



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE MÉXICO



FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES IZTACALA

**“Reconstrucción histórica ambiental
reciente de la contaminación por
metales pesados del Valle de México.”**

T E S I S

PARA OBTENER EL TÍTULO DE

BIÓLOGO

P R E S E N T A

**MARÍA DE LOURDES PICAZO
CERVANTES**

DIRECTOR Y ASESOR

Dr. Guillermo Javier Horta-Puga.

LOS REYES IZTACALA, MÉXICO

2011





Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

AGRADECIMIENTOS

El esfuerzo de muchos años de estudio se ve culminado con la realización de esta tesis, que marca el final de una etapa muy importante en mi vida, todas las personas que conocí a lo largo de todos estos años contribuyeron a mi formación personal y me forjaron a ser mejor cada día, es por eso que este logro es dedicado principalmente a Dios por dejarme vivir y darme tantas cosas buenas como mi familia y mis amigos que siempre están a mi lado y me apoyan en todas mis decisiones.

A MIS PADRES

Es la parte más difícil de todo, poder escribir lo mucho que los quiero en tan pocos párrafos, como resumir todo lo que significan para mí son las personas más importantes en mi vida, sin ustedes yo no estaría en este mundo y mucho menos escribiendo esto. Gracias por ser los mejores padres, aunque no estén juntos en este momento siempre buscan lo mejor para nosotros, son mi ejemplo a seguir y lo que más deseo es que se sientan orgullosos, esta tesis no sólo es mi esfuerzo si no el de ustedes que siempre me apoyaron para que terminara mis estudios. Lo que sigue será mejor por que ya me dieron la mayor herencia que es estudiar como hace muchos años se los dije, me mandan preparada para la siguiente etapa de mi vida no se preocupen voy bien gracias a ustedes y espero retribuirles mil veces, todo lo que hicieron por la más pequeña de sus hijas LOS AMO.

A MI MAMÁ

María eres la mejor persona que conozco das todo por lo que amas, te preocupas por todos, eres el sostén de nuestra familia, se que cuando me regañas es por mi bien aunque a veces no lo veo así, gran parte de lo que soy es por ti, por darme la vida y cuidarme día a día, por todos tus desvelos y esos corajes que luego te hago pasar, mami se que estas un poco triste por el deceso

de mi abuelito pero recuerda que el nos cuida a todos. **RECUERDA QUE TE AMO MAS QUE NADA EN ESTE MUNDO** te admiró si tan sólo fuera la mitad de buena de lo que tu eres, por que mami me dejaste una tarea muy difícil superarte a ti son palabras mayores pero verás que te sentirás orgullosa. Gracias por estar conmigo siempre y recuerda que me tienes a tu lado.

A MI PAPÁ

Abraham, cuando era chiquita siempre quise estudiar en la UNAM por ti y luche hasta conseguirlo, ya que yo quería ser universitaria como tú, lo logré papá, eres una de las personas mas inteligentes que conozco admiró lo que eres hoy , por que se lo mucho que te costo llegar hasta donde estás. Soy una parte de ti creo la más inquieta, espero que te sientas orgulloso ya que sin tu ayudá no estaría escribiendo esta dedicatoría .Gracias por preocuparte por mí y por tu esfuerzo, se que no estoy mucho tiempo contigo, pero pa tu me has enseñado tantas cosas que hoy son gran parte de este logró.**TE AMO MUCHISIMO** y no olvides que aqui estoy para cuando me necesites.

A MIS HERMANOS

Claudia y Roberto se que muchas veces peleamos pero es típico de hermanos que sería de su vida sin mí, a quién molestarían ja jaj, pero quiero que sepan que los toleró jaja no es cierto los **AMO MUCHISIMO** mi vida no sería la misma sin ustedes, puerki no sabes lo mucho que te extraño aunque no te lo digo, eres mi hermana y mi compañera, toda la vida estaré para cuando me necesites por que con tus virtudes y defectos eres una persona increíble date cuenta del potencial que tienes, puerki eres sorprendente, una contadora de las grandes **TE QUIERO.**

Robert sabes eres un gran hombre con una nobleza que muchos quisieramos tener, se que hay veces que no te salen las cosas como quisieras pero te levantas

date cuenta de eso, se que has pasado momentos difíciles pero no olvides que aquí estaré, se que no te lodigo por que andamos luego peleando pero eres mi hermano y TE QUIERO con tus defectos y virtudes.

A MIS AMIGOS

Son una parte fundamental de mi vida Mijussa sabes que no sólo te considero mi amiga si no como mi hermana, por que siempre has estado en momentos tristes y felices de mi vida TE QUIERO, que sigan mas años de amistad hasta que tus hijos y mis hijos sean grades. Nancy que te puedo decir toda la carrera estuvimos juntas eres como mi mami me cuidabas y regañabas sabes que TE QUIERO, es una de las cosas que mas extrañare estar contigo trabajando, como nos acoplamos sin olvidar al mosco jajaaj, nan pero esto es el comienzo nos falta mucho tiempo mi gran amiga. Mosco sabes eres mi mejor amigo aunque luego me molestas eh, pero con tus defectos te QUIERO, agradezco el conocerte por que la verdad eres una de las mejoras personas que conozco, se que nos seguiremos viendo, no me hiré tan fácil de tu vida jaja. Angie que te puedo decir, aunque no estuviste conmigo desde el principio, eres un ser humano increíble, sensible, amable etc, el destino me puso a un angelito en mi vida TE QUIERO amiga y sabes que nuestra amistad perdurará. Perlita amiga no sabes como te extraño eh mondriga, eres increíble agradezco el conocerte por que personas como tú no se encuentran tan fácil TE QUIERO y se que aunque no te vea ahorita obvio seguiré en tu vida. Monik eres awesome, sabes es un honor tenerte en mi vida me has enseñado tantas cosas, eres un gran ejemplo TE QUIERO amiga y hay lula para mucho tiempo. Denisse te extraño, como olvidarme de ti, eres una de las personas mas divertidas que conozco somos igual de despistadas jajaajajja, soy muy afortunada de conocerte TE QUIERO denisse y ya no te desaparezcas tanto eh, amiga nos faltas muchos años juntas. Carlos eres una de las personas mas inteligente y géntil que conozco sin ti no se que sería de mi en varias materias jajaja, TE QUIERO carlos por que eres un gran amigo. Abbid

bueno que te puedo decir eres tan tierno nunca pierdas eso, me divierto mucho contigo eres increíble TE QUIERO y sabes que nos seguiremos viendo eh. Diego me caes super bien cuando no tomas eh, por que eso de cuidarte ajajja no te creas TE QUIERO y espero verte mas seguido ya eh. Saúl tenemos muchas historias juntas ajajja, te admiró mucho y me llévo super bien contigo TE QUIERO muchisimo y sabes que no te librarás tan fácil de mi se donde vives eh ajajjaja. Edith nena que te puedo decir después de mijussa eres una de las personas que tengo más tiempo de conocer jajaja, sabes que eres una mujer increíble con gran fortaleza y espíritu TE QUIERO, nena agradezco que el destino nos juntará por que nuestra amistad es para toda la vida.

Mis compañeros del laboratorio Marisol, muchas gracias por todo tu esfuerzo, dedicación y entusiasmo, por que sin ti este proyecto no estaría terminado, gracias por pasar horas, horas, horas, horas conmigo en todo la parte metodológica no lo hubiera logrado sin tu ayuda.

Milton gracias por tu apoyo en este proyecto por ser mi compañero y amigo.

A MIS ASESORES

Dr. Javier Horta Puga muchas gracias por ser tan paciente conmigo y guiarme en este proyecto, enseñandome día a día, por que es un honor que una persona que sabe tanto sea mi papá académico. Me voy con una mejor base para la siguiente etapa de mi vida GRACIAS A USTED.

Dr.Silvia Romero Rangel, Dr.Silvia Águilar Rodríguez y Dr. Daniel Jesús Muñoz Iniestra por sus correcciones tan oportunas, que formaron parte del desarrollo de mi tesis. GRACIAS.

Biol. Margarita Moreno Ramírez por su gran apoyo en la realización de mi tesis y su amistad que me brindo.

GRACIAS A NUESTRA MÁXIMA CASA DE ESTUDIOS UNAM.

RESUMEN

La ciudad de México (CM) es considerada actualmente como una de las ciudades más contaminadas a nivel mundial, principalmente por el aumento sustancias tóxicas tales como los metales pesados (MP), los cuales son emitidos al ambiente por diferentes procesos en la industria petroquímica, metalúrgica y de manufactura, así como por la quema de combustibles fósiles en los vehículos automotores y las centrales termoeléctricas. Metales pesados son elementos químicos de apariencia metálica con una densidad $\geq 5 \text{ g/cm}^3$, tales como el Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Sn, y Zn. Algunos son esenciales para el crecimiento de las plantas como el Cu, pero en concentraciones elevadas este elemento puede llegar a ser tóxico para los seres vivos.

Estos metales se pueden acumular en el ambiente, en diferentes organismos como los árboles en ellos se forman anillos de crecimiento y pueden utilizarse para recuperar la historia ambiental de la contaminación por metales pesados en un área específica.

Existen diferentes especies arbóreas que se utilizan para los estudios dendroquímicos (los cambios en las concentraciones de diversos elementos químicos en los anillos) y dendrocronológicos (los procesos de formación de estos anillos de crecimiento), principalmente los árboles de las regiones templadas que pueden ser usados para el fechado y la reconstrucción ambiental, debido a la formación de anillos de crecimiento como el Fresno que pertenece al Género *Fraxinus* de la Familia Oleaceae. Considerando lo anterior el objetivo del presente trabajo fue determinar el patrón de variación temporal de los niveles ambientales de MP en la Ciudad de México.

Para lograr nuestro objetivo se utilizó una especie arbórea del género *Fraxinus* sp. donada por la delegación Magdalena Contreras, México, D.F. que incluye un periodo de 1930 al 2008, lo que constituye un registro continuo de 79 años. La cuantificación de MP se hizo instrumentalmente usando un espectrofotómetro de absorción atómica (Varian Spectraa 880®) los elementos que se midieron fueron Ni, Cd, Cr, Pb y Cu, los 4 primeros elementos mostraron concentraciones por debajo del límite instrumental, sólo se obtuvieron resultados confiables del Cu. Las concentraciones de Cu en *Fraxinus* sp mostraron 2 periodos, donde los niveles se mantienen bajos en 1930-1976 y 1987-2008. Un periodo alto 1977-1986,

donde la concentración más alta fue 23 $\mu\text{g/g}$ en el año 1984 rebasando los niveles permisibles para las plantas indicando una contaminación por este metal.

Con los resultados obtenidos se concluyó que la tasa de crecimiento de *Fraxinus sp.* es alta, comparada con lo registrado en otras localidades, lo que sugiere que el ejemplar ha crecido vigorosamente en este periodo influenciado por los factores ambientales principalmente la irradiación.

Es posible que los niveles ambientales de Cu en la Ciudad de México, estén correlacionados con la producción de Cu y la combustión de petróleo y sus derivados, al menos para el periodo 1930-1986, aunque no es posible determinar el grado de contribución de cada fuente. Sin embargo, no se encuentra una explicación plausible del porque la correlación se pierde después de 1987.

INDICE

INTRODUCCIÓN.....1

Metales pesados como agentes contaminantes.....1

El cobre como un MP contaminante.....2

Incorporación de metales pesados en especies arbóreas.....3

Dendrocronología y reconstrucción paleoambiental.....4

Los fresnos: *Fraxinus* sp.....5

Dendroquímica y reconstrucción ambiental.....7

Contaminación por metales pesados en la ciudad de México.....9

Reconstrucción ambiental en la CM.....12

Justificación y objetivos.....12

MATERIALES Y MÉTODOS.....15

Área de estudio.....15

Recolección y obtención de muestra anuales.....16

Procesamiento químico de muestras.....18

Análisis químico instrumental.....19

RESULTADOS.....20

Tasa de crecimiento anual en el fresno *Fraxinus* sp.....20

Registro dendroquímico de los niveles ambientales de Cu en el fresno *Fraxinus* sp.....20

DISCUSIÓN.....23

Tasa de crecimiento.....23

Concentración de Cu en los anillos de crecimiento del fresno *Fraxinus* sp.....28

Fuentes de Cu en la Ciudad de México.....31

Fuentes adicionales de Cu.....35

Consideración final.....37

CONCLUSIONES.....38

LITERATURA CITADA.....40

INTRODUCCIÓN

Los metales pesados como agentes contaminantes

Los metales pesados (**MP**) son emitidos al ambiente por diferentes procesos en la industria química, metalúrgica y de manufactura, así como por la quema de combustibles fósiles en los vehículos automotores y en las centrales termoeléctricas (SEDUE 1989, Albert y Badillo 1991). Son elementos químicos de apariencia metálica con una densidad $\geq 5 \text{ g/cm}^3$, tales como el cadmio (Cd), cobalto (Co), cromo (Cr), cobre (Cu), mercurio (Hg), níquel (Ni), plomo (Pb), estaño (Sn), y zinc (Zn). En la literatura sobre contaminación se incluyen como MP, algunos elementos no metálicos como son arsénico (As) y selenio (Se). Algunos MP como son Co, Cu, Fe, Mo, Zn, etc., son indispensables para la construcción de diferentes biomoléculas presentes en los seres vivos, por lo cual se les considera elementos esenciales o micronutrientes (Fergusson 1990). Generalmente se encuentran en el ambiente en concentraciones muy bajas ($< 1 \times 10^{-6} \text{ g}$), por lo cual también se les conoce como elementos traza (Hagemeyer 1993, Nabais *et al.* 2001). Dado que la mayoría de los MP tienen aplicación directa en numerosos procesos de producción de bienes y servicios, sus niveles ambientales han aumentando ostensiblemente desde la época de la revolución industrial en el SIGLO XIX (Murozumi 1969, Nriagu 1996, Gutiérrez 1997, Weiss 1999), y en algunos casos su concentración ambiental ha llegado a ser tan alta que ha causado graves riesgos a la salud pública y ambiental, como el caso de la bahía de Minamata en Japón en los 1950s, en donde las altísimas concentraciones ambientales de mercurio (Hg) afectaron a los animales y habitantes que ingerían pescado como fuente principal de su alimentación

causándoles un envenenamiento (MacAlpine y Shukuro 1958, Smith y Smith 1975). En México en la ciudad de Torreón en el año de 1998, la población infantil presentó casos de envenenamiento por los metales de Pb, As y Cd emitidos principalmente por la fundidora de Met-Mex Peñoles (Valdés-Perezgasga 1999).

El cobre como un MP contaminante y su efecto en diferentes seres vivos.

