



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE CIENCIAS

**Pastos como biomonitores de la distribución espacial de
Radiocarbono en el Valle de México**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

B I Ó L O G O

P R E S E N T A:

ALFONSO GARCÍA SÁMANO



**DIRECTOR DE TESIS:
DRA. LAURA EUGENIA BERAMENDI
OROSCO**

2015

Ciudad Universitaria, D. F.



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

1. Datos del alumno

García
Sámamo
Alfonso
56454349
Universidad Nacional Autónoma de
México
Facultad de Ciencias
Biología
409118658

2. Datos del tutor

Dra.
Laura Eugenia
Beramendi
Orosco

3. Datos del sinodal 1

Dra.
Guadalupe Judith
Márquez
Guzmán

4. Datos del sinodal 2

Dra.
Margarita
Collazo
Ortega

5. Datos del sinodal 3

M en C
Roberto
Márquez
Huitzil

6. Datos del sinodal 4

Dra.
Helia Reyna
Osuna
Fernández

7. Datos del trabajo escrito

Pastos como biomonitores de la distribución
espacial de Radiocarbono en el Valle de México
133 p
2015

AGRADECIMIENTOS

- ◇ A la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM) por brindarme todas las facilidades, apoyo y respaldo como institución para cursar y terminar la licenciatura como biólogo.
- ◇ A la Facultad de Ciencias por permitirme continuar y terminar mi formación profesional.
- ◇ Al Instituto de Geología por la beca otorgada para realización de tesis.
- ◇ A la Dirección General de Asuntos del Personal Académico (DGAPA) por la beca otorgada dentro del proyecto PAPIIT-IN106113.
- ◇ Al Dr. Armando Retama, director de Monitoreo Atmosférico de la Dirección General de Gestión de la Calidad del Aire de la Secretaría del Medio Ambiente de la Ciudad de México, por permitir el muestreo en las estaciones del Sistema de Monitoreo Atmosférico (SIMAT). Al personal técnico del SIMAT por el apoyo en la logística del muestreo.
- ◇ A la Dr. Laura E. Beramendi Orosco, por guiarme en todo el proceso de realización de este trabajo, por la confianza depositada en mí y por su tiempo dedicado en la revisión, corrección y estructura del mismo.
- ◇ A la M. en C. Galia González Hernández Técnico Académico responsable del LUR, por el apoyo y capacitación en la preparación y análisis de las muestras y por ser mi directora de servicio social.
- ◇ Al Laboratorio Universitario de Radiocarbono (LUR) por prestar sus instalaciones, reactivos y equipo.
- ◇ Al M. en C. Pedro Morales, la M. en C. Edith Cienfuegos y al M. en C. Francisco Otero, del Laboratorio de Isótopos Estables del Instituto de Geología por los análisis de $\delta^{13}\text{C}$ de las muestras.
- ◇ Al M. en C. Ramiro Cruz Durán, de la Facultad de Ciencias de la UNAM, por la ayuda en la identificación de las especies de pasto.
- ◇ Al Instituto de Geofísica por el apoyo en la realización del Servicio Social.

DEDICATORIAS

- ◇ A mis padres Sara Sámano García y José Cruz García Sámano, que por ellos, a su ejemplo y enseñanzas soy y estoy en el lugar de ahora, por regalarme un aliento de vida, por permitirme conocerlos y ser parte de ellos.
- ◇ A mis hermanos, que con su compañía, sus motivaciones y regaños me empujaron hacia adelante, siempre anhelando llegar más lejos.
- ◇ A mi hermana Teresa, quien fue el motor que hacía girar todo, por su ejemplo, su apoyo moral y económico, por su comprensión y deseos de ser siempre mejor.
- ◇ A mi hermana Alicia, por su compañía, sus risas, sus enojos y todos los momentos que compartimos, crecimos juntos y fue maravilloso el tiempo que convivimos, su apoyo económico y moral, sus palabras de aliento y de lucha.
- ◇ A mi tía Reyna, por todo el apoyo, por prestarme su casa, por la confianza depositada en mí y por ser una gran persona.
- ◇ A mi tía Enriqueta, que a pesar de que se adelantó en el camino, estoy seguro que aún comparto con ella este gran logro, por sus motivaciones, sus pláticas que me gustaban mucho, por su apoyo, su ejemplo y sus valores.
- ◇ A Alfonso Garibay mi “Tocayotzin”, quien me daba ánimos de hacer siempre lo que me gusta, de disfrutar cada actividad, de ser congruente, de luchar siempre por lo que se desea y por acompañarme en la realización de este trabajo.
- ◇ A Ombelina García, Sergio Ramírez, Elena Kazakova y Eduardo Ramírez y familia, a quienes considero mi familia, ya que me han adoptado como un miembro más, me han motivado, y por su apoyo incondicional tan valioso.
- ◇ A la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo (UMSNH) porque fue mi cuna, en ella inicié y cursé una parte importante de la licenciatura.

Contenido	
Resumen	x
I. Introducción	12
II. Hipótesis	16
III. Objetivos	16
3.1. Objetivo general	16
3.2. Objetivos particulares	16
IV. Marco Teórico	18
4.1. Radiocarbono (^{14}C).....	18
4.2. Aplicaciones del radiocarbono	21
4.2.1. Datación por ^{14}C	21
4.2.2. ^{14}C como trazador en el Ciclo del Carbono	23
4.3. Efecto Suess	24
4.4. Radiocarbono post-bomba	25
4.5. Monitoreo de ^{14}C	27
4.6. Biomonitorio	28
4.6.1. Definición de biomonitorio	28
4.6.2. Biomonitorio de ^{14}C	29
V. Biología de los pastos	32
5.1. Clasificación científica y generalidades de la familia Poaceae	32
5.2. Estructura general de los pastos (poaceae)	33
5.3. Metabolismo fotosintético de los pastos (poaceae)	34
VI. Metodología	37
6.1. Zona de estudio.....	37
6.2. Zonas de muestreo	39
6.3. El Viento en la ZMVM.....	41
6.4. Toma de muestras.....	44
6.4.1. Toma de muestras de pastos	44
6.4.2. Limpieza y secado de pastos	46
6.4.3. Toma de muestras de CO_2 atmosférico	46
6.4.4. Preparación de las muestras de CO_2 atmosférico para análisis.....	47

6.5. Análisis de ^{14}C	48
6.5.1. Obtención de Benceno (C_6H_6) a partir de las muestras	49
6.5.2. Determinación de la composición isotópica de ^{14}C	52
6.6. Determinación de la composición isotópica de ^{13}C	53
6.7. Cálculos para la obtención de $\Delta^{14}\text{C}$ y $F^{14}\text{C}$	54
VII. Resultados y Discusión	59
7.1. $\Delta^{14}\text{C}$ en pastos	64
7.2. $\Delta^{14}\text{C}$ en el CO_2 atmosférico y comparación con el $\Delta^{14}\text{C}$ en los pastos.....	68
7.3. Comparación con valores de $\Delta^{14}\text{C}$ en zonas limpias.....	72
7.3.1. Evaluación de fuentes de emisión a partir de $\Delta^{14}\text{C}$ en pastos.....	73
7.3.2. Evaluación de fuentes de emisión en muestras de CO_2	75
VIII. Conclusiones	79
IX. Referencias	81
X. Apéndice A. Descripción de las zonas de monitoreo.	91
10.1. Estación Coyoacán.....	91
10.2. Estación Merced	93
10.3. Estación San Agustín	95
10.4. Estación Tlalnepantla	97
10.5. Estación UAM-Iztapalapa	99
10.6. Estación CU.....	101
XI. Apéndice B. Descripción de las especies de pastos analizadas.	103
11.1. <i>Bouteloua gracilis</i> (Willd. ex Kunth) Lag. ex Griffiths	103
11.2. <i>Bromus catharticus</i> Vahl.....	107
11.3. <i>Cynodon dactylon</i> (L.) Pers.	110
11.4. <i>Pennisetum clandestinum</i> Hochst. ex Chiov.....	113
11.5. <i>Poa annua</i> L.	116
XII. Apéndice C. Artículo publicado con datos de este trabajo.	120

Índice de figuras

Figura 1. Representación atómica de los tres isótopos del carbono (Tomado de: http://www.tideca.net/content/oportunidades-del-laboratorio-cl%C3%ADnico-la-deteccion-de-la-infeccion-activa-y-temprana-de-la-b , consultado el 10 de agosto de 2013).	18
Figura 2. La formación de ^{14}C en la estratosfera y su incorporación en los organismos vivos, su decaimiento por radiación de partículas β^- de baja energía (Tomado de: Bernal <i>et al.</i> , 2010).....	20
Figura 3. Efecto Suess previo a 1950 y pico de radiocarbono post-bomba provocado por los ensayos nucleares (Modificado de: http://www.iup.uni-heidelberg.de/institut/forschung/Forschungsdatenbank/groups/kk/en/14CO2_html , consultado el 30 de marzo de 2014).....	26
Figura 4. Estructura general de las gramíneas donde se muestra la flor, hojas y disposición de las flores (Modificado de: http://www.euita.upv.es/varios/biologia/Temas%20Angiospermas/Comenilidas/Gramineas.htm , consultado el 29 de abril de 2014).....	36
Figura 5. Mapa de la Zona Metropolitana del Valle de México (Modificado de: http://es.scribd.com/doc/92314829/Int-Mapa-01 , consultado el 09 de agosto de 2013).....	38
Figura 6. Mapa de ubicación de las estaciones de monitoreo del SIMAT en el valle de México. (Modificado de: http://www.calidadaire.df.gob.mx/calidadaire/index.php?option=4&opcionrecursostecnicos=2 , consultado el 25 de julio de 2013).....	40
Figura 7. Rosas de viento para el periodo 5 de Abril – 9 de Mayo de 2013 en las zonas de muestreo dentro de la ZMVM (Modificado de: http://www.aire.df.gob.mx/default.php?opc=%27aqBhnmQ=%27 , Consultado el 28 de septiembre de 2015).....	43
Figura 8. Esquema de la sección podada y muestreada en los pastos.	44
Figura 9. Sistema de captura de CO_2 atmosférico.	48
Figura 10. Línea de síntesis de benceno.	50
Figura 11. Viales de teflón para las muestras de benceno.	52
Figura 12. Espectrómetro de Centelleo Líquido de ultra bajo nivel.....	53
Figura 13. Comparación entre los valores de $\Delta^{14}\text{C}$ (‰) en las muestras de pastos y de CO_2 atmosférico, así como el valor de referencia de una zona limpia (Cofre de Perote).....	72

Figura A1. Estación Coyoacán (Tomado de: http://www.aire.df.gob.mx/entornos/entorno_detalle.php?est=dIGJ, consultado el 13 de agosto de 2015)92

Figura A2. Jardín de la escuela donde se tomó la muestra de pasto.92

Figura A3. Estación Merced (Tomado de: http://www.aire.df.gob.mx/entornos/entorno_detalle.php?est=fneC, consultado el 13 de agosto de 2013).94

Figura A4. Jardín de la escuela (A), lugar donde se tomó la muestra de pasto (B)...94

Figura A5. Estación San Agustín (Tomado de: http://www.aire.df.gob.mx/entornos/entorno_detalle.php?est=hHN3, consultado el 13 de agosto de 2015)96

Figura A6. Sistema de captura del CO₂ atmosférico, al fondo el jardín donde se tomó la muestra (A); lugar de donde se tomó la muestra de pasto (B).....96

Figura A7. Estación Tlalnepantla (Tomado de: http://www.aire.df.gob.mx/entornos/entorno_detalle.php?est=hX5x, consultado el 13 de agosto de 2015)98

Figura A8. Estación Tlalnepantla y trampa de CO₂ debajo (A); lugar donde se tomó la muestra de pasto (B).98

Figura A9. Estación UAM-Iztapalapa (Tomado de: http://www.aire.df.gob.mx/entornos/entorno_detalle.php?est=hnuK, consultado el 13 de agosto de 2015). 100

Figura A10. Edificio donde se ubica la estación (A) y lugar donde se tomó la muestra junto a una llave de agua (B). 100

Figura A11. Trampa de CO₂ en el IIA (A); circuito Mario de la Cueva (B)..... 102

Figura B1. *Bouteloua gracilis*, se observa la planta completa y un acercamiento a sus flores. (Tomado de: http://spuds.agron.ksu.edu/ksgrasskey/images/Bouteloua_gracilis.html, consultado el 07 de septiembre de 2013). 106

Figura B2. *Bromus catharticus* (Modificado de: http://www.efloras.org/object_page.aspx?object_id=95064&flora_id=2, consultado el 07 de septiembre de 2013). 109

Figura B3. *Cynodon dactylon* (Tomado de: <http://culturaagraria.blogspot.mx/2012/03/grama-comun-o-bermuda-cynodon-dactylon.html>, consultado el 07 de septiembre de 2013)..... 110

Figura B4. *Pennisetum clandestinum* (Modificado de: http://malherbologie.cirad.fr/Advenrun/especies/p/pescl/dessin_pescl.html, consultado el 07 de septiembre de 2013)..... 115

Figura B5. *Poa annua* (Tomado de: http://es.wikipedia.org/wiki/Poa_annua, consultado el 07 de septiembre de 2013). 118

Índice de cuadros

Cuadro 1. Principales características de las zonas de muestreo	41
Cuadro 2. Periodos de monitoreo para cada una de las muestras de pasto.....	45
Cuadro 3. Especie de pasto correspondiente a cada estación de monitoreo y cantidad de muestra obtenida.....	61
Cuadro 4. Resultados del análisis de ^{14}C en las muestras de pasto y de CO_2 atmosférico.	62
Cuadro 5. Valores de $F^{14}\text{C}$ y $\Delta^{14}\text{C}$ de las muestras de pastos y de CO_2 atmosférico.	63
Cuadro 6. Valores de ^{14}C (‰) en los pastos y en el CO_2 atmosférico en las distintas estaciones.....	71
Cuadro 7. Estimados de CO_2 de origen fósil a partir de $\Delta^{14}\text{C}$ de pastos.....	74

Resumen

Cuantificar los aportes de CO₂ antropogénico a la atmósfera es de gran importancia para poder hacer predicciones del clima futuro, ya que éste es un importante gas de efecto invernadero. El ¹⁴C puede ser utilizado como trazador directo de CO₂ derivado de la quema de combustibles fósiles, debido a que éstos no contienen dicho radioisótopo, al tratarse de reservorios de C con edades de millones de años. Las plantas, en su proceso de fotosíntesis, incorporan CO₂ atmosférico a sus tejidos, reflejando la composición isotópica de la atmósfera en la que crecen. Por lo tanto, la composición isotópica de C en diversas especies vegetales puede utilizarse para monitorear este gas y determinar fuentes de emisión.

En este trabajo se evaluó la posibilidad de utilizar distintas especies de pastos como biomonitores de la concentración de ¹⁴C en el CO₂ atmosférico (¹⁴CO₂), en distintos puntos de la Zona Metropolitana del Valle de México (ZMVM) para determinar las fuentes de CO₂. Se tomaron muestras de pastos que crecían en las inmediaciones de cinco estaciones del Sistema de Monitoreo Atmosférico de la Ciudad de México (SIMAT) representativas de las diferentes zonas urbanas, así como dentro de Ciudad Universitaria. Además, se tomaron muestras de CO₂ atmosférico mediante la captura en solución alcalina. El periodo de muestreo fue del 5 de Abril al 9 de Mayo de 2013. La técnica de medición fue la Espectrometría de Centelleo Líquido en el Laboratorio Universitario de Radiocarbono (LUR) de la UNAM y se reportaron en escala $\Delta^{14}\text{C}$ (diferencia de ¹⁴C de la muestra con respecto al estándar).

Los resultados obtenidos para las muestras de pastos tuvieron valores de $\Delta^{14}\text{C}$ de entre -86.8‰ (por mil) y 40.7‰ , y las muestras de CO_2 entre 35.60‰ y 54.00‰ . Las diferencias espaciales encontradas para ambos tipos de muestra son resultado de las diversas fuentes de CO_2 , con composiciones isotópicas diferentes, en las zonas de muestreo. Las diferencias entre los dos tipos de muestra tomados en el mismo sitio, se pueden atribuir, por un lado a las diferencias en su ubicación, los pastos muestreados siempre a nivel de suelo, mientras que las trampas de CO_2 a una altura mayor a los tres metros.

