en la laguna El Yucateco oscila de ligeramente salobre (24 UPS, pH 7.86) en el periodo de seca, a prácticamente dulce (pH 6.28) en el periodo de lluvias, ya que la salinidad no es detectable (Granados-Puerto *et al.*, 2017); mientras que los árboles muestreados en el sitio

sin contaminación provienen de una planicie palustre, formada por depresiones dentro de la planicie de inundación lagunar, por lo que permanece inundada la mayor parte del año (Zavala-Cruz *et al.*, 2016). Estos parches de manglar con suelos orgánicos están presentes en cuencas interdistributivas dentro de los ambientes lagunares y se caracterizan por recibir pocos sedimentos inorgánicos, siendo su principal enriquecedor el manglar, ya que la hojarasca y los residuos de ramas son acumulados formando turbas de gran espesor (Woodroffe *et al.*, 2016), por lo que la salinidad puede ser alta y propicia la presencia de un número mayor de poros (Yáñez-Espinosa y Flores, 2011). Esto concuerda con la experiencia de Agráz-Hernández *et al.* (2011) en la laguna La Mancha en Veracruz, México; donde explican que de acuerdo con el microrelieve que se presente, serán las condiciones fisicoquímicas en las que crezca el manglar, en el caso de *R. mangle*, especie mesohalina, soporta salinidades de 24 a 41 UPS, y se encuentra generalmente distribuida en las orillas de los cuerpos de agua, ya que esta condición disminuye la concentración de las sales, además de contar con un sistema de raíces aéreas que permitan su respiración aún en condiciones de máxima inundación, sin embargo también pueden existir depresiones en el terreno del transecto de la orilla de la laguna hacia tierra adentro, generándose ciertas condiciones para su crecimiento. En el caso de La Mancha, este tipo de terrenos se observaron después de los 640 m de la orilla de la laguna, en terrenos de menos de 30 cm de elevación respecto al nivel del mar, cuando en la orilla de las lagunas se observa elevación un poco arriba de los 50 cm. Por ello, las depresiones tierra adentro presentan una reducción en la entrada de corrientes de agua, con ritmos de evaporación de agua muy elevados, así como aumento en la salinidad. Estas condiciones de estrés generan modificaciones morfológicas como fisiológicas en los árboles de *R. mangle*, tales es el caso de la pérdida de hojas y el cierre estomático, para disminuir así la evapotranspiración y permitir la conservación del agua en temporada de sequía (Krauss *et al.*, 2008; Yáñez-Espinosa y Flores, 2011).

Para reafirmar esta observación de distribución de los vasos transportadores se determinó la estructura anatómica de los anillos de crecimiento mediante el análisis de la micrografía generada de las muestras de mangle a 100X (Figura 4a), en donde se identificaron características anatómicas como los rayos (r), distribuidos de forma abundante, considerados

gruesos (con espesores promedio de 39 μm) y definidos, en dirección tangencial a los anillos de crecimiento. Estas estructuras según Roig-Juñent *et al.*, (2012) tienen como función vincular radialmente el flujo de líquidos y sustancias de reserva. También se observó la presencia de numerosos vasos conductores solitarios y pequeños (menores a los 100 μm de diámetro) con un arreglo tangencial (Figura 4b). Chowdhury *et al.* (2008) y Maxwell *et al.* (2018), estudiaron los vasos de transporte de *H. fomes* y *S. apetala*, encontrando diámetros de $110 \pm 26 \mu\text{m}$ y $79 \pm 19 \mu\text{m}$, respectivamente, con densidades de 9 ± 6 y $36 \pm 19 \text{ mm}^{-2}$, lo que indica la presencia de vasos medianos y pequeños con una distribución de racimos cortos, estructuras diferentes a las presentadas por *R. mangle*.

Estas características anatómicas fueron estudiadas por Yáñez-Espinosa y Flores (2011) en especies de mangle predominantes en México, tales como, *A. germinans*, *L. racemosa* y *R. mangle*; esta última especie mostró un sistema de transporte de agua diferente a las otras dos, en donde los vasos constituyen el principal elemento conductor axial de líquidos en el mangle, pudiendo encontrarse en distintas densidades para mitigar efectos negativos relacionados con los hidro-períodos. La presencia de numerosos vasos resulta en una estrategia que promueve la protección contra la cavitación en ambientes estresados, evitando daños cuando el nivel de inundación es mayor, debido a una sequía esporádica (Yáñez-Espinosa *et al.*, 2004).

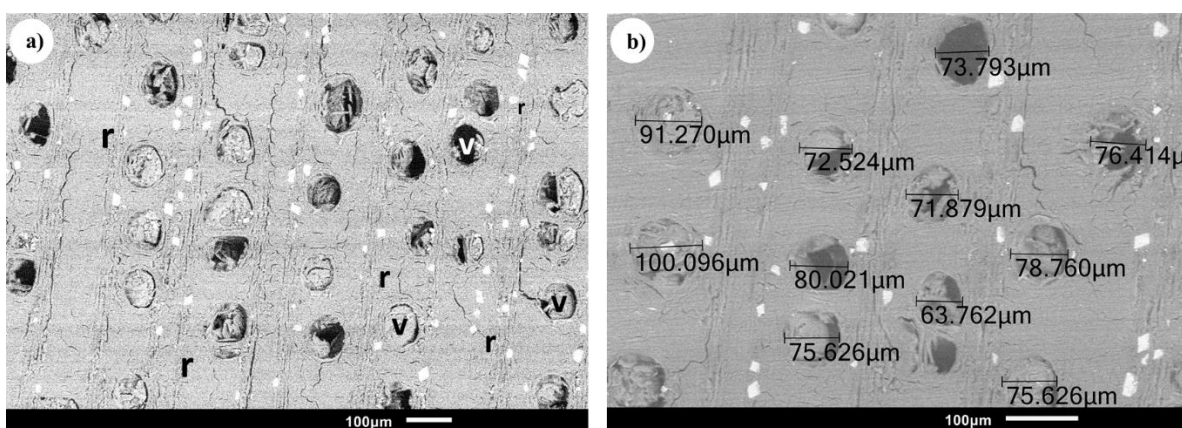


Figura 4. Micrografías generadas por microscopía electrónica de barrido en donde se aprecian características anatómicas de *R. mangle* como a) los radios (r) y vasos conductores

(v) a incrementos de 100X, y b) las mediciones de ancho de radios y vasos a un incremento de 160X.

Los límites de los anillos de crecimiento se observaron mediante un mapeo de distribución química elemental en una sección transversal de la muestra de *R. mangle* en donde se pudiera observar más de un anillo de crecimiento, con la finalidad de identificar la abundancia y distribución del carbono, elemento que constituye 46 % del total de la madera de especies de mangle (Kauffman *et al.*, 2013), ya que está relacionado con el número de células estructurales que le confieren la anatomía del árbol. Con base en la premisa anterior, en la Figura 5 se observó una sección transversal de una muestra con baja densidad de vasos conductores, pudiendo distinguir en la micrografía (Figura 5a) los poros más grandes que constituyen la madera tardía (flechas negras), marcando así el final de un anillo de crecimiento. Por otra parte, se observó una variación en la distribución del carbono a lo largo de la muestra, pues en el mapeo existen líneas donde se observaron bandas con poca presencia de carbono y sin su presencia (espacios negros) (Figura 5b). Al superponer las imágenes, las fronteras delimitadas por estas flechas negras coinciden, lo cual ayuda a identificar la presencia y forma de los anillos de crecimiento en *R. mangle*.

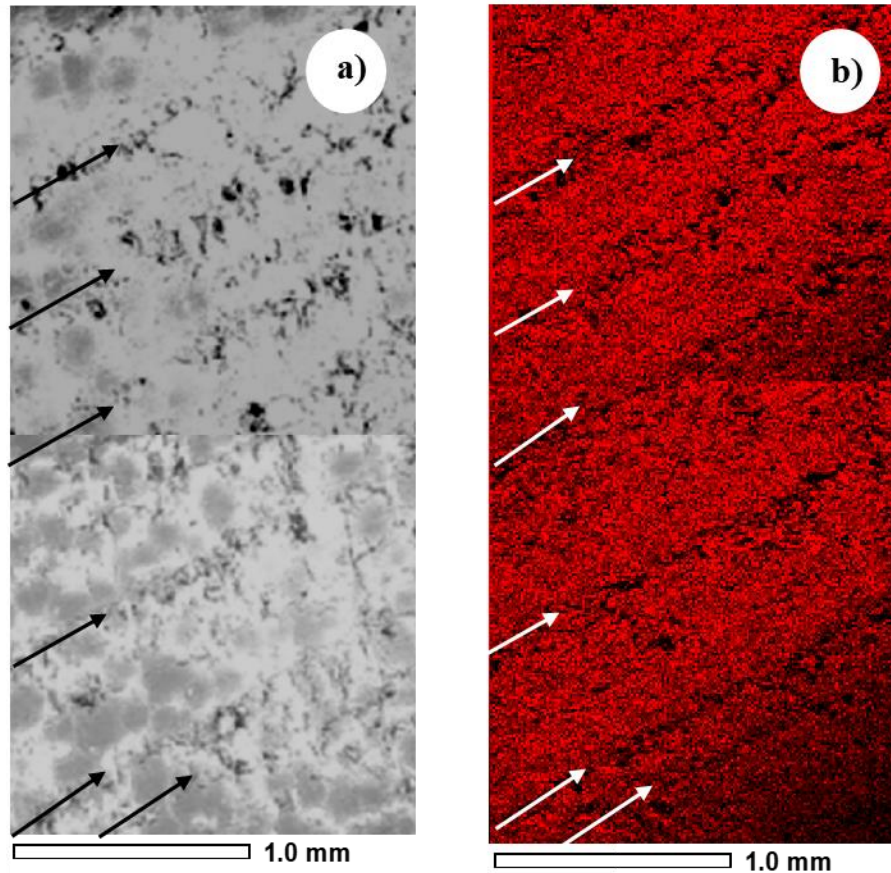


Figura 5. a) Micrografía de una sección de un árbol con baja densidad de vasos, contrastada con b) el mapeo de la distribución el carbono en la misma sección de la muestra, aquí se observa la presencia de una banda de poros (líneas blancas) que representa la madera tardía del anillo de crecimiento.

2.3.3 Datación de anillos de crecimiento

Una de las principales dificultades consideradas en el análisis dendrocronológico fue el desconocimiento de la edad de los árboles muestreados para tal fin. Para realizar la datación de los anillos de crecimiento se consideró que, en esta zona, la precipitación a lo largo del año presenta variaciones, siendo febrero, marzo y abril, los meses de mayor sequía con registros menores a los 50 mm de precipitación media, y mayo el mes de transición al periodo de lluvias, pero también el mes en donde se registran las temperaturas medias más altas

(28.3°C) (Figura 6). Los meses más lluviosos son a partir de junio a noviembre, alcanzando hasta 353 mm de precipitación media en el mes de septiembre (Zavala-Cruz y García-López, 2012, Harris *et al.*, 2014). En la temporada de invierno, que incluye los meses de diciembre y enero, aún se registran precipitaciones superiores a los 50 mm, debido a los fenómenos conocidos como Nortes (García, 2004), por lo que aún se les considera dentro del periodo de lluvias; de acuerdo con Worbes (1995), este nivel de precipitación es lo mínimo necesario para que el árbol crezca. Con base en esta información y lo observado mediante el análisis microscópico de las secciones transversales de *R. mangle*, se consideró el periodo de formación de las bandas de crecimiento, puesto que la última banda observada en las secciones transversales fue la de color claro que presentó un número mayor de poros, considerándola la madera tardía, esto se sustenta con la fecha de toma de muestras de rodajas de madera realizada en Julio de 2017, de acuerdo con el hidropereodo era el inicio de la temporada de lluvias, por lo que la última banda de crecimiento expresada completamente debió ser la tardía, formada en los meses de sequía (barras con líneas diagonales). Por lo tanto, el último anillo de crecimiento formado completamente fue el del año 2016, pues la banda de crecimiento temprano del año 2017 aún no se observó.

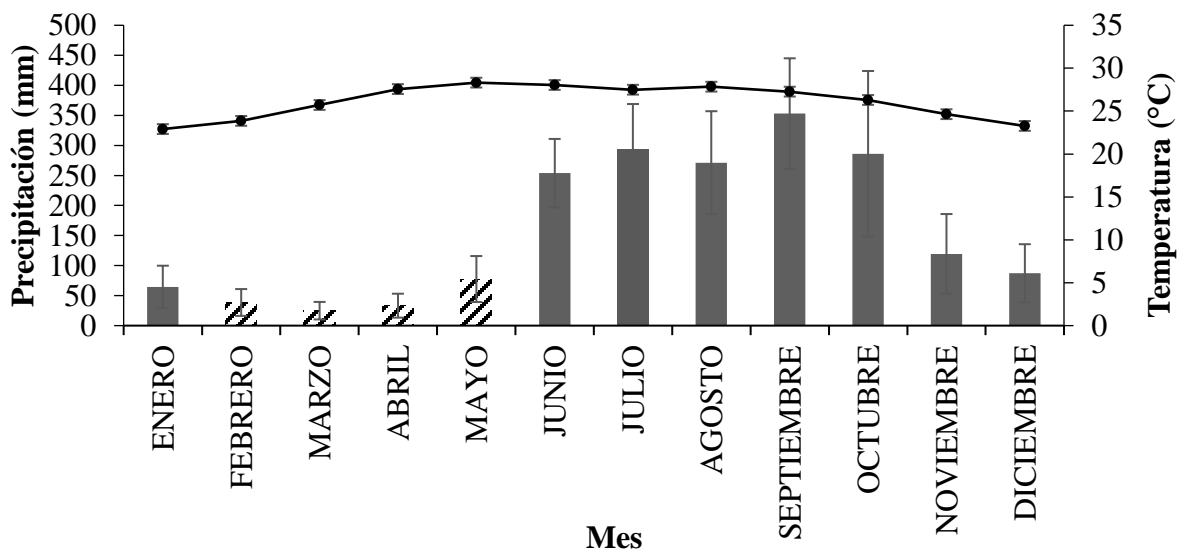


Figura 6. Precipitación y temperatura media mensual desde 1901 a 2017 en la zona de estudio (Harris *et al.*, 2014). Las barras de error indican la desviación estándar de las lecturas registradas en el periodo evaluado. Las columnas de líneas inclinadas representan los meses de pocas lluvias.

La datación de los árboles muestreados en la laguna El Yucateco (sitio contaminado), fue de 146 años para el árbol 1 (SC-1), 131 años para el árbol 1 (SNC-1) y 183 años para el árbol 2 (SNC-2) ambos del sitio no contaminado cerca de la laguna La Palma, estas edades corresponden a árboles con diámetros promedio de 60.5 ± 17.9 en la laguna El Yucateco y 55.8 ± 3.8 cm en la laguna La Palma; estos resultados fueron de las secciones transversales cortadas a 0.30 m después de la última raíz aérea, altura a la cual se consideró también la medición del diámetro del árbol (Figura 7a). De acuerdo con Souza *et al.* (2016), los diámetros de los árboles estudiados oscilaban entre los 1.9 a 4.0 cm, lo cual correspondía a una edad de siete años. Por otra parte, en el estudio realizado por Menezes *et al.* (2003), los árboles muestreados exhibieron grandes diferencias en diámetros al reportar 19.6 ± 16.3 cm dentro de la zona con las condiciones ambientales más parecidas a las del cuerpo lagunar El Yucateco, dentro de los árboles que se muestrearon se consideró uno con el diámetro más grande registrado (61.40 cm) y la edad calculada fue de 111 años.

La relación que existe entre el diámetro de cada árbol respecto a la edad que se ha registrado, es el incremento anual promedio, es decir, el ancho promedio de cada anillo de crecimiento durante la vida del árbol. En el caso de especies tropicales se han registrado incrementos promedio de 10.6 mmaño^{-1} en árboles de *Ficus boliviana* analizados en un período común de 100 años en Ecuador (López *et al.*, 2012) y hasta 14.8 mmaño^{-1} en *Alnus acuminata* en México (Mendoza, 2015), los ecosistemas de manglar se encuentran distribuidos en la zona tropical, por lo que se esperaría que las especies de mangles presenten incrementos promedios anuales iguales a los registrados por otras especies tropicales, sin embargo, las muestras analizadas procedentes del sitio contaminado mostraron un incremento medio de 1.98 mmaño^{-1} , mientras que las muestras del sitio no contaminado mostraron incrementos de 1.82 y 1.74 mmaño^{-1} , crecimientos que se pueden incluso comparar con los registrados por especies de regiones templadas como *Pinus pinea* (1.93 mmaño^{-1}) y *Quercus ilex* (2.06 mmaño^{-1}) analizadas en un periodo de 65 años en común (Zalloni *et al.*, 2018).

No obstante, al comparar los ritmos de crecimiento de los árboles de *R. mangle* de esta investigación con otros estudios en manglares, se observan tendencias similares, por ejemplo

Menezes *et al.* (2003) evaluaron en Brasil a *R. mangle* y registraron incrementos medios de 1.4 a 3.3 mmaño^{-1} de árboles de edades que oscilan entre los 9 y 111 años de edad, mientras que Souza *et al.* (2016) encontraron incrementos de 1.3 a 2.8 mmaño^{-1} en árboles de la misma especie, de siete años, lo cual podría expresar el crecimiento en una etapa juvenil, sin embargo, las curvas de ancho de anillo respecto al tiempo no muestran una tendencia en J invertida, expresión de la disminución gradual de los incrementos anuales, derivados del aumento en la edad (Villanueva-Díaz *et al.*, 2010b). En especies como *H. fomes* y *S. apetala* se han reportado incrementos medios de 1.65 y 3.9 mmaño^{-1} en árboles de más de 50 años (Chowdhury *et al.*, 2008); lo cual indica que los ritmos de crecimiento en especies de mangle son lentos, contrario a lo que se esperaría en especies tropicales, este comportamiento es estudiado en *L. racemosa*, *Avicennia schaueriana* y *R. mangle* por Sanches *et al.* (2017) al realizar mediciones en el incremento radial en diferentes periodos dentro de un año, reportando incrementos anuales de 0.46 mm para *L. racemosa*, 1.68 mm para *A. schaueriana* y 0.153 mm para *R. mangle*; esto es explicado con base en que el diámetro del árbol no aumentará mientras que la precipitación sea constante, siendo esta la condición de lluvias predominante en los ecosistemas de manglar. En el caso del sitio de estudio, la mayor parte del año se registran precipitaciones > 50 mm, sin embargo, existe un corto periodo en donde la precipitación desciende de manera drástica.

Por otra parte, resulta de interés la datación realizada en las secciones transversales cortadas a 1 y 1.30 m de la última raíz aérea (Figuras 7b y 7c), ya que para el árbol SC-1 se registraron 142 años a 1 m de altura y 135 años a 1.30 m; el árbol SNC-1 mostró 111 años a 1 m de altura y 86 años a 1.30 m, mientras que el árbol SNC-2 mostró 134 años a 1 m y 81 años a 1.30 m de altura. Este comportamiento se considera normal, debido al crecimiento del árbol en forma longitudinal y radial, pues al principio su crecimiento es mayor, por lo que los anillos son anchos; sin embargo, el crecimiento longitudinal se expresa con menor número de anillos en relación con la altura del árbol, por lo que entre más alta sea cortada la sección transversal a analizar, menor número de años tendrá (Villanueva-Díaz *et al.*, 2010a).