Aunque el Cu es un MP que generalmente no se considera un peligro para la salud humana y ambiental; incluso es un micronutriente esencial que las plantas necesitan para su crecimiento (Spain *et al* 2003, Seregin and Kozhevnikova 2006), se ha demostrado que concentraciones elevadas de este elemento pueden llegar a ser tóxicas para los seres vivos (Kabata-pendias 2000, Ouzounidou *et al.* 1995, Sereginet *et al.* 2003, Yoon *et al.* 2006). Niveles altos de Cu provocan en las plantas clorosis, necrosis, atrofiamiento, decoloración en las hojas, descenso en el contenido de clorofila, interacción con otros iones esenciales, reducción de biomasa e inhibición del crecimiento de la raíz (Lidon y Henriques 1993, Maksymiec 1997, Pätsikkä *et al* 2002, Panou-Filotheou y Bosabalidis 2004, Kopittke y Menzies 2006). Existen casos documentados en que concentraciones elevadas de Cu han afectado a plantas como a la cebada y los tomates, causandoles inhibición en el alargamiento de la raíz (Rooney *et al* 2006, Zhao *et al.* 2006). Cu causa disminución en las tasas de fecundidad de corales como *Acropora millepora*, *Goniastrea aspera*, *Lobophytum compactum* (Reichelt-Brushett 1999, Negri y Heyward 2000, Reichelt-Brushett y Harrison 2000, 2005). En los humanos un exceso de cobre causa la enfermedad de Wilson que afecta principalmente el hígado causando diferentes enfermedades (Moreira y López 2010).

En los fetos de ratas, causa un moderado retardo de crecimiento y un número reducido de centros de osificación en diferentes huesos (Haddad *et al.* 1991). El exceso de cobre en los embriones de pollo pueden causar diferentes anomalías, como ausencia parcial de plumas, embriones con extensas áreas hemorrágicas en la superficie externa, micromelia, cuello con rotación anormal, alteraciones en el esqueleto y edema (Gilani y Alibhai 1990).

Incorporación de metales pesados en especies arbóreas

Los MP se pueden incorporar en diferentes componentes ambientales, como son las plantas, por alguna de las siguientes tres vías:

1. Captación radicular: que está regulada por factores edáficos, tales como el tipo de suelo, y principalmente el pH. Un pH alcalino tienden a inmovilizar los MP, mientras que un pH ácido los libera hacia el medio (Massey 1972). El Pb, Cu, y Cd pueden ser incorporados vía absorción radicular.
2. Captación foliar: Pueden entrar desde el aire o por la precipitación directa (Onianwa *et al.* 1986), aunque todavía no es muy claro cómo entran los MP por las hojas (Kabata-Pendias 1992, Spink 1995). El principal problema en la absorción foliar es el estado físico en el que el metal pesado llega a la superficie de la hoja, el Pb es más común en forma de partículas PM₁₀ (Lee y Von Lehmden 1973), mientras que el Cu y el Zn penetran a la cutícula de las hojas en forma de solución (Van Alphen 1957, Rathore *et al.* 1970).

3. Corteza de los árboles: Los metales se depositan directamente en la corteza éstos llegan a través del cambium vascular a la albura del xilema secundario donde se van acumulando (Kuik y Wolterbeek 1994).

Después de haber sido captados por cualquiera de los procesos anteriores los MP se acumulan en los tejidos leñosos que conforman los anillos de crecimiento, en una concentración que es proporcional a su disponibilidad en el ambiente (Baes III 1984, Forget y Zayed 1995, Bellis 2000).

Dendrocronología y reconstrucción paleoambiental

Los árboles de las regiones templadas forman anillos de crecimiento anuales, los que pueden ser usados para el fechado y la reconstrucción ambiental (Schulman 1956, Huante *et al.* 1991, Watmough 1999, Manrique y Fernández 2000, Génova 2000). Los anillos de crecimiento (Figura 1) forman cada año una capa de madera bien definida y de forma concéntrica a las capas formadas en años anteriores (Stokes y Smiley 1968, Ferguson 1970, Husch 1972, Fritts 1976, Stahle 1998). Este anillo es el resultado del crecimiento de un meristema lateral, o cambium vascular, situado entre el xilema o madera y el floema o líber; en este anillo suelen distinguirse dos partes: una clara o madera inicial, constituida de células grandes y otra oscura y densa integrada por células pequeñas más lignificadas y compactas. La primera se debe al crecimiento en la época favorable, debido a las reservas acumuladas del año anterior, la segunda constituye el crecimiento tardío o estival que depende esencialmente de la fotosíntesis que la planta realiza durante este periodo

(Kozlowski 1962, Mikola 1962, Gómez 1956, Carlquist 1988, Aloni 1991, Bernard-Salazar *et al* 2004). De este modo, es posible fechar cada anillo de crecimiento y conocer la edad precisa de muchas especies arbóreas de clima templado cuando estos anillos están presentes en este sentido, la dendrocronología estudia los procesos de formación de estos anillos de crecimiento (Manrique y Fernández 2000, Génova 2000) la dendroquímica estudia en parte los cambios en las concentraciones de diversos elementos químicos en estos anillos; los cuales pueden utilizarse para recuperar la historia ambiental de la contaminación por MP en un área específica (Robitallie 1981, Watmough 1999, Shaun 2001, Anderson y Chappelka 2000, 2002, Cantin 2003, Gavin 2005).

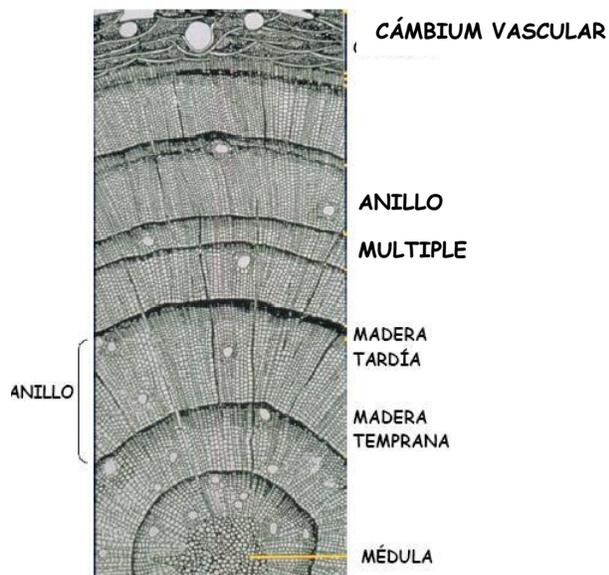


Figura 1. Corte transversal de un árbol (Carlquist 1998).

Fraxinus L.

Existen diferentes especies arbóreas que se utilizan para los estudios dendroquímicos en las zonas urbanas, uno de ellos es el fresno que pertenece al Género *Fraxinus* de la Familia Oleaceae (Figura 2). Los fresnos son árboles andromonoicos, ginodiocos, trioicos o

exactamente dioicos, que presentan hojas opuestas, imparipinnadas, raramente reducidas a un foliolo, deciduas, comúnmente apareciendo antes que las flores, con foliolos membranosos o coriáceos, generalmente aserrados o dentados. Las flores son unisexuales, coetáneas con las hojas, dispuestas en panículas dispersas y largas o cortas y más o menos compactas, laterales; flores pequeñas, verdes o blancas, desnudas o provistas de cáliz o de cáliz y corola; el cáliz es pequeño, campanulado o cupulado, tetradentado o irregularmente disecto; corola de 0 a 6, usualmente 4, pétalos libres, flores estamindas con 2 (raramente 3 o 4) estambres, hipóginos, anteras 2 o 4 loculares; flores pistiladas con 0 a 2 estaminodios, ovario bilocular, con 2 óvulos péndulos en cada lóculo, estilo corto o moderadamente largo, estigma bifido; fruto en forma de sámara monosperma con nuececilla convexa o comprimida y ala plano comprimida, submembranácea, semilla oval oblonga, comprimida, cubierta con una testa delgada, albumen carnosos, cotiledones planos y foliados (alados).

En el Género *Fraxinus* se reconocen 65 especies originarias de las regiones templadas del hemisferio norte; sin embargo, en el Valle de México sólo se registra una especie: *Fraxinus uhdei*. (Wenz.) Lingelsh. Esta especie se distribuye desde Sinaloa y Durango hasta Veracruz y Chiapas, a una altitud de 1,100 a 2,600 m, crece en las laderas de cerro, barrancas y cañadas, esporádicamente a orillas de corrientes de agua; le favorecen los climas templados. Se desarrolla en suelos arcillosos, arenosos, lava basáltica ácidos o calcáreos, pero que sean profundos, fértiles, frescos y húmedos. Es la única especie del género que se encuentra en estado silvestre formando parte del bosque mesófilo de montaña y el bosque mixto de Pino-Encino. Es una de las plantas de ornato más común en las áreas verdes del Valle de México, probablemente nuestro ejemplar puede ser de esta especie (Rzedowski 2005).



Figura 2. Fresno *Fraxinus* sp(www.delange.org/ShamelAsh/Dsc00001.jpg)

Dendroquímica y reconstrucción ambiental

El contenido de MP presentes en los anillos de crecimiento de diferentes especies arbóreas se ha utilizado para reconstruir la historia reciente de la contaminación, principalmente en zonas urbanas. Entre los estudios publicados destacan los siguientes. Anderson y Chappelka (1999) usaron los anillos de crecimiento del encino *Quercus nigra* como indicadores de Pb, en la región de Alabama, en los EUA, cerca de zonas industriales registrando niveles altos, pero después del cierre de las industrias se observó un decremento en las concentraciones. Bellis (2002) utilizó el encino *Quercus crispula* en la ciudad de Nikko, Japón y encontró que los niveles de Pb fueron incrementando conforme la industrialización fue aumentando. Gavin (2006) utilizó al sicomoro *Acer pseudoplatanus*

como biomonitor de la contaminación de Pb en el lago Lomond en Escocia, determinado que no es un buen indicador para la reconstrucción de la contaminación por Pb. Watmough (2003) comparó las concentraciones de Cu y Cd en 4 comunidades diferentes en Europa adyacentes a una refinería utilizando a *Fraxinus excelsior*, *Fagus sylvatica*, *Acer pseudoplatanus* y *Tilia europea*, concluyendo que no hay relación entre las concentraciones de Cu en los anillos de los árboles y los cambios en la depositación de Cu cerca de las áreas industriales. Aksoy (2006) en Kanseri, Turquía, utilizó a *Fraxinus excelsior* y determinó que es un buen indicador de contaminación ya que las concentraciones de los metales pesados fueron incrementando con la urbanización de la ciudad. Ruppert (2006) concluyó que los anillos de crecimiento de *Quercus robur* L. son indicadores de la contaminación por metales pesados tanto en el suelo como en el aire. Robitaille (1981) reportó que el Cu tendió a incrementarse en los últimos anillos de *Abies balsamea* de la península de Gaspé, Canadá. Cantin (2003) utilizó el ciprés *Cupressus macrocarpa* para evaluar diferentes MP encontrando que Cd y Cr obtuvieron los niveles más altos de contaminación después de la instalación del complejo de Ventanas, Chile, mientras que el Cu y Fe se mantuvieron constantes antes y después de la instalación. En la Figura 3 se muestran los resultados de algunos de estos estudios.

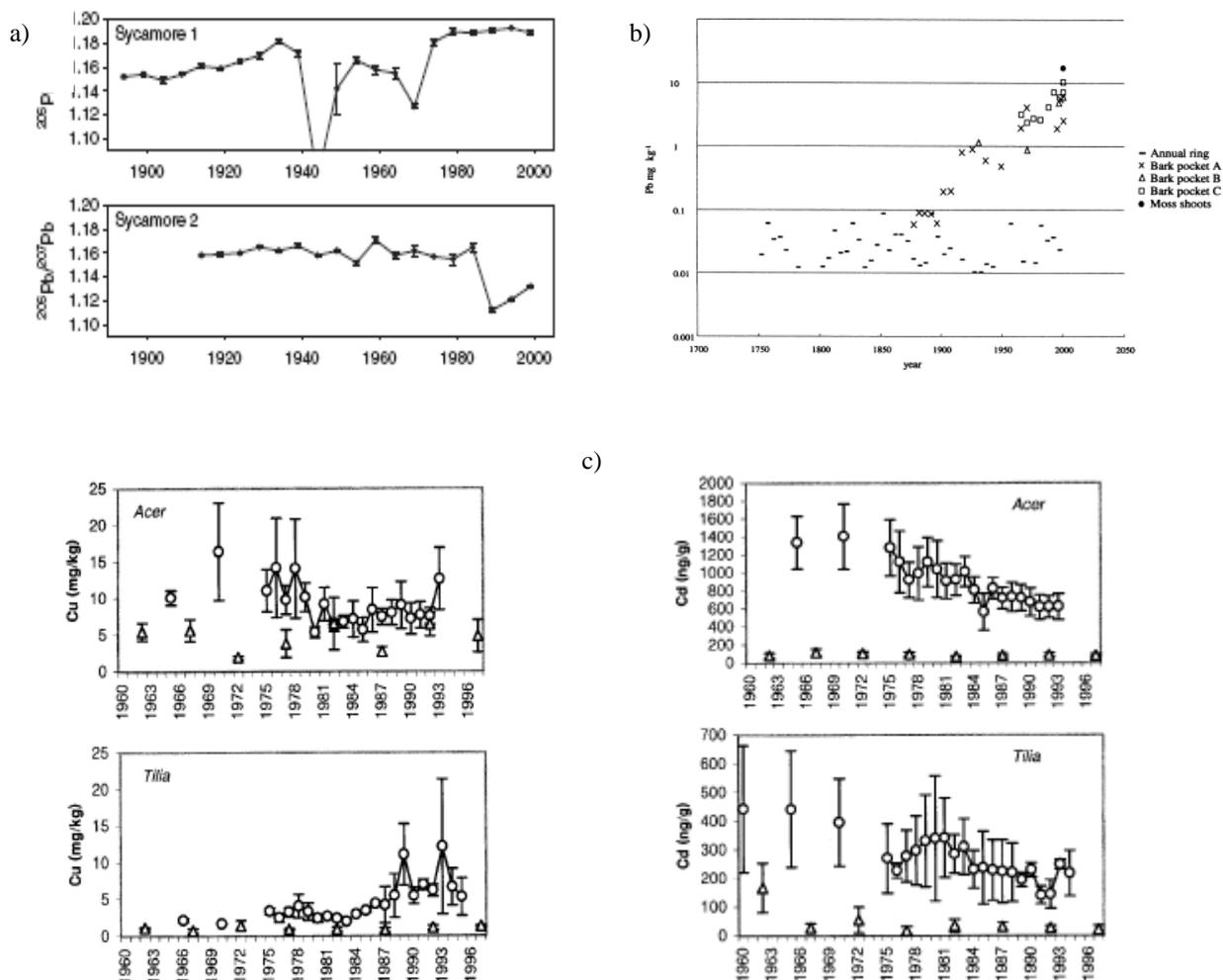


Figura 3. Niveles históricos de MP obtenidos a partir del estudio de los anillos de crecimiento (dendroquímica). A) Razón isotópica $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ en *Acer pseudoplatanus* en el lago Lomond, Escocia (Gavin 2006). B) concentración de Pb en *Quercus crispula* en la ciudad de Nikko, Japón (Bellis 2002). C) concentración de Cu y Cd en las especies de *Fraxinus excelsior*, *Fagus sylvatica*, *Acer pseudoplatanus* y *Tilia europea* en Prescott, Inglaterra (Watmough 2003).