Se estimaron las fuentes de emisión presentes en la zona urbana comparando los valores obtenidos para ambos tipos de muestra con los reportados para zonas limpias. El aporte de CO_2 fósil para tres muestras de pasto se estimó entre 3 y 11%. Para el resto de las muestras, tanto de pasto como de CO_2 atmosférico, los valores de $\Delta^{14}\text{C}$ estuvieron por encima de los valores reportados para las zonas limpias, sugiriendo que existen fuentes de CO_2 enriquecidas en ^{14}C , como incendios forestales, quema de basura, uso de leña y carbón como combustibles domésticos.

Los pastos tienen potencial como biomonitores de la distribución espacial de ^{14}C en zonas urbanas por su fácil manejo y requerimientos mínimos de cuidado. Sin embargo, resulta relevante establecer los tiempos de residencia del C en las hojas para realizar biomonitoreos con la resolución temporal adecuada.

I. Introducción

En las últimas décadas la actividad humana ha provocado un aumento en la concentración atmosférica de CO₂, uno de los principales gases de efecto invernadero (GEI), por lo que estimar el volumen de emisiones de este gas derivado de la actividad urbana se ha vuelto una prioridad para poder hacer predicciones sobre el clima global futuro (IPCC, 2007). El radiocarbono permite estimar la magnitud y distribución de las emisiones de CO₂ fósil en ambientes urbanos. Debido a que los combustibles fósiles no contienen este radioisótopo, la emisión de CO₂ derivado de su quema resulta en una dilución del ¹⁴C en el CO₂ atmosférico (¹⁴CO₂), notorio en zonas con alta densidad de actividad urbana e industrial. Al comparar la concentración de ¹⁴CO₂ en una atmósfera urbana con la concentración de una atmósfera limpia, ha sido posible estimar las emisiones de CO₂ fósil para zonas urbanas de países desarrollados, donde la quema de combustibles fósiles es la principal fuente de emisión de CO₂ (Levin *et al.*, 2003; Hsueh *et al.*, 2007; Wang y Pataki, 2010). Desde la década de 1980, Levin *et al.* (2003 y 2008) han realizado observaciones de ¹⁴CO₂ atmosférico a largo plazo para cuantificar las concentraciones de CO₂ procedente de combustibles fósiles a nivel regional, haciendo comparaciones de un lugar contaminado y de un lugar limpio al suroeste de Alemania, bajo la premisa de que el CO₂ derivado de la quema de combustibles fósiles no contiene ¹⁴C por la edad de millones de años de éstos. Para ello, las muestras de CO₂ atmosférico son capturadas de manera química con trampas de hidróxido de sodio (NaOH) para el posterior análisis del ¹⁴C. Mediante un balance de masa isotópico, los resultados muestran que hay un aporte significativo de CO₂ de

origen fósil en lugares urbanos (Levin *et al.*, 2003; Levin *et al.*, 2008). Se han realizado diversos estudios siguiendo esta misma metodología para estimar las concentraciones de CO₂ derivado de la quema de combustibles fósiles para diferentes zonas urbanas (Wang y Pataki, 2010; Levin *et al.*, 2003; Beramendi-Orosco *et al.*, 2012). Sin embargo, esta metodología presenta varias limitaciones técnicas para la captura de las muestras, relacionadas con el hecho de utilizar reactivos caros y peligrosos como es el caso del NaOH de alta pureza y la necesidad de contar con un suministro de electricidad para poder operar una bomba de aire que forma parte del sistema de captura, limitando la posibilidad de realizar muestreos en zonas limpias remotas. Otra estrategia de muestreo, implementada en la última década, se basa en tomar muestras “instantáneas” de aire en recipientes herméticos para posteriormente en el laboratorio separar el CO₂ y analizar la concentración de ¹⁴C. Esta nueva metodología tiene la desventaja de que las muestras son representativas únicamente de un periodo muy corto de muestreo (minutos) y por las pequeñas cantidades de muestra que se obtienen, se pueden analizar únicamente por la técnica de Espectrometría de Masas con Acelerador (AMS, por sus siglas en inglés) encareciendo significativamente el análisis.

Una posibilidad para superar estas limitaciones es utilizar plantas, considerando que éstas reflejan la composición isotópica de la atmósfera en la que crecen. Desde 1956 se comenzaron a realizar análisis de ¹⁴C en plantas, utilizándose pastos y semillas de *Avena sativa* y otros cereales, como *Triticum aestivum*, *Secale cereale* y *Hordeum vulgare*, además de otras partes vegetales, como las hojas y los anillos de crecimiento de los árboles (Tauber, 1967; Barrette *et al.*, 1980), con el objetivo de

determinar el aumento anual de ^{14}C atmosférico y las posibles variaciones geográficas, facilitando además el muestreo. En contextos urbanos y con el objetivo de estimar emisiones de CO_2 fósil, Wang y Pataki (2010) realizaron estudios de ^{14}C en especies de gramíneas como *Bromus avena*, *B. hordeasus*, *B. maditrensis* y *Avena fatua*, en los cuales determinaron que las especies que se encontraban en o cerca de las zonas con alta densidad urbana y de carreteras presentaban concentraciones más altas de CO_2 de origen fósil, derivado de la quema de combustibles fósiles por los autotransportes. En 2011, Ortiz-Romero determinó que la especie *Stenotaphrum secundatum* tiene potencial para ser utilizada como biomonitor de ^{14}C y ésta puede ser muestreada tanto en zonas urbanas como en zonas rurales. Respecto al uso de anillos de crecimiento de árbol para el estudio de las variaciones de $^{14}\text{CO}_2$ con una resolución anual, Capano *et al.* (2010) estudiaron el aumento de las emisiones de CO_2 fósil en una zona industrial en Italia. De manera similar, en 2012, Hernández-Morales determinó las emisiones de CO_2 de origen fósil en una zona urbana del estado de San Luis Potosí para la segunda mitad del siglo XX, utilizando secuencias de anillos de crecimiento de árbol de una especie de fresno (*Fraxinus uhdei*) donde determinó que existe un aporte importante de CO_2 de origen fósil derivado de la quema de combustibles fósiles, por la industria eléctrica, industria pesada y autotransportes.

Desde Marzo de 2009 el Laboratorio Universitario de Radiocarbono (LUR) de la UNAM ha realizado un monitoreo del ^{14}C en el CO_2 atmosférico ($^{14}\text{CO}_2$) en la zona de CU, a partir de muestras de CO_2 capturadas de manera similar a la metodología propuesta por Levin *et al.* (1980) y de muestras de dos especies de pasto (*Bouteloua*

gracilis y *Lolium perenne*) (Beramendi-Orosco y González-Hernández, 2012). Los resultados del monitoreo sugieren una diversidad de fuentes de emisiones de CO₂ en la Zona Metropolitana del Valle de México (ZMVM), en donde parece haber periodos en los que las emisiones fósiles no son la principal fuente de CO₂. Esto hace evidente la necesidad de estudiar la distribución espacial del ¹⁴C con el fin de poder estimar emisiones de CO₂ fósil a nivel más local en las diferentes zonas del Valle de México (Beramendi-Orosco *et al.*, 2012).

Los pastos son especies de crecimiento rápido por lo que parecen ser una herramienta que podría contribuir al monitoreo del ¹⁴C y su distribución en las zonas donde éstos crecen. Estas plantas en particular son de fácil manejo y no requieren de cuidado especial, además de que tienen una amplia distribución y están adaptados a diferentes ambientes, por lo que pueden brindar la oportunidad de realizar muestreos, para estudiar la composición isotópica del CO₂ atmosférico, con resoluciones temporales que pueden ir desde semanas hasta meses.

Este trabajo se realizó muestreando los pastos presentes en cinco lugares de la Zona Metropolitana del Valle de México (ZMVM), representativos de las diferentes zonas urbanas (Tlalnepantla, San Agustín, Merced, Coyoacán y UAM-Iztapalapa) y uno en Ciudad Universitaria (CU), como alternativa de muestreo sencilla, barata y rápida que permita establecer, con buena precisión y una frecuencia mensual, la distribución espacial del ¹⁴C con el objetivo de entender mejor las diferentes fuentes de CO₂ en la ZMVM, especialmente el derivado de la quema de combustibles fósiles.

II. Hipótesis

Los pastos reflejarán una composición isotópica de carbono similar a la composición isotópica del CO₂ presente en la atmósfera donde éstos crecen. Dado que presentan un rápido crecimiento, reflejarán las variaciones temporales del ¹⁴C atmosférico del pasado reciente. Esto permitirá realizar biomonitoreos con resolución mensual, cuyo objetivo sea estimar el aporte de CO₂ derivado de la quema de combustibles fósiles en zonas urbanas.

III. Objetivos

3.1. Objetivo general

Evaluar el potencial de especies de pastos (Poaceae) como biomonitores ambientales de la distribución espacial del ¹⁴C atmosférico en zonas urbanas con resolución mensual.

3.2. Objetivos particulares

- Seleccionar y muestrear pastos que crecen en la cercanía de los sitios de monitoreo de CO₂ atmosférico dentro de la Zona Metropolitana del Valle de México.

- Comparar la composición isotópica de carbono registrada por las muestras de pasto con el reflejado por muestras de CO₂ atmosférico capturado durante el mismo periodo.
- Establecer las diferencias espaciales de la concentración de ¹⁴C atmosférico a partir de la composición isotópica registrada por las diferentes muestras.
- Evaluar fuentes de emisión de CO₂ a partir de los datos obtenidos por ambos tipos de muestra y determinar la concentración de CO₂ fósil en las diferentes zonas.

IV. Marco Teórico

4.1. Radiocarbono (^{14}C)

El carbono (C) tiene tres isótopos naturales: el carbono 12 (^{12}C), con una abundancia de ~98.9%; carbono 13 (^{13}C) con abundancia de ~1.1% y carbono 14 (^{14}C), con una abundancia relativa respecto al ^{12}C de $\sim 1.2 \times 10^{-12}$ átomos en la tropósfera, este último es el único isótopo radiactivo de este elemento (Hua, 2009). El núcleo del ^{14}C está formado por seis protones y ocho neutrones, con una masa de 14.003 uma (unidades de masa atómica) (fig. 1).

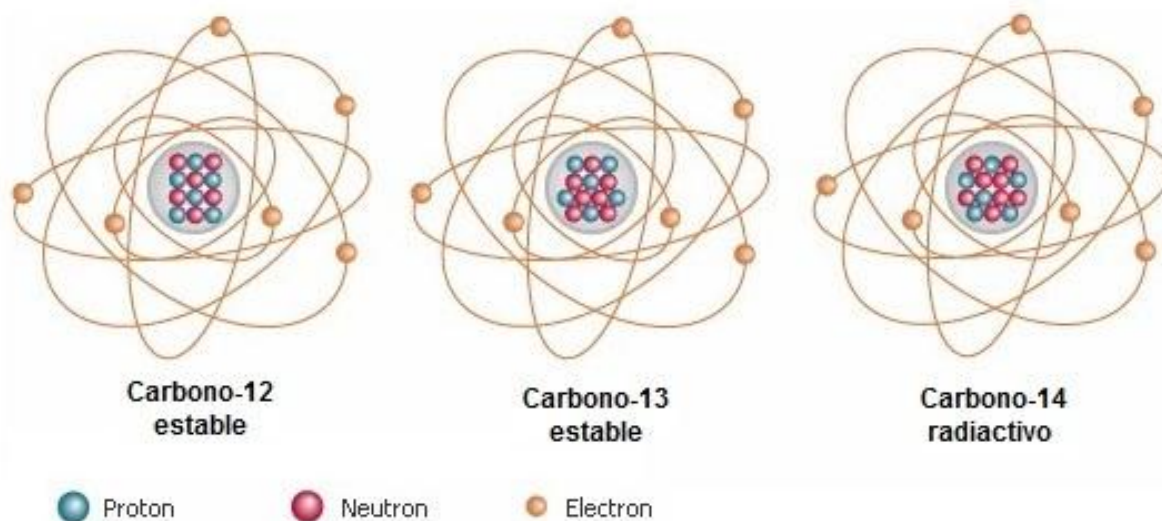


Figura 1. Representación atómica de los tres isótopos del carbono (Tomado de: <http://www.tideca.net/content/oportunidades-del-laboratorio-cl%C3%ADnico-la-deteccion-de-la-infeccion-activa-y-temprana-de-la-b>, consultado el 10 de agosto de 2013).

La producción natural de ^{14}C es un proceso continuo mediante el bombardeo a la atmósfera por los rayos cósmicos de alta energía con las moléculas de nitrógeno (N_2). Su producción se da a partir de reacciones de neutrones libres con las moléculas de ^{14}N , que provocan la entrada de un neutrón al núcleo de los átomos de nitrógeno y la salida de un protón, convirtiéndolo en ^{14}C , que es radiactivo, de ahí el nombre de “radiocarbono”, éste, a lo mucho, tarda días en oxidarse para formar $^{14}\text{CO}_2$ (Hua, 2009; Taylor, 1996). Alrededor del 55% de ^{14}C se forma en la estratósfera inferior y 45% en la tropósfera superior (Hua, 2009).

El $^{14}\text{CO}_2$ se transfiere entonces a otros reservorios de carbono, como la biósfera y los océanos, a través de la fotosíntesis y el intercambio aire-océano de CO_2 , respectivamente. Estas moléculas se mezclan rápidamente en la atmósfera y en la hidrósfera alcanzando niveles constantes de concentración correspondientes a un equilibrio en régimen permanente. La concentración de ^{14}C en la atmósfera es, aproximadamente, un átomo de ^{14}C por cada 10^{12} átomos de carbono 12. Esta concentración de equilibrio se mantiene por la producción de ^{14}C en la atmósfera y por su continua desintegración radiactiva. La desintegración del ^{14}C tiene lugar por la emisión de una partícula β negativa transformándose a un átomo de ^{14}N estable. La desintegración está relacionada con el estado básico del ^{14}N y ningún rayo γ (gamma) es emitido (fig. 2). Los organismos vivos ingieren radiocarbono a través de la cadena alimentaria y procesos metabólicos. Esto proporciona un suministro de ^{14}C que compensa la pérdida radiactiva del isótopo en el organismo, por lo que hay un equilibrio entre la concentración de ^{14}C en los organismos vivos y el presente en la

atmósfera. Cuando un organismo muere, este suministro se corta y la concentración de ^{14}C del organismo comienza a disminuir por la desintegración radiactiva, a una velocidad dada por la vida media del radiocarbono. Esta velocidad es independiente de otros factores físicos y ambientales, se estima que la vida media del radiocarbono es de $5,730 \pm 40$ años (Taylor, 1996).