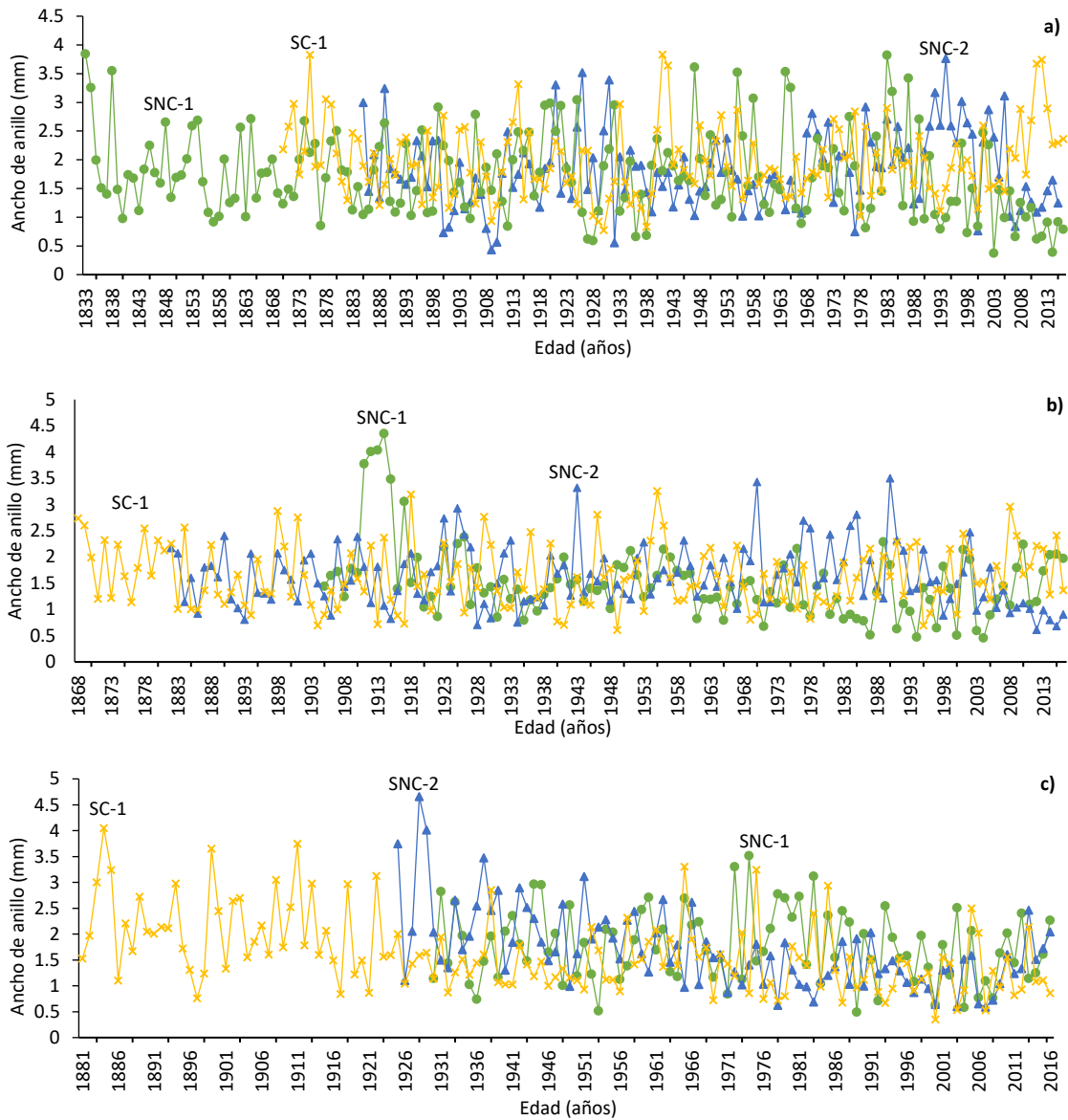


Figura 7. Ancho de anillo correspondiente a los años datados en las muestras de tres alturas, a) 0.30 m, b) 1.0 m y c) 1.30 m después de la última raíz área de los árboles provenientes del sitio contaminado El Yucateco (SC-1) y los dos árboles del sitio no contaminado La Palma (SNC-1, SNC-2).

Los resultados del conteo y datado de anillos de crecimiento de cada una de las nueve secciones transversales procedentes de los árboles de la laguna El Yucateco (SC-1) y la laguna La Palma (SNC-1, SNC-2), a las tres alturas de corte, fueron estandarizados como series cronológicas mediante el análisis de las mediciones de ancho de anillo, mostrando una

intercorrelación en la salida del software COFECHA de 0.08, la cual no es aceptable para considerarla bien datada, ya que el valor de intercorrelación entre series debe superar 0.329 ($p < 0.01$) (Holmes, 1986). Con base en este resultado, se infiere que dichas variables no son los principales factores que influyen el crecimiento de los árboles de *R. mangle* de la laguna El Yucateco y el sitio testigo, puesto que las condiciones húmedas y cálidas provocan la activación del cambium vascular la mayor parte del año debido a los periodos de lluvia prolongados, afectando así el crecimiento anual y su amplitud (Schmitz *et al.*, 2006; Villanueva-Díaz *et al.*, 2010b). Este mismo comportamiento es reportado por Menezes *et al.* (2003), Verheyden *et al.* (2004a), en donde los resultados generados por datación cruzada no expresaron correlación entre las mediciones de ancho de anillos, optando por otros métodos químicos más finos. Por otra parte, Estrada *et al.* (2008) reportaron y validaron la presencia de anillos de crecimiento anuales en *L. racemosa* mediante esta misma técnica, este resultado se puede atribuir a que los anillos de crecimiento en *L. racemosa* se encuentran bien delimitados por bandas de parénquima, mientras que en *R. mangle* los anillos son bastante difusos, sin límites marcados, lo cual dificulta el proceso de medición de ancho de anillo.

Además, se debe considerar que uno de los criterios para determinar la aplicación de las técnicas dendrocronológicas es la sensibilidad de la especie, lo cual considera que la variación del ancho de anillo es ocasionada por la presencia de un factor limitante de crecimiento (Constante-García *et al.*, 2010), pero los procesos reproductivos y fenológicos en los manglares no son significativamente explicados por una sola variable abiótica (Sanchez *et al.*, 2017).

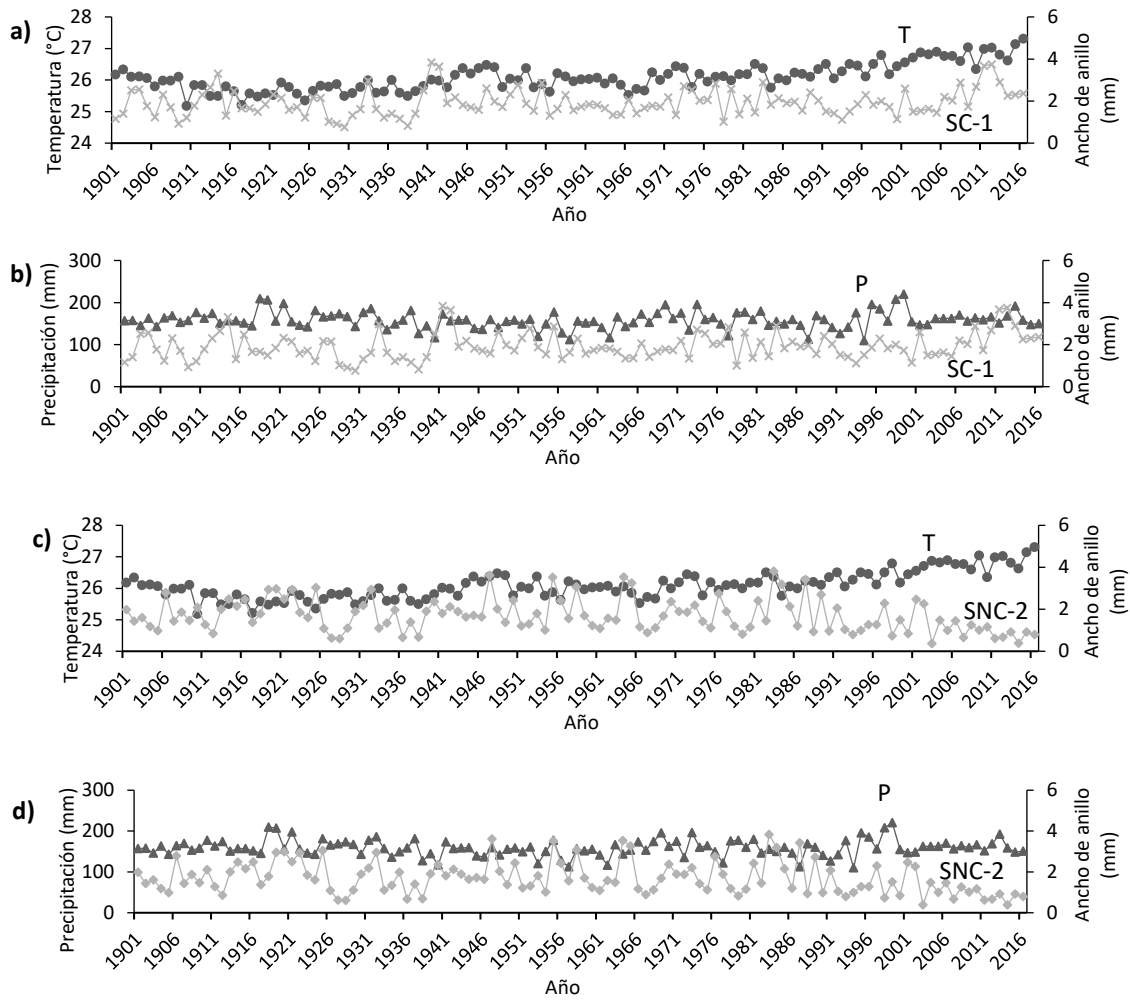


Figura 8. Relación entre ancho de anillo del árbol SC-1 con a) temperatura, b) precipitación, del árbol SNC-2 con la c) temperatura y d) precipitación.

Debido a la baja eficiencia de la datación cruzada, es posible realizar una datación con base en el conteo de los anillos de crecimiento, considerando que cada anillo representa un año de vida del árbol y realizando el datado a partir del último anillo de crecimiento (pegado a la corteza), que es el que tenemos certeza de cuando fue formado. Existe la posibilidad de que se pierda la sensibilidad de detectar anillos falsos o perdidos. Sin embargo, esta técnica es válida en situaciones donde no existen cronologías previas cercanas al sitio de estudio o cuando los árboles han estado sujetos a influencias antropogénicas locales (Balouet *et al.*, 2009), como es el caso de los mangles de la laguna El Yucateco, debido a esto, los anillos de crecimiento reportados por *R. mangle* se consideraron anuales.

A pesar de ser muy baja la intercorrelación entre las mediciones de anillos de los árboles analizados, se realizó un análisis de correlación de dichos crecimientos respecto a las variables climáticas de Temperatura y Precipitación, considerando el intervalo de 1901 a 2016, último dato disponible de las variables climáticas y el último año registrado en los anillos de crecimiento de *R. mangle*, esto debido a que los rangos más altos de incremento de diámetro anual en esta especie de acuerdo con lo reportado por Sanches *et al.* (2017) se registraron durante los periodos de abundantes lluvias y temperaturas altas.

Varios autores (Menezes *et al.*, 2003; Souza *et al.*, 2016, Sanches *et al.*, 2017) han evaluado el efecto de la precipitación bajo diferentes condiciones en el crecimiento de especies de mangle; en esta investigación, las condiciones de precipitación (año solar, año fenológico, meses de lluvias abundantes y meses de sequía) establecidas se analizaron por regresiones lineales y múltiples para conocer el efecto de la temperatura y precipitación, así como su efecto conjunto sobre el ancho de anillo de los árboles analizados. De acuerdo con los resultados obtenidos, las correlaciones son muy bajas, siendo el efecto combinado de temperatura y precipitación el que generó los mejores resultados para el árbol 2 del sitio no contaminado respecto a los meses con precipitaciones < 50 mm ($C= 0.34$), siendo el árbol del sitio contaminado el de mejor correlación (0.27) considerando el periodo de año solar, mientras que el árbol 1 del sitio no contaminado registró correlaciones muy bajas para las cuatro variables climáticas (Cuadro 2). Sin embargo, la bondad de ajuste registrada para todas las correlaciones, simples y múltiples fue de R^2 menores a 0.10, lo que indica que no presenta relación en las variables involucradas. Existen algunos periodos en donde el comportamiento de las variables es muy parecido, lo cual justificaría las correlaciones aceptables, sin embargo, fueron no significativas ($p>0.05$).

Menezes *et al.* (2003) analizaron la correlación de la precipitación respecto al ancho de anillo en *R. mangle*, de los tres sitios de muestreo, el que tenía a los árboles con mayor sensibilidad fue el de condiciones salinas y con cortas inundaciones, alcanzando la mayor correlación

(0.50) en los meses de transición, aún se considera una correlación baja. Por otra parte, Souza *et al.* (2016) reportaron bajas correlaciones entre el ancho de anillo de *R. mangle* y los periodos de precipitación media anual, la temperatura media anual, el déficit anual de agua ($p > 0.05$). Estos resultados coinciden con los expresados en este estudio, además de considerar que la técnica de datación cruzada tampoco fue efectiva en la investigación de Menezes *et al.* (2003).

Esta falta de correlación con la precipitación puede explicarse debido a los cambios estacionales en la disponibilidad del agua que promueven una fuerte interacción entre el medio ambiente y la fenología, y el crecimiento de los árboles; pero en el caso de los mangles existen otros factores abióticos como el fotoperiodo, temperatura, la radiación solar, la concentración atmosférica de CO₂, el nivel y duración de la inundación, así como la salinidad (Krauss *et al.*, 2008; Agráz-Hernández *et al.*, 2011; Yáñez-Espinosa y Flores., 2011; Sanches *et al.*, 2017). Además, se debe considerar el suelo en donde los mangles se establecen, ya que ocupan suelos con una amplia gama de disponibilidad de nutrientes. *R. mangle* a menudo domina en ambientes de bajos nutrientes (Krauss *et al.*, 2008), por otra parte, estas especies están altamente adaptadas a concentraciones de sales en el suelo mucho mayores que otras especies.

El factor de mayor efecto en el crecimiento y desarrollo de los mangles es la salinidad, pues estas especies pueden tolerarla, incluso ser influenciados por ella y mejorar sus índices de productividad; lo que indica su naturaleza halófila facultativa, porque no necesita de las sales para vivir (Krauss y Ball, 2013). Lo interesante es que la salinidad a la que están expuestas las especies de mangles resulta de la variación de diferentes condiciones abióticas, en donde destaca el microrelieve y las fluctuaciones de agua salobre o dulce; además se considera el efecto de las actividades antropogénicas como el desarrollo de la industria petrolera (Agráz-Hernández *et al.*, 2011).

Cuadro 2. Indicadores del análisis de regresión lineal entre el ancho de anillo de crecimiento de cada árbol muestreado, respecto a la temperatura y precipitación registradas de 1901 a 2016.

	Ancho de anillo árbol sitio contaminado				Ancho de anillo árbol 1 sitio testigo				Ancho de anillo árbol 2 sitio testigo			
	C	R ²	F	EE	C	R ²	F	EE	C	R ²	F	EE
Año solar												
Precipitación	0.25	0.06	7.65	0.61	0.04	<0.01	0.16	0.68	0.31	0.09	12.36	0.75
Temperatura	0.07	<0.01	0.70	0.63	0.07	<0.01	0.53	0.68	0.05	<0.01	0.29	0.79
Múltiple	0.27	0.06	4.34	0.61	0.08	0.01	0.35	0.68	0.32	0.09	6.44	0.75
Año fenológico												
Precipitación	0.03	<0.01	0.10	0.63	0.03	<0.01	0.08	0.68	0.08	<0.01	0.73	0.79
Temperatura	0.26	0.06	8.11	0.61	0.02	<0.01	0.03	0.68	0.32	0.10	13.26	0.75
Múltiple	0.26	0.05	4.11	0.61	0.03	<0.01	0.05	0.68	0.33	0.11	6.91	0.75
Temporada de lluvias												
Precipitación	0.13	0.01	2.00	0.62	0.07	<0.01	0.60	0.68	0.05	<0.01	0.33	0.79
Temperatura	0.20	0.03	5.15	0.62	0.08	<0.01	0.74	0.68	0.25	0.05	7.31	0.77
Múltiple	0.24	0.04	3.48	0.62	0.11	0.01	0.64	0.68	0.25	0.05	3.74	0.77
Temporada de sequía												
Precipitación	0.03	<0.01	0.13	0.63	0.03	<0.01	0.10	0.68	0.12	0.01	1.52	0.79
Temperatura	0.21	0.04	5.61	0.62	0.07	<0.01	0.53	0.68	0.31	0.09	11.76	0.76
Múltiple	0.22	0.03	2.79	0.62	0.07	0.01	0.29	0.69	0.34	0.10	7.40	0.75

C= Coeficiente de Pearson, R²= Bondad de ajuste, F= Valor de F de varianza, p= significancia, EE= Error estándar del análisis de regresión lineal.

2.4 Conclusiones

Debido a lo difuso de los límites en los anillos de crecimiento observados en *Rhizophora mangle*, la técnica de fechado cruzado no fue efectiva para validar el fechado de los anillos de crecimiento, sin embargo, la periodicidad se consideró anual debido a que los árboles estudiados se encontraban en una zona de mucha influencia de actividades antropogénicas

producto de la industria petrolera, además no existir estudios dendrocronológicos previos en esta especie o en sitios cercanos, que permitieran la comparación con otros ritmos de crecimiento; o que también implica la necesidad de considerar un mayor tamaño de muestra para disminuir factores ajenos (ruido) que influyen en el crecimiento anual de la especie. Queda claro que, debido a la complejidad de los ecosistemas de manglar, la influencia de variables como la temperatura y precipitación, en el ancho de anillo no resultaron significativas, pues los análisis de regresiones lineales simples y múltiples demostraron baja correlación.

Sin embargo, el análisis anatómico de las estructuras de la madera de *R. mangle* corroboró la presencia de anillos de crecimiento formados por bandas de crecimiento distintivas reportadas con base en los regímenes de precipitación en la zona de estudio y las fechas en las que se tomaron las muestras. El uso del microscopio electrónico de barrido representó una herramienta útil para poder identificar mediante el análisis de distribución de los elementos, las fronteras de los anillos de crecimiento con base en la abundancia o disminución de la presencia de carbono. Es conveniente considerar el análisis de otras variables abióticas a través del tiempo, como la salinidad de los suelos o fotoperiodo para indagar aún más la naturaleza y periodicidad de los anillos que presentó *R. mangle*. Además de considerar el efecto de otros factores ambientales antropogénicos, como el desarrollo de la industria petrolera que podría generar un efecto en los ritmos de crecimiento de esta especie protegida, y así implementar mejores estrategias de restauración y manejo de los ecosistemas de manglar.

2.5 Referencias

Agraz-Hernández, C. M., García-Zaragoza, C., Iriarte-Vivar, S., Flores-Verdugo, F. J., Moreno-Casasola, P. 2011. Forest structure, productivity and species phenology of mangroves in the La Mancha lagoon in the Atlantic coast of Mexico. *Wetlands Ecol. Manage.* 19: 273–293.