Contaminación por metales pesados en la ciudad de México

La ciudad de México (CM) se considera actualmente como una de las ciudades más contaminadas a nivel mundial (Anders 1988, McRae y Rusell 1990, Torres 1991), principalmente por el aumento sustancias tóxicas tales como los MP (Tabla 1). Desde la

década de los 1970s se advirtió un aumento en las concentraciones ambientales de Pb por su uso en la industria y por la utilización de gasolinas tetraetiladas (Molina 1977, Baéz 1980, Albert y Badillo 1991), incluso durante los 1980s la CM tuvo los más altos niveles de contaminación por Pb en el mundo (García-Martínez 1981, Torres de Luna y García 1984, Jaúregui 1987). La manufactura de diversos artículos para el hogar e industriales, también ha contribuido a incrementar los niveles ambientales de diversos MP, a través de la emisión hacia la atmósfera de aerosoles ricos en MP. Así se tienen documentadas las cantidades de aerosoles emitidas durante el año 2006 y son: Ni 114 ton, Cr 8 ton y Cd 14 ton (NOM-085-SEMARNAT-1994, SMA 2006, RETC-DF 2006). Con respecto al Cu, en la CM la fuente principal es la quema de combustibles fósiles en las termoeléctricas y los vehículos automotores, como ejemplo en el año 2004 se calcula se emitieron hacia la atmósfera ~17,000 ton de aerosoles con Cu (Armenta *et al.* 2006).

Tabla 1
Concentración de metales pesados de diferentes compartimientos ambientales de la ciudad de México.

Compartimiento ambiental	Concentración de metales pesados en $\mu\text{g}/\text{g}^{-1}$											Autores
	Al	Ca	Cd	Cu	Cr	Mg	Mn	Ni	Pb	V	Zn	
Sedimento del lago Espejo de los Lirios(Izcalli)			2.5	22.5	50.3			52.9	65.3	54.1	111.3	Ruíz-Fernández 2004.
Suelo del Desierto de los Leones			1.34	40.4	27			36.2	205		218	Watmough 1999.
Anillos de crecimiento del Desierto de los Leones. <i>Abies</i>	60	1000		8		150	9	6			600	
Suelo de los parques del D.F.de el área conurbada(zona este)			0.5	0.8	3		2.1	5	20.6	6.2	3.4	
Polvo de los parques del D, F. Del área conurbada(zona este)			0.5	2	9.9		9.6	5.5	148.6	0.4	6.3	Gallardo-Moreno 2009
Suelo de los parques del D.F .del área conurbada(zona oeste)			0.3	1.7	2.3		3.4	5.6	26.8	6	3.4	Gutiérrez-Carrillo 2009
Polvo de los parques del DF. Del área conurbada(zona oeste)			0.6	2.7	8.3		12	5	62	3.7	6.8	
Bromeleaceae (<i>Tillandsia recurvata</i>)		1		0.032			0.033				0.038	Aspiazu <i>et al</i> 2006
Aguas residuales del río San Javier en la ciudad de México			0.2	0.605	5.58			2	0.5		10	Melo-Sánchez <i>et al</i> 2000
Precipitación pluvial en una zona de la ciudad de México	0.083				0.001		0.014	0.003	0.005	0.009		García-Martínez 2007
Suelos superficiales de la ciudad de México			1.6	98.2					1188.9		741.7	Morton-Bermea 2006

Reconstrucción ambiental en la CM

En México los estudios referentes a la contaminación por MP (Figura 4), utilizando el registro dendroquímico en diferentes especies arbóreas son relativamente escasos. Entre éstos destacan los trabajos de Watmough y Hutchinson (1999) y Calva-Vázquez (2006) quienes utilizan a *Abies religiosa* y *Pinus montezumae* respectivamente, registrando un aumento en los niveles ambientales de Pb desde 1920 y de Cd a partir de 1960 (figura 4). En cuanto a el Cu Watmough, (1999) registró un aumento en los niveles ambientales posterior a 1980, aunque lo atribuyó a una tendencia natural.

Justificación y objetivos

Dado que en la zona urbana, el uso de vehículos automotores, y la actividad industrial, han aumentado paulatinamente, durante el último siglo en la CM, se considera que los niveles ambientales de MP se han incrementado de manera concomitante, lo que se verá reflejado en el registro dendroquímico de especies arbóreas que habitan esta megalópolis, por medio del aumento paulatino en la concentración de MP en los anillos de crecimiento recientes. Así, la finalidad del presente estudio fue determinar el patrón de variación temporal en los niveles ambientales de los metales pesados de la zona sur de la CM, específicamente Cu, con base en su concentración en los anillos de crecimiento del fresno *Fraxinus* sp., recolectado en la área urbana de la delegación Magdalena Contreras, D.F.

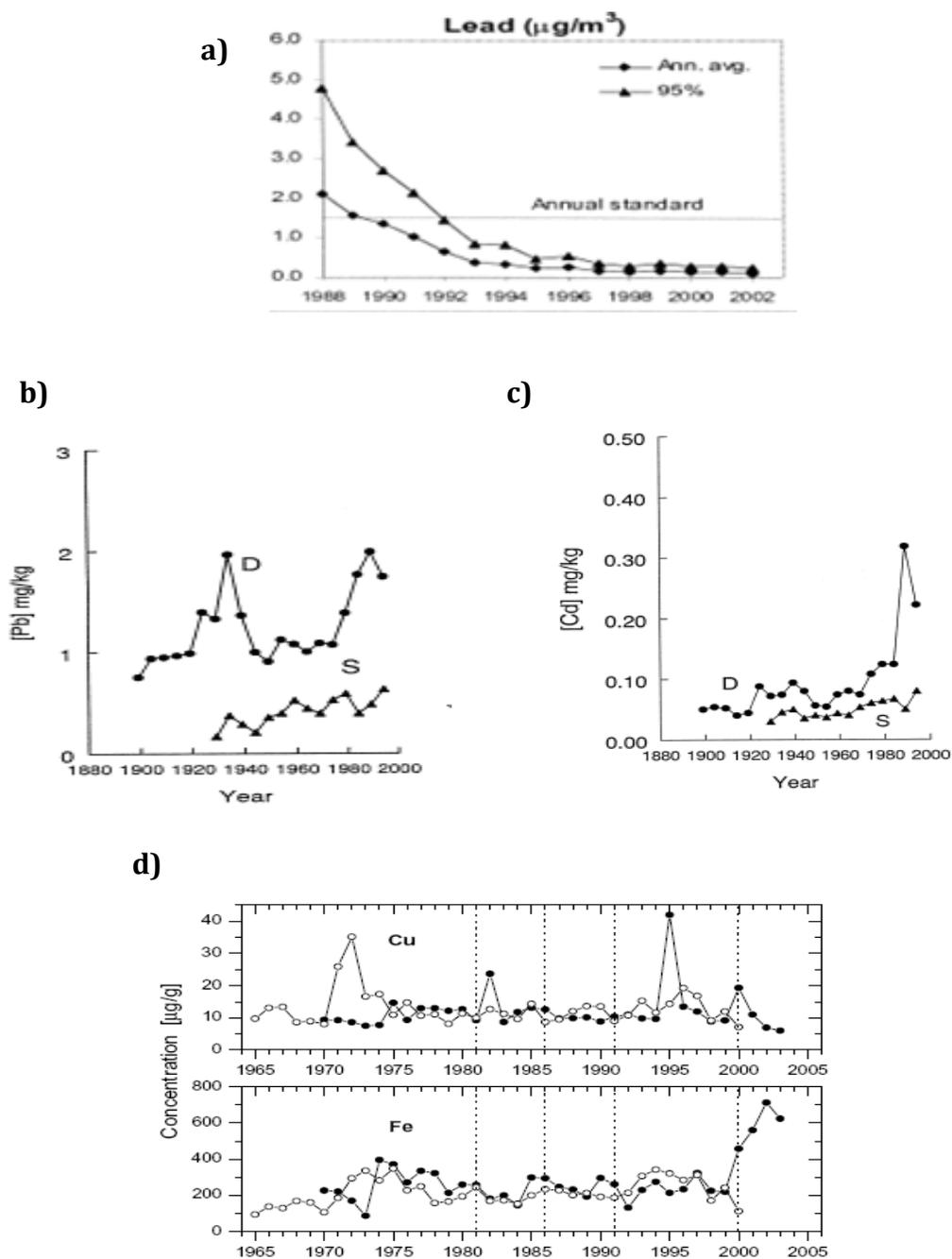


Figura 4. Niveles históricos de MP registrados en la CM en diferentes especies arbóreas. Pb: a) *Quercus* sp. (Molina 2004), b) *Abies religiosa* (Watnough 1999). Cd: c) *Abies religiosa* (Watnough 1999). Cu y Fe: d) *Pinus montezumae* (Calva-Vázquez 2006).

Objetivo general

Determinar el patrón de variación temporal reciente de los niveles ambientales de MP en la CM.

Objetivos particulares

1. Determinar la concentración de MP en los anillos de crecimiento anuales del fresno *Fraxinus* sp. procedente de la zona sur de la CM.
2. Determinar si existe algún proceso o actividad antropogénica que influya sobre los niveles ambientales de metales pesados en la CM.

MATERIALES Y MÉTODOS

Área de estudio

La Ciudad de México (CM) se localiza sobre la planicie lacustre que dejaron los antiguos lagos de Texcoco, Chalco y Xochimilco en el Valle de México, en la región central del territorio nacional, y tiene como centroide la confluencia del paralelo 19°30' N y el meridiano 99°02' W (Figura 5). La altitud promedio es de 2,240 metros sobre el nivel del mar, y delimita orográficamente al norte por la Sierra de Guadalupe, al sur y suroeste por la Sierra del Ajusco y al poniente por la Sierra de las Cruces (SMA 2004). La CM abarca las regiones geopolíticas del Distrito Federal y tiene extensión territorial poco más de 1400 km². La delegación Magdalena Contreras, es una de las 16 delegaciones en que se divide el Distrito Federal. Actualmente la CM es una de las cinco metrópolis con mayor número de habitantes en el mundo, al igual que Tokio, Nueva York, Sao Paulo y Seúl (UN 2006). Es importante señalar que la población de la CM aumentó de 0.5 x10⁶ hab. en 1900 a 17.5 x10⁶ hab. en el 2000 (INEGI 2000, 2010).

Para el año 2005 se calculó que existían en circulación >3.1x10⁶ vehículos automotores en la CM (CEINA 2005) y >5.1x10⁴ establecimientos industriales. En el Distrito Federal existen 2.8x10⁴ establecimientos del sector manufacturero, por lo cual, ocupa el segundo lugar a nivel nacional. El subsector correspondiente es el alimentario, el giro de mayor representación con un 36%, le siguen la manufactura de productos metálicos con 23% y la producción de papel, imprentas y editoriales con el 15% (INEGI 2004).

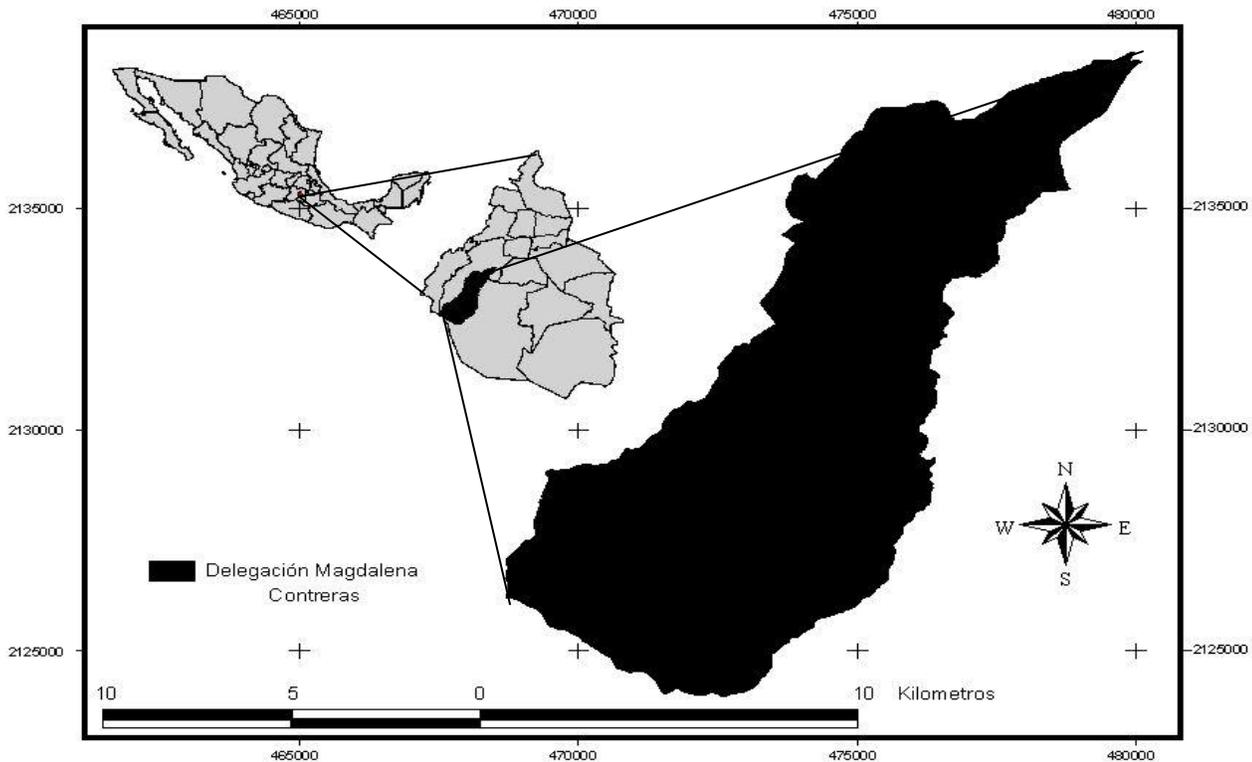


Figura 5. Mapa de ubicación de la delegación Magdalena Contreras en la ciudad de México.

Recolección y obtención de muestras anuales

En el mes de Agosto del 2008, se obtuvieron en donación varias secciones (rodajas) de diversas especies arbóreas podadas por el Departamento de Conservación de Recursos Naturales, de la Delegación Magdalena Contreras, perteneciente al Distrito Federal. De éstas se escogió la de mayor diámetro, por presentar el mayor número de anillos anuales de crecimiento, la determinación del género se llevó a cabo por medio de la descripción microscópica de una muestra de madera en el laboratorio de botánica de la unidad de

Morfología y Función de la FESI. La especie se identificó como *Fraxinus* sp. (Figura 6).



Figura 6. Sección transversal del fresno (*Fraxinus* sp.) recolectado en la Delegación Magdalena Contreras, México D.F.

Se delimitó cada uno de los anillos anuales de crecimiento, diferenciándolos por el color más oscuro, que delimitan su posición. Se hizo un conteo iniciando desde la periferia hacia el centro para determinar el modelo de edad (dendrocronología), asignando un año calendario específico para cada anillo (Ferguson 1970, Lepp 1975, Cutter y Guyette 1993, Watmough 1997). La tasa anual de crecimiento (**TAC**) se determinó por medio de una regla de precisión o vernier, midiendo cuidadosamente la extensión de cada anillo (madera temprana y tardía) en mm (± 0.05 mm), siguiendo una línea desde el centro de la sección hacia la periferia, en cuatro direcciones diferentes, de tal forma que la TAC representa el promedio de las cuatro mediciones del mismo anillo de crecimiento.