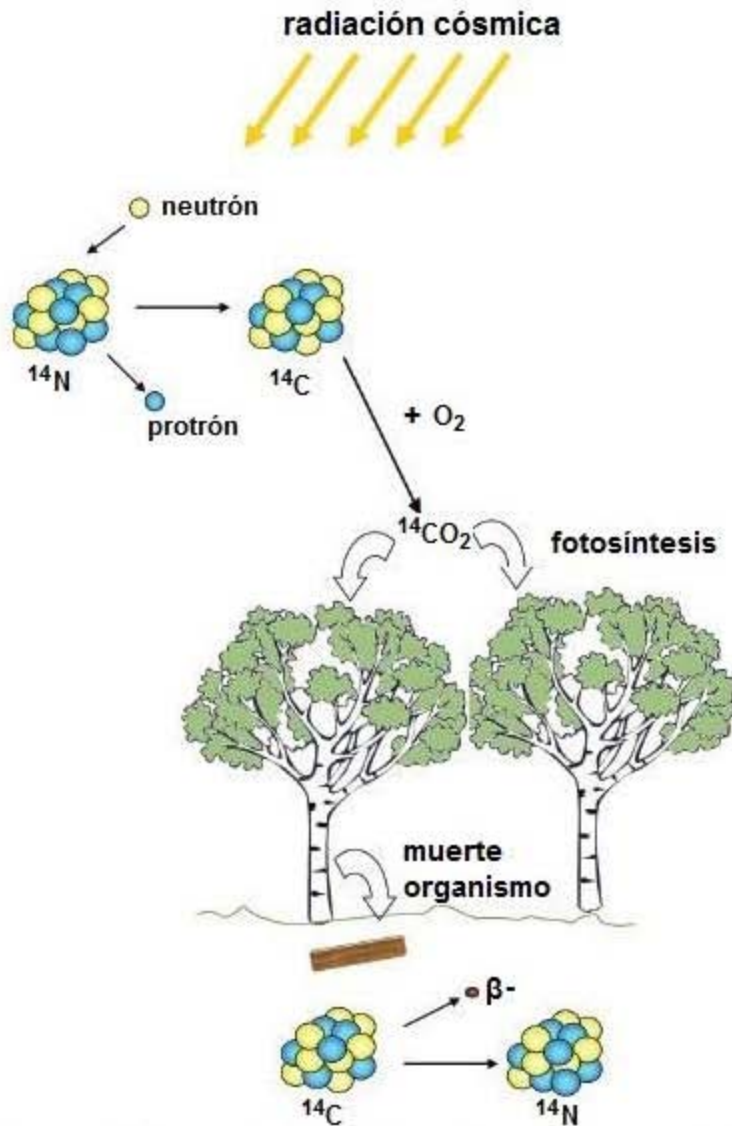


Figura 2. La formación de ^{14}C en la estratosfera y su incorporación en los organismos vivos, su decaimiento por radiación de partículas β^- de baja energía (Tomado de: Bernal *et al.*, 2010).

4.2. Aplicaciones del radiocarbono

4.2.1. Datación por ^{14}C

La aplicación más conocida y utilizada de este radioisótopo es la datación de materiales orgánicos con antigüedad menor a los 60,000 años. Su aplicación se inicia a partir de 1950 cuando Willard Libby desarrolla la idea de medir la radioactividad del ^{14}C de cualquier resto biológico como medio de estimar el tiempo transcurrido desde que cesó su actividad vital. La datación por ^{14}C se basa en los siguientes principios (Cervera, 2010; Bernal *et al.*, 2010):

1. Los rayos cósmicos colisionan con los átomos de ^{14}N de la atmósfera formando ^{14}C , que es radiactivo, y reacciona con el oxígeno para formar CO_2 radiactivo.
2. Los seres vivos se encuentran en equilibrio con la atmósfera debido a que el CO_2 radiactivo es asimilado por las plantas vía la fotosíntesis. Entra en el resto de la biósfera por la cadena alimentaria y en el ciclo vital del carbono.
3. Todos los seres vivos contienen una proporción isotópica $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ relativamente constante y en equilibrio con la proporción presente en el CO_2 atmosférico (1 átomo de ^{14}C por cada 10^{12} átomos de ^{12}C).
4. Al morir los organismos, cesa la incorporación de carbono, y los átomos de ^{14}C que contengan empiezan a disminuir por el decaimiento radiactivo a ^{14}N sin ser reemplazado por nuevos átomos de ^{14}C .
5. La vida media del ^{14}C es constante y conocida con precisión. Al ser relativamente corta de 5730 ± 40 años para estudios geoquímicos y para

fechamiento de muestras arqueológicas se sigue usando la calculada por Libby (1955) que es de 5568 ± 40 años (González y Beramendi, 2005), este método sólo se puede aplicar a materiales de origen biológico que tengan una antigüedad menor de 60.000 años. Se utiliza en Arqueología y las Ciencias de la Tierra. Sirve para datar la época del Pleistoceno tardío y el Holoceno.

6. Se supone que la tasa de producción de ^{14}C por la incidencia de rayos cósmicos en la Tierra ha sido constante durante los últimos 60.000 años.

De esta manera, a partir del análisis de la concentración actual de una muestra de origen orgánico, se puede estimar el momento en que el organismo murió utilizando la siguiente ecuación:

$$t = \frac{-T_{1/2}}{\ln 2} \ln \left[\frac{N_f}{N_0} \right]$$

Donde:

T = Tiempo estimado de antigüedad de la muestra.

$T_{1/2}$ = Periodo de semidesintegración del ^{14}C , conocido también como tiempo de vida media. N_0 = concentración de ^{14}C original de la muestra (al morir) (Por convención, equivale a la concentración de ^{14}C atmosférico de 1950).

N_f = concentración de ^{14}C actual de la muestra.

4.2.2. ^{14}C como trazador en el Ciclo del Carbono

Todo isótopo radioactivo puede ser utilizado como trazador radioactivo del elemento químico al cual pertenece. La única condición exigible es que el isótopo radioactivo esté formando parte de la misma entidad química que el elemento en cuestión; ello obliga, en muchos casos, a realizar operaciones químicas específicas, que se conocen con el nombre de "marcado", para conseguirlo. Por ejemplo benceno con tritio sustituyendo al hidrógeno, o con ^{14}C sustituyendo al carbono estable; evidentemente, este benceno marcado se comporta del mismo modo que el benceno normal y se utiliza como su trazador radioactivo en múltiples problemas de investigación de química orgánica (<http://www.foronuclear.org/es/tags/trazadores-radiactivos>, consultada el 20 de junio de 2014).

Sin embargo, una particularidad del radiocarbono que permite utilizarlo como un trazador en el ciclo del carbono, sin la necesidad de realizar un marcaje isotópico, es que desde finales del siglo XIX y durante el siglo XX, dos efectos antrópicos provocaron una situación de desequilibrio pronunciado en las concentraciones naturales del ^{14}C (Levin y Hesshaimer, 2000):

- 1) Una dilución del ^{14}C atmosférico, como consecuencia de la quema de combustibles fósiles, conocido como "Efecto Suess".
- 2) Un aumento de la concentración de ^{14}C atmosférico como resultado de los ensayos nucleares, conocido como "Radiocarbono post-bomba".

4.3. Efecto Suess

En 1953 Hans Suess (Revelle y Suess, 1957 en Levin *et al.*, 1989) descubrió, a partir del análisis de ^{14}C en anillos de crecimiento de árboles de diferentes especies (*Calocedrus* sp., *Pinus* sp, *Cedrela* sp. y *Picea* sp.), que crecieron al final del siglo XIX, que había una disminución global de la relación $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ atmosférica. Esta "dilución" de ^{14}C en la madera y, respectivamente, en la atmósfera, se atribuyó al CO_2 que entra a la atmósfera como consecuencia de la quema de combustibles fósiles, que tuvo un aumento significativo a finales del siglo XIX, una vez que la Revolución Industrial se generalizó. Esto también ha resultado en un notable aumento de la concentración de CO_2 en la atmósfera global (Conway *et al.*, 1988 en Levin *et al.*, 1989).

En la naturaleza las concentraciones del ^{14}C de varios reservorios de la Tierra que contienen carbono están en estado estacionario, como resultado de su interacción con el CO_2 atmosférico. Los valores de la concentración de ^{14}C variarán entre el valor de la concentración del ^{14}C atmosférico actual (organismos vivos) y cero (combustibles fósiles) (IGME, 2002). Los combustibles fósiles, al tener edades de millones de años, han perdido todo el radiocarbono y por este motivo, al quemarlos se libera CO_2 libre de este isótopo, lo que resulta en una disminución en la concentración atmosférica natural del ^{14}C . Debido a que el primero en notar esta dilución fue Hans Suess, a este efecto se le conoce como "Efecto Suess".

4.4. Radiocarbono post-bomba

Durante la década de 1950 y principios de la década 1960 se realizaron numerosos ensayos nucleares a cielo abierto, que liberaron una gran cantidad de neutrones libres a la atmósfera. Estos neutrones libres, al ser absorbidos por los átomos de nitrógeno de la atmósfera generaron átomos de ^{14}C “artificiales”, provocando un incremento rápido e intenso del ^{14}C del CO_2 atmosférico, hasta un factor superior a 2 en el hemisferio norte a principios de la década de 1960. Después de estos ensayos nucleares, con la firma de su prohibición parcial en octubre de 1963, la concentración del ^{14}C atmosférico empezó a disminuir de nuevo, como consecuencia de los intercambios de carbono entre los diversos componentes de su ciclo biogeoquímico, la distribución atmosférica del exceso de ^{14}C producido en el hemisferio norte, su entrada a la biósfera terrestre y a los océanos (Levin y Hesshaimer, 2000). El importante aumento del ^{14}C atmosférico, en forma de pulso, permite utilizar a este radioisótopo como trazador para estudiar el intercambio entre los diferentes reservorios de carbono (Hua y Barbetti, 2004). Desde finales de la década de 1950 se realizaron registros de $^{14}\text{CO}_2$ atmosférico en distintos puntos del planeta, por lo que esta variación está muy bien caracterizada para diferentes zonas, favoreciendo el uso de este radioisótopo como trazador (Hua y Barbetti, 2004).

En la figura 3 se muestra la variación en la concentración de ^{14}C atmosférico, expresada en $\Delta^{14}\text{C}$, durante el siglo XX. Se puede observar tanto el “Efecto Suess” anterior a 1950, como el pico de “radiocarbono post-bomba”. A partir del análisis de anillos de crecimiento de árboles del oeste de los Estados Unidos de Norteamérica,

se determinó que la magnitud del Efecto Suess era de alrededor de 20‰ hasta antes del inicio de los ensayos nucleares (Stuiver y Quay, 1981). Como puede verse en la figura 3, este efecto fue contrarrestado por la gran producción de ^{14}C post-bomba, que alcanzó a duplicar la concentración atmosférica del ^{14}C , llegando a niveles de 1000‰. Se estima que en la actualidad las emisiones de CO_2 antropogénico han aumentado alrededor de un 54% respecto a las emisiones de 1990 (IPCC, 2013).

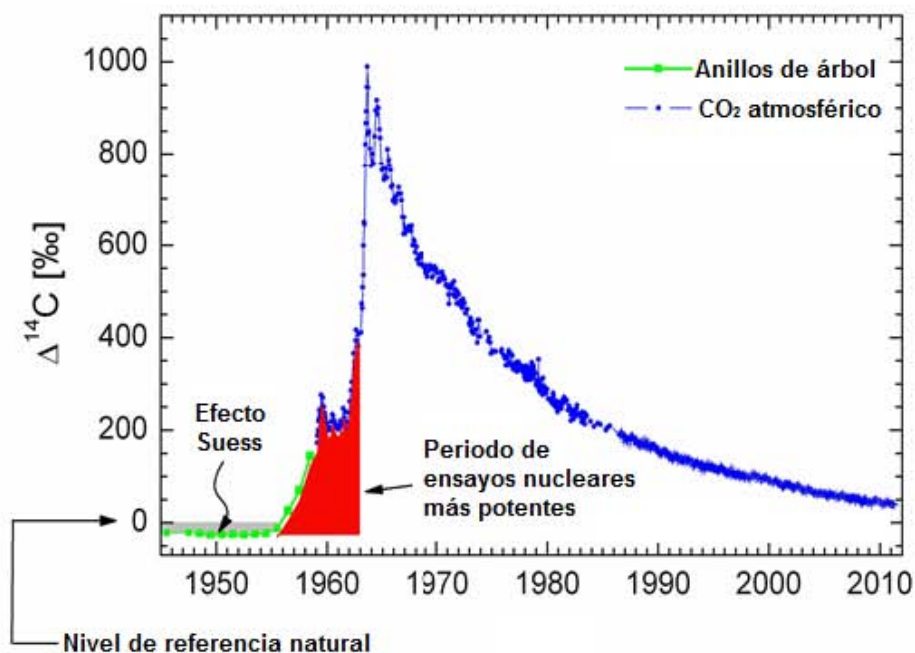


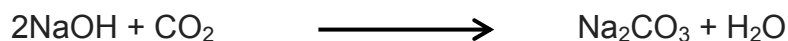
Figura 3. Efecto Suess previo a 1950 y pico de radiocarbono post-bomba provocado por los ensayos nucleares (Modificado de: http://www.iup.uni-heidelberg.de/institut/forschung/Forschungsdatenbank/groups/kk/en/14CO2_html, consultado el 30 de marzo de 2014).

No es posible la observación directa del efecto Suess a nivel global, ya que el máximo del ^{14}C procedente de los ensayos nucleares eclipsa completamente este efecto. Sin embargo, a nivel de zonas urbanas el efecto Suess se puede estimar mediante la comparación entre la concentración atmosférica de ^{14}C de la zona urbana

con la concentración de este mismo en un ambiente limpio, alejado de fuentes de emisión de CO₂ fósil. Esto se debe a que en zonas urbanas, zonas industriales y con alta densidad de fuentes de emisión como autotransportes la magnitud de la dilución de ¹⁴C es mayor (Wang y Pataki, 2010; Levin *et al.*, 2008; Levin *et al.*, 2003).

4.5. Monitoreo de ¹⁴C

El monitoreo del radiocarbono a través de muestras de CO₂ se ha hecho desde 1959 en el continente Europeo principalmente, con resoluciones que comprenden desde una semana hasta un mes, para ello se han utilizado trampas de NaOH en las cuales se atrapa el CO₂ atmosférico como carbonato disuelto (Levin *et al.*, 1980; Rakowski *et al.*, 2005) a partir de la reacción:



En los últimos años el monitoreo de ¹⁴CO₂ se ha estado realizando a través de la captura de aire en forma gaseosa en matraces previamente evacuados y de los cuales posteriormente se aísla y purifica el CO₂ para el análisis de ¹⁴C por la técnica de la Espectrometría de masas con acelerador (AMS por sus siglas en inglés) (Turnbull *et al.*, 2006; Turnbull *et al.*, 2007; Vay *et al.*, 2009).

Los dos tipos de monitoreo son confiables, la diferencia es que en las muestras de aire en forma gaseosa los registros son instantáneos, pues capturan el aire en un periodo corto (de diez minutos aproximadamente); mientras que los registros

obtenidos mediante la captura de CO₂ por reacción con una solución básica integran al CO₂ atmosférico en periodos desde una semana hasta un mes.

Así mismo, el monitoreo y la reconstrucción de los niveles de ¹⁴C atmosférico a partir de su concentración en plantas comenzó a realizarse a partir de 1955, utilizando semillas, hojas y anillos de crecimiento de árboles (Suess, 1955; Tauber, 1967; Levin *et al.*, 1980), debido a que se ha demostrado que la relación isotópica de radiocarbono ($\Delta^{14}\text{C}$) de la biomasa vegetal refleja los niveles de radiocarbono del CO₂ atmosférico (Hsueh *et al.*, 2007; Riley *et al.*, 2008). El monitoreo de ¹⁴C a partir de material vegetal, denominado biomonitoreo se detalla en la sección 4.6.2

4.6. Biomonitoreo

4.6.1. Definición de biomonitoreo

El biomonitoreo se refiere a la detección de las alteraciones ambientales a través de parámetros biológicos (Porrini, 2011). En el contexto de los biomarcadores, el biomonitoreo se define como el uso sistemático de las respuestas biológicas que permiten evaluar los cambios en el entorno y establecer un programa de control de calidad ambiental (Torres *et al.*, 2008). En un contexto más general, el término se define como una técnica científica para evaluar los impactos ambientales, incluyendo la exposición humana a sustancias químicas naturales y sintéticas, con base en el muestreo y análisis de un individuo (Zhou *et al.*, 2008).

4.6.2. Biomonitorio de ^{14}C

La composición isotópica de carbono en los tejidos de las plantas puede proporcionar información de la composición isotópica de la atmósfera en la que se desarrollan. Ésta depende de la composición isotópica del CO_2 asimilado durante el proceso de fotosíntesis. Por esta razón, la determinación de $\Delta^{14}\text{C}$ en las plantas sirve como un indicador de la composición isotópica del CO_2 atmosférico y por ende permite estimar las emisiones de CO_2 causadas por quema de combustibles fósiles producto de la actividad humana (Pawelczyk y Pazdur, 2004). Sin embargo, varios autores han reportado que la composición isotópica de ^{14}C en plantas refleja una diferencia respecto a la de la atmósfera, debido a que las plantas fijan CO_2 a través de la fotosíntesis en los periodos de luz, mientras que las muestras atmosféricas obtenidas a través de las trampas de NaOH lo capturan durante las 24 horas, donde se incluye el periodo no fotosintético y de respiración vegetal (Levin *et al.*, 1980). El CO_2 producto de la respiración autótrofa y heterótrofa está enriquecido con ^{14}C respecto a la atmósfera (Levin *et al.*, 2008), de esta manera se explica la diferencia entre los resultados obtenidos por muestras vegetales y las de CO_2 capturado de la atmósfera por medio de las trampas de NaOH .