- Balouet, J. C., Smith, K. T., Vroblesky, D., Oudijk, G. 2009. Use of dendrochronology and dendrochemistry in environmental forensics: Does it meet the Daubert criteria? *Environmental Forensics*, 10: 268-276.
- Cerano, P. J., Villanueva Díaz, J., Cervantes, M. R., Vázquez, S. L., Trucios, C. R., Guerra, V. 2014. Reconstrucción de precipitación invierno-primavera para el Parque Nacional Pico de Tancítaro, Michoacán. *Investigaciones Geográficas, Boletín*, núm. 83, Instituto de Geografía, UNAM, México, 41-54.
- Chowdhury, M. Q., Schmitz, N., Verheyden, A., Sass-Klaassen, U., Koedam, N., Beeckman, H. 2008. Nature and periodicity of growth rings in two bangladeshi mangrove species. *IAWA Journal*, 29: 265–276.
- Constante-García, V., Villanueva-Díaz, J., Cerano-Paredes, J., Estrada-Ávalos, J. 2010. Parámetros para definir el potencial dendrocronológico. Folleto técnico No. 19. INIFAP-SAGARPA. Gómez Palacio, Durango. 40 p.
- Domínguez-Domínguez, M., Zavala-Cruz, J., Martínez-Zurimendi, P. 2011. Manejo forestal sustentable de los manglares de Tabasco. Secretaría de Recursos Naturales y Protección Ambiental. Colegio de Postgraduados. Villahermosa, Tabasco, México. 137 p.
- Domínguez-Domínguez, M., Zavala-Cruz, J., Rincón-Ramírez, J. A., Martínez-Zurimendi, P. 2019. Management strategies for the conservation, restoration and utilization of mangroves in Southeastern Mexico. *Wetlands*, 1-13.
- Duke, N. C., Schmitt, K. 2015. Mangroves: Unusual forests at the seas edge. *Tropical Forestry Handbook*. DOI 10.1007/978-3-642-41554-8_129-1
- Duke, N.C. 2016. Oil spill impacts on mangroves: Recommendations for operational planning and action based on a global review. *Mar. Pollut. Bull.* 109: 700-715.
- Duque, E. G. C., Henriques, C. C., Gomes, S. M. L., Lisi, C. S. 2008. Annual growth rings in the mangrove *Laguncularia racemosa* (Combretaceae). *Trees*, 22: 663–670.
- Estrada, G.C.D., Callado, C.H., Soares, M.L.G., Lisi, C.S. 2008. Annual growth rings in the mangrove *Languncularia racemosa* (Combretaceae). *Trees*, 22: 663-670.

- García-Hernández, L., García, S. N. 2003. Derrames de hidrocarburos del petróleo en Tabasco. Orígenes y situación actual. *Kuxulkab´*, 9: 19-22.
- García-López, E. 2004. Modificaciones al sistema de clasificación climática de Köppen. Serie Libros No. 6. Instituto de Geografía, UNAM. México, D. F. 90 p.
- García-López, E., Zavala-Cruz, J., Palma-López, D.J. 2006. Caracterización de las comunidades vegetales en un área afectada por derrames de hidrocarburos. *Terra Latinoamericana*, 24: 17-26.
- Granados-Puerto, S., Valdés-Lozano, D., Real-De León, E. 2017. Carbono orgánico en sedimentos de la laguna costera El Yucateco, Tabasco, México, procesos de transformación del nitrógeno. En: Paz F., Torres R., Velázquez A. (Eds.) *Estado Actual del Conocimiento del Ciclo del Carbono y sus Interacciones en México: Síntesis a 2017*. Programa Mexicano del Carbono A.C. 165 p.
- Harris, I., Jones, P.D., Osborn, T.J., Lister, D.H. 2014. Updated high-resolution grids of monthly climatic observations – the CRU TS3.10 Dataset. *Int. J. Climatol.* 34: 623–642.
- Hoff, R., Michel, J., Hensel, P., Proffitt, C., Delgado, P., Shigenaka, G., Yender, R., Mearns, A. 2014. *Oil Spills in Mangroves: Planning and Response Considerations*. Washington, D.C.: National Oceanic and Atmospheric Administration, NOAA Ocean Service, Office of Response and Restoration. 96 p.
- Holmes, R. L. 1983. Computer-assisted quality control in tree-ring dating and measurement. *Tree-Ring Bulletin*, 43: 69-78.
- Kauffman, J.B., Donato, D.C., Adame, M.F. 2013. Protocolo para la medición, monitoreo y reporte de la estructura, biomasa y reservas de carbono de los manglares. Documento de trabajo 117. Bogor, Indonesia: CIFOR.
- Krauss, K.W., Ball, M. C. 2013. On the halophytic nature of mangroves. *Trees*, 27: 7–11.
- Krauss, K.W., Lovelock, C.E., McKee, K.L., Lopez-Hoffman, L., Ewe, S.M.L., Sousa, W.P. 2008. Environmental drivers in mangrove establishment and early development: a review. *Aquat. Bot.* 89: 105–127.

- López, L., Villalba, R., Peña-Claros, M. 2012. Ritmos de crecimiento diamétrico en los bosques secos tropicales: aportes al manejo sostenible de los bosques de la provincia biogeográfica del Cerrado Boliviano. *Bosque*, 33: 211-219.
- Maxwell, J. T., Harley, G. L., Rahman, A. F. 2018. Annual growth rings in two mangrove species from the Sundarbans, Bangladesh demonstrate linkages to sea-level rise and broad-scale ocean-atmosphere. *Wetlands*. 1-12.
- Mendoza, H. M. 2015. Incremento diamétrico de cinco especies arbóreas con potencial maderable del bosque mesófilo de montaña en el centro de Veracruz. Tesis de maestría. Universidad Veracruzana. Veracruz. 73 p.
- Menezes, M., Berger, U., Worbes, M. 2003. Annual growth rings and long-term growth patterns of mangrove trees from the Bragança peninsula, North Brazil. *Wetlands Ecol. Manage.* 11: 233–242.
- Mukherjee, N., Sutherland, W.J., Dicks, L., Hugel, J., Koedam, N., Dahdouh-Guebas, F., 2014. Ecosystem service valuations of mangrove ecosystems to inform decision making and future valuation exercises. *PLoS One*, 9: 1–9.
- Ordóñez-Díaz, J. A. B., Galicia, N. A., Venegas, M. N. J., Hernández, T. T., Ordóñez, D. M. J., Dávalos-Sotelo, R. 2015. Density of Mexican woods by vegetation type based on J. Rzedowski's classification: compilation. *Maderas y Bosques*, 21: 77-126.
- Ponce, V. M. G. 2012. Los contaminantes orgánicos persistentes en la Laguna El Yucateco, Tabasco, México: Una década de estudio. Tesis de Doctorado. Universidad Autónoma de México, D. F. 285 p.
- Ponce-Vélez, G., Botello, A. V. 2005. Niveles de hidrocarburos en el Golfo de México, p. 269-298. In: Botello, A. V., Rendón-von Osten, J., Gold-Bouchot, G., Agraz-Hernández, C. (Eds.). *Golfo de México Contaminación e Impacto Ambiental: Diagnóstico y Tendencias*, 2da Edición. Univ. Autón. De Campeche, Univ. Nal. Autón. de México, Instituto Nacional de Ecología. 696 p.

- Roig-Juñent, F.A., Villanueva-Díaz, J., Jiménez-Osornio, J.J., Hayden, J.W., Barajas-Morales, J., Luckman, B.H. 2012. Anatomía de maderas en comunidades rurales de Yucatán. Libro científico no. 4. INIFAP-SAGARPA. Gómez Palacio, Durango. 242 p.
- Sanches, B. A. M., Botosso, C. P., Soffiatti, P. 2017. Stem growth and phenology of three subtropical mangrove tree species. *Braz. J. Bot.* 40: 907–914.
- Schmitz, N., Verheyden, A., Beeckman, H., Gitundu-Kairo, J., Koedam, N. 2006. Influence of salinity gradient on the vessel characters of the mangrove species *Rhizophora mucronata*. *Annals of Botany*, 98: 1321-1330.
- Souza, B. T., Estrada, G. C. D., Soares, M. L. G., Callado, C. H. 2016. Occurrence of annual growth rings in *Rhizophora mangle* in a region with low climate seasonality. *Anais da Academia Brasileira de Ciências* 88 (1 Suppl.), 517-525.
- Terán-Cuevas, A. 2010. Análisis de escenarios de lluvia en México. Tesis doctoral. Centro Interdisciplinario de Investigaciones y Estudios sobre Medio Ambiente y Desarrollo (CIIEMAD) del Instituto Politécnico Nacional (IPN). Ciudad de México. 170 p.
- Valle, A., Osorno, A., Gil, D. 2011. Estructura y regeneración del rosque de manglar de la ciénaga de Cholón, isla Barú, Parque Natural Corales del Rosario y San Bernardo, Caribe Colombiano. Instituto de Investigaciones Marinas y Costeras-INVEMAR, Cerro Punta Betín, Santa Marta Colombia. 15 p.
- Verheyden, A., Helle, G., Schlessner, G. H., Dehairs, F., Beeckman, H., Koedam, N. 2004a. Annual cyclicity in high-resolution stable carbon and oxygen isotope ratios in the wood of the mangrove tree *Rhizophora mucronata*, *Plant, Cell and Environment*, 27: 1525–1536.
- Verheyden, A., Kairo, J.G., Beeckman, H., Koedam, N. 2004b. Growth rings, growth ring formation and age determination in the Mangrove *Rhizophora mucronata*. *Annals of Botany* 94: 59-66.
- Villanueva-Díaz, J., Cerano-Paredes, J., Stahle, D.W., Constante-García, V., Estrada-Ávalos, J. 2010a. Estandarización y desarrollo de series dendrocronológicas en México. Folleto técnico no. 16. INIFAP-SAGARPA. Gómez Palacio, Durango. 55 p.

- Villanueva-Díaz, J., Cerano-Paredes, J., Stahle, D. W., Constante-García, V., Vázquez-Salem, L., Estrada-Ávalos, J., Benavides-Solorio, J. D. 2010b. Ancient trees of México. *Rev. Mex. Cien. For.* 1: 1-29.
- Woodroffe, C.D., Rogers, K., McKee, K.L., Lovelock, C.E., Mendelssohn, I.A., Saintilan, N. 2016. Mangrove sedimentation and response to relative sea-level rise. *Annu. Rev. Mar.* 8: 243–66.
- Worbes, M. 1995. How to measure growth dynamics in tropical trees: a review. *IAWA Journal*, 16: 337–351.
- Worbes, M. 2002. One hundred years of tree-ring research in the tropics—a brief history and an outlook to future challenges. *Dendrochronologia*, 20: 217–231.
- Yáñez-Espinosa, L., Terrazas, T., López-Mata, L., Valdez-Hernández, J. I. 2004. Wood variation in *Laguncularia racemosa* and its effect on fibre quality. *Wood Sci. Technol.* 38: 217–226
- Yáñez-Espinosa, L., Flores, N. 2011. A review of sea-level rise effect on mangrove forest species: Anatomical and morphological modifications. In: *Global warming impacts - Case studies on the economy, human health, and on urban and natural environments*. Ed. Casalegno S. IntechOpen.
- Yu, K., Zhao, J., Liu, T., Wang, P., Qian, J., Chen, T. 2004. Alpha-cellulose ^{13}C variation in mangrove tree rings correlates well with annual sea level trend between 1982–1999. *Geophys. Res. Lett.* 31: 1–4.
- Zalloni, E., Battipaglia, G., Cherubini, P., Saurer, M., De Micco, V. 2018. Contrasting physiological responses to Mediterranean climate variability are revealed by intra-annual density fluctuations in tree rings of *Quercus ilex* L. and *Pinus pinea* L. *Tree Physiology*, 38: 1213–1224.
- Zavala-Cruz, J., Gavi, R. F., Adams, S. R., Ferrera-Cerrato, H. R., Vaquera, H. H., Palma-López, D. J., Domínguez, E. J. M. 2005. Derrames de petróleo en suelos y adaptación de pastos tropicales en el Activo Cinco Presidentes, Tabasco. *Terra* 23: 293-302.

Zavala-Cruz, J. y García-López, E (Eds). 2012. Suelo y Vegetación de la cuenca baja del Río Tonalá, Tabasco. Publicación especial del Colegio de Postgraduados, Campus Tabasco. H. Cárdenas, Tabasco, México. 142 p.

Zavala-Cruz, J., Jiménez-Ramírez, R., Palma-López, D.J., Bautista-Zúñiga, F., Gavi Reyes, F. 2016. Paisajes geomorfológicos: base para el levantamiento de suelos en Tabasco, México. Geomorfología de Tabasco 3: 161-171.

3. PATRONES DENDROQUÍMICOS DE *Rhizophora mangle* EXPUESTO A DERRAMES DE PETRÓLEO EN TABASCO, MÉXICO

Juárez-Palacios, I. E.¹; Domínguez-Domínguez, M.²; Ojeda-Morales, M.E.³; Zavala-Cruz, J.²; Villanueva-Díaz, J.⁴

¹ Programa docente de Posgrado en Producción Agroalimentaria en el Trópico. Colegio de Postgraduados Campus Tabasco.

² Colegio de Postgraduados Campus Tabasco. Periférico Carlos A. Molina, Km 3.5. Carr. Cárdenas-Huimanguillo 86500. H. Cárdenas, Tab.

³ División Académica de Ingeniería y Arquitectura de la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. Carretera Cunduacán-Jalpa de Méndez Kilómetro 1, La Esmeralda, 86690 Cunduacán, Tabasco.

⁴ Centro Nacional de Investigación Disciplinaria en Relación Agua, Suelo, Planta, Atmósfera del Instituto Nacional de Investigaciones Forestales, Agrícolas y Pecuarias. INIFAP CENID RASPA Km. 6.5 Margen derecha del Canal Sacramento 35140. Gómez Palacio, Durango.

3.1 Resumen

Los bosques de manglar en Tabasco, México, están bajo amenaza desde la mitad del siglo pasado debido al desarrollo de la industria petrolera, lo cual ha provocado problemas de contaminación debido a derrames de petróleo, así como modificaciones hidrológicas en estos ecosistemas, por lo que se reconstruyó el historial de contaminación por derrames en la zona de influencia del campo petrolero Cinco Presidentes, sitio en donde crece una franja amplia de mangle. Muestras de árboles y suelo fueron tomadas del sitio contaminado en la laguna El Yucateco y de un sitio sin contaminación ubicado cerca de la laguna La Palma, sin presencia de infraestructura petrolera. Las concentraciones de hidrocarburos fracción pesada en el suelo del sitio contaminado fueron de $1,529.48 \pm 265.04 \text{ mgkg}^{-1}$ mientras que en el sitio no contaminado fue de $522.54 \pm 134.82 \text{ mgkg}^{-1}$. Debido a que a que *Rhizophora mangle* es la especie más sensible a la exposición al petróleo, se analizó la composición química elemental de sus anillos de crecimiento, previamente fechados, mediante un análisis dendroquímico utilizando Microscopía Electrónica de Barrido y Espectroscopía de Energía Dispersiva de Rayos X (MEB-EED). Las submuestras de *R. mangle* analizadas provenían de

secciones transversales cortadas a tres alturas del fuste (0.30, 1.0 y 1.30 m después de la última raíz aérea), en las dos últimas alturas no se observó variación en los niveles de los elementos químicos que las constituyeron pues no existió translocación vertical de los contaminantes, sin embargo, las submuestras de la sección cortada a 0.30 m revelaron la presencia de elementos indicadores de contaminación. Debido a esto se analizaron con mayor detalle las submuestras de la sección transversal cortada a menor altura. Los niveles promedio en los que se detectaron los elementos químicos en las submuestras de *R. mangle* del sitio contaminado fueron 54.80 % C, 44.52 % O, 0.26 % Na, 0.14 % Cl, 0.07 % K y 0.22 % Ca, mientras que para las submuestras del sitio no contaminado los valores fueron de 55.0 % C, 44.20 % O, 0.30 % Na, 0.24 % Cl, 0.10 % K y 0.22 % Ca, durante el periodo de actividades petroleras en la zona de estudio (inicio de 1950 a la actualidad). En los anillos de crecimiento de las submuestras del sitio contaminado, que se formaron en los años de mayor producción de petróleo, se determinó la presencia de S (hasta 0.09 %) y Mo (0.26%) por encima de los niveles registrados normalmente en la madera; estos elementos se consideran indicadores de la presencia de actividad petrolera. Con base en esto, los elementos químicos observados en los anillos de crecimiento de *R. mangle* pueden ser utilizados para evaluar los eventos históricos de contaminación por derrames de petróleo.

Palabras clave: histórico de contaminación, dendroquímica, MED-EED.

3.2 Introducción

Los manglares se encuentran entre los ecosistemas marinos más productivos de la tierra, proporcionando un hábitat único para muchas especies, así como bienes y servicios clave para los seres humanos, su función está relacionada con la especie de mangle y con el ambiente salobre donde se desarrollan; sin embargo, los manglares han disminuido a un ritmo alarmante, debido a los impactos antropogénicos directos y al cambio global (Carugati *et al.*, 2018; Domínguez-Domínguez y Martínez-Zurimendi, 2019).

En el estado de Tabasco, estos ecosistemas coexisten en sitios en donde también se desarrollan actividades de la industria petrolera, la cual tiene fuerte influencia sobre el territorio y su estructura social, así como en la economía y medio ambiente, siendo este último el aspecto más impactado, ya que diversos ecosistemas han sido modificados y fragmentados debido a la amplia cobertura de las caminos para acceder a la infraestructura petrolera y la red de oleoductos para transportar el crudo, modificando el sistema hidrológico (Vázquez-Navarrete y Pereyra, 2019). Los manglares son de los ecosistemas más afectados por estas modificaciones del paisaje, y aunado a esto están expuestos a la contaminación debido a derrames de petróleo (Domínguez-Domínguez *et al.*, 2019).

En cada derrame se liberan contaminantes orgánicos derivados del petróleo, además de la fracción de hidrocarburos (alcanos, cicloalcanos y aromáticos), y compuestos polares azufrados, organosulfurados, constituyentes con nitrógeno, asfáltenos, e incluso metales pesados (Pons-Jiménez *et al.*, 2011). Estos contaminantes pueden acumularse en los sedimentos de manglar vía deposición atmosférica, lluvia y escorrentías, así como descargas de aguas residuales (Sun *et al.*, 2019).

Uno de los bosques de manglar expuesto a contaminación se encuentra ubicado al norte de la laguna El Yucateco, lugar influenciado por el campo petrolero Cinco Presidentes, cuyas actividades dieron inicio desde la década de los 60's y es considerado uno de los campos productores más importantes de México (Aulis, 2015) y más afectados por derrames. En los suelos de manglar de este sitio han sido reportadas concentraciones de hasta de 54,982 mgkg⁻¹ de hidrocarburos totales del petróleo que rebasa lo permisible en la NOM-138-SEMARNAT/SSA1-2012 (Domínguez-Domínguez *et al.*, 2011).

El efecto tóxico del petróleo depende de la cantidad y composición del aceite, tiempo de exposición, factores ambientales y sensibilidad de los organismos del ecosistema impactado (García-López *et al.*, 2006). En el caso de los ecosistemas de humedales, algunas especies

sufren daño foliar al entrar en contacto con el aceite, mientras que otras permanecen relativamente exuberantes y vigorosas (Freedman, 1989; Mills *et al.*, 2003).

En los manglares de Tabasco, las especies más resistentes a altas concentraciones de hidrocarburos meteorizados son *Laguncularia racemosa* y *Avicennia germinans*, siendo *Rhizophora mangle* la más sensible (Adams *et al.*, 2011); por lo que, el impacto de los contaminantes liberados en los derrames de petróleo en los ecosistemas de manglar podría ser observado en esta última especie, a través un estudio dendrocronológico ya sea por una disminución en el crecimiento del árbol (observable a través de una disminución en el ancho de los anillos anuales) o por un incremento en la variación interanual del anillo de crecimiento (Saint-Lauren *et al.*, 2011). También es posible evaluar estos impactos al conocer la composición química de los anillos de crecimiento, determinada en gran parte por las condiciones ambientales específicas a las que el árbol ha sido expuesto, por lo que, se pueden construir patrones del comportamiento de los constituyentes químicos de la madera y contaminantes mediante un análisis dendroquímico (Balouet *et al.*, 2009; Smith *et al.*, 2014). A partir de esta base fisiológica, los árboles pueden registrar el cambio ambiental.

Para asignar inequívocamente las tendencias temporales de la química de los anillos de crecimiento a las señales de contaminación potencial de una fuente dada es importante la comprensión de la variabilidad natural de las concentraciones elementales de la madera de la especie analizada (Smith *et al.*, 2014). En el caso de la contaminación derivada por los derrames de petróleo se puede considerar el aumento en los niveles de algunos elementos químicos naturales en *R. mangle*, como el azufre y molibdeno, o la presencia de vanadio y níquel, pues son los metales pesados más abundantes contenidos en el petróleo en concentraciones de hasta 1,000 mgkg⁻¹ y 200 mgkg⁻¹, respectivamente (Sugiyama y Williams-Jones, 2018).