Procesamiento químico de muestras

De cada anillo anual de crecimiento (AC), se obtuvo una muestra utilizando una motosierra manual (Dremel 300[®]). Las muestras anuales se sometieron a un proceso de limpieza exhaustiva para eliminar cualquier contaminación causada por el proceso de extracción, bajo el siguiente protocolo: (1) lavado con solución HNO₃ 5%, en un agitador orbital durante 15 min a 120 rpm; (2) enjuague con agua deionizada; y (3) eliminación de fragmentos de materiales contaminantes colocando las muestras en baño ultrasónico por 15 con agua deionizada. Este proceso se repitió tres veces. Después las muestras se secaron a 60±1 °C en una estufa por 48 h o más según fuera necesario, hasta un peso constante (Rolfe 1979, Berish 1985, Lukaszewski 1993, Opydo 1994, Gavin 2006). Cada muestra anual (~0.5 g) se sometió a un proceso de digestión con HNO₃ concentrado, en un horno de microondas (CEM, MDS 2100[®]), con un programa de digestión que se incluye en la tabla 2. Las muestras digeridas se llevaron a un volumen final de 10 ml con HNO₃ 2%, para su posterior análisis.

Tabla 2

Programa de digestión del horno de microondas para muestras de madera					
Condiciones/fase	Etapa 1	Etapa 2	Etapa 3	Etapa 4	Etapa 5
Poder (%)	80	80	80	80	0
Presión (PSI)	40	85	135	175	0
Tiempo de etapa (min)	20	20	20	20	0
Rampa (min)	5	5	5	5	0
Velocidad del ventilador	100	100	100	100	100

PSI= libras de presión a la que se somete la muestra. **Rampa**= es el tiempo en el que incrementa la presión.

Tiempo= es el tiempo en que se mantiene constante la presión requerido.

Análisis químico instrumental

La cuantificación de la concentración de MP en las muestras anuales se hizo instrumentalmente usando un espectrofotómetro de absorción atómica (Varian SpectrAA 880[®]), por el método de atomización electrotérmica (Figura 7). El equipo se calibró utilizando soluciones estándar elaboradas a partir de una solución patrón certificadas, e igualando matrices (HNO_3 2%). Se intentó la cuantificación de los siguientes elementos Ni, Cd, Cr, Pb y Cu, pero dado que los 4 primeros mostraron concentraciones por debajo del límite de detección instrumental, sólo se obtuvieron resultados confiables para Cu. Los resultados se reportan en unidades de masa: $\mu\text{g/g}$ peso seco.



Figura 7. Espectrofotómetro de absorción atómica (Varian SpectrAA 880[®]).

RESULTADOS

Tasa de crecimiento anual en el Fresno Fraxinus sp.

La tasa anual de crecimiento de *Fraxinus* sp. en la delegación Magdalena Contreras en México, D.F., abarca de 1930 al 2008, lo que constituye un registro continuo de 79 años de crecimiento (Tabla 3). En el año 1936 se encuentra la tasa de crecimiento más alta con 7.8 mm/año, y en el año 1962 la tasa más baja con 1.2 mm/año con un promedio general de 3.6 ± 1.4 mm/año. La figura 7 muestra la variación en la tasa de crecimiento anual. En esta se puede observar registros con valores altos, por ejemplo en 1932 (7.7 mm/año), 1936 (7.8mm/año); así como los años 1984 (1.4 mm/año) y 1962 (1.2 mm/año) con los registros más bajos. También se puede observar periodos con una tasa de crecimiento promedio anual alta 1930-1951 (3.8 ± 1.3 mm/año), y 1998-2007 (6.0 ± 1.4 mm/año); y un periodo de bajo crecimiento 1952-1997 (3.0 ± 0.9 mm/año).

Registro dendroquímico de los niveles ambientales de Cu en el Fresno Fraxinus sp.

Las concentraciones de Cu en los anillos de crecimiento anual del Fresno *Fraxinus* sp. de la delegación Magdalena Contreras, México, D.F., abarcan desde el año 1930 al 2008, un registro continuo de 79 años (Tabla 3). La concentración de Cu más alta es de 23.3 $\mu\text{g/g}$ en el año 1984 y la más baja fue de 0.1 $\mu\text{g/g}$ en el año 1991 y con un promedio general de 2.5 ± 3.5 $\mu\text{g/g}$. En general los valores anuales se mantiene más o menos constantes y bajos de 1930-1976 con un promedio para el periodo de 1.7 ± 1.1 $\mu\text{g/g}$, y de 1987-2008 con un promedio para el periodo de 0.8 ± 0.4 $\mu\text{g/g}$. Destaca el periodo 1977-1986 por presentar los

valores más altos con un promedio de 9.6 ± 6.0 $\mu\text{g/g}$ (Figura 7).

Tabla 3
Tasa anual de crecimiento (TAC) y concentraciones de Cu en el fresno *Fraxinus* sp. de Magdalena Contreras, D.F.

Año	TAC (mm/año)	Cu ($\mu\text{g/g}$)	Año	TAC (mm/año)	Cu ($\mu\text{g/g}$)
1930	4.4	2.0	1970	4.4	1.3
1931	6.2	1.7	1971	3.9	1.5
1932	7.7	2.1	1972	5.2	0.9
1933	6.9	1.0	1973	3.6	1.9
1934	6.9	1.5	1974	2.8	2.3
1935	4.9	2.7	1975	2.6	1.2
1936	7.8	1.0	1976	3.4	0.8
1937	3.9	0.5	1977	3.1	6.3
1938	4.8	2.0	1978	2.7	11.8
1939	3.4	1.2	1979	2.7	9.3
1940	4.0	1.8	1980	2.6	12.6
1941	2.9	1.4	1981	2.7	7.6
1942	2.8	1.2	1982	3.1	2.5
1943	4.0	0.7	1983	2.7	9.9
1944	3.5	1.6	1984	1.4	23.3
1945	3.3	2.1	1985	3.6	10.4
1946	4.1	1.6	1986	4.4	2.3
1947	4.5	0.6	1987	3.5	0.8
1948	4.0	1.9	1988	3.3	0.6
1949	2.9	1.8	1989	3.9	1.2
1950	2.9	1.8	1990	3.0	0.6
1951	2.4	4.2	1991	2.8	0.1
1952	2.8	1.4	1992	3.6	0.6
1953	2.9	1.2	1993	5.3	0.7
1954	3.9	2.8	1994	5.3	0.8
1955	3.9	2.3	1995	4.0	0.7
1956	2.9	0.3	1996	5.3	0.8
1957	4.9	1.4	1997	7.4	2.2
1958	2.1	0.6	1998	3.0	0.9
1959	2.4	1.0	1999	5.3	0.5
1960	2.1	1.4	2000	2.5	0.7
1961	1.8	1.8	2001	2.9	0.5
1962	1.2	2.9	2002	2.3	1.4
1963	2.6	1.5	2003	4.2	0.9
1964	2.2	5.8	2004	4.4	0.7
1965	1.9	5.0	2005	1.7	1.0
1966	1.9	1.3	2006	3.9	0.6
1967	3.0	1.4	2007	3.6	0.8
1968	3.1	2.0	2008	4.7	1.0
1969	2.5	1.0			

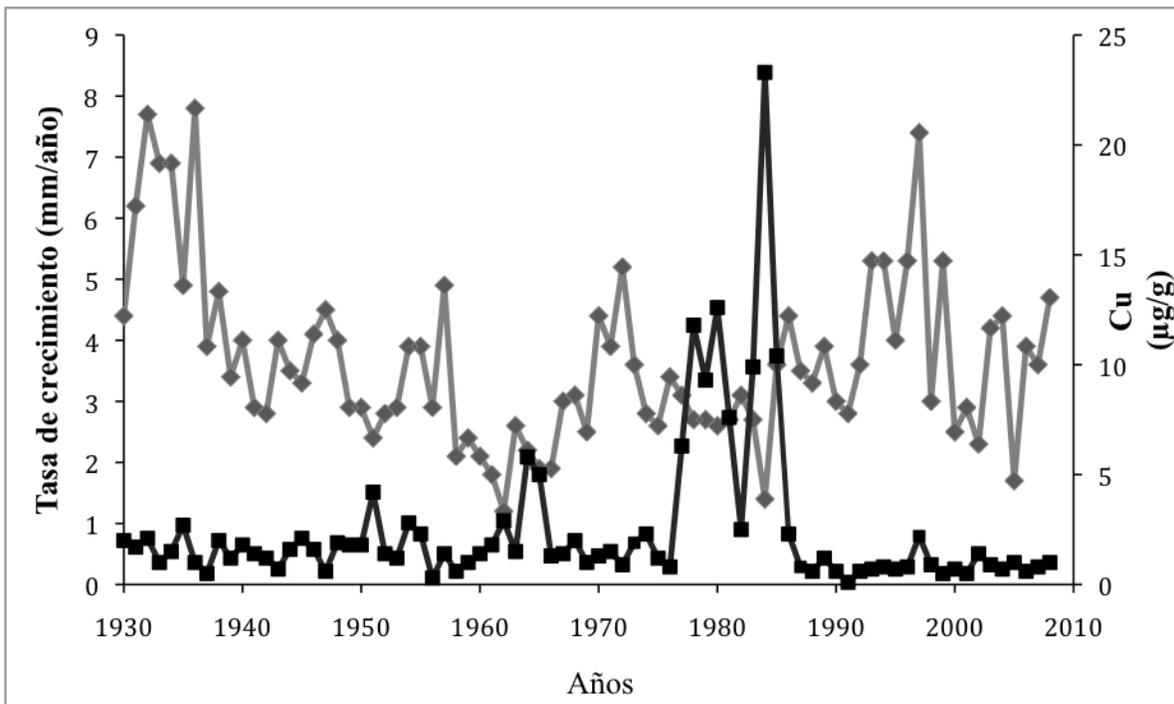


Figura 8. Tasa de crecimiento anual (línea gris) y concentración de Cu (línea negra) en el fresno *Fraxinus* sp. para el período 1930-2008, recolectado en la Delegación Magdalena Contreras, México D.F.

DISCUSIÓN

Durante las últimas décadas se ha utilizado ampliamente la información química contenida en los anillos de crecimiento (dendroquímica) para recuperar la historia de la contaminación ambiental por MP, entre ellos Cu, en diversas localidades alrededor del mundo (Robitallie 1981, Watmough 1999, Shaun 2001, Anderson y Chappelka 2000, 2002, Cantin 2003, Gavin 2005). Así, en el presente estudio se utilizó el registro dendroquímico del fresno *Fraxinus* sp. recolectado en el área de la delegación Magdalena Contreras, ubicada al SW debido al régimen de los vientos de la ciudad de México, donde las emisiones de metales tienden acumularse en el sur y de esta forma determinar la historia reciente de la contaminación en una de las ciudades más pobladas y más impactadas por la actividad humana a nivel mundial.

Tasa de crecimiento

En la sección transversal del tronco principal del fresno *Fraxinus* sp., se determinó una tasa de crecimiento promedio general de 3.4 ± 1.4 mm/año en el área de estudio, la cual se considera alta si se le compara con otros estudios realizados en áreas con temperaturas anuales promedio inferiores a la ciudad de México, donde las tasas anuales de crecimiento no rebasan los 2 mm/año, como son 2.4 ± 1.4 mm/año en el caso de *Fraxinus excelsior* en Lituania (Karpavicius y Vitas 2006) y <2.5 mm/año en *Fraxinus americana* de Ohio, USA (Cho y Boerner 1995). Por lo anterior, se considera que *Fraxinus* sp. en la ciudad de México, creció vigorosamente y en aparente estado de buena salud en el periodo comprendido de 1930 al 2008 (Figura 9).

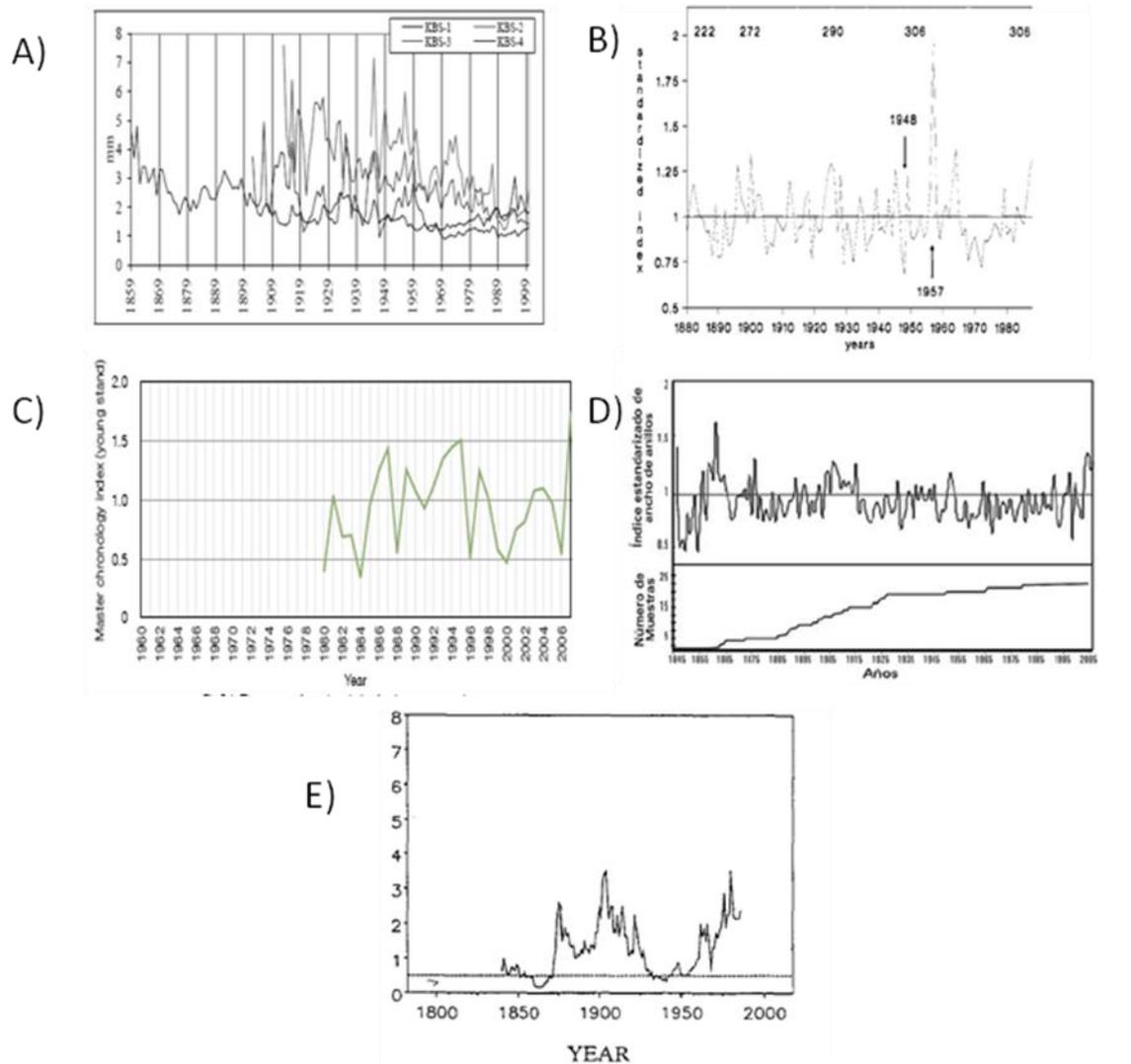


Figura 9. Dendrocronologías de diferentes especies del género *Fraxinus* en diferentes partes del mundo. A) *Fraxinus excelsior* crecimiento en 4 parcelas diferentes del jardín botánico Kaunas, Europa, J. Karpavicius y A. Vitas 2006. B) *Fraxinus nigra* Québec Canadá. J.Tardif y Y. Bergeron 1993. C) *Fraxinus pennsylvanica* Texas, U.S.A. M. Komperod 2009. D) *Fraxinus uhdei* Guanajuato, México. Miranda-Avilés, R.Puy-Alquiza, M. J.Martínez-Reyes 2009. E) *Fraxinus americana*. Ohio, U.S.A. Do-Soon Cho y R. E. J. Boerner 1995.