Como ya se mencionó en las secciones 4.3 y 4.4, desde los años de la década de 1950 se comenzaron a hacer análisis de la concentración de ^{14}C en material vegetal, principalmente anillos de crecimiento de árboles, con el objetivo de estudiar las variaciones de la concentración de este isótopo en la atmósfera.

Una ventaja del monitoreo de ^{14}C en anillos de crecimiento de especies de coníferas es que tienen un periodo de crecimiento más largo que algunas especies de árboles deciduos, lo que permite registrar cambios en la concentración de ^{14}C en un periodo más largo (Rakowski *et al.*, 2001). Son diversos los trabajos que reportan niveles de ^{14}C atmosférico para zonas tanto limpias como urbanas, reconstruidos a partir de anillos de crecimiento de árboles. Hua *et al.* (2013) hicieron una recopilación de registros de zonas limpias en diversas latitudes, logrando identificar que el ^{14}C post-bomba tuvo una distribución de Norte a Sur determinada por las corrientes atmosféricas. Para el noroeste de México, se ha reconstruido la variación del ^{14}C atmosférico para la segunda mitad del siglo XX a partir de anillos de crecimiento de un abeto (*Pseudotsuga menziesii*) creciendo en una zona limpia de la Sierra Madre Occidental (Beramendi-Orosco *et al.*, 2010).

En Canadá se realizó un monitoreo de las variaciones de ^{14}C en una zona limpia a partir de hojas de maple (*Acer saccharinum*) (McNeely, 1994), con una resolución anual y en Japón a partir de hojas del olmo de agua (*Zelkova serrata*) y roble oriental (*Quercus variabilis*), tanto de zonas urbanas, como de zonas aisladas de emisiones de CO_2 fósil, encontrando que la dilución de ^{14}C en las zonas urbanas respecto a las zonas aisladas es proporcional al aumento en la concentración de CO_2 atmosférico (Muraki *et al.*, 2001).

Así también, los niveles de ^{14}C en plantas anuales como *Zea mays* se han utilizado para hacer mapas de la distribución de CO_2 derivado de la quema de

combustibles fósiles a escala regional y continental, proporcionando información sobre la distribución espacial de las fuentes y los sumideros de Carbono (Hsueh *et al.*, 2007). En algunas plantas herbáceas, como los pastos (Poaceae), el carbono presente es el fijado de la atmósfera del pasado reciente, es decir, unas cuantas semanas, esto permite tener programas de monitoreo con resoluciones de semanas (Turnbull *et al.*, 2014). Lichfouse *et al.* (2005) determinaron que los pastos perennes localizados en zonas urbanas presentan una dilución de ^{14}C significativa debido a la fijación del CO_2 derivado de las emisiones vehiculares, estimando que el carbono fósil representa hasta un 13% del carbono asimilado. Estos trabajos demuestran que es posible cuantificar emisiones de CO_2 fósil y su distribución y dispersión en zonas amplias, a partir del análisis de ^{14}C en plantas anuales, herbáceas y perennes, con la ventaja de que el muestreo y manejo de las muestras es sencillo y barato. Sin embargo, para poder interpretar de manera adecuada los datos de ^{14}C atmosférico arrojados mediante el biomonitoreo, es necesario entender el proceso de asimilación de CO_2 por las plantas muestreadas (Bozhinova *et al.*, 2013; Turnbull *et al.*, 2014).

V. Biología de los pastos

5.1. Clasificación científica y generalidades de la familia Poaceae

Dominio: Eukarya

Reino: Plantae

División: Magnoliophyta

Clase: Liliopsida

Subclase: Commelinidae

Orden: Poales

Familia: Poaceae Bamhart (=Gramineae
Juss., nom, cons).

Se considera que la familia Poaceae (Gramineae, Gramíneas), ocupa el tercer lugar en nuestro país en cuanto a número de especies de plantas superiores. Constituyen una familia cosmopolita (Cronquist, 1997) y se estima que a nivel mundial se registran un poco más de 700 géneros y alrededor de 10,000 especies. En México, se señala que existen 197 géneros y 1,127 especies, es decir aproximadamente 4.5% de la flora total del país. Desde el punto de vista ecológico, las gramíneas representan uno de los grupos biológicos más ampliamente adaptados a diferentes ambientes. Se distribuyen en comunidades desde la tundra ártica, los bosques templados y cálido-húmedos, las zonas áridas y semi-áridas, hasta los habitats acuáticos y marinos (Valdés *et al.*, 1995).

Es una de las familias de plantas más importante, desde el punto de vista del hombre. La importancia del trigo como alimento básico en gran parte del Hemisferio Occidental sólo es superada por aquella del arroz, otra gramínea en el oriente. El maíz, la avena, el centeno, la cebada, la caña de azúcar y el bambú son otras

gramíneas importantes. Las gramíneas forrajeras constituyen el alimento básico para los animales de pastoreo, los cuales a su vez, son comidos por otros depredadores y por el hombre (Cronquist, 1977).

5.2. Estructura general de los pastos (poaceae)

En general los pastos (gramíneas) son plantas herbáceas, raramente arbustivas, con el tallo cilíndrico y hueco, llamado caña o culmo, pocas veces anguloso comprimido, con las hojas alternas, provistas de una vaina que envuelve el tallo desde el nudo de donde arranca la hoja hasta el inmediatamente superior; el limbo, en cambio, suele apartarse del eje caulinar, y en la parte en que se juntan vaina y limbo se halla un apéndice membranoso o encallecido más o menos perceptible, la lígula. La lámina de las hojas suele ser larga y estrecha, paralelinervia, con bordes ásperos. Las flores se reúnen en torno a un eje, el llamado raquis, para formar espículas; estas, a su vez, pueden ser sésiles o paniculadas, para formar espigas compuestas o panículas, con toda suerte de tipos de inflorescencias intermedias entre ambas disposiciones; raramente las espículas se agrupan en fascículos provistos de una bráctea espatiforme. Cada una de las espículas se compone de una sola flor o de varias, alguna de las cuales puede atrofiarse o ser estéril. Cada espícula suele también estar protegida en su base por dos brácteas opuestas, las glumas, una de ellas externa y otra, que puede faltar o reducirse considerablemente, interna. Cada flor también está protegida por dos brácteas, las glumelas, de las cuales la inferior es externa, y tiene el significado de bráctea axilante; posee un número impar de nervios, con el medial más o menos saliente, formando a manera de

una quilla en el dorso de la glumela. Las lodículas se interpretan como órganos perigonales, y se hallan situadas frente a la glumela inferior; excepcionalmente puede encontrarse una tercera lodícula frente a la glumela superior. Los filamentos estaminales se alargan rápidamente al llegar la antesis, y, de esta manera, las anteras asoman el exterior de la espícula (fig. 4). Los estigmas son plumosos; la mayor parte de las gramíneas son polinizadas por el viento (anemógamas) (Gola *et al.*, 1965) o autógamas y muchas de ellas son apomícticas (Cronquist, 1977). El meristemo intercalar, en la base de las hojas de las gramíneas, les permite soportar el pastoreo mejor que a la mayoría de las otras plantas, debido a que la hoja sigue creciendo de su base después de que ha sido cortada en la punta. (Cronquist, 1977). Esta característica resulta relevante también en lo relativo al uso de gramíneas como biomonitores, debido a que permite que la planta se recupere y continúe registrando las condiciones a monitorear después de un muestreo.

5.3. Metabolismo fotosintético de los pastos (poaceae)

Los pastos (Poaceae) presentan las vías fotosintéticas C3 y C4, con algunas modificaciones fisiológicas y ecológicas adicionales. Así, las gramíneas C4 difieren significativamente de las C3 en su fisiología, bioquímica, anatomía, ultraestructura y requerimientos ambientales; a su vez, los factores climáticos limitantes y las adaptaciones ecológicas también difieren entre estas dos vías fotosintéticas (Clayton y Renvoize, 1999; Jacobs *et al.*, 1999 en Giraldo-Cañas, 2010). Las gramíneas C4 representan cerca del 45% de la familia (Sage, 2004) y se caracterizan, generalmente, por un bajo punto de compensación de CO₂ atmosférico, un rápido

crecimiento, bajas tasas de fotorrespiración y de pérdida de agua por unidad de materia producida, un alto intervalo óptimo de temperatura, un alto punto de saturación lumínica y una anatomía foliar en corona o “Kranz” (Sowiński *et al.*, 2008; Vicentini *et al.*, 2008; Christin *et al.*, 2009 en Giraldo-Cañas, 2010). Por su parte, las gramíneas C3 presentan un alto punto de compensación de CO₂ atmosférico, altas tasas de fotorrespiración, un intervalo óptimo de temperatura de 10-25 °C y un punto de saturación lumínica mucho menor que las plantas C4 (Ehleringer y Monson, 1993; Soros y Dengler, 1998; Jacobs *et al.*, 1999; Wand *et al.*, 1999; Boom *et al.*, 2001; Hooghiemstra y van der Hammen, 2004 en Giraldo-Cañas, 2010), la fotosíntesis en las plantas C4 no está afectada por altas o bajas concentraciones de O₂ atmosférico, mientras que la fotosíntesis en las C3 es inhibida por altas concentraciones de O₂ y aumenta a bajas concentraciones de éste (Giraldo-Cañas, 2010).

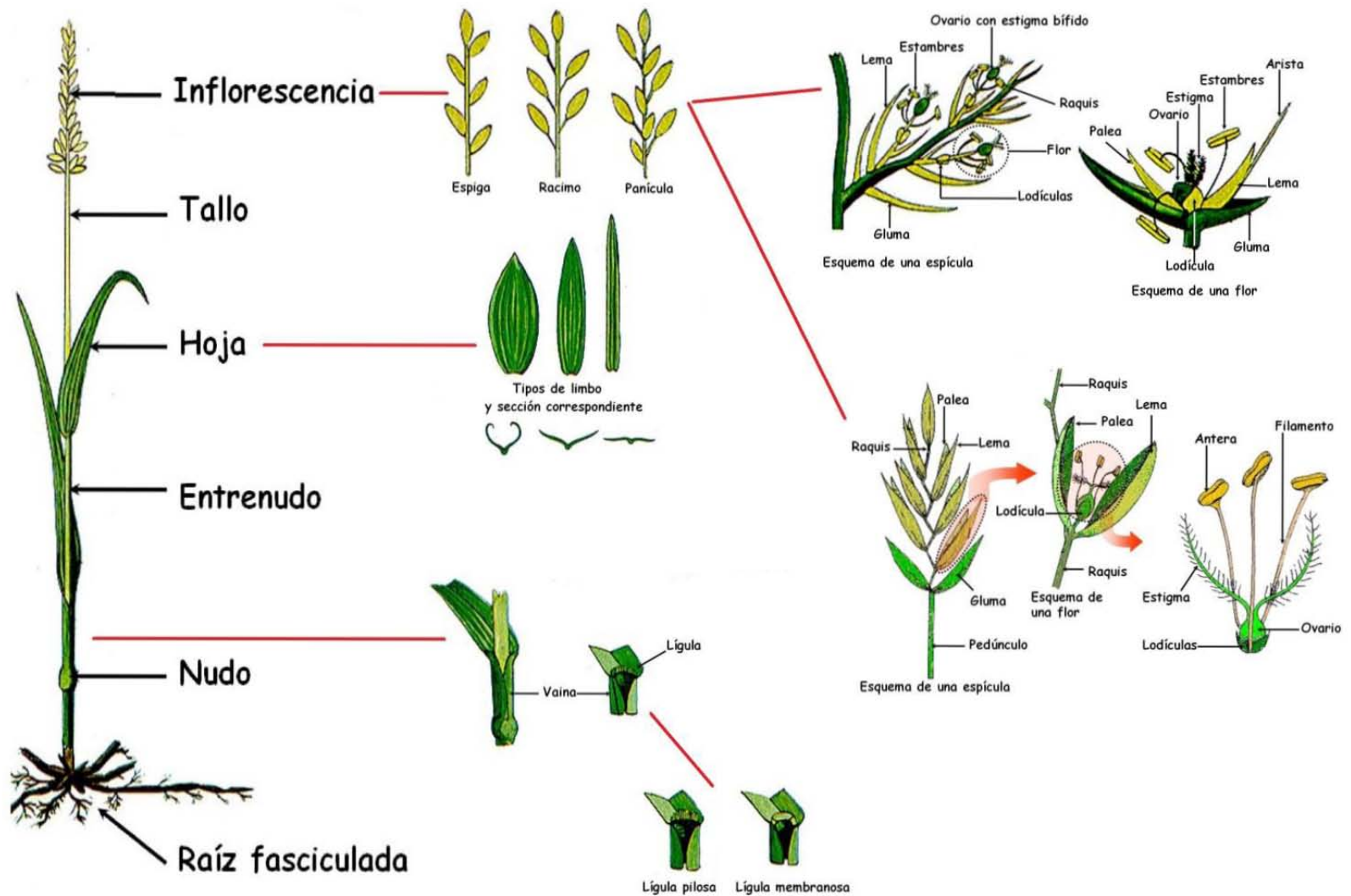


Figura 4. Estructura general de las gramíneas donde se muestra la flor, hojas y disposición de las flores (Modificado de: <http://www.euita.upv.es/varios/biologia/Temas%20Angiospermas/Comenilidas/Gramineas.htm>, consultado el 29 de abril de 2014).

VI. Metodología

6.1. Zona de estudio

La Zona Metropolitana del Valle de México (ZMVM) se ubica dentro de la cuenca del Valle de México a una latitud de 19° N y comprende 59 municipios del Estado de México, más las 16 delegaciones políticas del Distrito Federal y un municipio del estado de Hidalgo (fig. 5) (SEDEMA, 2008; CONAGUA, 2009). Tiene una extensión de 9739 km² y mide alrededor de 100 km en dirección norte-sur y 50 km en dirección este-oeste (Jáuregui, 2000). En el valle se encuentran montañas con una altura media entre 600 y 800 metros sobre el nivel del valle. En la parte central, al norte del Distrito Federal y en los límites con el Estado de México se encuentra la Sierra de Guadalupe, al oeste la Sierra de las Cruces, al sur se encuentra la Sierra del Ajusco y al oriente la Sierra Nevada que incluye a los volcanes Iztaccíhuatl y Popocatépetl. La cantidad y distribución de las montañas hacen del Valle de México un terreno complejo que tiene una influencia importante en la meteorología y en la manera en la que los contaminantes se comportan en la atmósfera. Tomando en consideración las condiciones geográficas, el comportamiento de las variables meteorológicas y de acuerdo a la clasificación climática universal de Köppen, la Ciudad de México tiene un clima templado en la porción centro y sur, mientras que el norte y oriente prevalece un clima seco (Jáuregui, 2000).