De forma tradicional, los análisis dendroquímicos han utilizado diversas técnicas analíticas para conocer la composición química de los anillos de crecimiento, tales como el análisis de

extractos o digestados de la muestra mediante la espectroscopía de masas con plasma acoplado inductivamente, y la espectroscopía de emisión y de absorción atómica (Smith *et al.*, 2008; Balouet *et al.*, 2012), que si bien tienen una sensibilidad muy alta, incluso de registrar concentraciones de partes por billón, requieren mucho tiempo y mano de obra, además de limitar el número y tamaño de muestras que se pueden procesar, por lo que se tiende a analizar secciones de incluso 10 anillos (Smith *et al.*, 2014).

Debido a esto, el uso de técnicas no destructivas como la Fluorescencia de Energía Dispersiva de Rayos X (FEDRX) (Balouet *et al.*, 2012; Smith *et al.*, 2014; Scharnweber *et al.*, 2016) o la Espectroscopía de Energía Dispersiva de Rayos X (EED) (Michalak *et al.*, 2014; Al-Baldawi *et al.*, 2015; Vasubabu *et al.*, 2016), son una alternativa viable ya que el número de elementos a analizar simultáneamente es mayor, además de tener una resolución espacial de análisis del orden de milímetros, por lo que es posible analizar la composición química de cada anillo de crecimiento; y al no implicar pretratamientos que requieran alterar químicamente la muestra, aumenta el número de muestras que pueden ser analizadas (Balouet *et al.*, 2012; Smith *et al.*, 2014). En el caso de la aplicación de la espectroscopía de energía dispersiva de rayos X, es importante considerar que es capaz de detectar elementos que poseen un número atómico mayor que el Boro ($N=5$), por lo que el número de elementos posibles de escanear en una sola lectura es superior al de las técnicas convencionales (Mutalib *et al.*, 2017).

Con base en esto, el objetivo de esta investigación fue analizar la composición química de los anillos de crecimiento de *R. mangle* mediante el uso de la espectroscopía de energía dispersiva de rayos X y la microscopía electrónica de barrido para establecer los patrones dendroquímicos de esta especie y correlacionarlos con eventos de contaminación registrados desde el inicio de las actividades petroleras en la zona.

3.3 Metodología

3.3.1 Área de estudio

La laguna El Yucateco, se localiza al noreste del estado de Tabasco cerca de las aguas del Golfo de México (18° 11' 3" y 18° 10' de latitud Norte y 94° 00' 30" y 94° 01' 33" de longitud Oeste) (Granados-Puerto *et al.*, 2017), entre los municipios de Huimanguillo y Cárdenas, en el área de influencia de los campos petroleros Cinco Presidentes y La Venta Norte, dentro del Activo Cinco Presidentes bajo la responsabilidad de Petróleos Mexicanos (Ponce, 2012). Este cuerpo lagunar se ubica en la subcuenca del río Tonalá 29Ad dentro de la región hidrológica RH29 Coatzacoalcos. El clima es de tipo Am(f) cálido húmedo con lluvias abundantes en verano, y porcentaje de lluvia invernal mayor de 10.2; la precipitación promedio es de 2500 mm y la temperatura media anual es de 24°C (Zavala-Cruz y García-López., 2012).

En los bordes de la laguna está distribuida una amplia franja de manglar en donde dominan las especies de *R. mangle*, *L. racemosa* y *A. germinans*, además de estar asociadas a pantanos como tulares, popales y otros; incluso existen asociaciones cocotero-pastizal en aquellos sitios de la ribera donde se hicieron dragados por las actividades petroleras (Domínguez-Domínguez *et al.*, 2011; Ponce, 2012). Los árboles de *R. mangle* evaluados en la presente investigación fueron muestreados al norte de la laguna El Yucateco, ubicado 550 m al suroeste de la batería 2 y la estación de compresoras del campo petrolero Cinco Presidentes en Cárdenas, Tabasco, México (Figura 1).

En el área del Campo Cinco Presidentes se tiene documentado la realización de estudios de exploración desde principios del siglo XX (Aulis, 2015), aunque fue hasta a finales de la década de los cincuenta que se comenzaron las operaciones de expansión y construcción de vías de acceso en la zona terrestre y lacustre, siendo en la zona lacustre donde se hicieron dragados en los pantanos para la construcción de drenes, lo cual alteró de forma muy

importante la hidrología natural de la región inundable y las áreas cubiertas por vegetación de manglar (Ponce, 2012). Sin embargo, hasta 1960 se descubre y perfora el pozo Yucateco 1 en el campo petrolero (Aulis, 2015). La infraestructura presente incluye 437 pozos petroleros, siete baterías de separación, tres estaciones de compresoras y una planta de inyección de agua, además de una red de ductos de transporte de petróleo y gas con dirección a la Unidad Petroquímica La Venta (Palma-López, 1999).

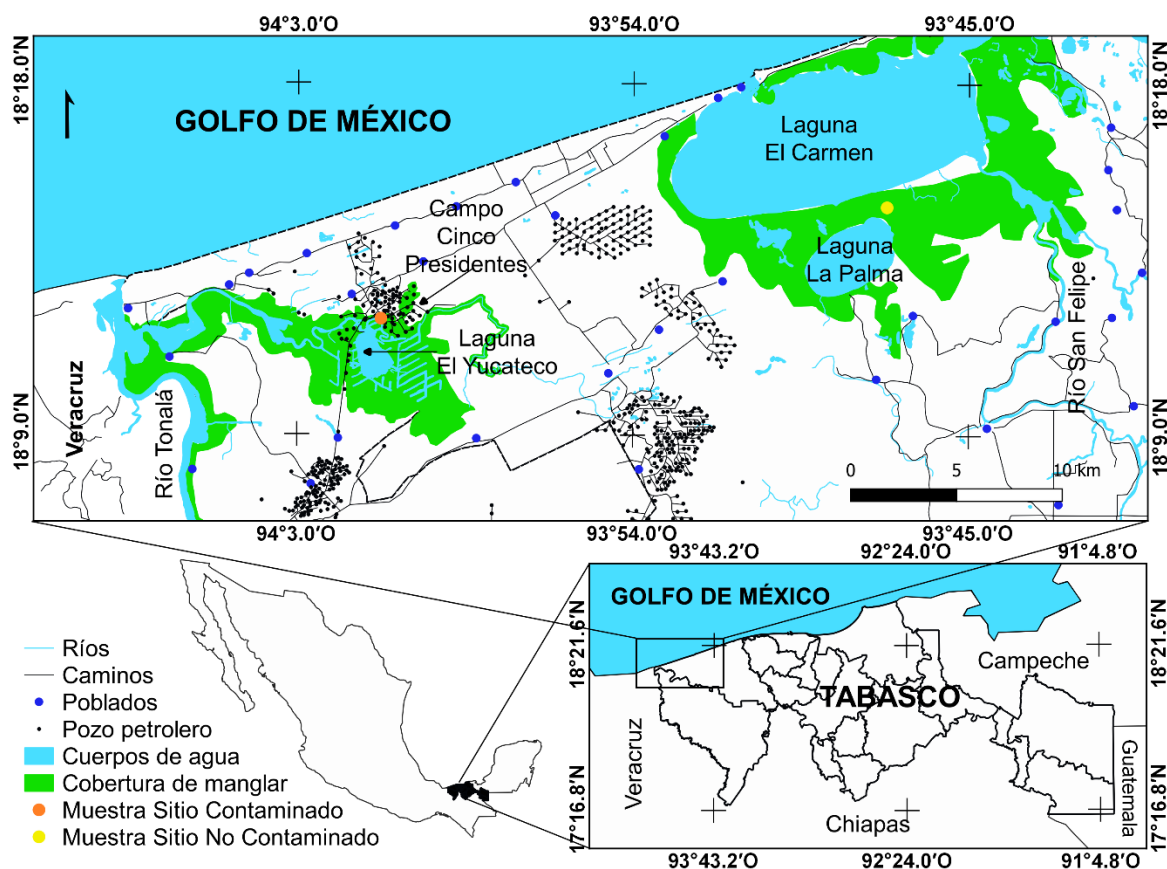


Figura 1. Localización del área de estudio. El sitio contaminado se encuentra al norte de la laguna El Yucateco y el sitio no contaminado en la periferia de la laguna La Palma.

También se colectaron muestras de árboles de *R. mangle* en un sitio no expuesto a derrames de petróleo ni a la dispersión de los contaminantes por corrientes de agua; por lo que se consideró el manglar (sin contaminación) presente en los bordes de la laguna La Palma,

dentro del sistema lagunar Carmen-Pajonal-Machona, que se encuentra en la cuenca hidrológica Coatzacoalcos RH29. Estas lagunas reciben aportes de sedimentos y agua dulce de los ríos San Felipe (al sureste de la laguna El Carmen) y Santa Ana (suroeste de la laguna La Machona). Domínguez-Domínguez *et al.* (2011) no reportan a este sitio como contaminado por hidrocarburos.

3.3.2 Reconstrucción del historial de contaminación en la laguna El Yucateco

En la presente investigación se consideró la construcción del historial de eventos de contaminación en la zona de influencia del campo petrolero Cinco Presidentes, datando del inicio de sus actividades hasta la actualidad. La búsqueda incluyó la revisión exhaustiva de artículos científicos, informes y estadísticas de organismos institucionales, así como la prensa local, en donde se mencionaran eventos varios de contaminación (derrames de petróleo, desbordamientos de tanques de almacenamientos, siniestros y explosiones, entre otros) durante los últimos 60 años. Las consultas se realizaron tanto en medios digitales, como de forma física en bibliotecas y hemerotecas del estado de Tabasco, México. La finalidad de esto es lograr correlacionar los años en los que se registraron estos eventos de contaminación por petróleo con las fluctuaciones en la concentración de los elementos químicos registrados en los anillos de crecimiento de *R. mangle*.

3.3.3 Toma de muestras de secciones transversales de *R. mangle*

Las muestras de madera de *R. mangle* fueron extraídas con una motosierra a tres alturas a lo largo del fuste del árbol, 0.30, 1.0 y 1.30 m tomando de referencia la última raíz aérea, obteniéndose seis secciones transversales por árbol. En total fueron cortados dos juegos de 12 secciones transversales de 5 cm de espesor provenientes de un árbol vivo y otro muerto del sitio contaminado, además de dos árboles vivos en el sitio no contaminado. Las secciones transversales de *R. mangle* fueron transportadas al Laboratorio Forestal del Colegio de Posgraduados, Campus Tabasco, en donde se dejaron secar a temperatura ambiente.

3.3.4 Análisis de composición química elemental de los anillos de crecimiento de *R. mangle*

Para realizar el análisis de composición química elemental de los anillos de crecimiento, previamente datados, se utilizó otro juego de 12 secciones transversales, diferentes a las usadas en el análisis dendrocronológico previo.

Después de determinar el sitio para obtener las muestras, se procedió al análisis dendroquímico. Este se realizó en la sección de cada submuestra de madera que incluyó los anillos de crecimiento formados partir de inicios de la década de 1950 hasta la actualidad, ya que es el periodo de actividad del campo Cinco Presidentes. Se analizó la composición química elemental de los anillos de crecimiento, previamente fechados y medidos, de los árboles muestreados en el sitio contaminado (laguna El Yucateco) y el sitio no contaminado (laguna La Palma), en las tres diferentes alturas a las que fueron cortadas las secciones transversales a lo largo del fuste de los árboles, pues los procesos de translocación vertical y radial de los elementos en la madera pueden difuminar u oscurecer cualquier señal dendroquímica (Scharnweber *et al.*, 2016).

De cada sección transversal fueron cortadas tres tablillas de 2 mm de ancho, en dirección a tres radios diferentes evitando las zonas de madera comprimida y signos de deterioro, considerando que representaran la longitud desde la médula hasta la corteza. El corte se realizó con un disco de sierra circular de carburo de tungsteno, fijado con dispositivos de sujeción en una sierra de mesa y trozadora en el Laboratorio de Anatomía de la madera del Instituto de Ecología A. C. Campus Xalapa, Veracruz (Figura 2).

Para resaltar las estructuras de crecimiento anual y facilitar el análisis microscópico, las tablillas fueron lijadas de forma manual utilizando lijas desde número 30, hasta la más gruesa número 1,200. Los residuos generados por el lijado y pulido de la tablilla, como aserrín o de las lijas que pudieran interferir en el análisis, fueron limpiados con un pincel fino, además de

utilizar aire comprimido para remover incrustaciones que pudieron quedar en la madera después de este proceso.

El análisis de composición química de los anillos de crecimiento se realizó por Microscopía Electrónica de Barrido y Espectroscopía de Energía Dispersiva de Rayos X, el cual permite conocer la composición y distribución de elementos en la superficie de las muestras.

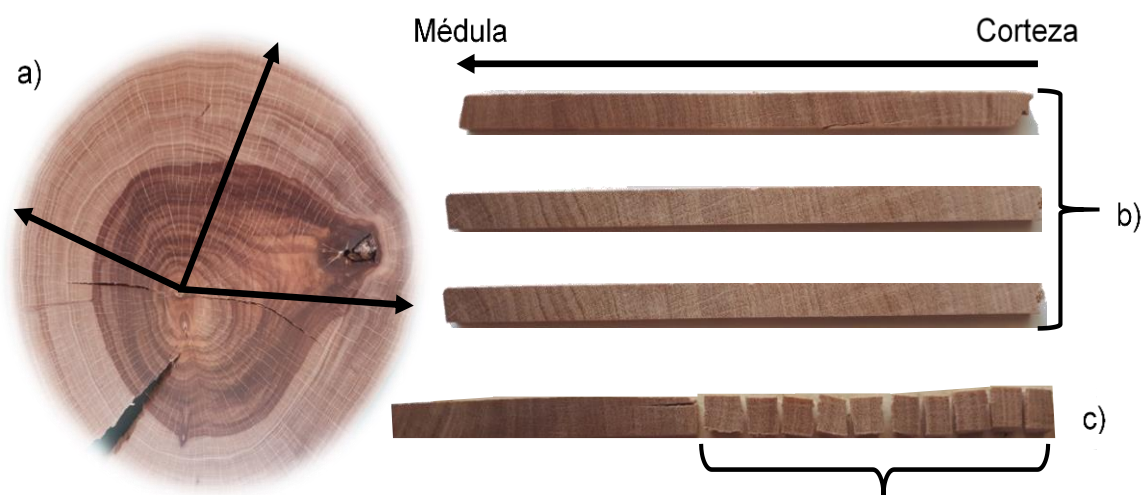


Figura 2. a) Secciones transversales de *Rhizophora mangle*, b) tablillas de 2 mm de ancho cortadas en tres direcciones a partir de la corteza a la médula de las secciones transversales, y c) submuestra de 5 mm de largo por 2 mm de ancho cortadas manualmente.

Debido a que la cámara de análisis del microscopio electrónico tiene capacidad para muestras muy pequeñas, las tablillas se cortaron posteriormente de forma manual en submuestras de 5 mm de largo por 2 mm de ancho (Figura 2c), las cuales fueron fijadas sobre cinta conductora de cobre de doble cara en un portamuestra de aluminio para ser analizadas en microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-6010LA (JEOL TechnicsLtd., Tokyo, Japan), el cual tiene acoplado un espectroscopio de energía dispersiva de rayos X tipo Silicon-Drift, ubicados en el Laboratorio de Caracterización de la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. Las

imágenes se generaron a 5X de magnificación y se procesaron en el Software InTouchScopeTM.

Las submuestras fueron expuestas al láser de rayos X de una intensidad de 20 kV de voltaje de aceleración durante 10 s a una distancia de trabajo de 10 mm, en condiciones de bajo vacío (10^{-3} torr). Cada medición se realizó en intervalos de 2 mm a partir de la corteza en dirección a la médula del árbol, por lo que se obtuvieron 25 mediciones en los 10 cortes de cada tablilla para garantizar la inclusión del periodo en el cual se iniciaron las actividades petroleras en el sitio de estudio.

La espectroscopía de energía dispersiva de rayos X es una herramienta analítica usada para la caracterización química de una muestra, con base en la interacción entre la radiación electromagnética y la materia, pues el microscopio electrónico de barrido utiliza un haz de electrones enfocado que al entrar en contacto con la muestra se producen electrones secundarios, electrones retrodispersados y rayos X característicos de cada elemento que forma la muestra, debido a que cada elemento tiene una estructura atómica única. Los rayos X son detectados por el espectroscopio de energía dispersiva (Vasubabu *et al.*, 2016). Para generar las imágenes de las muestras, la señal que es detectada es emitida por los electrones secundarios (Mutilab *et al.*, 2017). La cantidad mínima que puede ser detectable con esta técnica es de 0.1 %, sin embargo, la relación entre las cantidades detectadas de cada elemento puede ser no lineal y puede variar. Por lo que, las tendencias en las cantidades registradas para cada elemento corresponden a tendencias cualitativas de la concentración de este.

3.3.5 Toma de muestras y análisis de suelos de manglar

Uno de los factores que se consideró para la selección de los sitios de muestreo de los árboles de *R. mangle* fue la similitud del suelo en donde se establecieron, por lo que en ambos sitios se muestreó sobre suelo Histosol Rheico Sáprico, con variaciones en los calificadores secundarios de acuerdo con los perfiles reportados por Zavala-Cruz y García-López (2012) en el sitio contaminado, y Domínguez-Domínguez *et al.* (2011) en el sitio no contaminado.

Para conocer el estado actual de dichos suelos se tomó una muestra de dos kilogramos en la capa de 0 a 0.30 m de profundidad con ayuda de una barrena holandesa, después fueron trasladadas al Laboratorio de Biotecnología de la División Académica de Ingeniería y Arquitectura de la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco para mantenerse en resguardo a 4°C hasta ser analizadas. Para conocer el estado de contaminación actual del suelo de manglar se determinó la concentración de los Hidrocarburos Fracción Pesada (HFP) por el método de extracción con solventes y gravimetría de acuerdo con lo establecido en la NMX-AA-134-SCFI-2006. Además de realizar mediciones de pH y conductividad eléctrica con base en los métodos establecidos en la NOM-021-SEMARNAT-2000. Por otra parte, una porción de las muestras de suelo fue secada a la sombra para su análisis químico elemental con microscopía electrónica de barrido y espectroscopía de energía dispersiva de rayos X bajo las mismas condiciones de trabajo utilizadas para las muestras de *R. mangle*. Todos los análisis se realizaron por triplicado.

3.4 Resultados y discusión

3.4.1 Historial de eventos de contaminación en la laguna El Yucateco

El Campo Petrolero Cinco Presidentes se caracteriza por tener un área de 19 km² con una columna estratigráfica compuesta esencialmente de terrígenos que fueron depositados durante el Cenozoico, la que fue intrusionada por una estructura salina en forma de diapiro. El descubrimiento del reservorio de este campo fue hasta el 1 de mayo de 1960, fecha en donde se comenzó a perforar el pozo Yucateco 1, productor de aceite y gas, el primero en este campo petrolero. Sin embargo, es importante considerar que las actividades relacionadas con la construcción de carreteras para transportar material y equipo comenzaron desde el inicio de la década de 1950, iniciando así las modificaciones del paisaje, impactando en primera instancia el sistema hidrológico, ya que, para el acceso principal al campo se tiene el camino pavimentado La Venta-Cinco Presidentes, con un desarrollo de 6.3 km (Aulis, 2015).

Hasta 1963 se activó la producción de hidrocarburos en este campo petrolero, comenzando un periodo de producción muy alta, con 60 mil barriles diarios (mbd), permaneciendo esta producción hasta 1970 (CNH, 2014) (Figura 3).