La dendrocronología del espécimen marca claramente dos periodos 1930-1951 y 1998-

2007, en los que se presenta una tasa anual de crecimiento promedio más alta; en contraste el periodo 1952-1997 presentó una tasa anual de crecimiento inferior. La diferencia en la tasa anual de crecimiento para los tres periodos señalados es estadísticamente significativa (Kruskal-Wallis, $H= 26.1$, $p<0.00001$), siendo más alta (6.0 mm/año) para el último periodo, lo que sugiere la posibilidad de que existan uno o más factores ambientales que están influyendo en la tasa de crecimiento anual del ejemplar.

Los factores ambientales que se han reconocido ejercen una mayor influencia sobre la tasa de crecimiento de las especies arbóreas son: temperatura, precipitación pluvial e irradiancia, esta última estimada por la insolación (numero total de horas al año, durante el periodo diurno, sin nubes que impidan el paso de la energía solar hasta la superficie terrestre) a lo largo del tiempo (Rueda 1983, Huante 1991, Villanueva-Díaz 1998, Díaz 2001). Para determinar si existe una relación directa entre estos parámetros ambientales y la tasa anual de crecimiento, se llevó a cabo un análisis de correlación lineal simple con los datos para periodo de 1930-2008 (datos proporcionados por Juan Carlos Cruz Hernández, Observatorio de Tacubaya, Servicio Meteorológico Nacional, Comisión Nacional del Agua). La correlación con la precipitación pluvial anual total (Figura 10) fue muy baja ($r= -0.13$, $p< 0.05$), al igual que con la temperatura atmosférica anual promedio (Figura 11) ($r=-0.14$, $p< 0.05$). Por lo anterior se concluye que estos parámetros ambientales no ejercen una influencia importante sobre la tasa de crecimiento de *Fraxinus* sp. en el área de estudio. Sin embargo, al aplicar el mismo análisis con los datos de insolación (Figura 12), la correlación entre las series de tiempo es moderada ($r=0.45$, $p< 0.05$), lo que sugiere que la intensidad luminosa, en otras palabras la cantidad de energía luminosa que recibe la planta, influye

directamente y positivamente aumentando la tasa de crecimiento. Es sabido que los árboles del género *Fraxinus*, son eurioicos y toleran bien condiciones de sequía (Martínez 1994), o terrenos con un amplio suministro de agua (Jahn 1991), incluso son competidores muy exitosos para ocupar espacios abiertos en las zonas boscosas, aún en condiciones de penumbra (Emborg et al. 1996, Diekmann *et al.* 1999), por lo cual no resulta sorprendente que la tasa de insolación sea un factor determinante del crecimiento.

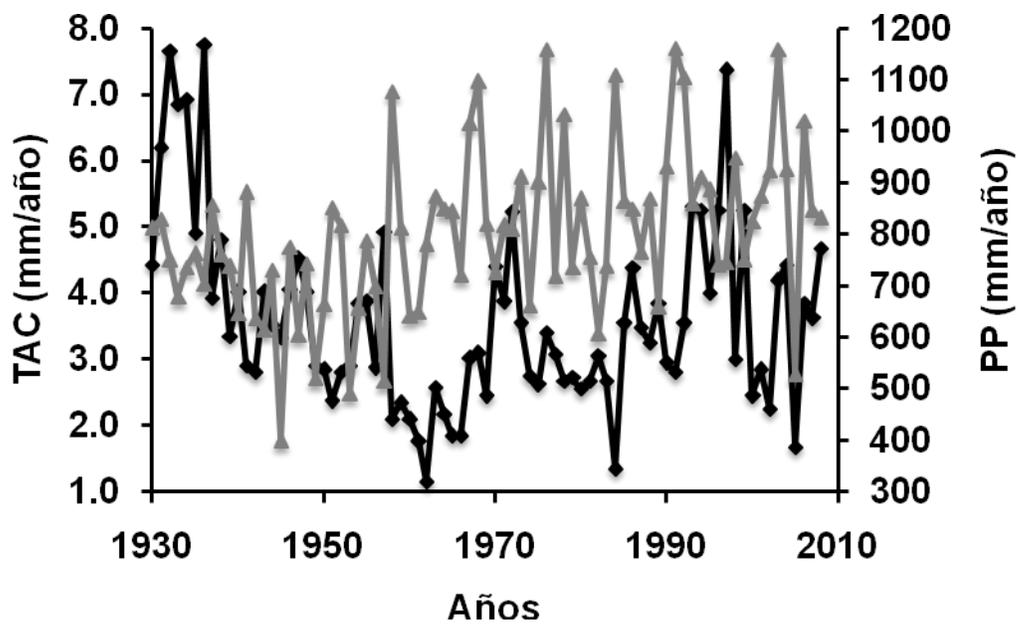


Figura 10. Tasa de crecimiento anual promedio de *Fraxinus* sp. (línea negra) y precipitación pluvial anual total promedio (línea gris) en la ciudad de México.

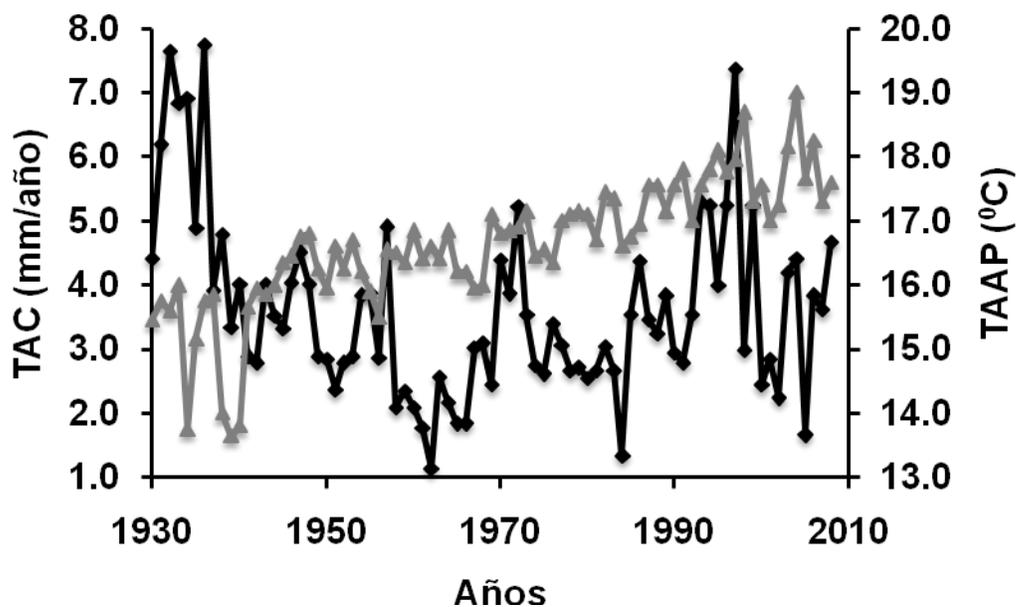


Figura 11. Tasa de crecimiento anual promedio de *Fraxinus* sp. (línea negra) y temperatura atmosférica anual promedio (línea gris) en la ciudad de México.

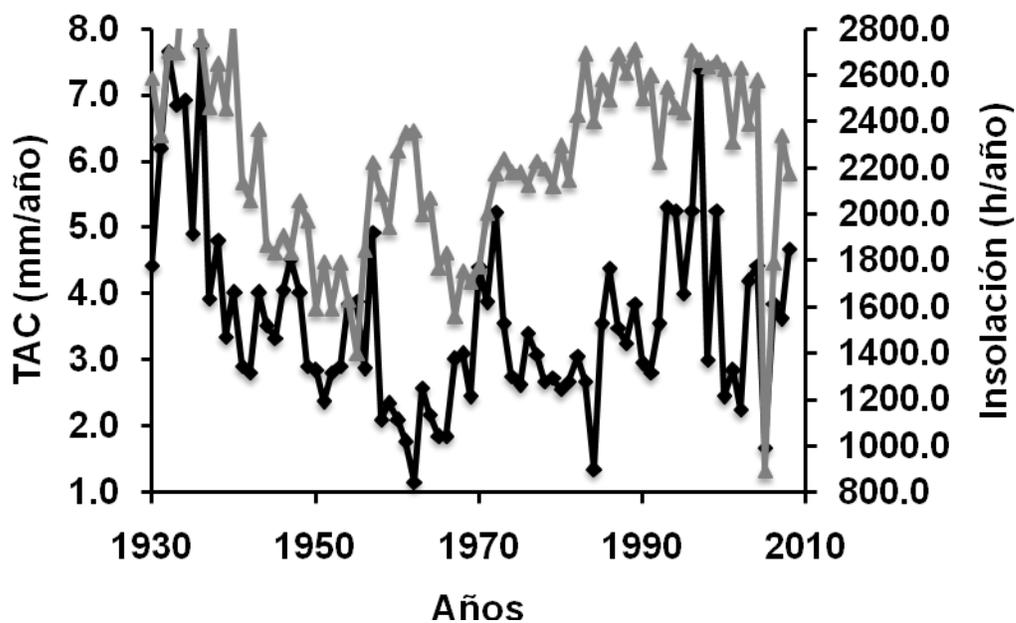


Figura 12. Tasa de crecimiento anual promedio de *Fraxinus* sp. (línea negra) e insolación total anual (línea gris) en la ciudad de México.

Metales pesados en Fraxinus sp

Los elementos Ni, Cd, Cr, Pb mostraron concentraciones por debajo del límite de detección instrumental y sólo se obtuvieron resultados confiables para Cu, posiblemente la baja concentración de estos elementos se deba al género ya que otras especies arbóreas pueden absorber mejor estos elementos como *Abies religiosa* y *Fraxinus* absorbe de una forma más eficiente el cobre (Aksoy *et al* 2006).

Concentración de Cu en los anillos de crecimiento del Fresno Fraxinus sp.

El promedio general anual de Cu de 2.5 ± 3.5 $\mu\text{g/g}$, es más bajo que los promedios anuales registrados por Calva-Vázquez (2006) en *Abies religiosa* (>10 $\mu\text{g/g}$) y *Pinus montezumae* (>15 $\mu\text{g/g}$), recolectados en El Chico, Hidalgo y en el Desierto de Los Leones en la ciudad de México; y por Watmough y Hutchinson (1999) en *Abies religiosa* del Desierto de los Leones en la Ciudad de México (>2.5 $\mu\text{g/g}$). Los niveles más bajos considerados tóxicos en suelos para cultivo agrícola, considerados en la legislación ambiental de México vigente son de 3-5 $\mu\text{g/g}$ (NOM-021-SEMARNAT-2000), por lo anterior se considera que, en términos generales, no se presenta un problema generalizado de contaminación por Cu, al menos con los resultados aquí obtenidos, en el área de estudio. Sin embargo, aunque en general los valores anuales se mantiene más o menos constantes y bajos de 1930-1976 con un promedio para el periodo de 1.7 ± 1.1 $\mu\text{g/g}$, y de 1987-2008 con un promedio para el periodo de 0.8 ± 0.4 $\mu\text{g/g}$ (Figura 8), para el periodo 1977-1986, estos aumentan significativamente, hasta un promedio de 9.6 ± 6.0 $\mu\text{g/g}$, y la diferencia es estadísticamente significativa, ya que se aplicó el análisis de varianza no paramétrico de Kruskal-Wallis, con

lo cual se encontró que la diferencia si es significativa ($H= 40.81$, $p<0.0001$). Además, se descartó la posibilidad de que la concentración en este periodo fuera alta debido a problemas de tipo analítico, ya que fueron 10 muestras consecutivas, y no sólo una las que presentaron concentraciones altas. Por lo anterior, los niveles de Cu, son significativamente más altos en el periodo 1977-1986, y representan valores que implican que, al menos para este periodo, sí se presentó un problema de contaminación por Cu.

Otro aspecto importante que se debe considerar es que las series de tiempo de concentración de Cu en los anillos de crecimiento de otras especies arbóreas registradas en la Ciudad de México (Watmough y Hutchinson 1999), y/o en sus cercanías (Calva-Vázquez 2006), presentan un patrón de variación temporal diferente, comparándolo con lo aquí registrado (Figura 8). En la Figura 13 se presentan los resultados obtenidos por Watmough y Huthinson (1999) en *Abies religiosa* del Desierto de los Leones; en ésta se puede observar un incremento sostenido de los niveles ambientales de Cu desde 1900 hasta finales del SIGLO XX, y el aumento más acusado se presenta durante la última década (1990s). Por otro lado, Calva-Vázquez (2006) presenta los resultados para *Pinus montezumae* (Figura 14) *Abies religiosa* (Figura 15), de El Chico, Hidalgo y el Desierto de los Leones. El registro para *P. montezumae* que abarca el periodo 1965-2003, no muestra variaciones importantes, sin embargo, en el Desierto de los Leones se muestra un pico aislado en 1972, y en el ejemplar del El Chico muestra picos de concentración aislados en 1982 y 1995, todos con concentraciones $>20 \mu\text{g/g}$. El segundo registro, el de *Abies religiosa*, muestra una de las series de tiempo, la de El Chico con niveles altos de Cu ($>15 \mu\text{g/g}$) para el periodo 1976-1984, más o menos similar a lo aquí registrado; aunque este periodo de concentraciones altas no se presenta en los ejemplares de El Desierto de los Leones. Si bien

no en todos los registros se observa ese periodo de niveles altos de Cu (1970s-1980s), es claro que debe existir algún factor ambiental que esté determinando el patrón observado, aunque este no se refleje en todos los registros disponibles.

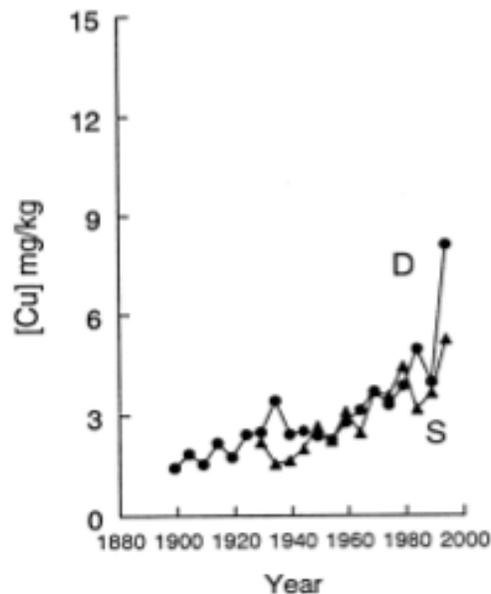


Figura 13. Serie de tiempo de la concentración anual de Cu en los anillos de crecimiento de *Abies religiosa* del Desierto de los Leones, Ciudad de México (círculos negros) y San pablo, Ciudad de México (rombos negros) (Watmough y Hutchinson 1999).