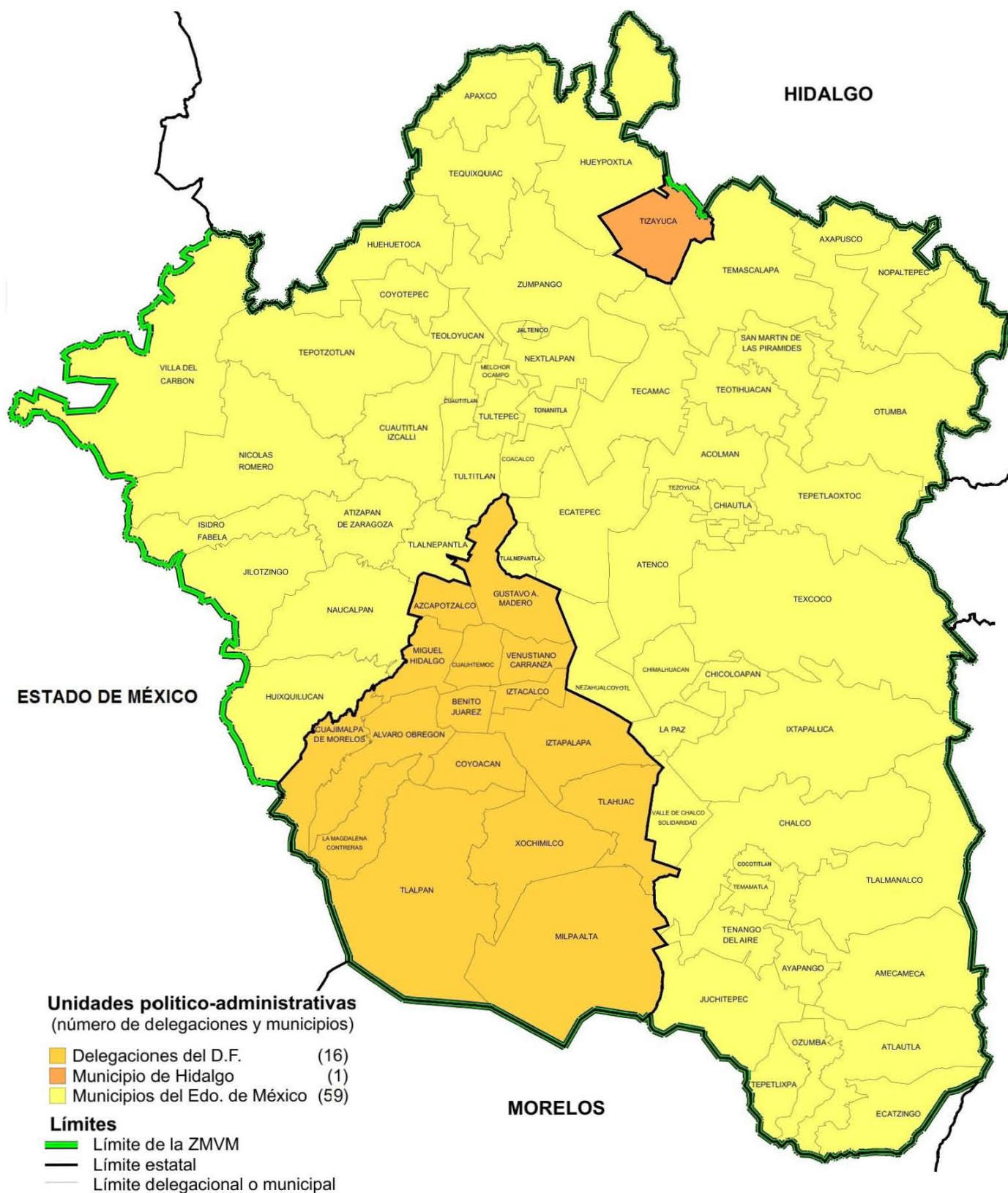


Figura 5. Mapa de la Zona Metropolitana del Valle de México (Modificado de: <http://es.scribd.com/doc/92314829/Int-Mapa-01>, consultado el 09 de agosto de 2013).

La temperatura máxima promedio para el Distrito Federal durante el periodo de muestreo (5 de Abril al 9 de Mayo de 2013) fue de 27.9°C para Abril y de 27.6°C para el mes de mayo, fue una época de temperaturas altas en las cuales las lluvias fueron nulas (CONAGUA, 2014).

6.2. Zonas de muestreo

Las zonas de muestreo seleccionadas fueron cinco, tratando de abarcar las diferentes zonas urbanas que componen la Zona Metropolitana del Valle de México y teniendo como referencia las estaciones de la red de monitoreo del Sistema de Monitoreo Ambiental (SIMAT) de la Secretaría del Medio Ambiente (SEDEMA) del gobierno del Distrito Federal. Al norte de la ZMVM las zonas urbanas seleccionadas fueron Tlalnepantla (NO) y San Agustín (NE) en las que se concentra la actividad industrial y una alta densidad de población, al centro se seleccionó La Merced (C) que se caracteriza por ser una zona urbana y comercial, con alta densidad de población, y al sur se seleccionó Coyoacán (SO), que se caracteriza por ser zona residencial, e Iztapalapa (SE), considerada zona industrial y residencial con alta densidad de población (SIMAT, 2013). Adicionalmente se tomó una muestra de pasto en el Instituto de Investigaciones Antropológicas de la UNAM, que se ubica dentro del campus de ciudad Universitaria al sur de la ciudad de México y donde abunda todavía buena parte de cobertura vegetal (fig. 6). En el cuadro 1 se resumen las principales características de cada zona de muestreo y en el Apéndice A se presentan los detalles de cada una de las estaciones de monitoreo.

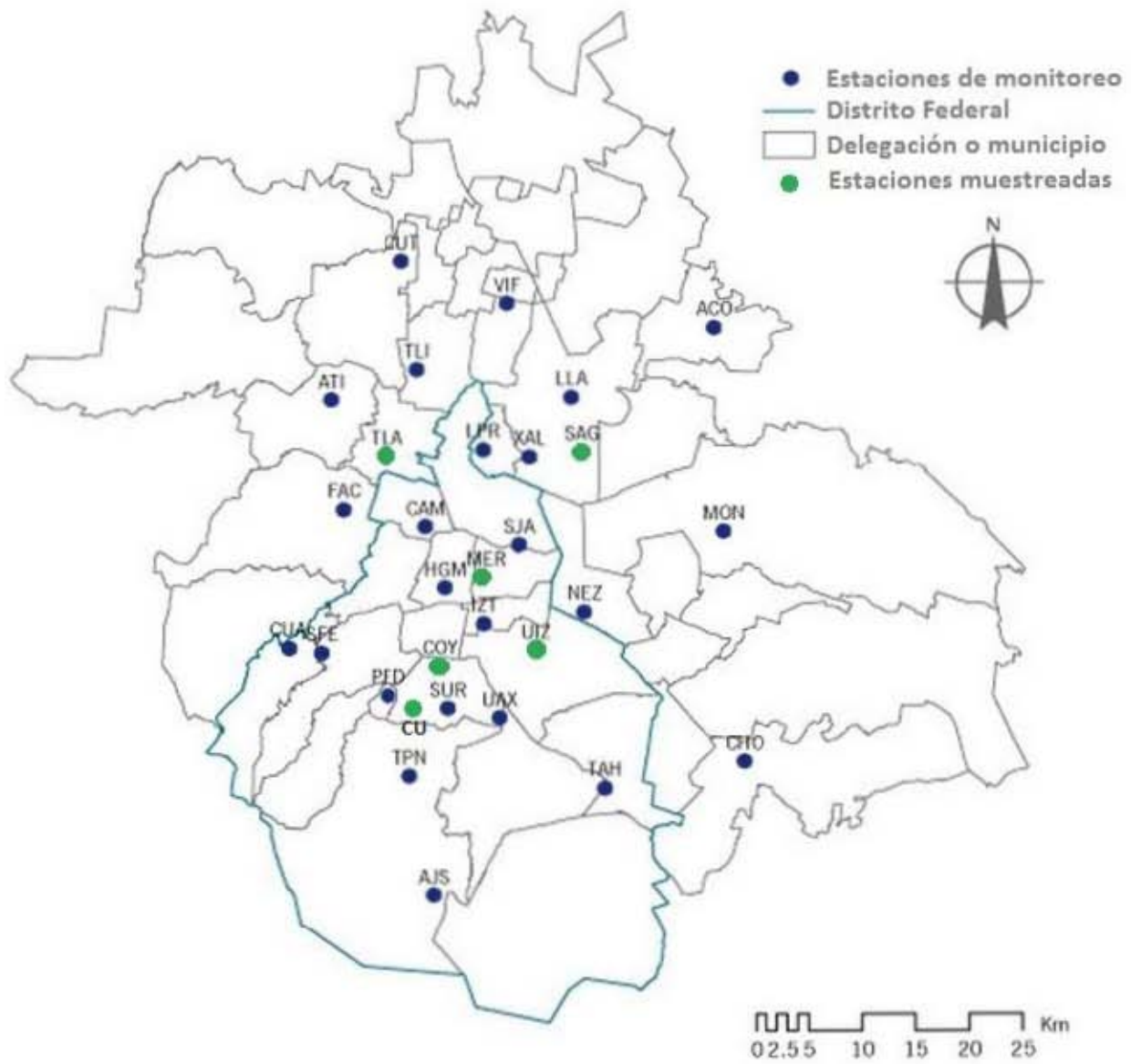


Figura 6. Mapa de ubicación de las estaciones de monitoreo del SIMAT en el valle de México. (Modificado de: <http://www.calidadaire.df.gob.mx/calidadaire/index.php?opcion=4&opcionrecurso tecnicos=2>, consultado el 25 de julio de 2013)

Cuadro 1. Principales características de las zonas de muestreo

Estación	Posición geográfica	Coordenadas	Características principales
Tlalnepantla	Noroeste, NO	19°31'44"N 99°12'16"O	Área habitacional e industrial, flujo vehicular moderado, vegetación escasa.
San Agustín	Noreste, NE	19°31'59"N 99°1'49"O	Área habitacional, industrial y comercial, flujo vehicular abundante, vegetación escasa.
Merced	Centro, C	19°25'30"N 99°7'10"O	Área habitacional y comercial, flujo vehicular abundante, vegetación escasa.
Coyoacán	Suroeste, SO	19°21'0"N 99°9'25"O	Área habitacional, flujo vehicular moderado, vegetación moderada.
UAM-Iztapalapa	Sureste, SE	19°21'46"N 99°4'17"O	Universidad Autónoma Metropolitana, rodeada por áreas habitacionales, industriales y comerciales con flujo vehicular abundante y poca vegetación.
CU	Suroeste, SO	19°19'19"N 99°10'37"O	Universidad Nacional Autónoma de México, rodeada por Reserva Ecológica y zonas habitacionales, comerciales y con alto flujo vehicular.

- **Información de INE, 2012.**

6.3. El Viento en la ZMVM

En el Valle de México, la entrada principal del viento se ubica en la zona norte, región donde el terreno es más plano. Dependiendo de la época del año, la influencia de sistemas meteorológicos hacen que exista una segunda entrada del viento por la región noreste del Valle; incluso, puede ocurrir que el flujo del viento sea de sur a norte, cuando el viento en capas medias de la tropósfera es

suficientemente intenso como para que, a pesar de la barrera montañosa, se imponga esa dirección, sobre todo en los meses invernales (INEGI, 2007 en SEDEMA, 2010).

Los datos de dirección y velocidad de los vientos durante el periodo de muestreo, del 5 de Abril al 9 de Mayo de 2013, fueron tomados de las bases de datos del SIMAT y corresponden a las estaciones Tlalnepantla, San Agustín, Merced, Pedregal (estación meteorológica más cercana a los puntos de muestreo en Coyoacán y Ciudad Universitaria) y Nezahualcóyotl (estación meteorológica más cercana al punto de muestreo UAM-Iztapalapa).

En la estación Tlalnepantla la dirección del viento en ese periodo fue del noroeste, aunque también del suroeste y del sureste. En la estación San Agustín la dirección del viento fue del norte, pero también del sur. En la estación Merced la dirección del viento que predominó fue del sur. En la estación Pedregal la dirección del viento fue del suroeste. En la estación Nezahualcóyotl la dirección del viento fue del sureste. En la figura 7 se muestran las rosas de los vientos correspondientes.

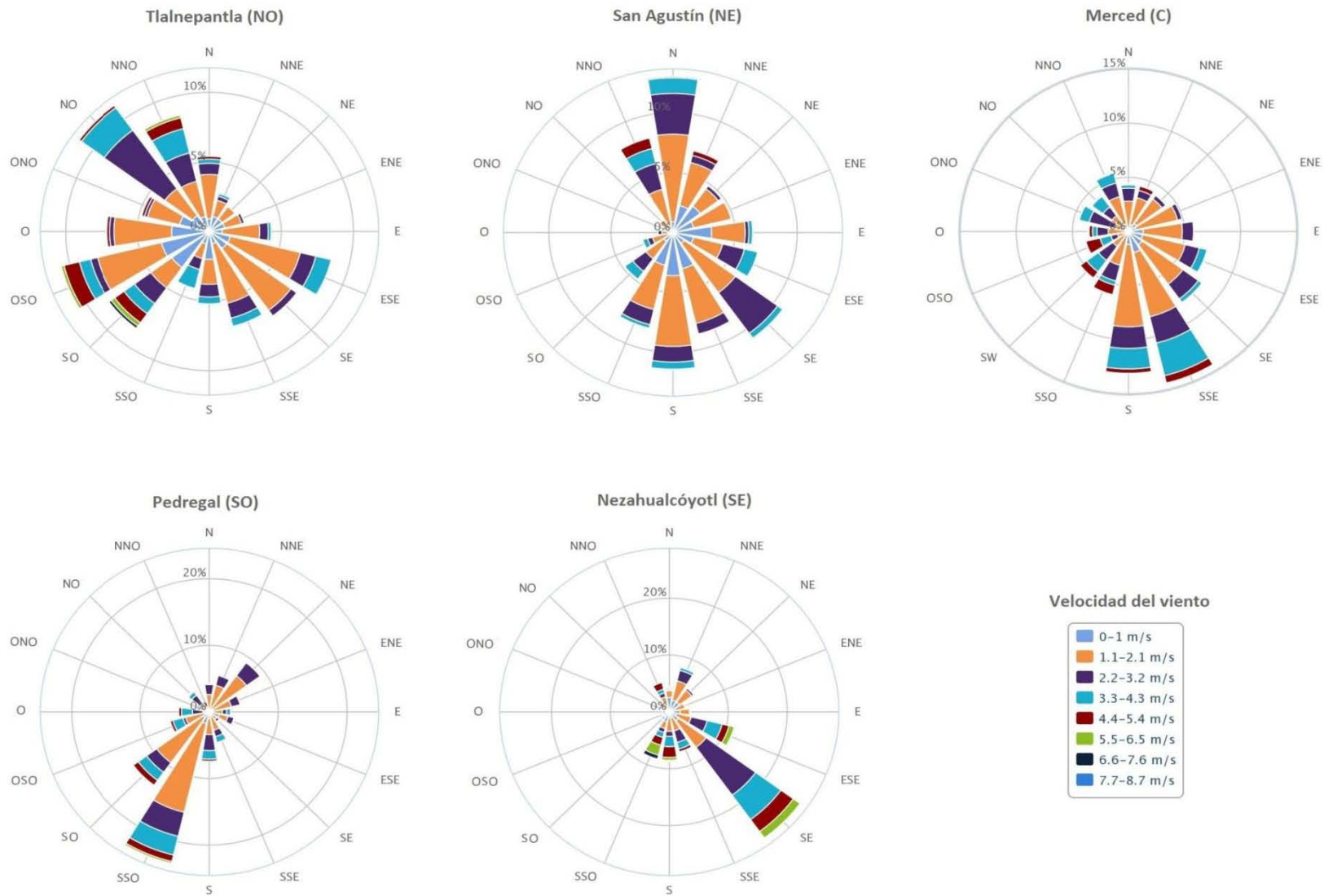


Figura 7. Rosas de viento para el periodo 5 de Abril – 9 de Mayo de 2013 en las zonas de muestreo dentro de la ZMVM (Modificado de: <http://www.aire.df.gob.mx/default.php?opc=%27aqBhnmQ=%27>, Consultado el 28 de septiembre de 2015).

6.4. Toma de muestras

6.4.1. Toma de muestras de pastos

Se realizó una poda de los pastos en las zonas seleccionadas de las estaciones de monitoreo para que éstos crecieran por un periodo aproximado de un mes y cortar las hojas que crecieron en ese periodo (fig. 8); en las estaciones Tlalnepantla y San Agustín se podó el día 5 de abril de 2013, en las estaciones Coyoacán y UAM-Iztapalapa, el día 8 de abril de 2013 y la estación Merced, el día 11 de abril del mismo año.