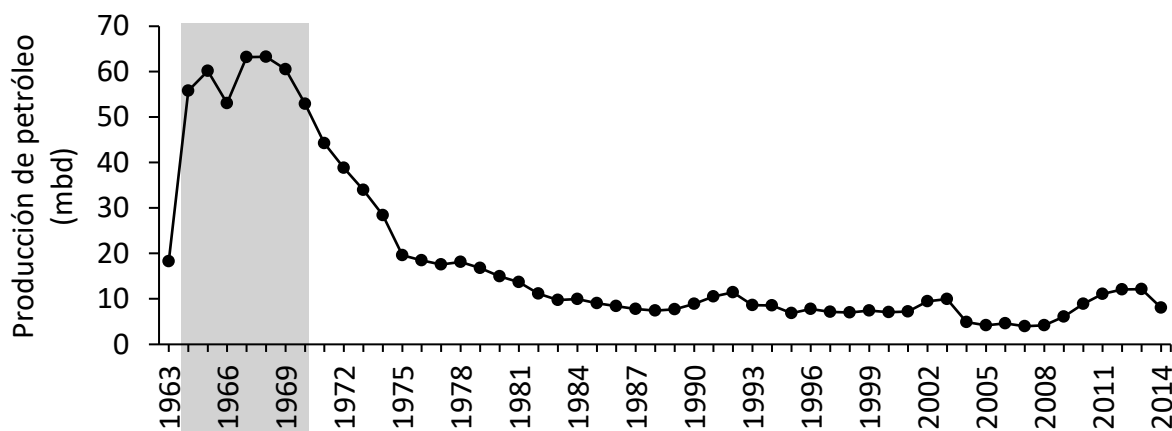


Figura 3. Serie histórica de producción de aceite del Campo Cinco Presidentes de 1963-2014 (CNH, 2014). La zona sombreada son los años de mayor producción entre 1964 y 1970.

De acuerdo con la literatura revisada, una de las primeras investigaciones en el área de influencia del río Tonalá, fue la realizada por Botello y Páez (1986), en donde evaluaron la presencia de hidrocarburos totales del petróleo en los sedimentos del cauce de este río, encontrando concentraciones hasta de $1,829 \text{ mgkg}^{-1}$, además para el año 1983 también se evaluó el nivel de contaminación del cuerpo de agua, encontrándose 0.018 mgL^{-1} (Celis *et al.*, 1987). De forma más puntual, la SARH reportaron para el periodo de 1978 a 1989, concentraciones de grasas y aceites en los ríos principales del sistema del río Tonalá; 19.2 mgL^{-1} en arroyo La Venta frente a la petroquímica, 19.2 mgL^{-1} en el río Blasillo; mientras que en el río Chicozapote, al oeste del campo Cinco Presidentes se reportaron 18.7 mgL^{-1} , todos estos valores se encuentran por encima de la concentración de referencia de hidrocarburos dispersos en agua de la USEPA $0.03 \text{ } \mu\text{gL}^{-1}$ (Law *et al.*, 1997), lo cual indica un nivel alto de contaminación en estos cuerpos de agua.

En 1985, Petroleros Mexicanos elabora un reporte sobre los derrames ocurridos cercanos a diversas instalaciones petroleras como baterías, compresoras y pozos, en tres de los campos petroleros del activo Cinco Presidentes, siendo el mayor impactado La Venta, con más de 125 ha con presencia de derrames de crudo, seguido por el campo Sánchez Magallanes con 8.28 ha y después el campo Cinco Presidentes con 3.29 ha impactadas (PEMEX, 1985).

Los derrames de petróleo y vertidos de la Petroquímica La Venta en el cauce del río Tonalá fueron evaluados por Vázquez (1987), considerando el análisis de sedimentos (214 a 3,635 mgkg⁻¹ HTP), agua (1,148 mgkg⁻¹ HTP) y por primera vez fueron evaluados suelos en donde había vegetación de manglar, de acuerdo con dicho estudio los grupos de suelos encontrados fueron Histosol, Solonchak y Gleysol, reportando concentraciones de 2,984 mgkg⁻¹ HTP. En relación con el impacto de la contaminación por petróleo en manglares, la investigación de Zavala-Cruz (1990) determinó que además de existir 15.30 ha cubiertas con derrames, existían 135 ha de suelos Histosoles y Solonchaks con acumulación de petróleo, en las cuales se registraron concentraciones de hasta 283,000 mgkg⁻¹ de grasas y aceites. Es interesante considerar que los suelos muestreados se encontraron en la Batería 2 y Pozos 37, 45 y 50 del campo Cinco Presidentes. Caso similar reportó este mismo autor en los campos petroleros vecinos de La Venta y Sánchez Magallanes, en donde los principales afectados fueron suelos con vegetación de manglar (Zavala-Cruz, 1990).

Durante las primeras dos décadas en las que comenzó la actividad petrolera en el activo Cinco Presidentes, no existía regulación alguna para la disposición o confinamiento de los desechos, por lo que las baterías de separación y estaciones de compresión descargaban a cielo abierto sus desechos, el objetivo era implementar y desarrollar tecnología para extraer crudo (García-Hernández y García, 2003). Cabe destacar que la mayoría del desarrollo petrolero se hizo en zonas pantanosas donde se encuentra el manglar, consideradas en el pasado como áreas no productivas, razón por la cual se excusaban todas las actividades de contaminación.

Además de la contaminación puntual por derrames en las instalaciones, también existe la propagación de los contaminantes, caso especial representa la unidad petroquímica La Venta en Huimanguillo, la cual utilizó como cuerpo receptor al pantano La Venta y el río Tonalá, por lo cual los contaminantes se dispersaron desde el río Blasillo hasta el río Chicozapote y la laguna El Yucateco. Fue hasta principios de la década de 1980 cuando se incorpora dentro de los planes de desarrollo de Petróleos Mexicanos la variable ambiental, lo cual marca un antes y un después del manejo de residuos y contaminación (García-Hernández y García, 2003).

Durante el periodo de 1993 a 2001 la Procuraduría Federal de Protección al Ambiente (PROFEPA) y la Comisión Interinstitucional para el Medio Ambiente y el Desarrollo Social (CIMADES), reportaron 348 contingencias ambientales debido a diversas actividades de la industria petrolera en el campo Cinco Presidentes, siendo el de mayor impacto con 37.87 % del total de contingencias reportadas para el activo Cinco Presidentes (CIMADES, 2001).

En el año 2004 Zavala-Cruz elaboró un índice de contaminación por derrames de petróleo en el activo Cinco Presidentes, reportando concentraciones de hasta 35,108 mgkg⁻¹ en suelos Histosoles y Gleysoles. Posteriormente Zavala-Cruz *et al.* (2005) reportan presencia de derrames cerca de la batería 5 del campo Cinco Presidentes, con concentraciones de 11,338 mgkg⁻¹ de HTP.

En otra investigación realizada por García-López *et al.* (2006) sobre la caracterización de comunidades vegetales impactadas por derrames de hidrocarburos, reportaron que los manglares son los ecosistemas más impactados en el campo Cinco Presidentes, con 38 derrames de petróleo sobre suelos Histosoles, reportando concentraciones de 1,788.15 mgkg⁻¹ de HTP. Siguiendo con las investigaciones de derrames de petróleo en manglares, Domínguez-Domínguez *et al.* (2011) evaluaron la presencia de hidrocarburos totales del petróleo en suelos de manglar, reportando hasta 54,982 mgkg⁻¹ de HTP.

Es notable el nivel de contaminación al que han sido expuesto estos ecosistemas de alto valor biológico y económico, durante el periodo de actividad del campo petrolero Cinco Presidentes (Cuadro 1), por lo que se confirma la premisa de que es un sitio contaminado en donde crecen los árboles de *R. mangle* que fueron muestreados en esta investigación.

Cuadro 1. Historial de eventos de contaminación en sedimentos, suelos y cuerpos de agua en el Activo Cinco Presidentes.

Año	CP ⁺	Acontecimiento	Sitio del derrame	Tipo de impacto/ Superficie	Recurso impactado			Concentración del contaminante (ppm)	Fuente
					Sedimento	Suelo*	Agua		
1960	5P	Descubrimiento del campo Cinco Presidentes	-	Dragados y construcción de canales y carreteras	-	-	-	-	Aulis, 2015.
1963	5P	Inicio de producción	-	Actividades de extracción y transporte de crudo	-	-	-	-	CNH, 2014.
1963 1970	5P	Años de mayor producción de petróleo	-		-	-	-	-	
1979	NE	Presencia de HTP en sedimentos	-	-	del río Tonalá	-	-	18 a 1829	Botello y Páez, 1986.
1983	NE	Presencia de HTP dispersos en las aguas	-	Derrames, descargas.	-	-	del Río Tonalá	Hasta 0.018	Celis <i>et al.</i> , 1987.
	LV 5P	Presencia de hidrocarburos	-	Actividades Petroleras	del Río Tonalá	-	.	1829 de HTP	Botello y Páez, 1986.
1985	5P	Reporte de derrames elaborado por Petróleos Mexicanos	Batería 1, 2,3 y 5. Compresora 1	Derrames/ 3.29 ha	-	-	-	-	PEMEX, 1985.
	LV		Batería Norte, Sureste y Sur. Petroquímica.	Derrames/ 125.15 ha	-	-	-	-	
	SM		Batería 1, 4 y 5. Compresora 2.	Derrames/ 8.28 ha	-	-	-	-	
1987	LV 5P	Contaminación del Río Tonalá por actividades de la Petroquímica La Venta	Río Tonalá	Escurrimientos y descargas de afluentes contaminados	del río Tonalá	-	A lo largo del cauce	Agua: 1 148 HTP Sedimentos: 214 a 3 635 HTP	Botello, 1987.
			Manglar que bordea el cauce del río Tonalá		De manglar	Hs, Sck y Gly	-	2 984 HTP	

Año	CP+	Acontecimiento	Sitio del derrame	Tipo de impacto/ Superficie	Recurso impactado			Concentración del contaminante (ppm)	Fuente
					Sedimento	Suelo*	Agua		
1990	5P	Contaminación en suelos de manglar con instalaciones de PEMEX	Batería 2 y Pozos 37, 45 y 50.	Derrames/ 15.30 ha Acumulación de petróleo / 135 ha	-	Hs y Sck.	-	6 740 a 283 000 de Grasas y Aceites	Zavala-Cruz, 1990 (No publicado).
	LV	Suelos con presencia de petróleo del área de influencia de la petroquímica	Manglar	Derrames y vertidos	-	Hs y Sck	-	-	
	SM	Suelos pantanosos impactados por actividades petroleras	Manglar	Derrames / 21.80 ha Acumulación de petróleo/ 540 ha	-	NE	-	25 250 a 898 500 de Grasas y Aceites	
	BL	Desbordamiento de 39 presas (15,000 m ³) de desechos de pozos petroleros	Zona aledaña a la Petroquímica La Venta	-	-	NE	Río Tonalá	-	
1991	NE							Palma-López <i>et al.</i> , 1991.	
1993 1995	NE	109 contingencias ambientales reportadas	-		-	-	-	García-Hernández y García, 2003;	
1996	NE	16 contingencias ambientales reportadas a PROFEPA.	-		-	-	-	García-Hernández y García, 2003;	
	5P	Presencia de HPA en la Laguna El Yucateco.	Laguna El Yucateco	Derrames, descargas.	Superficial	-	Superficial	Sedimentos: 11.9 HPA Agua: 0.08 HPA	Ponce, 2012.

Año	CP ⁺	Acontecimiento	Sitio del derrame	Tipo de impacto/ Superficie	Recurso impactado			Concentración del contaminante (ppm)	Fuente
					Sedimento	Suelo*	Agua		
1997 2001	NE	195 contingencias ambientales reportadas por PROFEPA	-	-	-	NE	-	García-Hernández y García, 2003.	
2001 2003	5P 5P	Presencia de HPA en la Laguna El Yucateco.	Laguna El Yucateco	Derrames, descargas	Superficial	- -	7.4 Sedimento: 3.8 Agua: 0.07	Ponce, 2012.	
2004	NE	Estudio sobre índices de contaminación por petróleo	Activo Cinco Presidentes	Derrames	-	Hs Gly	-	102 y 35 108	Zavala, 2004.
	5P 5P	Presencia de HPA en la Laguna El Yucateco.	Laguna El Yucateco	Derrames, descargas	Superficiales	- -	Superficial	Sedimentos: 3.35 Agua: 0.025 Sedimentos: 0.85 mgkg ⁻¹ Agua: <0.01	Ponce, 2012.
2005	5P	Estudio suelos impactados por derrames para su biorremediación	Batería 5		-	NE		8 569 y 11 338 de HTP	Zavala <i>et al.</i> , 2005.
	5P	Presencia de derrame antiguo y reciente en la periferia de Laguna el Yucateco	Zona noroeste y sureste de la Laguna El Yucateco	Derrames	-	-	-	-	Siebe <i>et al.</i> , 2005.
2006	5P	Derrames en el Campo Cinco Presidentes	Bosques de manglar	38 derrames / 4491 ha	-	Hs Sck	-	HTP: 1788.15 Alifáticos: 1365.52 HPA: 342.63	García-López <i>et al.</i> , 2006.
		Presencia de HPA en la Laguna El Yucateco	Laguna El Yucateco	Derrames, descargas	Superficial	-	-	Sedimentos: 5.25 Agua: 0.04	Ponce, 2012.

Año	CP ⁺	Acontecimiento	Sitio del derrame	Tipo de impacto/ Superficie	Recurso impactado			Concentración del contaminante	Fuente
					Sedimento	Suelo*	Agua		
2007	5P	Presencia de HPA en la Laguna El Yucateco	Laguna El Yucateco	Derrames, descargas	Superficial	-	-	Sedimentos: 5.3 Agua: 0.03	Ponce, 2012.
	NE	Análisis muestras de suelo superficial contaminadas	Microcuenca de la planicie aluvial baja en La Venta	Derrames	-	Hs Gly	-	Alifáticos 13352.6 HAP 77.33	Ortíz <i>et al.</i> , 2007.
2011	5P	Suelos contaminados con petróleo	Suelos con manglar		-		-	5 168 hasta 54 982 HTP	Domínguez-Domínguez <i>et al.</i> , 2011.
2012	NE	Evento de contaminación	Planicie de origen aluvial		-	Hs, Gly, Ar, Vr	-	-	Ortíz-Salinas <i>et al.</i> , 2012.
2014	5P	Viejo derrame envenena la laguna El Yucateco	Poblaciones varias	Derrames	-	De manejo agrícola	Del río y lagunas	.	González, 2015.
2017	5P	Derrame en el campo petrolero Cinco Presidentes	Cerca de la Laguna Cinco Presidentes	Derrames	-	NE	Sistema Río Chicozapote	-	Liberal del Sur, 2017.
		Suelos de manglar impactados por derrames antiguos	Cerca de la estación de compresoras 2	Derrames	-	Hs	-	1529.48 HFP	Esta investigación.

⁺CP= Campo Petrolero (5P=Cinco Presidentes, SM=Sánchez Magallanes, LV= La Venta, BL= Blasillo, NE= No Especificado), *Suelo (Hs= Histosol, Gly= Gleysol, Sck=Solonchak, Ar= Arenosol, Vr= Vertisol, NE= No especificado). HPA= Hidrocarburos Policíclicos Aromáticos, HTP= Hidrocarburos Totales del Petróleo.

3.4.2 Composición química elemental de los anillos de crecimiento de *R. mangle*

Los componentes químicos encontrados en las submuestras dendrocronológicas de *R. mangle* analizadas de ambos sitios fueron carbono (C), oxígeno (O), sodio (Na), cloro (Cl), potasio (K), calcio (Ca); sin variaciones verticales a lo largo del fuste del árbol, es decir, entre las muestras de madera obtenidas a 0.30, 1.0 y 1.30 m después de la raíz aérea. En una investigación realizada por Scharnweber *et al.* (2016) evaluaron el grado de sincronidad de los elementos químicos presentes en los anillos de crecimiento anuales entre secciones transversales cortadas a tres diferentes alturas del fuste de *Pinus sylvestris* y *Castanea sativa*, encontrando una tendencia común a largo plazo respecto a la mayoría de los elementos reportados en ambas especies, sin embargo las variaciones interanuales tuvieron baja frecuencia, lo cual indica una fuerte influencia por la edad del árbol en las tendencias a largo plazo, por lo que resulta conveniente dejar de lado dicho factor.

Además de este argumento, se trabajó con las submuestras de las secciones transversales cortadas a 0.30 m de la última raíz aérea del árbol, ya que aquellas provenientes del sitio contaminado presentaron azufre (S) y molibdeno (Mo), mientras que en las submuestras provenientes del sitio testigo no hubo reporte de estos elementos, que son considerados como indicadores de los eventos de contaminación por derrames de petróleo en la zona.

En las submuestras analizadas, el carbono (54.75 %) y el oxígeno (44.51 %) oscilan entre la composición normal en la madera de especies latifoliadas, las cuales están formadas por carbono (50 %), oxígeno (42 %), hidrógeno (6 %) y nitrógeno (0.2 %) (Prensa, 2015). Tanto el hidrógeno como el nitrógeno no fueron detectables en esta investigación, el primero debido a su configuración química electrónica pues el MEB-EED puede detectar elementos a partir del Bario; mientras que el nitrógeno no fue detectable quizás por la naturaleza química (moléculas más solubles como el amonio) en la cual es fijado en la madera. La combinación de estos elementos sirve para formar los componentes orgánicos principales de sustancia de madera, α -celulosa, hemicelulosa, y lignina; cantidades pequeñas de sustancias pépticas también forman parte de la madera (Paz, 2008).

En muchos casos, cuando los suelos en donde crecen los árboles son alcalinos o tienen alta presencia de sales, los elementos Na, Ca, Mg, y K hacen aproximadamente 80 % de los constituyentes inorgánicos totales. Estos elementos probablemente ocurren en la madera como sales, los oxalatos, carbonatos, y sulfatos. En el caso de *R. mangle* es característica la presencia de sustancias solidificadas de color pardo rojizo en los radios y parénquima, los cuales están formados por abundantes cristales de oxalato de calcio en forma de prisma (Paz, 2008). En las muestras de *R. mangle* tanto del sitio contaminado, como del no contaminado, se observó la presencia de estas acumulaciones de calcio en los rayos de la madera (Figura 4).

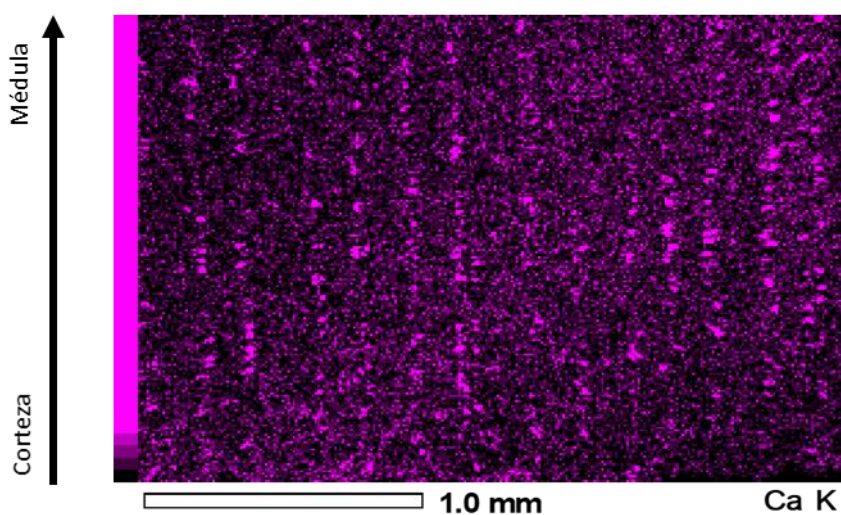


Figura 4. Distribución del calcio (morado) en una submuestra de *R. mangle* proveniente del sitio contaminado, se observa la mayor acumulación en forma de bandas verticales, los rayos de la madera.

El supuesto básico de la dendroquímica es que los contaminantes contenidos en los anillos de crecimiento de los árboles no son móviles por lo que pueden reflejar el cambio histórico en sus niveles en el ambiente (Odabasi *et al.*, 2015). Sin embargo, una vez absorbidos, los elementos pueden ligarse al xilema, floema, a células de los rayos, o pueden ser móviles por lo que son translocados de forma radial o vertical en el fuste del árbol (Odabasi *et al.*, 2016).