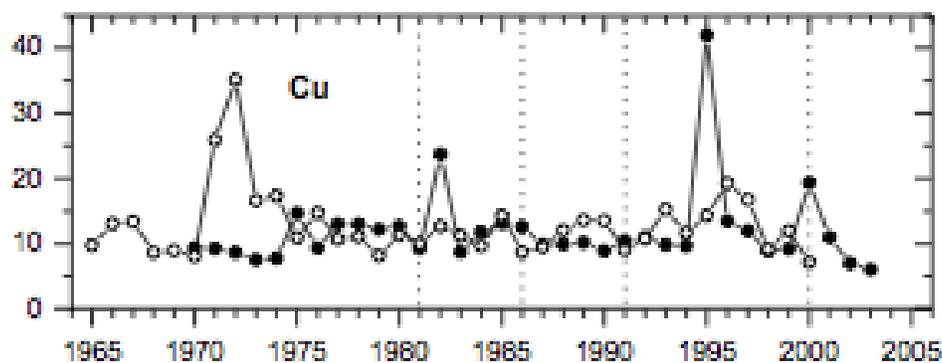


Figura 14. Serie de tiempo de la concentración anual de Cu en los anillos de crecimiento de *Pinus montezumae* del Desierto de los Leones, Ciudad de México (círculos negros), y de El Chico, Hidalgo (círculos claros) (Calva-Vázquez et al. 2006).

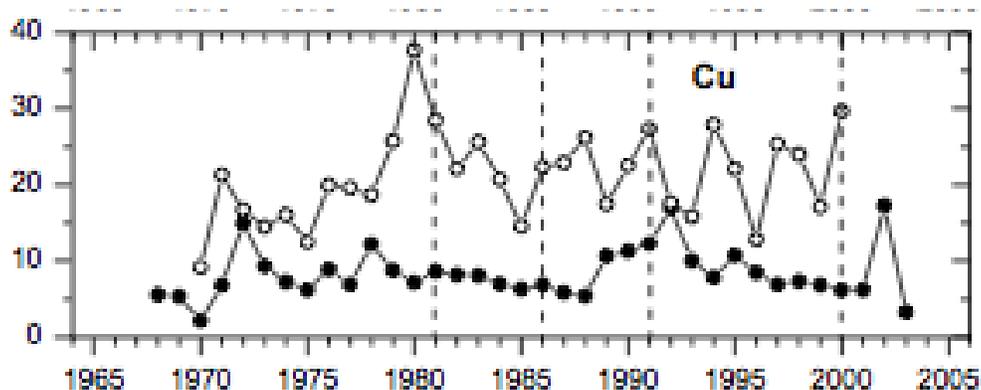


Figura 15. Serie de tiempo de la concentración anual de Cu en los anillos de crecimiento de *Abies religiosa* del Desierto de los Leones, Ciudad de México (círculos negros), y de El Chico, Hidalgo (círculos claros) (Calva-Vázquez et al. 2006).

Fuentes de Cu en la Ciudad de México

El cobre es una sustancia natural muy común en el ambiente, que se distribuye en prácticamente todos los compartimientos ambientales por fenómenos geológicos naturales (Lindberg 1982, Guzmán y Jiménez 1992, Alloway 1995). Además, el Cu es un elemento ampliamente utilizado en la manufactura de múltiples objetos domésticos e industriales, tales como: tuberías de cobre (utilizados en la plomería), los alambres de cobre en los tendidos eléctricos), en la elaboración de piezas mecánicas para automóviles, juguetes, máquinas en general; utensilios domésticos, principalmente objetos y piezas que están elaboradas de bronce, el cual es una aleación de Cu y Ni (Copper.org. 2010). El Cu también está presente en el carbón natural, el petróleo y sus derivados (gasolinas y combustibles), por lo cual la combustión de estos, sobre todo en las centrales termoeléctricas, se constituye, junto con los desechos sólidos elaborados de bronce, en una de las fuentes principales de Cu en el ambiente (Arnold 1985, Nriagu y Pacyna 1988, Cyrus *et al* 2003, Sauvé 1996, Turner y Baker 1998). Otra fuente de Cu hacia la atmósfera (aerosoles ricos en

Cu), son los humos y vapores que se generan en las plantas de fundición de minerales metálicos para la producción de cobre metálico (Nriagu y Pacyna 1988). La historia de utilización del Cu en nuestro país es más o menos bien conocida (INE 1992). En 1522 se puso en operación en México la primera mina en Latinoamérica de producción de Cu situada en Taxco, Guerrero; en los siglos XVIII y XIX se descubrieron yacimientos de importancia en los estados de Veracruz, Chihuahua, Sonora y Baja California, que no alcanzaron su pleno desarrollo, sino hasta el inicio del SIGLO XX. México cuenta con tres fundiciones de cobre "blister" (ampollado) en las que se obtiene una pureza de 99.5%, localizadas dos de ellas en el estado de Sonora y la tercera en San Luis Potosí; esta última recibe concentrados provenientes de las minas de Zacatecas. La capacidad efectiva combinada de las tres empresas equivale aproximadamente a 265 mil toneladas por año. El país cuenta, además, con dos refinерías de cobre, ubicadas en la ciudad de México y cerca de Toluca, en el Estado de México; así como numerosas industrias que lo transforman en diferentes productos, entre las que destacan cinco plantas manufactureras que producen cables eléctricos (61% del consumo total de cobre), con una capacidad instalada de 255 mil toneladas por año. Alrededor de 30% de la producción de cobre se emplea en la fabricación de tubos, perfiles y láminas y 6% en la fabricación de monedas. La industria manufacturera de conductores eléctricos laminados, tuberías y accesorios de cobre en México ha orientado sus esfuerzos al desarrollo de nuevos productos con tecnologías de vanguardia. También a logrado la autosuficiencia y generado productos de calidad reconocida, por lo que está en posición de exportar 30% de su producción (INE 1994). Uno de los principales desafíos que enfrentó este sector fue el mejorar su desempeño ambiental, en particular, en los procesos de fundición y refinación, ya que además de los problemas de contaminación del

agua relacionados con las descargas ácidas, de metales, de cianuro de sodio, de materiales reactivos, de aceites lubricantes usados y, en general de sólidos suspendidos, también se emiten al aire partículas de polvo de la naturaleza similar a las que se descargan al agua; mientras que los procesos combustión contribuyen a la generación de monóxidos y dióxidos de carbono y óxido de nitrógeno. Es conveniente resaltar que se han logrado considerables progresos al iniciar la instalación de plantas ácidas para disminuir las emisiones de azufre en las fundidoras, a la vez que ya se realizan inversiones para modernizar los procesos con ese objeto. En el periodo 1950 a 1989 el impacto ambiental de la industria minero-metalúrgica del Cu ha sido considerable, no tan sólo como resultado del crecimiento de la producción, sino también a que dicho crecimiento se realizó de manera importante en los sectores más contaminantes. Esto trajo consigo una contaminación más intensa, es decir, se incrementó la cantidad de emisiones por unidad de producción manufacturera. Las emisiones de las industrias mexicanas fueron estimadas tomando como referencia las emisiones de empresas de la misma clase en Estados Unidos, ya que no se contó con datos reales, y se asumió que fueron constantes a través del tiempo y no fueron influidas por cambios tecnológicos. De la misma manera, se calculó que entre 1950 y 1970, creció la intensidad de la contaminación en un 50%, sobre todo por la contribución de industrias que generan productos intermedios. De 1970 a 1989, dicha intensidad creció en otro 25%, lo cual se atribuyó al crecimiento de las inversiones del sector público en las industrias petroquímicas y de fertilizantes entre 1978 y 1982. Por tanto, la industria minero-metalúrgica se consituyó en una fuente importantísima de Cu hacia la atmósfera durante el periodo previo a 1990. La Figura 16 muestra las series de tiempo de Cu en los anillos de crecimiento de *Fraxinus*, y la producción anual de Cu en México (INEGI 2009). Como se

puede observar, ambas variables presentan el mismo patrón de variación temporal en el periodo comprendido de 1930-1986, lo que se evidencia por una correlación lineal alta ($r=0.63$, $p<0.05$). Así, se puede considerar que, al menos para este periodo, los niveles ambientales de Cu en la Ciudad de México varían en función de la producción minero-metalúrgica de Cu en nuestro país. Sin embargo, la covariación se pierde para el periodo >1987 , de hecho los niveles ambientales de Cu disminuyen sustancialmente, a valores promedio más bajos (0.8 ± 0.4 $\mu\text{g/g}$). Considerando lo arriba mencionado, los programas de reducción de emisiones hacia la atmósfera de Cu, por la utilización de sistemas más eficientes de recuperación de vapores y aerosoles generados en la plantas de fundición de Cu, en la década de los 1990s (INE 2011), podrían explicar la disminución de los niveles ambientales de Cu en la Ciudad de México. Desafortunadamente esto no se puede afirmar categóricamente.

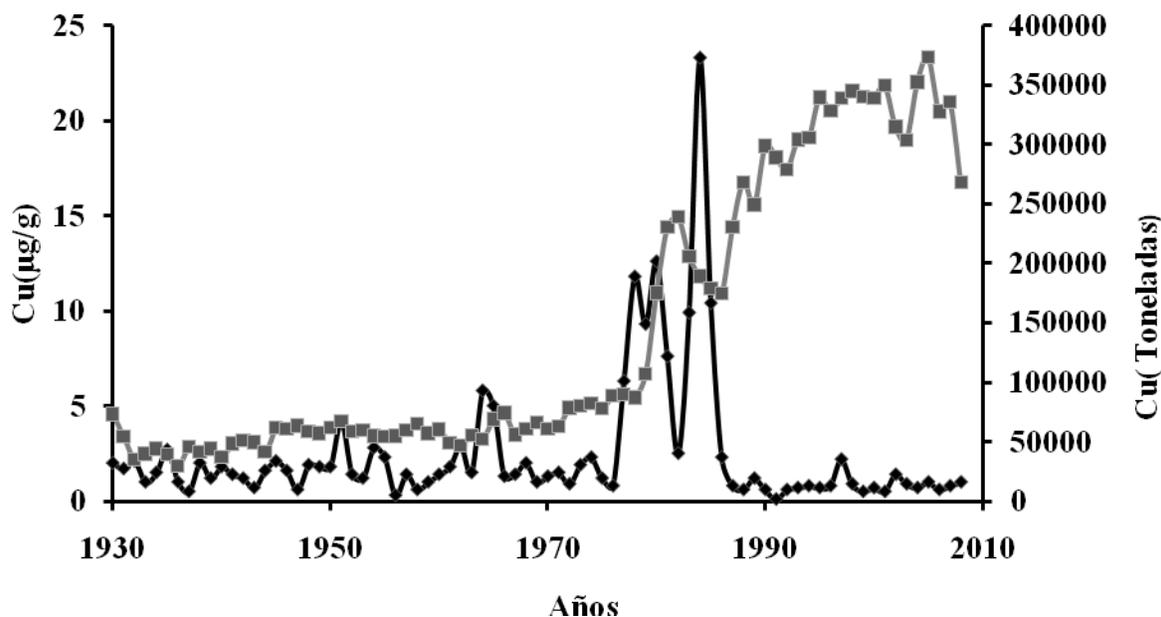


Figura 16. Serie de tiempo de la concentración anual de Cu en los anillos de crecimiento del fresno *Fraxinus sp.* (línea negra), y la producción de Cu en la ciudad de México (línea gris) INEGI (Minería en México).

Fuentes adicionales de Cu

Debido a que el cobre está presente en el petróleo crudo en cantidades moderadas ≤ 1000 ppm (Marroquín 2007), la combustión de éste y sus derivados (combustóleo, gasolinas, diesel, etc.) en las plantas termoeléctricas, plantas industriales y vehículos automotores, puede constituir una fuente importante de Cu hacia la atmósfera (Murozumi 1969, Nriagu y Pacyna 1988, Baéz 1980, Armenta *et al.* 2006), y por lo tanto hacia el ambiente, especialmente en las áreas urbanas, como lo es la ciudad de México (Watmough y Hutchinson 1999, Melo-Sánchez *et al.* 2000, Ruíz-Fernández 2004, Calva-Vázquez 2006, Morton-Bermea 2000 y García-Martínez 2007). Así, se utilizaron los datos de la producción de petróleo crudo en México para determinar si existe una relación entre la

producción (como una medida indirecta del flujo de Cu hacia la atmósfera) y los niveles dendroquímicos de Cu del fresno *Fraxinus sp.*, para el periodo 1938-2008 (Figura 17). La correlación general es baja entre las series de tiempo ($r= 0.10$, $p< 0.05$). Sin embargo, es interesante notar que, tanto los niveles de producción de petróleo, como la concentración de Cu, para el periodo 1938-1986, presentan un patrón de variación anual similar, y es en este periodo cuando la correlación entre ambas series de tiempo es alta ($r= 0.71$, $p< 0.05$). Lo anterior sugiere, la posibilidad de que la combustión de gasolinas y otros derivados del petróleo pudieran ser los responsables de los niveles atmosféricos elevados de Cu en las décadas de 1970s y 1980s, ya que ambas variables presentan un patrón de aumento similar. Sin embargo, la correlación estadística se pierde después de 1987, al igual que la correlación con la producción de Cu.

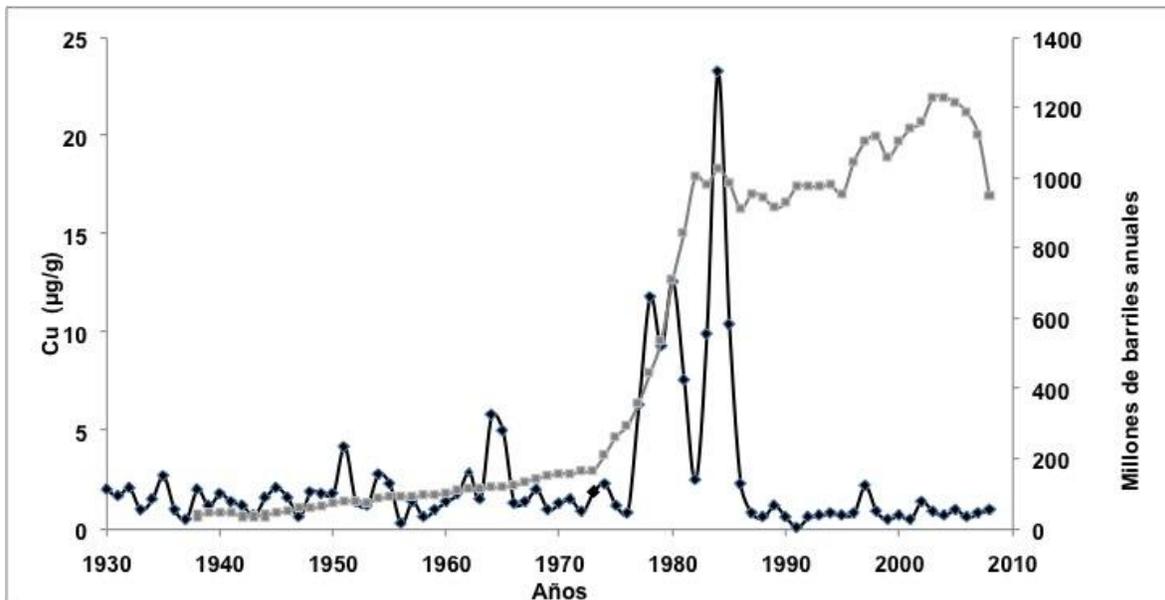


Figura 17. Concentración de Cu en los anillos de crecimiento de *Fraxinus sp.* (línea negra) y producción anual de petróleo crudo (línea gris) en México (PEMEX 1977, 1988, 1999, 2008).