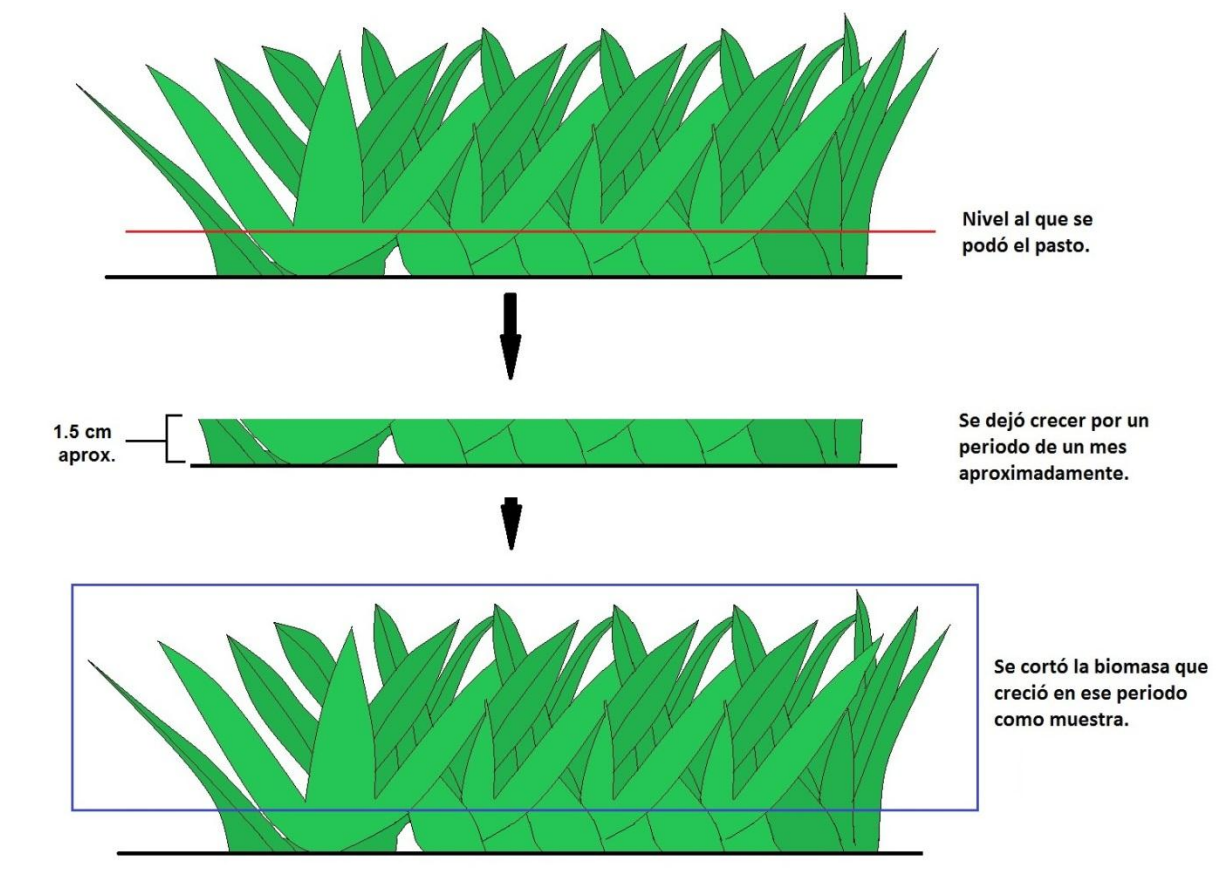


Figura 8. Esquema de la sección podada y muestreada en los pastos.

Se tomó una muestra de pasto en cada estación, en Tlalnepantla y San Agustín el muestreo se realizó el 7 de mayo de 2013, en las estaciones Coyoacán y UAM-Iztapalapa, el día 6 de mayo de 2013 y en la estación Merced el día 9 de mayo del mismo año. El periodo de muestreo abarca 28 días para cuatro estaciones y 32 días para dos estaciones (cuadro 2), considerándose un muestreo con resolución mensual.

Se utilizaron tijeras de acero inoxidable para cortar las hojas, se usaron bolsas de plástico con cierre hermético para guardar las muestras, se etiquetaron y se transportaron al Laboratorio Universitario de Radiocarbono (LUR).

Cuadro 2. Periodos de monitoreo para cada una de las muestras de pasto.

Estación	Periodo	No. de días
Tlalnepantla	05/04/2013-07/05/2013	32
San Agustín	05/04/2013-07/05/2013	32
Merced	11/04/2013-09/05/2013	28
UAM-Iztapalapa	08/04/2013-06/05/2013	28
Coyoacán	08/04/2013-06/05/2013	28
CU	09/04/2013-07/05/2013	28

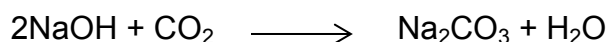
6.4.2. Limpieza y secado de pastos

A cada muestra se le quitaron las hojas secas, dejando solo las verdes y frescas, se lavaron con agua corriente para quitar polvo, tierra y otros contaminantes como insectos, cada muestra se lavó dos veces más con agua bidestilada y se puso a secar en un horno marca “Felisa” a 50 °C. Una vez secas, cada muestra se trituró para obtener una muestra de aproximadamente 1 mg, la cual se pulverizó y se guardó en papel aluminio etiquetado para el análisis de carbono 13 ($\delta^{13}\text{C}$), el resto de cada muestra se guardó en papel aluminio, etiquetado y se colocó en el horno a 50°C hasta su procesamiento en el sintetizador de benceno.

6.4.3. Toma de muestras de CO₂ atmosférico

Se colocaron sistemas de captura de CO₂ atmosférico en cada una de las estaciones, junto a las casetas del SIMAT, las cuales se encuentran en las azoteas de los edificios donde se ubican, (por arriba de tres metros), son lugares con buena circulación del viento, para poder comparar los valores registrados por los pastos. Estas trampas consisten en una probeta de 1 litro de capacidad, en la cual se agregó 1 litro de una solución de hidróxido de sodio (NaOH de alta pureza) 0.7M, a través de la cual se burbujeó aire utilizando una bomba de pecera marca “Máxima” con un flujo de 1250 cm³/min y una válvula para control de flujo marca “Elite 178” (fig. 9). El CO₂ se captura como carbonato de sodio por medio de la

reacción del CO₂ atmosférico con el hidróxido de sodio de la solución de acuerdo a la siguiente reacción:

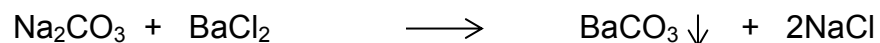


Los sistemas se instalaron los días correspondientes a la poda inicial de los pastos y se retiraron el día del muestreo, de esta manera ambos tipos de muestra fijaron el CO₂ durante el mismo periodo.

Al término del muestreo, se colocaron las soluciones en botellas ámbar de un litro de capacidad y se etiquetaron para su traslado al LUR.

6.4.4. Preparación de las muestras de CO₂ atmosférico para análisis.

Una vez que las muestras se encontraron en el LUR se procedió a recuperar el carbonato de cada una, adicionando 500 ml de una solución de cloruro de bario (BaCl₂) 0.7M. De esta manera, el carbonato precipita como carbonato de bario (BaCO₃) mediante la siguiente ecuación:



Posteriormente, se filtró al vacío y recuperó la pasta de carbonato en cajas de Petri y se pusieron a secar en el horno marca "Felisa" a 50 °C. Una vez secas las muestras se homogenizaron para obtener una muestra de aproximadamente 1 mg

para el análisis de $\delta^{13}\text{C}$, el resto se guardaron en frascos de vidrio etiquetados con los datos de las muestras correspondientes hasta su análisis.



Figura 9. Sistema de captura de CO_2 atmosférico.

6.5. Análisis de ^{14}C

El análisis de ^{14}C por la técnica de Espectrometría de Centelleo Líquido, es el que se realiza en el LUR. Previo al análisis, se requiere que las muestras sean transformadas a un líquido que contenga todo el carbono contenido en la muestra.

Una vez transformadas en líquido, se procede al análisis (González y Beramendi, 2005). A continuación se detallan ambas etapas de este proceso analítico.

6.5.1. Obtención de Benceno (C₆H₆) a partir de las muestras

Las muestras fueron transformadas a benceno (C₆H₆) por las propiedades fisicoquímicas que posee, es un líquido transparente y con un alto contenido de carbono (92%) el cual proviene totalmente de la muestra, y excelente disolvente de compuestos orgánicos, incluyendo los líquidos de centelleo. Además, al ser un líquido transparente, el benceno tiene excelentes propiedades para transmitir la luz y energía (González y Beramendi, 2005). Para la síntesis de benceno se utilizaron las líneas de síntesis de benceno del LUR (fig. 10), que operan al vacío para evitar contaminar las muestras con el CO₂ presente en el aire. Las reacciones realizadas en la línea de síntesis son las siguientes:

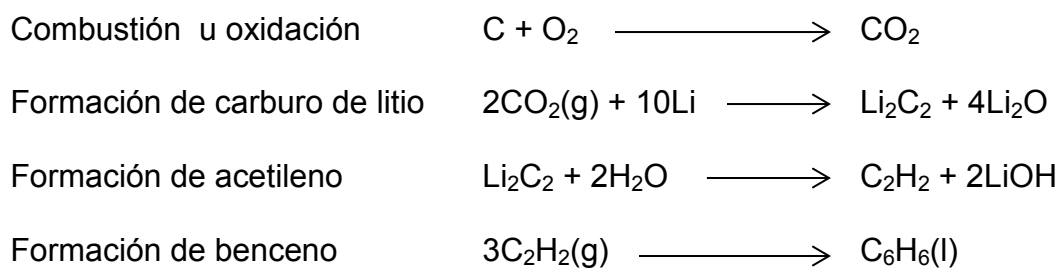




Figura 10. Línea de síntesis de benceno.

Para las muestras de pasto se realizó una combustión, de cada muestra de pasto se pesó el total en balanza analítica y para cada una se realizó la síntesis, para lo cual la muestra se colocó en el tubo de combustión (tubo de cuarzo) del sintetizador, se hizo vacío total, luego se combustionó usando oxígeno de ultra alta pureza con la ayuda de dos hornos eléctricos a una temperatura de 600°C para generar el CO₂. Para las muestras de CO₂ atmosférico, en forma de carbonatos de bario (Ba₂CO₃) se realizó una acidificación, en lugar de una combustión, se pesó el total de la muestra en balanza analítica y se realizó la síntesis para cada muestra, para lo cual se colocó la muestra en un matraz de

bola, se hizo vacío total, posteriormente se agregó lentamente 500 ml de ácido clorhídrico (HCl) al 30%. En ambos procesos, este primer paso transforma todo el carbono contenido en la muestra correspondiente en CO₂.

El CO₂ obtenido por ambos procesos se purifica mediante tres trampas criogénicas, la primera con hielo seco para atrapar el agua, producto de la combustión, la segunda y tercera con nitrógeno líquido para atrapar el CO₂. Cuando terminó el proceso se abrió el vacío para evacuar y eliminar cualquier gas incondensable que se haya generado como producto secundario, principalmente óxidos de nitrógeno en el caso de la combustión de las muestras de pasto.

Una vez que el CO₂ se ha purificado y se ha cuantificado la cantidad de CO₂ generado, se procede a la reacción con litio metálico fundido en una cámara de reacción a una temperatura de 800°C, haciendo entrar al CO₂ en pulsos y formando carburo de litio (Li₂C₂). Posteriormente, a temperatura ambiente se adiciona agua bidestilada por goteo dentro de la cámara de reacción, para llevar a cabo una hidrólisis y formar acetileno (C₂H₂). El acetileno gaseoso se hace pasar por las trampas criogénicas y un filtro de ascarita para purificarlo y retener la humedad que se haya arrastrado, seguido de una evacuación abriendo la línea de vacío por 30 minutos para eliminar gases incondensables. Finalmente, se hace pasar el acetileno a una columna con un catalizador a base de óxido de cromo al 0.15% para su trimerización y obtener el benceno (C₆H₆), éste es desorbido con ayuda de un horno a una temperatura de 100°C y recuperado en una trampa criogénica de hielo seco.

El benceno se colocó en viales de teflón (fig. 11). Antes de su análisis se agregó a cada una de las muestra 0.5 mL de líquido Centellador, compuesto de 0.5 g de PPO (2,5-difeniloxazol) + 0.02 g de POPOP (1,4-bis(5-feniloxazol-2-il)benceno) en 100 g de benceno grado espectrofotométrico libre de ^{14}C .

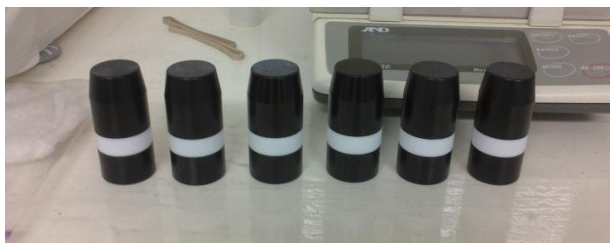


Figura 11. Viales de teflón para las muestras de benceno.

6.5.2. Determinación de la composición isotópica de ^{14}C

El ^{14}C se analizó por Espectrometría de Centelleo Líquido utilizando un Espectrómetro de ultra bajo nivel Wallac 1220 quantulus, Perkin Elmer (fig. 12) en las instalaciones del LUR. Las muestras se analizaron junto con una muestra del estándar de ácido oxálico SRM4990C y un blanco analítico, compuesto de benceno grado espectrofotométrico libre de ^{14}C . Cada muestra se analizó 50 ciclos de 50 minutos cada una, alternándose estándar, blanco y muestra, en total 2500 minutos cada muestra, de acuerdo a los protocolos establecidos por Beramendi-Orosco *et al.* (2006).



Figura 12. Espectrómetro de Centelleo Líquido de ultra bajo nivel.

6.6. Determinación de la composición isotópica de ^{13}C

Se determinó la composición isotópica de ^{13}C ($\delta^{13}\text{C}$) para corregir el fraccionamiento isotópico de ^{14}C . Las muestras pulverizadas se enviaron al Laboratorio de Espectrometría de Masas de Isótopos Estables del Instituto de Geología.

Brevemente, para las muestras de pasto el análisis se realizó conforme al método de combustión tipo Dumas con analizador elemental e interfase ConFlo acoplados a un Espectrómetro de Masas Delta Plus XL (Thermo Finnigan) que tiene una precisión de $\pm 0,2\%$. Para el análisis de carbonatos, las muestras fueron

acidificadas con H_3PO_4 a 25°C para liberar el CO_2 , que fue transferido mediante la interface Gas Bench II con automuestreador GC PAL al Espectrómetro de Masas de Isótopos Estables Delta Plus XL (Thermo Finnigan).

Los valores de $\delta^{13}\text{C}$ reportados están medidos y expresados relativos a la escala VPDB normalizada empleando los valores de consenso de $-46,6\text{‰}$ para LSVEC (LiCO_3) y $+1,95\text{‰}$ para el NBS19. Auxiliado por los análisis de materiales de referencia NBS18, NBS22, IAEA-CH6 e IAEA-CH7 (Morales y Cienfuegos, 2013).

6.7. Cálculos para la obtención de $\Delta^{14}\text{C}$ y $F^{14}\text{C}$

Los valores de la composición isotópica de ^{14}C se expresan en escala $\Delta^{14}\text{C}$ y $F^{14}\text{C}$ (Reimer *et al.*, 2004). Sin embargo, los datos que arroja el espectrómetro de Centelleo Líquido se muestran como el número de conteos por minuto (CPM) en la muestra, el estándar y el blanco, por lo cual se tiene que determinar el número de conteos por minuto en cada gramo de muestra, estándar y blanco, para lo cual se emplean las siguientes ecuaciones:

$$\frac{CPM_{muestra}}{\text{gramos}_{muestra}} \quad \frac{CPM_{estándar}}{\text{gramos}_{estándar}} \quad \frac{CPM_{blanco}}{\text{gramos}_{blanco}}$$

Luego se resta el blanco a las muestras y al estándar para eliminar las señales de fondo que éste monitorea en todos los ciclos de análisis.

$$A_S = \left(\frac{CPM_{muestra}}{gramos_{muestra}} \right) - \left(\frac{CPM_{blanco}}{gramos_{blanco}} \right)$$

$$A_O = \left(\frac{CPM_{estándar}}{gramos_{estándar}} \right) - \left(\frac{CPM_{blanco}}{gramos_{blanco}} \right)$$

Donde:

A_S = actividad de la muestra

A_O = actividad del estándar

CPM = conteos por minuto

Durante el proceso de fotosíntesis existe un fraccionamiento isotópico, que es el cambio en la composición isotópica del carbono durante la asimilación de carbono por la planta; por un lado la enzima RuBisCO (Ribulosa-1,5 Bifosfato Carboxilasa/Oxigenasa) favorece la asimilación de la forma más abundante (^{12}C) en contra de los isótopos pesados (^{13}C y ^{14}C) debido a que éstos últimos forman enlaces más fuertes que el isótopo más ligero, determinando la discriminación isotópica en las plantas con metabolismo C3. Por otro lado, la difusión ligeramente más eficiente del CO_2 formado por ^{12}C domina el fraccionamiento en las plantas con metabolismo C4 (O'Leary 1988; Pagano *et al.*, 2010), por lo que es necesario corregir este fraccionamiento.