Los niveles promedio de los elementos inorgánicos encontrados en las submuestras de *R. mangle* del sitio contaminado fueron 0.26 % Na, 0.14 % Cl, 0.07 % K y 0.22 % Ca, mientras que para las submuestras del sitio no contaminado los valores fueron de 0.30 % Na, 0.24 % Cl, 0.10 % K y 0.22% Ca; observando la mayor diferencia en los patrones dendroquímicos del Na y Cl de las submuestras del sitio no contaminado, en comparación de las del sitio contaminado. Los resultados en esta investigación mediante microscopía electrónica de barrido y espectroscopía de energía dispersiva de rayos X son comparados a continuación con otras investigaciones que han utilizado la misma técnica.

En cinco especies de pino (*Pinus leiophylla*, *P. michoacana* var. *cornuta*, *P. montezumae*, *P. oocarpa* y *P. teocote*) procedentes de Michoacán, México, determinaron los principales componentes químicos de la madera de sus resultados reportaron 3 % de cenizas, con mayor concentración de Ca (8.16 %), K (4.21 %) y Mg (2.02 %), el P registró una concentración baja de 0.52 % masa (Bernabé-Santiago *et al.* 2013).

En especies tropicales también se han hecho estudios sobre el contenido total de nutrientes en la madera, tal es el caso de *Tabebuia impetiginosa* analizada por Urrelo *et al.* (2016) en Bolivia, quienes determinaron que el contenido de ceniza fue de 1.31 %, siendo los minerales con mayor presencia el P (0.01 %), Ca (0.22 %), Mg (0.12 %), K (0.01 %) y Na (0.06 %). Vasubabu *et al.* (2016) estudiaron otras especies tropicales como *Mangifera indica* y *Eucalyptus melliodora* en la India, reportaron presencia de potasio, sodio, calcio, magnesio entre otros elementos minerales.

Como se puede observar, la presencia de Sodio es casi exclusiva en las submuestras de mangle analizadas, a excepción de lo reportado en *Tabebuia impetiginosa*, sin embargo, la concentración de este catión en los anillos de crecimiento de *R. mangle* es poco más de cuatro veces superior, mientras que en los pinos no hay presencia alguna de este elemento. Esto se debe a las condiciones ambientales de los ecosistemas de manglar, en donde el régimen de mareas es la fuente de entrada de agua de mar hacia los cuerpos de agua continentales, generando un ambiente salobre en donde

se desarrollan los mangles. El compuesto con mayor abundancia en el agua de mar es el cloruro de sodio (NaCl).

Los mangles pueden acumular iones inorgánicos como el sodio (Na^+) y el potasio (K^+) (Naidoo, 2006), así como compuestos orgánicos que son utilizados en la regulación osmótica. Estos iones son acumulados en las vacuolas mientras que los compuestos orgánicos son almacenados en otras regiones celulares (citoplasma, espacios intracelulares) para usarse como reguladores de la salinidad debido a que las enzimas de mangle, así como los procesos metabólicos son sensibles como en otras plantas no halófitas. Ha sido demostrado que la savia de las hojas y el xilema de varias especies de mangle, aumentan su capacidad osmótica en condiciones de alta salinidad en suelos (Krauss *et al.*, 2008). En adición a esto, las sales también son translocadas a través de las hojas para permitir la remoción de los iones en exceso en las hojas senescentes. Por ejemplo, el K^+ es retraslocado de las hojas viejas a las nuevas, resultado en un aumento de la relación Na^+/K^+ en las hojas senescentes (Fry *et al.*, 2011).

El otro elemento presente en el agua de mar es el cloro, el cual en niveles relativamente bajos es usualmente estable en los tejidos de la madera después de la fijación, a través de un enlace iónico, por lo que no es fácil removerlo o translocarlo (Balouet *et al.*, 2012). Esto se reflejó en los niveles de Cl durante el periodo analizado (inicio de la década de 1950 hasta la actualidad) pues no se muestra ninguna tendencia a biomineralizar más cloro al principio o final del periodo tanto en los árboles del sitio contaminado (Figura 5a) como los del sitio no contaminado. Además, los niveles de este elemento no son constantes, lo que puede indicar el efecto de la intrusión de agua salina en el sistema lagunar El Yucateco, pues de acuerdo con Yanosky *et al.* (1995), este fenómeno puede incluso provocar la translocación del cloro presente en la albura hacia el duramen; lo cual se observó en los árboles provenientes del sitio no contaminado, pues la mayor concentración de cloro registrado fue de 1990 hacia atrás en el tiempo (en dirección hacia la médula) (Figura 5b). Comportamiento no expresado en los árboles del sitio contaminado.

Con base en lo anterior, la presencia de Na y Cl en los anillos de crecimiento de *R. mangle* es evidencia de la exposición a la salinización, y desde este enfoque a través del tiempo, en el caso de la tendencia expresada en los árboles del sitio contaminado, se observó un periodo de disminución de estos elementos a partir de 1990 al 2003, y a partir de 2005 a la fecha se presentó un aumento de la salinización de las muestras de madera. En el caso del sitio no contaminado, la tendencia de la salinización se ha mantenido desde 1961 con leves fluctuaciones (Figura 5b). Por otra parte, en el árbol del sitio contaminado entre 1961 y 1965 se observó una disminución en el ancho de anillo, lo cual puede estar relacionado con el aumento en los niveles de Sodio y Cloro durante este periodo (Figura 5a), seguido de años de mayor crecimiento. En el caso del árbol del sitio no contaminado, se observa una relación gráfica inversa, pues al inicio del periodo de estudio (1955) los niveles de sodio y cloro son los más altos reportados, mientras que el ancho de anillo es suprimido, comportamiento contrario al registrado a partir del inicio de la década de los 80s, pues los niveles de estos elementos comienzan a disminuir y el ancho de anillo se dispara; lo cual puede indicar que la salinidad es un factor que tiene un fuerte efecto en el crecimiento anual en el sitio no contaminado(Figura 5b).

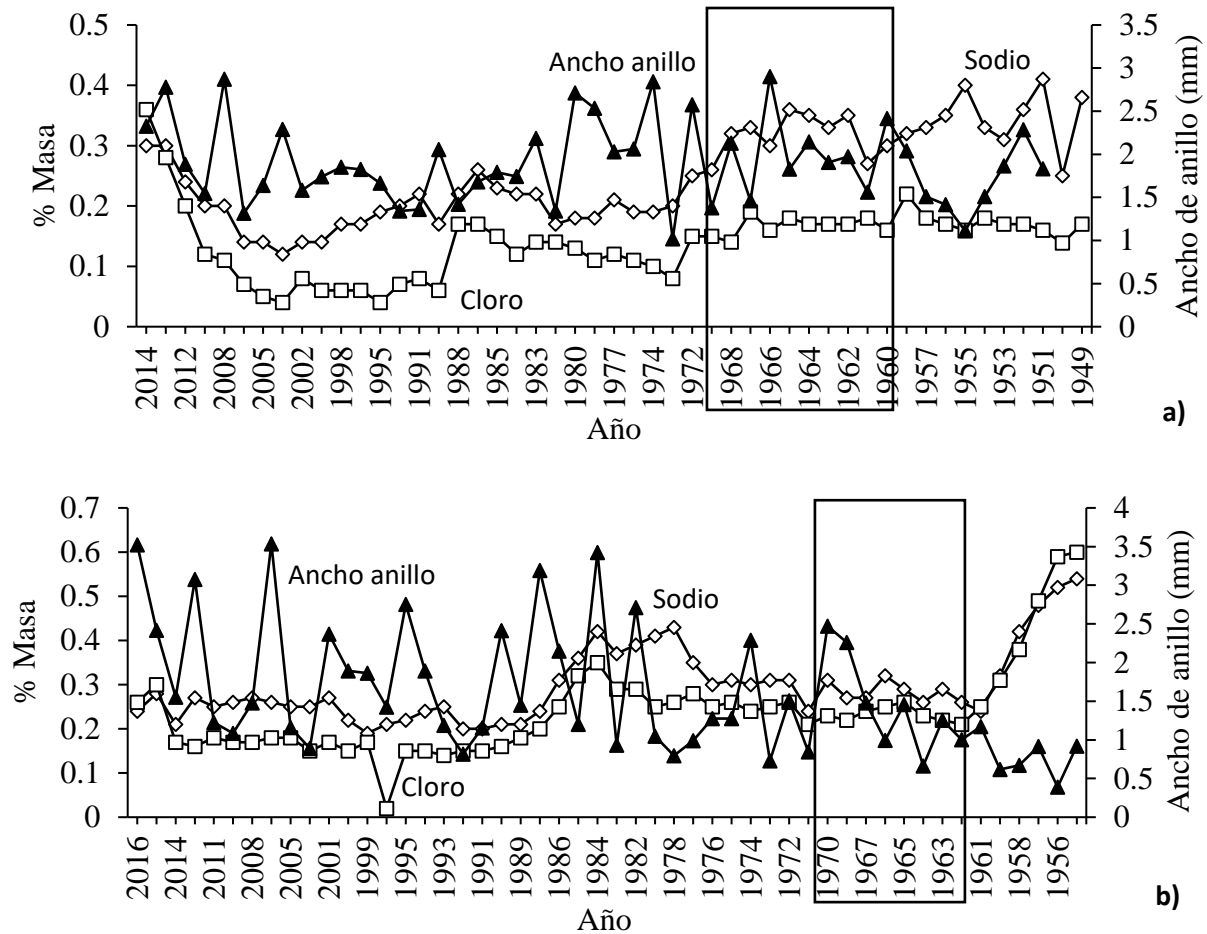


Figura 5. Patrones dendroquímicos de cloro (cuadrados) y sodio (rombos), vs el ancho de anillo (triángulos negros) del a) árbol SC-1 del sitio contaminado en la laguna El Yucateco y del b) árbol SNC-1 del sitio no contaminado en la laguna La Palma, desde el inicio de las actividades del campo petrolero Cinco Presidentes en 1950 hasta la actualidad. Periodo de máxima producción (Franja línea continua).

Como ya se mencionó previamente, se reconoció la presencia de acumulaciones de calcio en los rayos de la madera a lo largo de los transectos analizados en cada submuestra de *R. mangle*. La presencia del calcio es asociada a los cambios en la formación de polímeros carbono hidratados que se generan por estrés celular (Pirkkalainen *et al.*, 2012), además de la formación de límites de compartimentación después de una lesión e infección. El calcio puede formar esencialmente sales insolubles de carbonato y oxalato (Smith *et al.*, 2014). Lo anterior indica que los aumentos en la concentración de este elemento pueden considerarse como un mecanismo de defensa ante eventos de estrés. En el caso de las submuestras provenientes del sitio contaminado, se observó una

tendencia parecida de los niveles de Ca respecto al ancho de anillo registrado en los años dentro del periodo de máxima producción de petróleo, con un pico máximo en 1967 (0.39 %) (Figura 6a). En contraste, la tendencia de este elemento en las submuestras del sitio no contaminado fue variable durante todo el periodo analizado y no presentó relación alguna con el ancho de anillo registrado en ese árbol (Figura 6b).

Por otra parte, se pueden observar las tendencias del K en las submuestras de ambos sitios de estudio. El potasio tiene una alta movilidad además de características electrolíticas, por lo que puede estimular la maduración y procesos infecciosos. La presencia de este elemento en un árbol saludable será mayor en la albura (anillos de crecimiento externos), en comparación con el duramen, pues tiene un rol importante en los procesos metabólicos del árbol moviéndose a través del xilema. Sin embargo, cuando los árboles son expuestos a contaminantes orgánicos y/o metales se puede observar una translocación muy fuerte del K hacia el duramen (Burken *et al.*, 2011; Smith *et al.*, 2014). En el caso de la tendencia de este elemento en las submuestras del sitio contaminado se observaron los niveles más altos a partir de 1951 a 1972 (en dirección de la médula hacia la corteza) (Figura 6a), mientras que en las submuestras del sitio no contaminado presentaron una tendencia variable en la concentración de este elemento (Figura 6b). El ancho de anillo en ambos árboles no parece ser influenciado por las tendencias de este elemento.

La química de los anillos de crecimiento de dos especies de pino (*Pinus pinea* y *P. brutia*) presentes en una zona con influencia de una refinería y una zona de fondo (testigo) registró elementos como el Ca, Na y K, cuyos niveles fueron mayores para las muestras del sitio contaminado (0.11, 0.008 y 0.06 % respectivamente), mientras que en el sitio sin contaminación se registraron valores de 0.09 % Ca, 0.005 % Na y 0.04 % K) (Odabasi *et al.*, 2016). Los valores del sitio no contaminado concuerdan con los reportado por Tendel y Wolf (1988), registraron 0.05 % Ca y 0.04 % K como valores normales de estos elementos en la madera de *Pinus silvestris*.

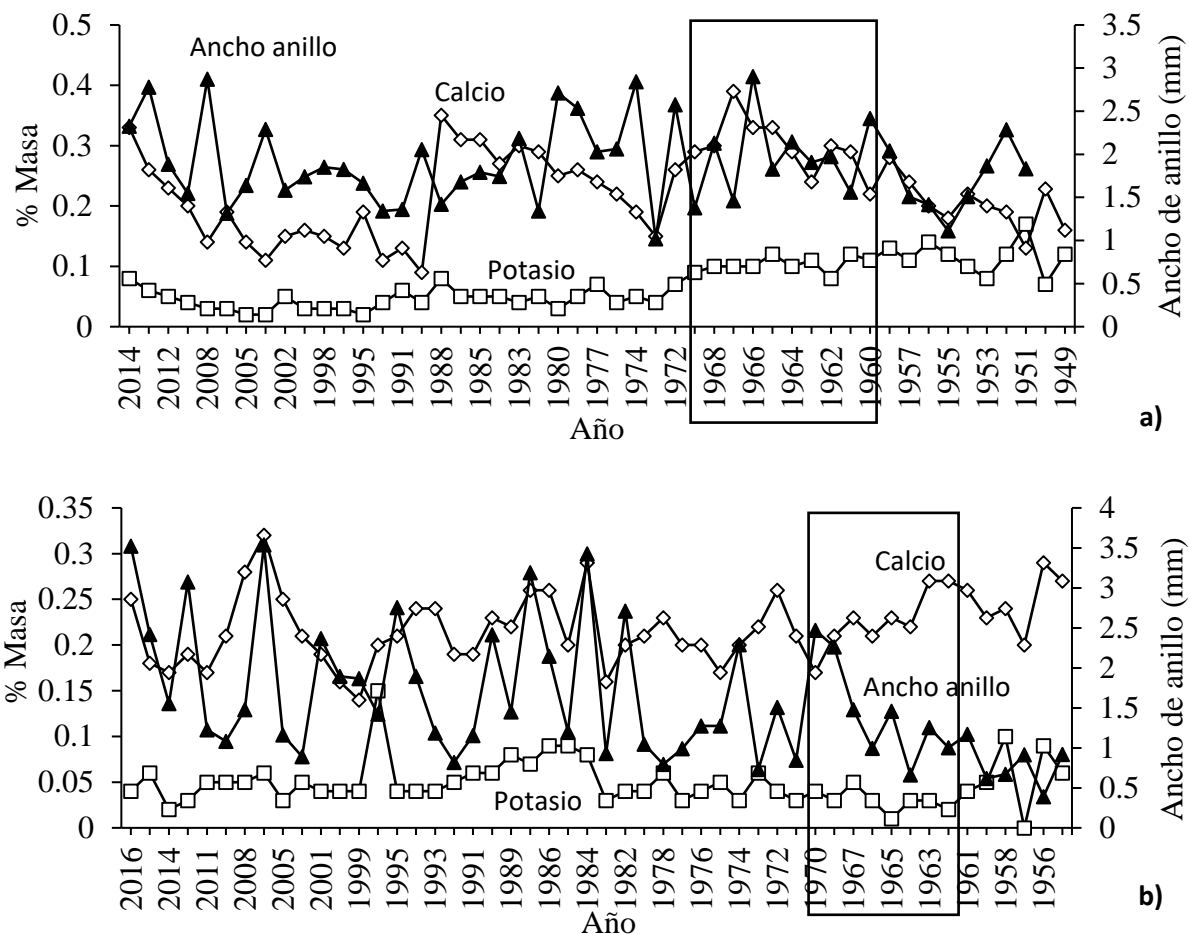


Figura 6. Patrones dendroquímicos de potasio (cuadrados) y calcio (rombos), vs ancho de anillos (triángulos negros) del a) árbol SC-1 del sitio contaminado en la laguna El Yucateco y del b) árbol SNC-1 del sitio no contaminado en la laguna La Palma, desde el inicio de las actividades del campo petrolero Cinco Presidentes en 1950 hasta la actualidad. Periodo de máxima producción (Franja línea continua).

El carbono, es el elemento que constituye aproximadamente el 50% de la madera, por lo que el análisis de sus niveles a través del tiempo puede indicar mayor crecimiento expresado en el ancho de anillo de los árboles. El patrón dendroquímico de este elemento en el árbol del sitio contaminado registró picos en 1968 y 1969, años dentro del periodo de máxima producción de petróleo, esto pudo ser debido al enriquecimiento de este elemento por a los vertidos de crudo (Al-Baldawi *et al.*, 2015) (Figura 7a). Continuando el análisis en este periodo, los niveles de Ca, K y Cl fueron

los más altos de 1950 a 1970. En 1967 el Ca registró el mayor incremento, probablemente como mecanismo de protección ante el estrés provocado por los eventos de contaminación. Ninguno de estos comportamientos es observable en las submuestras analizadas del sitio no contaminado.

En el caso de los patrones dendroquímicos de C del árbol del sitio no contaminado se observó una tendencia similar a la expresada en el ancho de los anillos de crecimiento, esto puede estar atribuido a que la fuente de carbono de este árbol se limita a la biomasa generada por el mismo árbol o los arrastres esporádicos de materia orgánica debido a lluvias e inundaciones, y no a eventos de contaminación como es el caso de lo reportado para el árbol del sitio contaminado (Figura 7b).

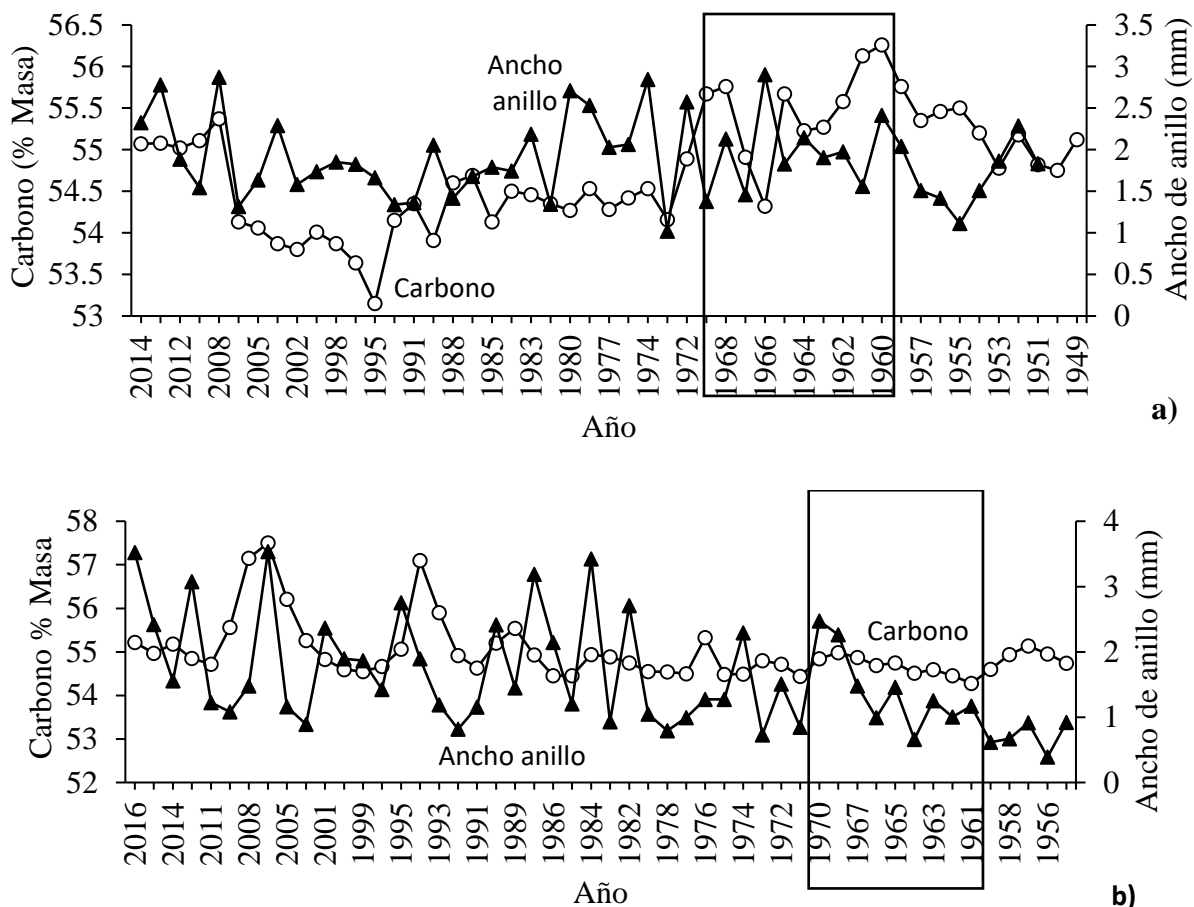


Figura 7. Patrón dendroquímico de carbono (círculos) vs ancho de anillo (triángulos negros) del a) árbol SC-1 del sitio contaminado en la laguna El Yucateco y del b) árbol SNC-1 del sitio no contaminado en la laguna La Palma, desde el inicio de las actividades del campo petrolero Cinco Presidentes en 1950 hasta la actualidad. Periodo de máxima producción (Franja línea continua).