Consideración final

Es interesante notar que los registros de producción de petróleo y Cu en nuestro país, presentan una correlación alta ($r > 0.63$), con los niveles dendroquímicos de Cu en *Fraxinus* de la Ciudad de México, pero sólo para el periodo 1930-1986. De hecho durante la década de los 70s se observa un incremento importante en la producción de ambos recursos minerales, lo que también se ve reflejado en el aumento de los anillos de crecimiento de *Fraxinus*. Considerando la naturaleza de las emisiones hacia la atmósfera por ambas fuentes potenciales, se podría pensar que ambas están contribuyendo significativamente en el registro dendroquímico de *Fraxinus*. Sin embargo, no se encuentra una explicación plausible del porque la correlación se pierde después de 1987. Posiblemente sea por la creación de programas para el mejoramiento de la calidad del aire conocidos como (PROAIRES) por ejemplo: el Programa Integral contra la Contaminación Atmosférica 1990-1995, Programa para Mejorar la Calidad del Aire en el Valle de México 1995-2000, Programa para Mejorar la Calidad del Aire de la Zona Metropolitana del Valle de México.

Por otra parte como recomendación se podría hacer este estudio más amplio con diferentes ejemplares de *Fraxinus* distribuidos en la ciudad de México y la utilización de otras especies arbóreas como los pirules (*Schinus molle* L.).

CONCLUSIONES

La tasa de crecimiento anual (3.4 ± 1.4 mm/año) del Fresno *Fraxinus* sp., recolectado en la Ciudad de México es alta, comparada con lo registrado en otras localidades, lo que sugiere que el ejemplar ha crecido vigorosamente en el periodo comprendido de 1930 al 2008

La tasa de crecimiento anual de *Fraxinus* sp., muestra una correlación positiva con la tasa anual de insolación ($r = 0.45$, $p < 0.05$), lo que sugiere que la irradiancia es un factor limitante en el crecimiento en esta especie para la localidad de estudio.

Fraxinus sp es un útil bioindicador para la determinación de los metales pesados principalmente el cobre.

La concentración promedio anual de Cu en *Fraxinus* sp. fue de 2.5 ± 3.5 µg/g, lo cual evidencia que no se presentan problemas de contaminación ambiental por Cu en el área de estudio.

La serie de tiempo de concentración promedio anual de Cu, muestra un periodo con concentraciones altas (1977-1986), en el cual la concentración promedio es de 9.6 ± 6.0 µg/g.

En el año de 1984 se encuentra la mayor concentración de cobre con 23 µg/g que rebasa los niveles permisibles para las plantas, indicando, exclusivamente para este año, que

existieron problemas de contaminación por este metal.

Es posible que los niveles ambientales de Cu en la Ciudad de México, estén correlacionados con la producción de Cu y la combustión de petróleo y sus derivados, al menos para el periodo 1930-1986, aunque no es posible determinar el grado de contribución de cada fuente.

LITERATURA CITADA

Aksoy, A. y Demirezen, D. 2006. *Fraxinus excelsior* as biomonitor of heavy metal pollution. Polish journal of environmental studies 15:27-33.

Alarcon, M.A., de Bauer, L.I., Segura, G., Jasso, J y Zepeda, M. 1995. Dendrochronology of *Pinus hartwegii* in forested regions near México city. XIII International plant protection congress. The Hague, the Netherlands. Abstract in European journal of plant pathology. 133

Albert, L.A. y Badillo, F. 1991. Environmental lead in México. Review of environmental contamination and toxicology 117:1-48.

Aloni, R. 1991. Wood formation in deciduous hardwood trees. In raghavandra, A.S. Ed. Offprints from physiology of trees. John Wiley & Sons, Inc. New York, USA 175-196.

Alloway, B.J. 1995. Heavy metals in soil. 2 edition. Blackie academic y professional. London. 180-203 p.

Alvarado, R., de Bauer, L.I. y Galindo, A.J., 1993. Decline of sacred fir *Abies religiosa* in a forest park south of Mexico city. Environmental pollution 80:15–121.

Anders, C. 1988. Interview: The effects are present. México journal 2:3-4.

Anderson, S. y Chappelka, A. 2000. Lead accumulation in *Quercus nigra* and *Quercus velutinana* near smelting facilities in Alabama, USA. Water, air and soil pollution 118:1-11.

Allen, S.E. 1989. Analysis of Ecological Materials, 2nd. Ed. Blackwell scientific publications, London. 368 p.

Arnold, M.A., Wilkerson, D.C., Lesikar, B.J. y Welsh, D.F. 1997. Impacts of copper leaching from copper hydroxide-treated containers on water recycling, nursery runo. and growth of baldcypress and corn. Journal of the american society of horticultural science 122:574-581.

Armenta, M.M., Camacho, R., Enciso, J., Flórez, M y Hernández, F. 2006. Inventario de contaminantes tóxicos del aire en ZMVM, 2004. Secretaría del medio ambiente 1-94.

Aspiazu, J., Cervantes, L., Ramírez, J., López, J., Ramos, R., Muñoz, R y Villaseñor P. 2006. Temporal and spatial trends studied by lichen analysis: atmospheric deposition of trace elements in Mexico. Revista mexicana de física 53:87-96.

Baes III, C.F. y McLaughlin, S.B. 1984. Trace elements in tree rings: evidence of recent and historical air pollution. Science 224:494–497.

Bartholomay, G.A., Eckert, R.T., Smith, K.T., 1997. Reductions in tree-ring widths of

white pine following ozone exposure at Acadia National Park, Maine, U.S.A. Canadian journal of forest research 27:361-368.

Bellis, D.J., Satake, K., Noda, M., Nishimura, N. y McLeod, C.W. 2002. Evaluation of the historical records of lead pollution in the annual growth rings and bark pockets of a 250-year-old *Quercus crispula* in Nikko, Japan. The science of the total environment 295:91-100.

Bell, M.L., Davis, D.L. y Fletcher, T. 2004. Retrospective assessment of mortality from the London smog episode of 1952: the role of influenza and pollution. Environ health perspective 112:6-8.

Benoit, L.F., Skelly, J.M., Moore, L.D., Dochinger, L.S., 1992. Radial growth reductions of *Pinus strobus* L. correlated with foliar ozone sensitivity as an indicator of ozone-induced loss in eastern forests. Canadian journal of forest research 12:673-678.

Berish, C. y Ragsdale, H. 1985. Chronological sequence of concentrations in wood of *Carya* spp. in the southern Appalachian mountains. Canadian journal of forest research 15:477-483.

Bernal-Salazar, Terrazas, T y Alvarado, D. 2004. Impact of air pollution on ring width and tracheid dimensions in *Abies religiosa* in the Mexico city basin. International association of wood anatomists 25:205-215.

Bowie, S.H.U. y Thornton, 1985. Environmental geochemistry and health. kluwer academic publishers hingham. Massachusetts. 216 p.

Calva-Vázquez, G., Razo-Angel, G., Rodríguez-Fernández, L y Ruvalcaba-Sil, J.L. 2006. Study of Z[>] 18 elements concentration in tree rings from surroundings forests of México Valley using external beam PIXE. Nuclear instruments and methods in physics research. 249:588-591.

Carlquist, S. 1988. Comparative wood anatomy. Springer-Verlag. Berlin, Germany. 332 p.

Cárdenas, G.B., Revah, M.S., Hernández, J.S., Martínez, S.A y Gutiérrez, A.V. 2003. Tratamiento biológico de compuestos orgánicos volátiles de fuentes fijas. INE. México. 70p.

CEINA (Centro de Información Ambiental de la Ciudad de México) 2005. Programa de verificación vehicular obligatorio. <http://ww.sma.df.gob.mx/ceina> (Consultado 12/08/2009).

Cyrys J., Stölzel M., Heinrich J., Kreyllig W.G., Menzel N., Wittmaack K., Tuch T. y Wichmann T. E. 2003. Elemental composition and sources of fine and ultrafine ambient particles in Erfurt, Germany. The science of the total environment. 305:143-156.

Copper.org. 2010. <http://www.copper.org>(consultado 10/12/2010)

Cutter, B.E. y Guyette, R.P. 1993. Anatomical chemical and ecological factors affecting tree species choice in dendrochemical studies. *Journal of environmental quality* 22:611–619.

Díaz, C.S., Toucham, R. y Swetnam, T.W. 2001. A tree-ring reconstruction of past precipitation for Baja California sur, México. *International journal of climatology*.21:1007-1019.

Diekmann, M., Eilertsen, O., Fremstad, E., Lawesson, J. E. y Aude, E. 1999. Beech forest communities in the Nordic countries: a multivariate analysis. *Plant Ecology*. 140:203–220.

Einhorn, K. S., Rosenqvist, E. y Leverenz, J. W. 2004. Photoinhibition in seedlings of *Fraxinus* and *Fagus* under natural light conditions: implications for forest regeneration. *Ecophysiology*.140:241-251.

Fergusson, C. W. 1970. Concepts and techniques of dendrochronology. In Berger, R. Ed. *Scientific methods in medieval archaeology*. Berkeley, University of California press 183-200.

Fergusson, J.F. 1990. The heavy elements, chemistry. Environmental impact and health effects. Pergamon press 614 p.

Fernández, J., y Henriques, F. 1991. Biochemical, physiological and structural effects of excess copper in plants. *The botanical review* 57: 246-273.

Fritts, H. C. 1976. *Tree rings and climate*. London, academic press 1976 p.

Forget, E. y Zayed, J. 1995. Tree-ring analysis for monitoring pollution by metals. In: Lewis, T. *Tree rings as indicators of ecosystem health*. Boca Raton, Florida, USA. CRC Press 157-175.

Galloway, J.N., Keene, W.C. y Likens, G.E. 1996. Processes controlling the composition of precipitation at a remote southern hemisphere location: Torres de paine national park, Chile. *Journal of geophysical research*. 101:6383-6897.

García-Martínez, E., Junco, P.R., Molina, G. y Arrieta, A.D. 1981. Efectos tóxicos por impurezas de plomo encontradas en fábricas de aluminio. *Revision Médica IMSS* 19:561-565.

García-Martínez, R. 2007. Determinación de metales pesados en la precipitación pluvial de una zona urbana de la (ciudad de México) y de una zona rural (rancho Viejo Edo. México). UNAM. Facultad de física.

Gavin, J., Patrick, John, G y Farmer. 2006. A stable lead isotopic investigation of the use of sycamore tree rings as a historical biomonitor of environmental lead contamination.

Science of the total environmental 362:278–291.

Gallardo-Moreno, A.B. 2009. Contaminación por metales pesados en parques del distrito federal y área conurbada zona este. UNAM. Facultad de estudios superiores Iztacala.

Génova, M. 2000. Anillos de crecimiento y años característicos en el sistema central de España durante los últimos cuatrocientos años. Boletín de la real sociedad de historia natural 96:33-42.

Gilani, S.H y Alibhai, Y. 1990. Teratogenicity of metals to chick embryos. Journal of toxicology and environmental health 30:23-31.

Gómez, J. 1956. Geocronología 2nd. Ed. Ediciones omega. Barcelona 523 p.

Gutiérrez-Carrillo G.A. 2009. Contenido de metales pesados en suelos de parques urbanos y áreas de reserva ecológica en la zona metropolitana de la ciudad de México sección oeste. UNAM. Facultad de estudios superiores Iztacala.

Gutiérrez, A. 1997. Estructura Socioeconómica de México (1940-200). Editorial. Limusa, Noriega. México, D.F. 330 p.

Guyette, R.P., Cutter, B. y Henderson, G.S. 1991. Long-term correlations between mining activity and levels of lead and cadmium in tree-rings of red cedar. Journal of environmental quality 20:146-150.

Guzmán, H. M. y Jiménez, C. E. 1992. Contamination of coral reefs by heavy metals and the Caribbean coast of Central America (Costa Rica and Panama). Marine pollution bulletin 26: 554-561p.

Haddad, D.S., Alonsi, L.A y Kantarjian, A.H. 1991. The effect of copper loading on pregnant rats and their offspring. Functional and developmental morphology 3:17-22.

Hagemeyer, J. 1993. Monitoring trace metal pollution with tree rings: a critical reassessment. In: B. Markert, Editor, Plants as biomonitors—indicators for heavy metals in the terrestrial environment, VCH, Weinheim 541–563.

Huante P, Rincon E, Swetnam TW. 1991. Dendrochronology of *Abies religiosa* in Michoacán, México. Tree-Ring bulletin 51:15–27.

Husch, B., Miller, C.I y Brees, T.W. 1972. Forest Mensuration. John Wiley & Sons, Inc. New York, USA 410 p.

INE (Instituto Nacional de Ecología) 1992. Estudios para evaluar las tecnologías contaminantes en 5 ramas de la industriales. <http://www2.ine.gob.mx/publicaciones/libros/3/estudios.html> (Consultado el 24/03/2011).

INE (Instituto Nacional de Ecología) 1994. La industria en México oportunidades para el desarrollo sustentable. <http://www2.ine.gob.mx/publicaciones/libros/3/industria.html>(Consultado el 24/03/2011)

INEGI (Instituto Nacional de Estadística Geografía e informática) 2010. <http://www.inegi.org.mx/est/contenidos/proyectos/ccpv/cpv1900/default.aspx>. (Consultado 3/09/2010)

INEGI (Instituto Nacional de Estadística Geografía e Informática) XII Censo General de Población y Vivienda 2000. <http://www.inegi.org.mx/sistemas/comunicados/default.aspx?c=16951&s=est> (Consultado el 11/08/2009).

INEGI (Instituto Nacional de Estadística Geografía e informática) 2009. Estadísticas históricas de México. http://www.inegi.org.mx/prod_serv/contenidos/espanol/bvinegi/productos/integracion/pais/historicas10/Tema9_Mineria.pdf (Consultado 17/03/2011)

INEGI (Instituto Nacional Estadística Geográfica e Informática) censo economico 2004. <http://www.cipi.gob.mx/html/MIPYMGESestratifica2004INEGI.pdf>. (Consultado el 11/08/2009).

INEGI (Instituto Nacional de Estadística Geográfica e Informática) 2006. Carta de Climas 1:1 000 000 <http://www.inegi.gob.mx>. (Consultado el 5/09/2009).