Debido a que el fraccionamiento del ^{14}C es el doble del fraccionamiento del ^{13}C , el factor se calcula determinando $\delta^{13}\text{C}$ y utilizando la siguiente ecuación:

$$A_{SN} = A_S \left(1 - \frac{2(25 + \delta^{13}\text{C})}{1000} \right)$$

Donde:

A_{SN} = actividad de la muestra normalizada

A_S = actividad de la muestra

$\delta^{13}\text{C}$ = valor obtenido en análisis de la muestra

25 = (-25‰) valor promedio para la composición isotópica de ^{13}C en muestras de madera y carbón (Stuiver y Polach, 1977).

De igual manera el estándar debe ser normalizado:

$$A_{ON} = A_O \left(1 - \frac{2(25 + (-17.8))}{1000} \right) (0.7459)$$

Donde:

A_{ON} = actividad normalizada del estándar

A_O = actividad del estándar

25 = (-25‰) valor promedio para la composición isotópica de ^{13}C en muestras de madera y carbón (Stuiver y Polach, 1977).

-17.8 = Valor de $\delta^{13}\text{C}$ del estándar de ácido oxálico

0.7459 = factor de ajuste de la actividad de ^{14}C del estándar de ácido oxálico referente a la concentración de ^{14}C atmosférico en 1950.

Estos datos normalizados son los necesarios para obtener la fracción de carbono moderno en la muestra con respecto al estándar con la siguiente ecuación:

$$F^{14}\text{C} = \frac{A_{SN}}{A_{ON}}$$

Donde:

$F^{14}\text{C}$ = fracción de carbono moderno

A_{SN} = actividad normalizada de la muestra

A_{ON} = actividad normalizada del estándar

Se calcula también la actividad absoluta del estándar, ya que la actividad normalizada del estándar (A_{ON}) depende del año en que se analiza la muestra, el cual ha sido corregido por decaimiento entre 1950 y el año de muestreo utilizando la siguiente ecuación:

$$A_{ABS} = A_{ON} e^{\lambda(y-1950)}$$

Donde:

A_{ABS} = actividad absoluta del estándar

A_{ON} = actividad normalizada del estándar

e = constante de Napier, cuyo valor es: ≈ 2.7183

λ = constante de decaimiento de ^{14}C , cuyo valor es: $\frac{1}{8267} \text{ año}^{-1}$

y = año de análisis de la muestra.

Finalmente con estos datos se obtiene $\Delta^{14}\text{C}$ que es la diferencia de ^{14}C de la muestra con respecto al estándar, con la siguiente fórmula:

$$\Delta^{14}\text{C} = \left(\frac{A_{\text{SN}}}{A_{\text{ABS}}} - 1 \right) 1000$$

Reportar los valores en escala $\Delta^{14}\text{C}$ permite realizar comparaciones en los niveles de ^{14}C de muestras tomadas y/o analizadas en años diferentes.

VII. Resultados y Discusión

Durante el periodo de muestreo los sistemas de monitoreo no sufrieron ningún percance, los pastos se mantuvieron verdes y con un buen crecimiento de las hojas, las trampas de CO₂ atmosférico funcionaron bien con un flujo continuo de aire proporcionado por la bomba de aire a través de la manguera.

En las distintas estaciones de monitoreo se encontraron las siguientes especies de pastos: *Bouteloua gracilis* (Willd. ex Kunth) Lag. ex Griffiths, *Bromus catharticus* Vahl, *Cynodon dactylon* (L) Pers, *Pennisetum clandestinum* Hochrst ex Choisy y *Poa annua* L. Como ya se mencionó en la metodología, los pastos se podaron al inicio del periodo de monitoreo para obtener la biomasa que creció durante el periodo establecido.

Para lecturas confiables de ¹⁴C en el espectrómetro se requiere que a partir de la muestra se sinteticen, idealmente, 3 ml de benceno que se traducen a aproximadamente 3 g del mismo, aunque el mínimo requerido es de 0.5 ml (0.5 g de benceno aproximadamente); por lo tanto, es importante considerar la cantidad de muestra de pastos colectada para así asegurar que, una vez seca, sea suficiente para sintetizar el benceno requerido para su lectura (González-Hernández, comunicación personal).

La cantidad de pasto necesaria para asegurar los gramos de benceno requeridos varía entre cada especie, por ejemplo, el peso del pasto colectado en

la estación Tlalnepantla fue de 9.5 g fresco y de 2.6 g seco, y la cantidad de benceno sintetizado fue insuficiente, mientras que, la muestra de pasto de la estación San Agustín fue de 7 g fresco y de 3.7 g seco, y en este caso se obtuvo una cantidad de benceno poco mayor a la mínima requerida.

En el cuadro 3 se muestran las especies de pasto que se colectaron en cada sitio de muestreo, el tipo de metabolismo, los gramos de pasto fresco y en seco y los gramos de benceno obtenidos. En el Apéndice B la descripción de cada una de las especies colectadas.

En el cuadro 4 se muestran el periodo de muestreo de pastos y de CO₂ atmosférico, los gramos de benceno obtenidos después del proceso de síntesis a partir de las muestras colectadas, los conteos por minuto (CPM) que registró el espectrómetro de Centelleo Líquido, así como el error de estos conteos, los CPM entre los gramos de benceno, el resultado de restar el blanco a cada una de las muestras y la composición de ¹³C ($\delta^{13}\text{C}$) de cada muestra, con estos datos y utilizando las ecuaciones ya descritas, se obtiene la actividad de ¹⁴C en cada una de las muestras.

En el cuadro 5 se muestra la fracción de ¹⁴C moderno en las muestras con respecto al estándar (F¹⁴C), así como los valores de $\Delta^{14}\text{C}$ que se calcularon con los datos del cuadro 4.

Cuadro 3. Especie de pasto correspondiente a cada estación de monitoreo y cantidad de muestra obtenida.

Estación	Especie de pasto	* Tipo de metabolismo	Peso de pasto Fresco (g)	Peso de pasto seco (g)	Benceno obtenido (g)
Tlalnepantla	<i>Poa annua</i>	C3	9.5	2.6	0.23
San Agustín	<i>Cynodon dactilon</i>	C4	7.0	3.7	0.99
Merced	<i>Bromus catharticus</i>	C3	44	10	2.62
Coyoacán	<i>Pennisetum clandestinum</i>	C4	24.8	7.1	1.72
UAM-Iztapalapa	<i>Pennisetum clandestinum</i>	C4	16.6	5.5	1.30
CU	<i>Bouteloua gracilis</i>	C4	7.4	5.3	1.24

***Información de Giraldo-Cañas, 2010.**

Cuadro 4. Resultados del análisis de ^{14}C en las muestras de pasto y de CO_2 atmosférico.

Muestra	Identificación de muestra	Periodo de muestreo	Gramos de benceno (g)	CPM	Error CPM	CPM/g de benceno	CPM - Bkg	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	Factor $\delta^{13}\text{C}$	Actividad
Fin de lectura: 27/02/2014; Canales: 111-350.										
UNAM-1423	SRM4990C		1.5468	17.729	0.086	11.4614	11.2890	-17.8	0.9856	8.2992
UNAM-1424	Blanco		1.5074	0.26	0.01	0.1725	0.0000			0.0000
UNAM-1324	CO_2 Tlalnepantla	5/Abril/13 - 7/Mayo/13	1.3263	12.055	0.07	9.0895	8.9170	-13.52	0.9770	8.7123
UNAM-1325	CO_2 San Agustín	5/Abril/13 - 7/Mayo/13	1.3134	12.007	0.07	9.1417	8.9693	-12.97	0.9759	8.7535
UNAM-1326	CO_2 Merced	8/Abril/13 - 6/Mayo/13	1.2769	11.648	0.069	9.1221	8.9497	-15.12	0.9802	8.7728
UNAM-1327	CO_2 Coyoacán	8/Abril/13 - 6/Mayo/13	1.3064	11.772	0.069	9.0109	8.8384	-15.12	0.9802	8.6638
UNAM-1328	CO_2 UAM-Iztapalapa	8/Abril/13 - 6/Mayo/13	1.2754	11.434	0.068	8.9649	8.7924	-17.55	0.9851	8.6614
UNAM-1352	Pasto Coyoacán	8/Abril/13 - 6/Mayo/13	1.2822	11.623	0.069	9.0652	8.8927	-14.4	0.9788	8.7042
UNAM-1358	Pasto Merced	11/Abril/13 - 9/Mayo/13	1.3270	11.962	0.07	9.0145	8.8420	-17.2	0.9844	8.7041
Fin de lectura: 10/02/2014; Canales: 105-350.										
UNAM-1423	SRM4990C		1.5468	18.43	0.085	11.9146	11.7382	-17.8	0.9856	8.6294
UNAM-1424	Blanco		1.5074	0.266	0.01	0.1765	0.0000		0.9500	0.0000
UNAM-1329	CO_2 CU	9/Abril/13 - 7/Mayo/13	0.0984	0.938	0.019	9.5325	9.3561	-14.85	0.9797	9.1661
UNAM-1353	Pasto UAM-Iztapalapa	8/Abril/13 - 6/Mayo/13	1.2308	10.749	0.063	8.7330	8.5565	-14.1	0.9782	8.3700
UNAM-1356	Pasto San Agustín	5/Abril/13 - 7/Mayo/13	0.8904	7.333	0.052	8.2356	8.0591	-17.7	0.9854	7.9414
Fin de lectura: 10/03/2014; Canales: 110-347.										
UNAM-1423	SRM4990C		1.5467	17.618	0.085	11.3907	11.2314	-17.8	0.9856	8.2568
UNAM-1424	Blanco		1.5061	0.24	0.01	0.1594	0.0000		0.9500	0.0000
UNAM-1331	Pasto <i>Bouteloua</i> CU	9/Abril/13 - 7/Mayo/13	1.1954	10.22	0.064	8.5494	8.3901	-15.6	0.9812	8.2324
UNAM-1357	Pasto Tlalnepantla	5/Abril/13 - 7/Mayo/13	0.1267	0.41	0.013	3.2360	3.0766	-14.5	0.9790	3.0120

Cuadro 5. Valores de $F^{14}C$ y $\Delta^{14}C$ de las muestras de pastos y de CO_2 atmosférico.

Muestra	Identificación de muestra	Periodo de muestreo	$F^{14}C$	Error $F^{14}C$	Año de análisis	$\Delta^{14}C$ (‰)	Error $\Delta^{14}C$ (‰)
Fin de lectura: 27/02/2014; Canales: 111-350.							
UNAM-1423	SRM4990C				2014		
UNAM-1424	Blanco				2014		
UNAM-1324	CO_2 Tlalnepantla	5/Abril/13 - 7/Mayo/13	1.0498	0.0024	2014	41.68	2.35
UNAM-1325	CO_2 San Agustín	5/Abril/13 - 7/Mayo/13	1.0547	0.0024	2014	46.60	2.34
UNAM-1326	CO_2 Merced	8/Abril/13 - 6/Mayo/13	1.0571	0.0024	2014	48.92	2.33
UNAM-1327	CO_2 Coyoacán	8/Abril/13 - 6/Mayo/13	1.0439	0.0024	2014	35.88	2.33
UNAM-1328	CO_2 UAM-Iztapalapa	8/Abril/13 - 6/Mayo/13	1.0436	0.0024	2014	35.60	2.33
UNAM-1352	Pasto Coyoacán	8/Abril/13 - 6/Mayo/13	1.0488	0.0024	2014	40.71	2.35
UNAM-1358	Pasto Merced	11/Abril/13 - 9/Mayo/13	1.0488	0.0024	2014	40.70	2.35
Fin de lectura: 10/02/2014; Canales: 105-350.							
UNAM-1423	SRM4990C				2014		
UNAM-1424	Blanco				2014		
UNAM-1329	CO_2 CU	9/Abril/13 - 7/Mayo/13	1.0622	0.0021	2014	54.00	2.12
UNAM-1353	Pasto UAM-Iztapalapa	8/Abril/13 - 6/Mayo/13	0.9699	0.0022	2014	-37.54	2.22
UNAM-1356	Pasto San Agustín	5/Abril/13 - 7/Mayo/13	0.9203	0.0022	2014	-86.82	2.17
Fin de lectura: 10/03/2014; Canales: 110-347.							
UNAM-1423	SRM4990C						
UNAM-1424	Blanco						
UNAM-1331	Pasto <i>Bouteloua</i> CU	9/Abril/13 - 7/Mayo/13	0.9970	0.0022	2014	-10.65	2.19
UNAM-1357	Pasto Tlalnepantla	5/Abril/13 - 7/Mayo/13	0.3648	0.0021	2014	-638.02	2.10

7.1. $\Delta^{14}\text{C}$ en pastos

Los valores de $\Delta^{14}\text{C}$ en las muestras de pasto presentan diferencias significativas entre ellos (cuadro 6), lo que sugiere que la distribución espacial de ^{14}C no es uniforme en las zonas muestreadas de la ZMVM. Esto, muy probablemente, como consecuencia de que las zonas varían en afluencia vehicular, vegetación, y por lo tanto, también varían en fuentes emisoras de CO_2 , con composiciones isotópicas diferentes.

Para 4 de las muestras (TLA, SAG, UAM-IZT y CU), los valores de $F^{14}\text{C}$ son menores a 1, y los de $\Delta^{14}\text{C}$ son negativos, lo que sugiere un aporte importante de CO_2 de origen fósil. Mientras que, para las otras dos muestras de pasto (MER y COY), los valores de $F^{14}\text{C}$ son mayores a 1 y los de $\Delta^{14}\text{C}$ son positivos, indicando menor aporte de CO_2 de origen fósil. En los siguientes párrafos se discute con mayor detalle el valor obtenido para cada una de las muestras.

- 1. Estación Tlalnepantla (UNAM-1357):** El valor de $\Delta^{14}\text{C}$ para la muestra de pasto de esta estación es muy negativo, de $-638.02 \pm 2.10\text{‰}$, lo que indicaría que hay mucho más aporte de CO_2 de origen fósil; sin embargo, la cantidad de muestra colectada fue insuficiente y el benceno obtenido fue muy poco, menos de la cantidad mínima requerida para su lectura en el espectrómetro, por lo cual no ofreció una lectura confiable y se decidió no tomar este resultado.

2. Estación San Agustín (UNAM-1356): El valor de $\Delta^{14}\text{C}$ para el pasto recolectado en esta estación es de $-86.82 \pm 2.17\%$, lo que sugiere un alto aporte de CO_2 de origen fósil. La muestra se colectó en un pequeño jardín que se encuentra junto al centro de Salud, rodeado de calles transitadas y por las bardas de las construcciones en las cuadras contiguas, por lo que no hay recirculación de aire que permita una mezcla del mismo, además hay flujo vehicular constante, principalmente autos y camiones repartidores de gas, mercancías y colectores de basura. El valor de $\Delta^{14}\text{C}$ obtenido indica que el pasto está asimilando una fracción significativa del CO_2 proveniente de escapes de automotores que circulan cerca de ellos y no reflejan el CO_2 de la atmósfera local.