Con base en el análisis de las tendencias dendroquímicas del Na, Cl, Ca, K y C expresadas en las submuestras de *R. mangle* provenientes del sitio contaminado se consideró la existencia de un fenómeno que alteró los comportamientos normales, expresados en las submuestras provenientes del sitio no contaminado. Dicho fenómeno pudo ser por la exposición de los árboles de la laguna El Yucateco a los derrames de petróleo y modificaciones ambientales generadas por la mayor actividad extractiva de petróleo en el campo petrolero Cinco Presidentes.

Los elementos anómalos que se esperaba encontrar en la madera de *R. mangle* expuesto a derrames de petróleo eran principalmente los metales pesados Ni y V, por su abundancia en el crudo y por ser reportados previamente en otras investigaciones, pues de acuerdo con Odabasi *et al.* (2016), son marcadores distintivos de la contaminación en zonas industriales petroleras por actividades como combustión residual del crudo, los derrames, entre otros (Bozlaker *et al.*, 2013; Kara *et al.*, 2015). Sin embargo, la técnica de detección utilizada no fue lo suficientemente sensible para registrarlos como componentes de las muestras de *R. mangle*, pues aún en árboles procedentes de sitios con un alto impacto de la industria petrolera (refinerías, derrames de petróleo, etc.) se han reportado valores de 0.000002 % de Vanadio y 0.000023 % masa de níquel utilizando un ICP-MS, mientras que el límite de detección del equipo utilizado MEB-EED es de 0.01 % masa.

Por lo que se consideró el hecho, de que el azufre y molibdeno únicamente se registró en las submuestras del sitio contaminado durante periodos específicos de la vida de los árboles muestreados. Aun cuando estos elementos son considerados como micronutrientes en las plantas, los niveles elevados reportados en las muestras del sitio contaminado permitieron considerarlos como indicadores de la contaminación por derrames de crudo, pues el azufre forma parte del petróleo crudo (1 % aproximadamente), en el caso particular del Mo está ligado a procesos de refinamiento del petróleo (Balouet *et al.*, 2012).

De acuerdo con el historial de actividades en el campo Petrolero Cinco Presidentes, se observó un periodo de máxima producción de crudo comprendido de 1963 a 1970, periodo en donde también se reportó la presencia de azufre en los anillos de crecimiento de *R. mangle*, con niveles de 0.06 % S (1970), 0.09 % S (1968), 0.08 % S (1964) y 0.09 % S (1962) (Figura 8); considerando que el nivel de azufre normal en la madera es de 0.01 %, los niveles registrados en los anillos mencionados son seis veces superiores.

Por otro lado, también se determinó la presencia de Mo durante el periodo de máxima producción del campo petrolero (año 1967 y 1972) y previo a esto, aún durante las actividades de exploración (año 1954 y 1957), cuando se construyeron carreteras y toda la infraestructura para la extracción

y transporte del petróleo. Todas estas actividades, que implicaron la quema de combustibles, generaron impacto en la química de los árboles de la laguna El Yucateco, además de existir la posibilidad de que el Mo se haya dispersado en el aire desde la petroquímica La Venta y depositado en el suelo en donde crecieron los árboles de *R. mangle*. Este fenómeno es expresado por Odabasi *et al.* (2016), pues la presencia de Mo mostró tendencias crecientes en los sitios industriales, siendo sustancialmente más altas que el sitio testigo, sugiriendo que estos elementos son adecuados para la investigación de variaciones históricas de eventos de contaminación por actividades de una refinera cercana. El ancho de anillo no se vio influenciado directamente por estos elementos, sin embargo, su presencia coincidió con el periodo de máxima producción.

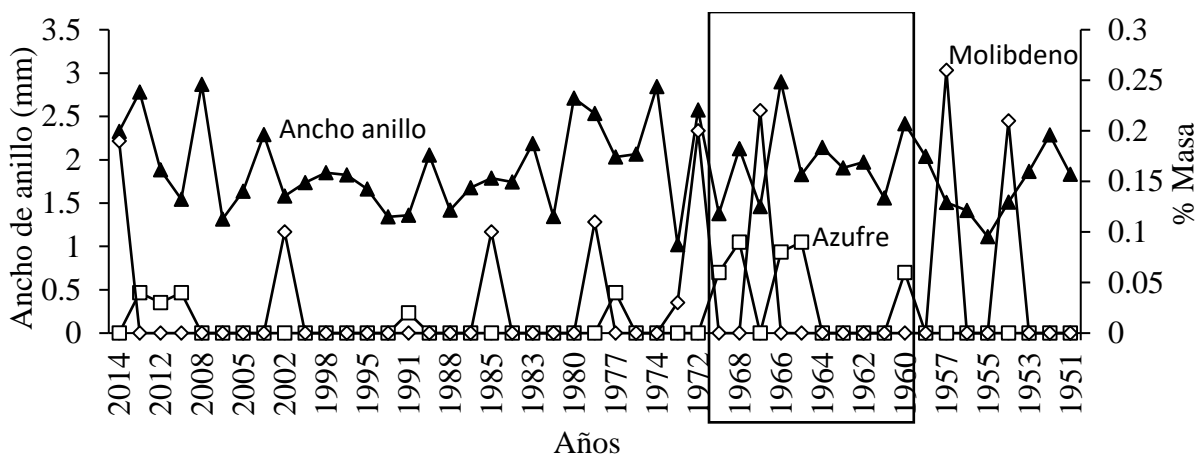


Figura 8. Patrones dendroquímicos de azufre (cuadrados) y Molibdeno (rombos) vs ancho de anillo (triángulos negros) en los anillos de crecimiento del árbol de la laguna El Yucateco. Periodo de máxima producción (Franja línea continua).

3.4.3 Suelos de manglar

Los suelos en donde crecieron los árboles muestreados tanto en el sitio contaminado (laguna El Yucateco) como en el sitio no contaminado (laguna La Palma) fueron caracterizados para conocer los parámetros que se observan en el cuadro 2. Una de las principales incógnitas fue la cantidad de petróleo presente en los suelos muestreados, por lo que se determinó la fracción de hidrocarburos pesados del petróleo, los cuales de acuerdo con la normativa nacional vigente

(NOM-138-SEMARNAT/SAA1-2012) representan la mezcla de hidrocarburos cuyas moléculas contengan entre 28 y 40 átomos de carbono. Los resultados variaron en los sitios de estudio, ya que el suelo del sitio no contaminado registró una concentración de $522.54 \pm 134.82 \text{ mgkg}^{-1}$, mientras que la concentración en el sitio contaminado fue de $1,529.48 \pm 265.04 \text{ mgkg}^{-1}$ (Cuadro 2); ambas por debajo del límite máximo permisible en suelos para conservación ($3,000 \text{ mgkg}^{-1}$). Sin embargo, la presencia de los HFP (Hidrocarburos Fracción Pesada) en el sitio contaminado es casi tres veces mayor que en el no contaminado.

En comparación a las concentraciones registradas en los suelos del área de influencia del campo Cinco Presidentes, las concentraciones registradas en esta investigación son muy bajas, pero aún expresan la presencia del petróleo contenido en el suelo. Retomando que el factor común que se consideró para la selección de los sitios de muestreo, el tipo de suelo orgánico (Domínguez-Domínguez *et al.*, 2011; Zavala-Cruz y García-López, 2012) es importante entender la interacción del petróleo con la matriz del suelo. La fracción pesada de hidrocarburos se encuentra en niveles altos en los suelos Histosoles porque posiblemente están adsorbidos en la materia orgánica y su degradación es muy lenta debido a las condiciones anaerobias la mayor parte del año (Domínguez-Domínguez *et al.*, 2011). Esta característica, hace que las especies como *Rhizophora mangle*, expuesta a derrames de petróleo tengan la capacidad de brindar un servicio ambiental como atenuadores naturales de la toxicidad y disminución de la concentración de crudo derramado (Adams *et al.*, 2015), pues esta especie es considerada fitorremediadora (Moreira *et al.*, 2011).

Los pH reportados para el suelo del sitio contaminado fueron de 5.8 y el del suelo del sitio no contaminado de 5.4 (Cuadro 2), ambos considerados ácidos, esto es característico de los suelos Histosoles pues la degradación de la materia orgánica presente en abundancia en los primeros 100 cm (Zavala-Cruz y García-López, 2012). La variación en el pH puede liberar o absorber ciertos elementos en la matriz del suelo ya que se pueden transformar en formas más biodisponibles como es el caso de los sulfatos, pues el azufre es liberado en pH bajos debido a un intercambio de aniones entre el halógeno, aluminio e incluso óxidos de hierro que lo tienen secuestrado (Sheppard *et al.*, 2008).

Cuadro 2. Caracterización inicial de los suelos del sitio contaminado y no contaminado.

Suelo	Humedad (%)	pH	Hidrocarburos Fracción Pesada (mgkg⁻¹)
Contaminado	86.33	5.8±0.1	1529.48 ± 265.04
No Contaminado	67.10	5.4±0.06	522.54 ± 134.82

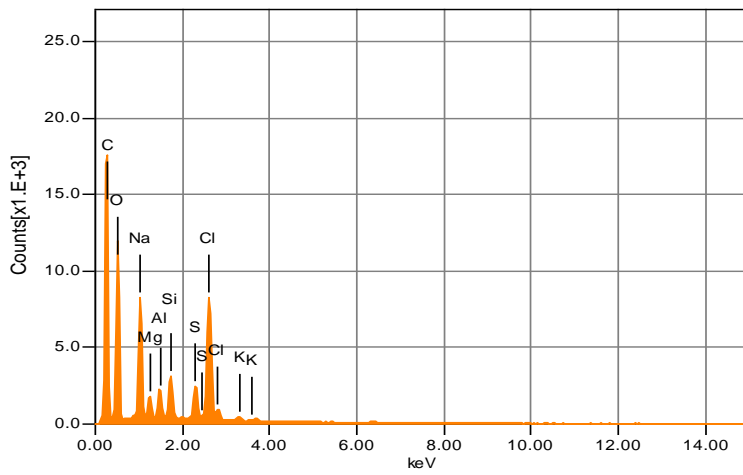
Además de estas variables, los suelos muestreados también se analizaron por microscopía electrónica de barrido y espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (MEB-EED) para conocer su composición química elemental. Los resultados reportaron la presencia de los mismos elementos en ambos sitios, los cuales incluyen el carbono, oxígeno, sodio, magnesio, aluminio, silicio, azufre, cloro, potasio, calcio y hierro. Dentro de las diferencias entre los suelos se observó que la presencia de C (54.41 %) en el sitio contaminado es casi dos veces mayor a la determinada en el suelo del sitio no contaminado (26.78 % C), mientras las concentraciones de oxígeno se mantuvieron en un promedio de 33 % en ambos suelos. Esto lleva al análisis de los elementos que marcaron la disminución en la cantidad de carbono en el sitio no contaminado; siendo el sodio y el cloro los elementos que se presentaron en niveles aproximadamente tres veces más altos en el suelo del sitio no contaminado (13.10 % Na y 11.36 % Cl) que las registradas en el suelo del sitio contaminado (4.13 % Na y 3.54 % Cl), la baja salinidad se puede explicar porque este sitio se encuentra más alejado del Golfo de México, ingresando la marea a través de la boca del río Tonalá y del río Chicozapote con un recorrido de 19.5 km. Retomando la premisa que estos elementos que forman el NaCl (la sal más representativa en el agua de mar), indican los niveles de salinidad presentes en el suelo (Figura 9).

Esto puede deberse a que los árboles de *R. mangle* muestreados en la laguna La Palma se encontraban a 230 m al noreste de esta laguna, en depresiones de turba con suelos Histosoles, considerados como manglares de cuenca, los cuales se caracterizan por inundarse de forma estacional y durante las mareas más altas, por lo que su posición en el microrelieve hace que las inundaciones no sean constantes y el agua estancada se evapore eventualmente, salinizando así los suelos (Agráz-Hernández *et al.*, 2011; Woodroffe *et al.*, 2016); además, el sitio se ubica más cerca

del Golfo de México (9.3 km) en comparación con el sitio contaminado, por lo que las mareas ingresan más NaCl a través de la boca de Santa Ana y la laguna El Carmen (a 1,150 m del sitio).

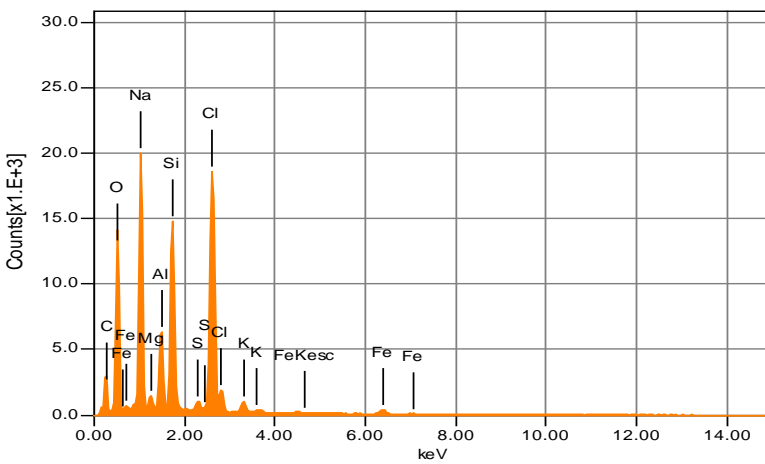
En los ambientes lagunares se presenta este tipo de manglares y debido al poco flujo de agua se favorece la acumulación de carbono orgánico derivado del manglar (Twilley 1985), especialmente en los manglares de cuenca ubicados en depresiones o zonas cóncavas de las planicies de inundación lagunar (Domínguez-Domínguez *et al.*, 2011). En el caso del Histosol del sitio contaminado, la mayor formación de carbono orgánico es resultado de la biomasa generada por los árboles de mangle y las condiciones de inundación casi todo el año (García-López *et al.*, 2006), además de la contribución por otras fuentes de carbono como son los derrames de petróleo.

a)



Elemento	% Masa
C	54.41
O	32.91
Na	4.13
Mg	0.71
Al	0.90
Si	1.44
S	1.41
Cl	3.54
K	0.14
Ca	0.28
Fe	0.13

b)



Elemento	% Masa
C	26.78
O	33.20
Na	13.10
Mg	0.70
Al	3.53
Si	8.41
S	0.49
Cl	11.36
K	0.73
Fe	0.89

Figura 9. Composición química elemental de los suelos del a) sitio contaminado y del b) sitio no contaminado.

3.5 Conclusiones

La construcción del historial de eventos de contaminación por derrames de petróleo en el campo Cinco Presidentes fue posible gracias a la búsqueda exhaustiva de documentos impresos y digitales, los cuales permitieron identificar periodos de interés (inicio de actividades de exploración y producción, años de mayor producción de petróleo) así como corroborar la presencia de hidrocarburos a través del tiempo en sedimentos, suelos y cuerpos de agua en el área de influencia de dicho campo petrolero.

El análisis dendroquímico de las submuestras de las secciones a alturas del fuste (0.30, 1.0 y 1.30 m después de la última raíz aérea), detectaron carbono, oxígeno, sodio, cloro, potasio, calcio en niveles similares. Se detectó la presencia de azufre y molibdeno únicamente en las submuestras cortadas a 0.30 m de la última raíz. Debido a esto no se consideró la translocación vertical.

Los anillos de crecimiento de los árboles muestreados en el sitio contaminado, así como el no contaminado, determinó la presencia de elementos como carbono, oxígeno, sodio, cloro, potasio, calcio, con variaciones en los niveles de sodio y calcio, principalmente. La presencia de azufre y molibdeno en los anillos de crecimiento en los años que coinciden con los eventos de contaminación y actividades relacionadas con la industria petrolera permitió relacionar ambos factores, por lo que la química de los anillos de *Rhizophora mangle* puede ser un indicador de los cambios ambientales debido a la contaminación por petróleo.

La concentración de carbono en el suelo contaminado es casi dos veces mayor que la concentración del suelo del sitio no contaminado, lo que lleva a la conclusión de que, además de la hojarasca generada sobre el suelo orgánico inundado la mayor del año, existe una fuente de este elemento a través de los derrames de petróleo que han impactado el sitio por décadas.

No se detectó la presencia de metales pesados en el suelo ni en la madera de *R. mangle*, probablemente por el límite de detección del MEB-EED, ya que, de acuerdo con la literatura, el níquel y vanadio, los metales pesados con mayor abundancia en el petróleo, se encuentran en niveles por debajo de 0.01 % masa.

3.6 Agradecimientos

Al Laboratorio de Anatomía de la Madera del Instituto de Ecología A. C. Campus Xalapa, Veracruz, en especial al Ing. José Luis Solís, quien realizó los cortes en las secciones transversales de *R. mangle*, así como al Laboratorio de Análisis y Caracterización de la División Académica de Ingeniería y Arquitectura de la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco y a la M.I. Anabel González Díaz, encargada de los análisis de Microscopía Electrónica de Barrido y Espectroscopía de Energía Dispersiva de Rayos X.

3.7 Referencias

- Adams, R. H., Castillo-Acosta, O., Escalante-Espinosa, E., Zavala-Cruz, J. 2011. Natural attenuation and phytoremediation of petroleum hydrocarbon impacted soil in tropical wetland environments. In: Torres, L. G., Bandala, E. R. (eds). Remediation of soils and aquifers. Nova Science Publishers Inc, New York. 1–23.
- Adams, R. H., Domínguez-Rodríguez, V. I., Zavala-Cruz, J. 2015. *Vibrio fischeri* bioassay for determination of toxicity in petroleum contaminated soils from tropical Southeast Mexico. *Sains Malaysiana*, 44: 337–346
- Agraz-Hernández, C. M., García-Zaragoza, C., Iriarte-Vivar, S., Flores-Verdugo, F. J., Moreno-Casasola, P. 2011. Forest structure, productivity and species phenology of mangroves in the La Mancha lagoon in the Atlantic coast of Mexico. *Wetlands Ecol. Manage.* 19: 273–293.