Jahn, G. 1991. Temperate deciduous forests of Europe. In: Röhrig E, Ulrich B (eds) temperate deciduous forests. Elsevier, Amsterdam. 377–502.

Jaúregui, E. y Sánchez, C. 1987. Distribución espacial y temporal del plomo atmosférico en la Ciudad de México. II Reunión de investigadores universitarios en contaminación ambiental. Facultad de medicina-UNAM, México.

Kabata-Pendias, A. y Pendias, H. 1992. Trace elements in soils and plants. 2nd. CRC Press Inc. Boca Raton, Florida. 365 pp.

Kabata-Pendias, A. 2000. Trace elements in soils and plants. 3nd. CRC Press Inc. Boca Raton, Florida. 432pp.

Kopittke, P.M., Menzies, N.W. 2006. Effect of Cu on growth of cowpea (*Vigna unguiculata*). Plant and soil 279:287-296.

Kozlowski, T.T. 1962. Photosynthesis, climate and tree growth. Tree growth. New York. 442p.

Kuik, P y Wolterbeek, H.T. 1994. Factor analysis of trace-element data from tree-bark samples in the Netherlands. Environmental monitoring and assessment 32:207-226.

LeBlanc, D.C., Raynal, D.J., White, E.H., 1989. Acidic deposition and tree growth: 1. The use of stem analysis to study historical growth patterns. *Journal of environmental quality* 16:325-333.

Lee, R. E., J.R. y Vow Lehmden, D. J. 1973. Trace metal pollution in the environment. *Air pollution control association*. 23:853-7.

Lepp, N.W. 1975. The potential of tree ring analysis for monitoring heavy metal pollution patterns. *Environmental pollution* 9:49 –61.

Lukaszewski, Z., Siwecki, R., Opydo, J. y Zembrzuski, W. 1993. The effect of industrial pollution on copper, lead, zinc and cadmium concentration in xylem rings of resistant (*Populus marilandica*) and sensitive (*P. balsamifera*) species of poplar. *Trees* 7:169–174.

Lindberg, S.E. 1982. Factors influencing trace metal, sulfate and hydrogen ion concentrations in rain. *Atmospheric environment*. 20:2701-2810.

Marroquín, S.G. 2007. Formación de sedimentos durante el hidrotatamiento catalítico de crudos pesados. Instituto Politécnico Nacional. México, D.F. 143p.

Martínez, G. L y Chacalo, H. A. 1994. Los árboles de la ciudad de México. Universidad Autónoma Metropolitana. México, D.F. 207-209 p.

Manrique, E. y Fernández, A. 2000. Extreme climatic events in dendroclimatic reconstructions from Spain. *Climatic change* 44:123-138.

Massey, H. F. 1972. pH and soluble Cu, Ni and Zn in eastern Kentucky coalmine spoil materials. *Soil science*. 114:217-21.

McAlpine, D y Shukuro, A. 1958. Minamata disease. An unusual neurological disorder caused by contaminated fish. *Lancet*. 2-129.

McRae, G y Russel, A.G. 1999. Smog supercomputers and society: mathematical modelling of photochemical air pollution. *Computational physics* 4:227-232.

Molina, G. 1977. Contaminación ambiental por plomo en áreas industriales Introducción: aspectos terapéuticos. *Gaceta médica de México* 7:115-215.

Morton-Bermea, O. 2006. Contenido de metales pesados en suelos superficiales de la ciudad de México. *Revista especializada en ciencias Químico-biológicas*. México.9:45-47.

Moreira, V.F y López, A. 2010. Wilson disease. *Revista española de enfermedades digestivas*.102:55.

McClenahan, J.R., Dochinger, L.S., 1985. Tree ring response of white oak to climate and

- air pollution near the Ohio river valley. *Journal of environmental quality* 14:274-280.
- Murozumi, M., Chow T.J y Patterson, C.C. 1969. Chemical concentrations of pollutant lead aerosols, terrestrial dusts and sea salts in Greenland and Antarctic snow strata. *Geochimica et cosmochimica acta* 33:1247-94.
- Mikola, P. 1962. Temperature and tree growth near the northern timber line. *Tree growth*. New York. 442p.
- Nabais, H., Freitas y Hagemeyer, J. 2001. Tree rings and dendroanalysis. In: M.N.V. Prasad, Editor. *Metals in the environment: Analysis by biodiversity*, Marcel Decker, New York. 367–400.
- Nickerson, E.C., Sosa, G., Hochstein, H., McCaslin, P., Luke, W y Schanot, A. 1992. Project guile: in situ measurements of Mexico city air pollution by a research aircraft. *Atmospheric environmental* 26:445-451.
- Negri, A.P y Heyward, A.J. 2001. Inhibition of coral fertilisation and larval metamorphosis by tributyltin and copper. *Marine environmental research* 51:17-27.
- NOM-021-SEMARNAT (Norma Oficial Mexicana-021-Secretaria de Medio Ambiente y Recursos Naturales) 2000. *Diario Oficial de la Federación*. <http://www.semarnat.gob.mx/leyesy normas/normas/Normas%20Oficiales%20Mexicanas%20vigentes/NOM-021-RECNAT-2000.pdf>. (Consultado el 8/03/2011)
- NOM-085-SEMARNAT (Norma Oficial Mexicana-085-Secretaria de Medio Ambiente y Recursos Naturales) 1994. *Diario Oficial de la Federación* http://www.semarnat.gob.mx/leyesy normas/.../NOM_085_DOF.pdf (Consultado el 5/09/2009)
- Nriagu, JO. 1979. *Copper in the Environment*. Part 1. John Wiley, Chichester 43–75.
- Nriagu, JO. 1996. A history of metal pollution. *Science* 272:223-224.
- Opydo, J. 1994, Estimation of oak stand pollution with heavy metals on the Krotoszyn Plateau, *Acta societatis botanicorum Poloniae* 63:83–86.
- Ouzounidou, G., Mousbakas, M. y Karataglis, S. 1995. Responses of maize (*Zea mays L.*) plants to copper stress: growth, mineral content and ultrastructure of roots. *Environmental and experimental* 35:167–176.
- Onianwa, P. C., Ajaya, S. O., Osibanjo, O., Egunyomi, A. 1986. Accumulation patterns of heavy metals in forest mosses from the south-west region of Nigeria. *Environmental pollution* 11: 67-78.
- Pätsikkä, E., Kairavuo, M., Šeršen, F., Aro, E.M. y Tyystjärvi, E. 2002. Excess copper

predisposes photosystem II to photoinhibition in vivo by outcompeting iron and causing decrease in leaf chlorophyll. *Plant physiology* 129: 1359-1367.

Panou-Filothou, H., Bosabalidis, A.M. 2004. Root structural aspects associated with copper toxicity in oregano (*Origanum vulgare* subsp. *hirtum*). *Plant science* 166:1497-1504.

PEMEX 1977 (Petróleos Mexicanos). Anuario estadístico. http://www.pemex.com/files/DCF/anuario_1977_full.pdf(Consultado 13/12/2010).

PEMEX 1988 (Petróleos Mexicanos). Anuario estadístico. http://www.pemex.com/files/DCF/anuario_1988_full.pdf(Consultado 13/12/2010).

PEMEX 1999 (Petróleos Mexicanos). Anuario estadístico. http://www.pemex.com/files/DCF/anuario_1999_full.pdf(Consultado 13/12/2010).

PEMEX 2002 (Petróleos Mexicanos). Anuario estadístico. http://www.pemex.com/files/DCF/anuario_2002_full.pdf(Consultado 13/12/2010).

PEMEX 2008 (Petróleos Mexicanos). Anuario estadístico. http://www.pemex.com/files/DCF/anuario_2008_full.pdf(Consultado 13/12/2010).

Quadri, T.G y Sánchez, C.L.R. 1992. La ciudad de México y la contaminación atmosférica. Limusa. Noriega. México. 316p.

Rathore, V. S., Wrrrwer, S. H., Jyung, W. H., Bajaj, Y. P. S. y Adams, N. W. 1970. Mechanism of zinc uptake in bean (*Phaseolus vulgaris*) tissues. *Physiologia Pl* 23:908-19.

Robitaille, G. 1981. Heavy-metal accumulation in the annual rings of balsamor *Abies balsamea* L. Mill. *Environmental pollution* 2:193-202.

Rolfe, G. L. 1974. Lead distribution in tree rings. *Forest science* 20:283–286.

Reichert-Brushett, J y Harrison, P.L. 1999. The effect of Cooper, Zinc and Cadmium of fertilization success of gametes from scleractinian reef corals. *Marine pollution bulletin* 38:182-187.

Reichert-Brushett, J y Harrison, P.L. 2000. The effect of Cooper on the settlement success of larvae from the Scleractinian coral *Acropora tenuis*. *Marine pollution bulletin* 41:7-12.

Reichert-Brushett, J y Michalek-Wagner, K. 2005. Effects of cooper on the fertilization success of the soft coral *Lobophytum compactum*. *Aquatic toxicology* 74:280–284.

RETC-DF (Registro de emisiones y Transferencia de contaminantes del Distrito Federal) 2006. <http://www.sma.df.gob.mx/sma/index.php?opcion=26&id=579>. (Consultado el 11/08/2009)

Rooney, C.P., Zhao, F.J., McGrath, S.P. 2006. Soil factors controlling the expression of copper toxicity to plants in a wide range of European soils. *Environmental toxicology and chemistry* 25:726–732.

Rzedowski. 2005. *Flora fanerogámica del valle de México*. Instituto de ecología. Michoacan. México. 1406 p.

Rueda, F.S. 1983. *Reconstrucción de la precipitación en las costas noroccidentales de México a través de información dendrocronológica*. Tesis de Maestría en Ciencias Pesqueras, Centro Interdisciplinario de Ciencias del Mar, IPN.

Ruiz-Fernández, A. C., Páez-Osuna, A. F., Urrutia-Fucugauchi, A .J., Predac, B. M y Rehault, I. 2004. Historical trace metal fluxes in the México city metropolitan zone as evidenced by a sedimentary record from the espejo de los Lirios lake. *Journal of environmental monitoring* 6:473-480.

Sauve, S., Cook, N., Hendershot, W.H. y McBride, M.B. 1996. Linking plant tissue concentrations and soil copper pools in urban contaminated soils. *Environmental pollution* 94:153-157.

Seregin, IV y Kozhevnikova, A.D. 2006. Physiological role of nickel and its toxic effects on higher plants. *Russian journal of plant physiology* 53:257–277.

Stanley, E.1993. *Fundamentals of environmental chemistry*. Lewis publishes. New York 916 p.

Stahle DW, D'Arrigo RD, Krusic PJ, Cleaveland MK, Cook ER, Allan RJ, Cole JE, Dunbar RB, Therrell MD, Gay DA, MooreMD, Stokes MA, Burns BT, Villanueva-Diaz J, Thompson LG. 1998. Experimental dendroclimatic reconstruction of the southern oscillation. *Bulletin of the american meteorological society* 79:2137–2152.

SEDUE (Secretaría de Desarrollo Urbano y Ecología) 1989. *Consulta para el programa nacional de de conservación ecológica y de protección al ambiente 1988-1994 lineamientos*. México, D.F.

SENER (Secretaría de Energía) 2004. *Balance de energía* http://www.sener.gob.mx/webSener/res/PE_y_DT/pub/balance2004.pdf. (Consultado el 20/07/2010).

SMA (Secretaría del Medio Ambiente) 2004. *Elementos para la Propuesta de Actualización del Programa “Hoy No Circula” de la Zona Metropolitana del Valle de México*. http://www.sma.df.gob.mx/sma/download/archivos/elementos_actualizacion_phnc_dime.pdf (Consultado el 12/08/2010).

SMA (Secretaría del Medio Ambiente) 2006. *Inventario de contaminantes tóxicos de la zona metropolitana del valle de México*. http://www.sma.df.gob.mx/sma/links/download/archivos/ie06_tox_pw.pd (Consultado el

11/08/2009).

Smith, W., Eugene S. y Aileen, M. 1975. Minamata. Nueva York: Holt, Rinehart y Winston.

Stokes, M.A y Smiley. 1968. An introduction to tree ring dating. The university of Chicago press. Chicago 73 p.

Schulman E. 1956. Dendroclimatic changes in semiarid America. University of Arizona press: Tucson. 142p.

SMA (Secretaria del Medio Ambiente) 2004.<http://www.sma.df.gob.mx//inventario> de emisiones_ tóxicos_ zmcm (Consultado el 11/08/2009).

Spain, A. 2003. Implications of microbial heavy metals tolerance in the environment. Reviews in undergraduate research 2:1-6.

Spink, A. J., Parsons, A. N. 1995. An experimental investigation of the effects of nitrogen deposition to *Narthecciumos sifragum*. Environmental pollution 2:191.

Turner, G.M., Baker, W.E. 1998. Factor influencing succession. Lesson from large, infrequent natural disturbance. Ecosystem. 1:511-523.

UN (United Nations) 2006. World urbanization prospect. Department of economic and social affairs, population division. New York 995 p.

Van Alphen TH. G. 1957. Spraying crops with copper. Wageningen, centrum landboowdocument. Literaturoversicht No. 20.

Valdés-Perezgasga, F y Cabrera-Morelos, V.M. 1999. La contaminación por metales pesados en torreón, Coahuila, México. En defensa del ambiente, A.C. 46p.

Vijay, S., Molina, L.T y Molina, M.J. 2004. Cálculo de emisiones de contaminación atmosférica por uso de combustibles fósiles en el sector eléctrico mexicano. Comisión para la cooperación ambiental de América del norte 1-24.

Villanueva-Diaz, J. 1998. Tree-ring chronologies and ENSO in northern Mexico. In American quaternary association program and abstracts of the 15th Biennial meeting, Puerto Vallarta, Mexico. AMQUA: 64-65.

Vizcaino Murray, F., 1975. La Contaminación en México. Fondo de cultura económica, Mexico, D.F. 515p.

Watmough, S.A. 1997. An evaluation of the use of dendrochemical analyses in environmental monitoring. Environmental pollution 5:181-201.

Watmough, S.A y Hutchinson, T.C. 1999. Change in the dendrochemistry of sacred fir close to Mexico city over the past 100 years. *Environmental pollution* 104:79–88.

Watmough, S.A y Hutchinson, T.C. 2002. Historical changes in lead concentrations in tree rings of sycamore, oak and scots pine in north-west England. *Science of the total environmental* 293:85–96.

Weiss, D., Shotyk, W y Kempf, O. 1999. Archives of atmospheric lead pollution. *Naturwissen schaften* 86:262-75.

Yoon, J., X. Cao, Q. Zhou, and Lena, Q. Ma. 2006. Accumulation of Pb, Cu, and Zn in native plants growing on a contaminated Florida site. *Science total environmental* 368:456–464.

Youn-Joo, An. 2006 Assessment of comparative toxicities of lead and copper using plant assay. *Chemosphere*.62:1359-1365.

Zhao, F.J., Rooney, C.P., Zhang, H., McGrath, S.P. 2006. Comparison of soil solution speciation and diffusive gradients in thin-films measurement as an indicator of copper bioavailability to plants. *Environmental toxicology and chemistry* 25: 733-742.