- Al-Baldawi, I. A., Abdullah, S., Rozaimah, S., Nurina, A., Fatiha, S., Mushrifah, I. 2015. Phytodegradation of total petroleum hydrocarbon (TPH) in diesel contaminated water using *Scirpus grossus*. *Ecol. Eng.* 74: 463–473.
- Aulis, R. 2015. Evaluación geológica y petrolera del campo cinco presidentes en la cuenca salina del istmo. Tesis de licenciatura. Universidad Autónoma de México. México, D. F. 106 p.
- Balouet, J. C., Smith, K. T., Vroblesky, D.; Oudijk, G. 2009. Use of dendrochronology and dendrochemistry in environmental forensics: Does it meet the Daubert criteria? *Environ. Forensics*, 10: 268–276.
- Balouet, J. C., Burken, J. G., Karg, F., Vroblesky, D., Smith, T. K., Grudd, H., Rindby, A., Beaujard, F., Chalot, M. 2012. Dendrochemistry of multiple releases of chlorinated solvents at a former industrial site. *Environ. Sci. Technol.* 46: 9541–9547.
- Bernabé-Santiago, R., Ávila-Calderón, L. E., Rutiaga-Quiñones, J. G. 2013. Chemical components of the wood of five pine species of Morelia, Michoacán. *Madera y Bosques*, 19: 21-35.
- Botello, A.V., Páez, O.F. 1986. El Problema Crucial: La Contaminación. Serie Medio Ambiente en Coatzacoalcos. Centro de Ecodesarrollo. México. 180p.
- Botello, A. V., Villanueva, S. 1987. Evaluación Geoquímica del río Calzada: los impactos del petróleo. En: Toledo A., Botello A. V., Herzig M. El pantano: una riqueza que se destruye. Serie Medio Ambiente de Coatzacoalcos, vol. 12. CECODES. México, D. F. 37-99.
- Bozlaker, A., Buzcu-Güven, B., Fraser, M.P., Chellam, S. 2013. Insights into PM10 sources in Houston, Texas: role of petroleum refineries in enriching lanthanoid metals during episodic emission events. *Atmos. Environ.* 69: 109–117.
- Burken, J. G., Vroblesky, D. A., Balouet, J. C. 2011. Phytoforensics, Dendrochemistry, and Phytoscreening: New Green Tools for Delineating Contaminants from Past and Present. *Environ. Sci. Technol.* 45: 6218–6226
- Carugati, L., Gatto, B., Rastelli, E., Lo Martire, M., Coral, C., Greco, S., Danovaro, R. 2018. Impact of mangrove forests degradation on biodiversity and ecosystem functioning. *Nature Scientific Report*.

- Celis, L., Botello, A.V., Mendelewicz, M., Díaz G. 1987. Actividades del proyecto CARIPOL en la zona costera de México: I. Hidrocarburos disueltos. *Caribbean Journal of Science*, 23: 11-18.
- CIMADES. 2001. Estudios e Investigación. Archivo interactivo. Gobierno del Estado de Tabasco, México.
- CNH, 2014. Cuencas del Sureste, Aguas Someras, Síntesis Geológico Petrolera.
- Domínguez-Domínguez, M., Zavala-Cruz, J., Martínez-Zurimendi, P. 2011. Manejo forestal sustentable de los manglares de Tabasco. Secretaría de Recursos Naturales y Protección Ambiental. Colegio de Postgraduados. Villahermosa, Tabasco, México. 137 p.
- Domínguez-Domínguez, M., Martínez-Zurimendi, P. 2019. Beneficios ambientales, usos forestales maderables y no maderables del manglar en la planicie costera. En: La biodiversidad en Tabasco. Estudio de Estado. Vol. I. CONABIO, México. 243-247.
- Domínguez-Domínguez, M., Zavala-Cruz, J., Rincón-Ramírez, J. A., Martínez-Zurimendi, P. 2019. Management strategies for the conservation, restoration and utilization of mangroves in Southeastern Mexico. *Wetlands*, 1-13.
- Freedman, B. 1989. Environmental ecology. The impacts of pollution and other stresses on ecosystem structure and function. Academic Press. San Diego, CA. 424 p. ISBN 0-122-66540-6
- Fry, B., Cormier, N. 2011. Chemical Ecology of Red Mangroves, *Rhizophora mangle*, in the Hawaiian Islands. *Pacific Science*, 65:219 – 234.
- García-Hernández, L., García, S. N. 2003. Derrames de hidrocarburos del petróleo en Tabasco. Orígenes y situación actual. *Kuxulkab´*, 9: 19-22.
- García-López, E., Zavala-Cruz, J., Palma-López, D.J. 2006. Caracterización de las comunidades vegetales en un área afectada por derrames de hidrocarburos. *Terra Latinoamericana*, 24: 17-26.
- Granados-Puerto, S., Valdés-Lozano, D., Real-De León, E. 2017. Carbono orgánico en sedimentos de la laguna costera El Yucateco, Tabasco, México, procesos de transformación del

- nitrógeno. En: Paz F., Torres R., Velázquez A. (Eds.) Estado Actual del Conocimiento del Ciclo del Carbono y sus Interacciones en México: Síntesis a 2017. Programa Mexicano del Carbono A.C. 165 p.
- González, S. A. (15 de julio de 2015). Viejo derrame envenena la laguna El Yucateco. Cultivos y pastizales son afectados por el aceite estancado al ser arrastrado por las corrientes. Tabasco Hoy. Recuperado de <https://www.tabascohoy.com/nota/259158/viejo-derrame-envenena-la-laguna-el-yucateco>
- Kara, M., Hopke, P.K., Dumanoglu, Y., Altiok, H., Elbir, T., Odabasi, M., Bayram, A., 2015. Characterization of PM using multiple site data in a heavily industrialized region of Turkey. *Aerosol Air Qual. Res.* 15: 11–27.
- Krauss, K.W., Lovelock, C.E., McKee, K.L., Lopez-Hoffman, L., Ewe, S.M.L., Sousa, W.P. 2008. Environmental drivers in mangrove establishment and early development: a review. *Aquat Bot* 89:105–127.
- Law, R.J., Dawes, V.J., Woodhead, R.J., Matthiessen, P. 1997. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in seawater around England and Wales. *Mar. Pollut. Bull.* 34: 306-322
- Liberal del Sur. (09 de noviembre de 2017). Derrame de crudo aniquila a la fauna del río Tonalá. El Liberal. Recuperado de <http://liberal.com.mx/derrame-de-crudo-aniquila-a-la-fauna-de-el-rio-tonala/>
- Michalak I., Marycz K., Basinska K., Chojnacka K. 2014. Using SEM-EDX and ICP-OES to Investigate the Elemental Composition of Green Macroalga *Vaucheria sessilis*. *Scientific World Journal*, 1-8.
- Mills, M.A., J.S. Bonner, J.M. McDonald, Ch.A. Page y L. Autenrieth. 2003. Intrinsic bioremediation of a petroleum impacted wetland. *Marine Pollut. Bull.* 46: 887-899.
- Moreira I., Oliveira O., Triguise J., Dos Santos A., Queiroza A., Martinsa C., Silva C., Jesusa R. 2011. Phytoremediation using *Rizophora mangle* L. in mangrove sediments contaminated by persistent total petroleum hydrocarbons (TPH's). *Microchemical Journal*, 99: 376–382.
- Mutalib, M. A., Rahman, M.A., Othman, M.H.D., Ismail, A.F., Jaafar, J. 2017. Scanning Electron Microscopy (SEM) and Energy-Dispersive X-Ray (EDX) Spectroscopy. In: Hilal, N.,

- Fauzi, H., Matsuura, T., Oatley-Radcliffe, D. (eds). Membrane Characterization. Elsevier. 161-179.
- Naidoo, G., 2006. Factors contributing to dwarfing in the mangrove *Avicennia marina*. *Ann. Bot.* 97: 1095–1101.
- NMX-AA-134-SCFI-2006. Suelos- Hidrocarburos Fracción Pesada por extracción y gravimetría- Método de prueba.
- NOM-138- SEMARNAT/SSA1-2012. Límites máximos permisibles de hidrocarburos en suelos y lineamientos para el muestreo en la caracterización y especificaciones para la remediación.
- NOM-021-SEMARNAT-2000. Que establece las especificaciones de fertilidad, salinidad y clasificación de suelos, estudios, muestreo y análisis.
- Odabasi, M., Ozgunerge Falay, E., Tuna, G., Altioek, H., Kara, M., Dumanoglu, Y., Bayram, A., Tolunay, D., Elbir, T., 2015. Biomonitoring the spatial and historical variations of persistent organic pollutants (POPs) in an industrial region. *Environ. Sci. Technol.* 49: 2105–2114.
- Odabasi, M., Tolunay, D., Kara, M., Falay, E. O., Tuna, G., Altioek, H., Dumanoglu, Y., Bayrama, A., Elbir, T. 2016. Investigation of spatial and historical variations of air pollution around an industrial region using trace and macro elements in tree components. *Sci. Total Environ.* 550:1010–1021.
- Ortiz, R., Siebe, C., Díaz, G., Cram, S. 2007. Fuentes de hidrocarburos en suelos orgánicos. *Terra Latinoamericana*, 25: 105-113.
- Ortiz-Salinas R., Cram S., Sommer I. 2012. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHS) in soils of the low alluvial plain in the state of Tabasco, Mexico. *U Ciencias* 28: 131-144.
- Paz, F. F. J. 2008. Determinación de la composición química de la madera obtenida del primer clareo en árboles de melina (*Gmelina arborea Roxb.*), de una plantación proveniente del departamento de Izabal. Tesis de licenciatura. Universidad de San Carlos de Guatemala Facultad de Ingeniería Escuela de Ingeniería Química. 122 p.

- PEMEX.1985. Diagnóstico del entorno e instalaciones unidad petroquímica La Venta. Subdir. de Planeación y Coordinación. Gerencia de Coordinación y Centros de Protección Ambiental. 43 p.
- Pirkkalainen, K., Peura, M., Leppänen, K., Salmi, A., Meriläinen, A., Seranpää, P., Serimaa, R. 2012. Simultaneous X-ray diffraction and X-ray fluorescence microanalysis on secondary xylem of Norway spruce. *Wood Sci. Technol.* 46: 1113–1125.
- Ponce, V. M. G. 2012. Los contaminantes orgánicos persistentes en la Laguna El Yucateco, Tabasco, México: Una década de estudio. Tesis de Doctorado. Universidad Autónoma de México, D. F. 285 p.
- Pons-Jiménez M., Guerrero-Peña A., Zavala-Cruz J. 2011. Removal of oil and petroleum compounds from soils with different physical and chemical characteristics. *UCiencia*, 27:1-15.
- Prensa, J. M. 2015. Bases de conocimiento. Estructura, composición y clasificación de la madera. Artículos de divulgación técnica sobre acabado, cuidado y protección de la madera N°1. *CEDRIA*.
- Saint-Laurent, D., Duplessisb, P., St-Laurent, J., Lavoie, L. 2011. Reconstructing contamination events on riverbanks in southern Québec using dendrochronology and dendrochemical methods. *Dendrochronologia*, 29: 31–40.
- SARH. 1978. Estudio agrológico de los suelos de la primera fase, 1a. etapa del Plan Chontalpa. Dirección General de Estudios, Subdirección de Agrología. México, D. F. 231 p.
- Sheppard, P. R., Ort, M. H., Anderson, K. C., Elson, M. D., Vázquez-Selem, L., Clemens, A. W., Little, N. C., Robert, J. 2008. Multiple dendrochronological signals indicate the eruption of Parícutin Volcano, Michoacan, Mexico. *Tree-ring research*, 64: 97–108
- Siebe, C., S. Cram, A. Herre, y N. Fernández-Buces, 2005. Distribución de metales pesados en los suelos de la llanura aluvial baja del Activo Cinco Presidentes, Tabasco, p. 431-450. In: A. V. Botello, J. Rendón-von Osten, G. Gold-Bouchot y C. Agraz-Hernández (Eds.). *Golfo de México Contaminación e Impacto Ambiental: Diagnóstico y Tendencias*, 2da Edición.

- Univ. Autón. de Campeche, Univ. Nal. Autón. de México, Instituto Nacional de Ecología. 696 p.
- Scharnweber, T., Hevia, A., Buras, A., Van der Maaten, E., Wilmking, M. 2016. Common trends in elements? Within- and between-tree variations of wood chemistry measured by X-ray fluorescence — A dendrochemical study. *Sci. Total Environ.* 566–567.
- Smith, K.T., Balouet, J.C., Oudijk, G., 2008. Elemental scanning of an increment core using EDXRF: from fundamental research to environmental forensics applications. *Dendrochronologia*, 26: 157–163.
- Smith, T. K., Balouet, J. C., Shortle, W. C., Chalot, M., Beaujard, F., Grudd, H., Vroblesky, D. A., Burken, J. G. 2014. Dendrochemical patterns of calcium, zinc, and potassium related to internal factors detected by energy dispersive X-ray fluorescence (EDXRF). *Chemosphere*, 95: 58–62.
- Sugiyama, I., Williams-Jones, A.E. 2018. An approach to determining nickel, vanadium and other metal concentrations in crude oil. *Analytica Chimica Acta* 1002: 18-25.
- Sun, C., Zhang, Z., Cao, H., Xu, M., Xu, L. 2019. Concentrations, speciation, and ecological risk of heavy metals in the sediment of the Songhua River in an urban area with petrochemical industries. *Chemosphere*, 219: 538-545.
- Tendel, J., Wolf, K. 1987. Distribution of nutrients and trace elements in annual rings of pine trees (*Pinus silvestris*) as an indicator of environmental changes. *Experientia*, 44: 976-980.
- Trujillo, N. A., Zavala, C. J. 1990. Evaluación de la contaminación por hidrocarburos aromáticos y metales pesados en los suelos del ejido la Ceiba, Huimanguillo, Tabasco. CEICADES-CP. H. Cárdenas, Tabasco. 43 p.
- Twilley, R.R. 1985. The exchange of organic carbon in basin mangrove forests in a southwest Florida estuary. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 20: 543–57.
- Urrelo, D. F., Leal, L., Bozo, C. 2016. Chemical content of the wood of *Tabebuia impetiginosa* (MART. EX DC) standley from rural community Ocho Hermanos, municipality el Carmen Rivero Torrez, department of Santa Cruz. *Bolivian Journal of Chemistry*, 33: 104-115.

- Vasubabu, M., Suresh, Habub, C., Jeevan Kumar, R. 2016. Studies on chemical elements analysis of wood using SEM-EDAX. *Int. J. Chem. Sci.* 14: 733-738.
- Vázquez-Navarrete, C. J., Pereyra D. R. E. 2019. Sectores económicos. En: La biodiversidad en Tabasco. Estudio de Estado. Vol. I. CONABIO, México. 111-116.
- Woodroffe C.D., Rogers K., McKee K.L., Lovelock C.E., Mendelsohn I.A., Saintilan N. 2016. Mangrove sedimentation and response to relative sea-level rise. *Annu. Rev. Mar.* 8, 243–66.
- Yanosky, T. M.; Hupp, C. R.; Hackney, C. T. 1995. Chloride concentrations in growth rings of *Taxodium Distichum* in a saltwater-intruded estuary. *Ecol. Applic.* 5 (3), 785–792.
- Zavala-Cruz, J. 1990. Regionalización natural e impacto petrolero en el Distrito Agua Dulce, Tabasco. Instituto de Recursos Bióticos de Tabasco A. C. CEICADES. Colegio de Posgraduados. 153 p.
- Zavala-Cruz, J. 1996. Impacto de las actividades petroleras sobre la hidrología superficial del distrito Agua Dulce, Tabasco, México. pp. 505-520. In: Vázquez-Botello, A., J.L. Rojas-Galaviz, J.A. Benítez y D. Zárate-Lomelí (eds.). Golfo de México. Contaminación e impacto ambiental: diagnóstico y tendencias. EPOMEX Serie Científica 5. Universidad Autónoma de Campeche. Campeche, México.
- Zavala-Cruz, J. 2004. Índices de contaminación por petróleo y prácticas de recuperación de suelos con pastizal en el Activo Cinco Presidentes, Tabasco. Tesis de Doctor en Ciencias. Colegio de Postgraduados. Montecillo, estado de México.
- Zavala-Cruz, J., Gavi, R. F., Adams, S. R., Ferrera-Cerrato, H. R., Vaquera, H. H., Palma-López, D. J., Domínguez, E. J. M. 2005. Derrames de petróleo en suelos y adaptación de pastos tropicales en el Activo Cinco Presidentes, Tabasco. *Terra* 23: 293-302.
- Zavala-Cruz, J. y García-López, E (Eds). 2012. Suelo y Vegetación de la cuenca baja del Río Tonalá, Tabasco. Publicación especial del Colegio de Postgraduados, Campus Tabasco. H. Cárdenas, Tabasco, México. 142 p.

4. CONCLUSIONES GENERALES

Anatómicamente los anillos de crecimiento de *Rhizophora mangle* están formados por una banda de color oscuro con pocos vasos de conducción, considerada como la madera temprana, y otra banda de color claro brillante con mayor presencia de vasos de conducción, considerada madera tardía. El límite de los anillos de crecimiento fue difuso, lo que dificultó la efectividad de la técnica de fechado cruzado para realizar la datación y medición del ancho de anillo en las muestras tomadas a las tres alturas del fuste (0.30, 1.0 y 1.30 m después de la raíz aérea). Las edades de los árboles fueron 131, 146 y 183 años en la rodaja a 0.30 m. No se observó un patrón de crecimiento definido a través del tiempo de las cronologías hechas, ya que las correlaciones entre las mediciones de ancho de anillo de los árboles analizados fueron muy bajas y el análisis de regresión lineal simple y múltiple entre el ancho de anillos y las variables climáticas, temperatura y precipitación, demostraron también baja correlación. Resulta conveniente el análisis de otras variables abióticas a través del tiempo, como la salinidad o el fotoperiodo para indagar aún más sobre la periodicidad de los anillos que forma *R. mangle* y efecto de la industria petrolera que podría generar alteraciones fisiológicas en estos árboles.

La metodología usada a través del microscopio electrónico de barrido con el espectroscopio de energía dispersiva de rayos X, permitió identificar mediante el análisis de distribución de los elementos, las fronteras de los anillos de crecimiento con base en la abundancia o disminución de la presencia de carbono, confirmando la anualidad de los anillos de crecimiento.

Las secciones transversales de madera de *R. mangle* se analizaron para conocer su composición química elemental, no encontrando diferencia entre los niveles de los elementos C, O, Na, Cl, K, Ca que constituyeron las muestras cortadas a 0.30, 1.0 y 1.30 m después de la última raíz aérea, considerando que no existe translocación vertical.

Los patrones dendroquímicos exhibidos por las submuestras de *R. mangle* del sitio contaminado difieren de aquellos del sitio no contaminado, respecto a los niveles en los que se encuentran los elementos químicos que componen la madera de esta especie (C, O, Na, Cl, K, Ca). La tendencia en estos patrones indica el posible efecto de un factor de estrés que modificó la química de los anillos de crecimiento registrada el periodo de mayor actividad de la industria petrolera en el campo Cinco Presidentes.

Al principio de esta investigación se esperó detectar metales pesados asociados al petróleo, tales como el níquel y el vanadio, sin embargo, no se presentaron en las muestras analizadas de suelo, así como de las muestras dendroquímicas de los anillos de crecimiento de *R. mangle*. El límite de detección del equipo utilizado MEB-EED es de 0.01 % masa y podría no detectar los valores de Vanadio y Níquel. Se consideró al azufre y molibdeno como elementos indicadores de contaminación por actividad petrolera, los cuales se encontraron en niveles por encima de lo reportado como normal en la composición de la madera.

El carbono presente en el suelo Histosol del sitio contaminado fue casi tres veces mayor que el reportado en el Histosol sin contaminación, considerando que la fuente de carbono en un manglar sin perturbación es la integración de la hojarasca al suelo, entonces en el sitio contaminado pudo existir otro factor que introdujera mayor cantidad de este elemento en el suelo. El petróleo entrampado se puede considerar como la fuente de mayor abundancia, ya que los resultados de hidrocarburos fracción pesada en el suelo del sitio contaminado son igualmente tres veces más altos que en el sitio no contaminado; además de las aportaciones por los frecuentes derrames de petróleo.