3. Estación UAM-Iztapalapa (UNAM-1353): El valor de $\Delta^{14}\text{C}$ en esta estación fue un valor negativo de $-37.54 \pm 2.22\%$, lo que sugiere aporte significativo de CO_2 de origen fósil en el punto de muestreo. La muestra se tomó a nivel del suelo muy cerca de la calle en donde hay afluencia vehicular y además se encuentra el estacionamiento de la universidad. Se sugiere que este valor es debido a que está reflejando el CO_2 que llega directamente de los autos que circulan cerca de allí, a pesar de que este pasto crece en un espacio abierto, donde se puede tener buena recirculación y un mezclado del CO_2 emitido por los vehículos con el CO_2 atmosférico.

4. Estación CU (UNAM-1331): El valor de $\Delta^{14}\text{C}$ obtenido para esta muestra de pasto fue un valor negativo de $-10.65 \pm 2.19\%$, lo cual sugiere aporte de

CO₂ de origen fósil en la zona. Esta muestra se tomó del pasto que se colocó en la azotea del edificio del Instituto de Investigaciones Antropológicas, a pocos metros del sistema de captura de CO₂ atmosférico. Cabe mencionar que el circuito Mario de la Cueva y el circuito de la investigación científica se encuentra muy cerca, hay una gran afluencia vehicular en el día, además CU se encuentra rodeada de una gran zona sin casi nada de áreas verdes como lo es Santo Domingo Coyoacán, la cual está justo después de la Avenida Delfín Madrigal, en la que también hay un flujo continuo de vehículos, lo cual puede estar influyendo en el valor obtenido.

- 5. Estación Merced (UNAM-1358):** El valor de $\Delta^{14}\text{C}$ para la muestra de pasto tomada en los alrededores de esta estación fue un valor positivo, de $40.70 \pm 2.35\text{‰}$, lo que sugiere un menor aporte de CO₂ fósil y una concentración significativa de ¹⁴C en la zona. Este valor es mayor al esperado, puesto que la muestra se colectó en un jardín afuera de una escuela primaria, con un estacionamiento justo a un lado de donde se tomó la muestra, hay circulación de vehículos todo el tiempo, además, cerca también se encuentran vías de alto flujo vehicular como avenida Congreso de la Unión, pero cuenta con un área amplia donde sí se puede dar la recirculación del aire, además que se encuentran algunos árboles y plantas herbáceas en el mismo jardín. El valor obtenido para esta muestra de pasto, y las características del sitio donde se recolectó sugieren que la circulación de aire es buena y permite un mezclado del CO₂ fósil emitido por los vehículos

que circulan en los alrededores, con el CO₂ atmosférico. Otra posible fuente de CO₂ con ¹⁴C, que podría contribuir al valor relativamente alto para muestra, es la respiración del suelo sobre el que crece dicho pasto, que al tener materia orgánica con una edad de décadas podría tener una composición isotópica enriquecida en ¹⁴C.

- 6. Estación Coyoacán (UNAM-1352):** El valor de $\Delta^{14}\text{C}$ en esta estación fue también un valor positivo de $40.71 \pm 2.35\text{‰}$, lo que también sugiere una cantidad significativa de ¹⁴C en la zona, refleja un valor similar al del pasto de la estación Merced. A diferencia del pasto de la Merced, éste se encuentra al interior de la escuela secundaria en el jardín central, donde hay otras especies de plantas como árboles y arbustos más grandes, este jardín se encuentra rodeado por los edificios de hasta tres pisos de altura por lo que el CO₂ que ingresa es el proveniente de la atmósfera en donde ya hubo un mezclado del CO₂ fósil emitido por el tráfico vehicular con el atmosférico por la recirculación que tiene lugar. Se puede considerar que el valor de $\Delta^{14}\text{C}$ de esta muestra de pasto es más representativo de la atmósfera local.

7.2. $\Delta^{14}\text{C}$ en el CO_2 atmosférico y comparación con el $\Delta^{14}\text{C}$ en los pastos.

Los valores de ^{14}C en las muestra de CO_2 atmosférico tienen valores positivos y con valores que fluctuaron entre 35.60‰ y 54.00‰ (Cuadro 6), intervalo que refleja menor variación que lo encontrado para las muestras de pastos. Esto podría deberse a la altura donde se colocaron los sistemas de captura de CO_2 , siempre en las azoteas de los edificios, entre los 3 y 12 m de altura sobre el nivel del piso, en donde se encuentran las estaciones de monitoreo del SIMAT. Cabe mencionar que a esas alturas hay una buena recirculación del aire, por lo tanto el CO_2 atrapado corresponde a la mezcla de las diferentes fuentes de emisión y refleja una composición isotópica de C más representativa de la atmósfera local.

- 1. Estación Tlalnepantla (UNAM-1324):** El valor de $\Delta^{14}\text{C}$ para el CO_2 muestreado en esta estación fue de $41.68 \pm 2.35\%$, es un valor positivo, el valor de la muestra de pasto en esta estación es un valor muy negativo de -638.0208; sin embargo, como ya se comentó anteriormente, el valor de $\Delta^{14}\text{C}$ obtenido para esta muestra de pasto no es confiable debido a la poca cantidad de benceno obtenido para el análisis.
- 2. Estación San Agustín (UNAM-1325):** El valor de $\Delta^{14}\text{C}$ para el CO_2 capturado en esta estación es de $46.60 \pm 2.34\%$, a diferencia de la muestra de pasto la cual tiene un valor negativo, se sugiere que esta diferencia es debida a la posición en donde se tomaron las muestras. A nivel del suelo el pasto y a unos 6m aproximadamente la trampa de captura de CO_2 , por lo

tanto la trampa está reflejando el CO₂ que ya se mezcló en la atmósfera de esa zona.

3. Estación Merced (UNAM-1326): El valor de $\Delta^{14}\text{C}$ para la muestra de CO₂ de esta estación fue de $48.92 \pm 2.33\text{‰}$, un valor positivo y similar a la muestra de pasto colectada en la misma zona que es de $40.70 \pm 2.35\text{‰}$, ambos valores son positivos y es menor el de la muestra de pasto, aunque la diferencia está dentro de $\pm 2\sigma$ por lo que se puede considerar que los valores de ambas muestras se encuentran dentro del margen de error. Se sugiere que la coincidencia entre los valores de ambas muestras es debida a una buena recirculación de aire en la zona para las dos muestras, y el valor, ligeramente menor en el caso del pasto, puede deberse a que se colectó en el jardín de una escuela, en el que hay un estacionamiento justo a un lado.

4. Estación Coyoacán (UNAM-1327): El valor de $\Delta^{14}\text{C}$ en esta estación es de $35.88 \pm 2.33\text{‰}$, un valor positivo también similar al de la muestra de pasto, que es de $40.71 \pm 2.35\text{‰}$, con una diferencia entre ambas muestras dentro de $\pm 2\sigma$. Aquí cabe mencionar que la muestra de pasto se colectó dentro de la escuela, en donde hay otras plantas, arbustos y árboles, por lo que al ser un valor más alto que el de la trampa se sugiere que es debido a la respiración de la demás vegetación que ahí crece, lo que está aportando ¹⁴C y éste es fijado por el pasto.

5. Estación UAM-Iztapalapa (UNAM-1328): El valor de $\Delta^{14}\text{C}$ para el CO_2 atmosférico muestreado en esta estación es de $35.60 \pm 2.33\text{‰}$, un valor positivo a diferencia de la muestra de pasto del mismo sitio que presenta un valor negativo de $-37.54 \pm 2.22\text{‰}$, diferencia que se sugiere es debida a la posición en donde se obtuvieron las muestras, la trampa de captura de CO_2 se colocó en la azotea de un edificio de aproximadamente 12m de altura, en donde el CO_2 de las distintas fuentes de emisión ya se ha mezclado, mientras que la muestra de pasto se tomó a nivel del suelo y cerca del estacionamiento y una calle transitada por vehículos automotores, esto explica ese valor negativo en el pasto y por lo tanto un mayor aporte de CO_2 de origen fósil.

6. Estación CU (UNAM-1329): El CO_2 de esta estación tuvo un valor de $\Delta^{14}\text{C}$ igual a $54.00 \pm 2.12\text{‰}$, un valor positivo a diferencia del valor de $\Delta^{14}\text{C}$ de la muestra de pasto del mismo sitio, que es un valor negativo de $-10.65 \pm 2.19\text{‰}$, lo que podría sugerir que el pasto asimiló CO_2 proveniente de los automotores que constantemente circulan en la zona, sin embargo, esta muestra de pasto estaba ubicada en la misma azotea que la trampa de captura de CO_2 , por lo que la diferencia entre los valores de estas muestras no se debe a la ubicación. La diferencia parece entonces ser consecuencia del tiempo de residencia del C en las hojas del pasto, que podría estar reflejando la composición isotópica del CO_2 capturado en un periodo que no coincide con el periodo de muestreo de la trampa de CO_2 atmosférico.

Cuadro 6. Valores de ^{14}C (‰) en los pastos y en el CO_2 atmosférico en las distintas estaciones.

Muestra	Identificación de muestra	Periodo de muestreo	$\Delta^{14}\text{C}$ (‰)	$\pm 1\sigma$ (‰)
UNAM-1357	Pasto Tlalnepantla	5/Abril/13 - 7/Mayo/13	-638.02	2.10
UNAM-1356	Pasto San Agustín	5/Abril/13 - 7/Mayo/13	-86.82	2.17
UNAM-1353	Pasto UAM-Iztapalapa	8/Abril/13 - 6/Mayo/13	-37.54	2.22
UNAM-1331	Pasto CU	9/Abril/13 - 7/Mayo/13	-10.65	2.19
UNAM-1358	Pasto Merced	11/Abril/13 - 9/Mayo/13	40.70	2.35
UNAM-1352	Pasto Coyoacán	8/Abril/13 - 6/Mayo/13	40.71	2.35
UNAM-1324	CO_2 Tlalnepantla	5/Abril/13 - 7/Mayo/13	41.68	2.35
UNAM-1325	CO_2 San Agustín	5/Abril/13 - 7/Mayo/13	46.60	2.34
UNAM-1328	CO_2 UAM-Iztapalapa	8/Abril/13 - 6/Mayo/13	35.60	2.33
UNAM-1329	CO_2 CU	9/Abril/13 - 7/Mayo/13	54.00	2.12
UNAM-1326	CO_2 Merced	8/Abril/13 - 6/Mayo/13	48.92	2.33
UNAM-1327	CO_2 Coyoacán	8/Abril/13 - 6/Mayo/13	35.88	2.33

Otra posible explicación para las diferencias que pueden observarse entre los valores de $\Delta^{14}\text{C}$ en pastos y en CO_2 atmosférico puede deberse también a que las plantas fijan el CO_2 atmosférico mediante la fotosíntesis, cuando hay luz; mientras que las trampas de CO_2 estuvieron funcionando las 24 horas, es decir, abarcaron los periodos de fotosíntesis de los pastos y la respiración que tiene lugar por la noche (Levin *et al.*, 1980).

7.3. Comparación con valores de $\Delta^{14}\text{C}$ en zonas limpias

Para poder evaluar los valores obtenidos para ambos tipos de muestra, y poder identificar las fuentes de CO_2 , es necesario contar con valores de referencia de $\Delta^{14}\text{C}$ para zonas limpias, es decir, sin fuentes de emisión de CO_2 de origen antropogénico, especialmente derivado de la quema de combustibles fósiles. El valor reportado para el CO_2 de una zona limpia es de 24.2‰ en promedio, (fig. 13) obtenido mediante el análisis de hojas de arbustos muestreadas durante el mes de mayo de 2013 en Cofre de Perote, Veracruz (González-Hernández, comunicación personal).

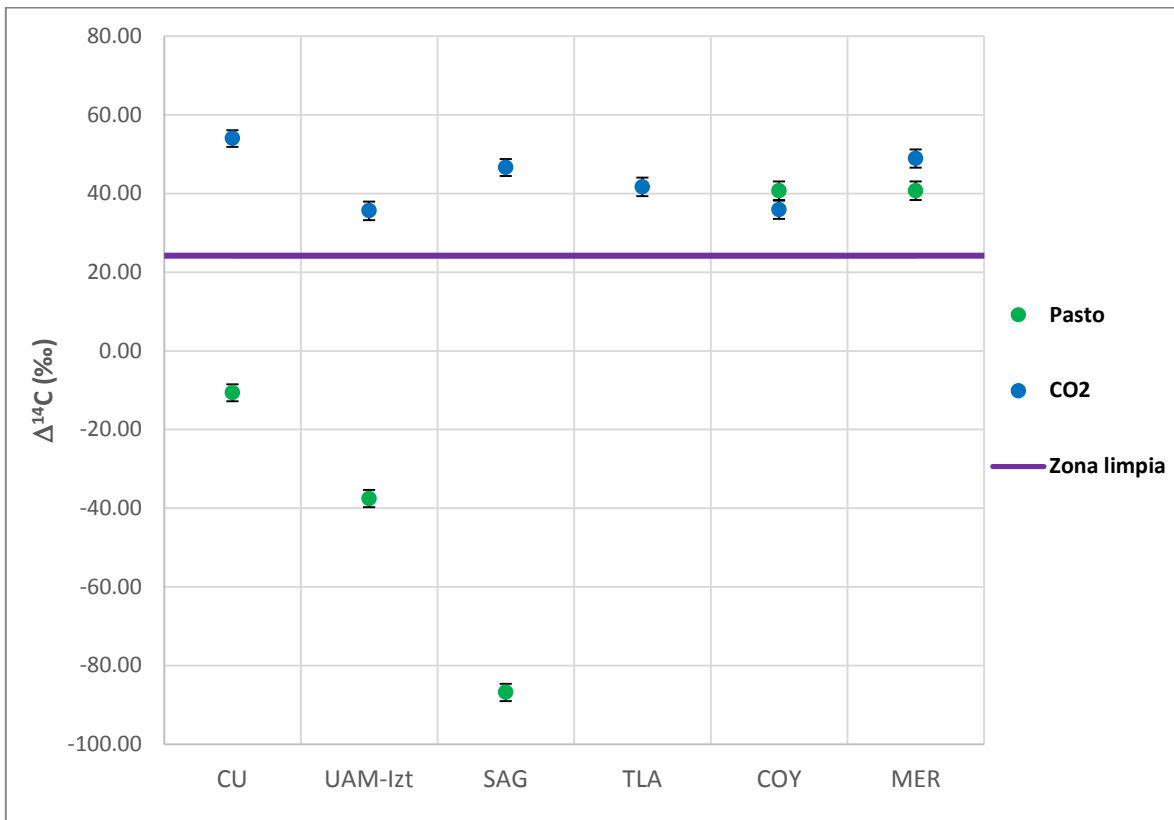


Figura 13. Comparación entre los valores de $\Delta^{14}\text{C}$ (‰) en las muestras de pastos y de CO_2 atmosférico, así como el valor de referencia de una zona limpia (Cofre de Perote).

Solamente los valores de $\Delta^{14}\text{C}$ para tres muestras de pasto presentan valores por debajo de lo reportado para la zona limpia, indicando un aporte de CO_2 de origen fósil. El resto de las muestras presentan valores de $\Delta^{14}\text{C}$ más altos que los reportados para la zona limpia, resultado inesperado que se discute en las siguientes dos secciones.

7.3.1. Evaluación de fuentes de emisión a partir de $\Delta^{14}\text{C}$ en pastos

Como ya se mencionó, los valores negativos de $\Delta^{14}\text{C}$ que se encontraron para tres muestras de pasto indican un alto aporte de CO_2 de origen fósil. Para estimar la concentración de CO_2 fósil es necesario, además del valor de $\Delta^{14}\text{C}$, contar con un estimado de la concentración total del CO_2 atmosférico y realizar el siguiente balance de masa isotópico (Levin *et al.*, 2008):

$$\text{CO}_{2\text{fósil}} = \text{CO}_{2\text{total}} \frac{\Delta^{14}\text{C}_{\text{fondo}} - \Delta^{14}\text{C}_{\text{medido}}}{\Delta^{14}\text{C}_{\text{fondo}} + 1000}$$

Si bien no se cuenta con una medición de la concentración total de CO_2 en cada sitio de muestreo, se cuenta con la información de que el valor promedio de la concentración de este gas en la zona de Ciudad Universitaria en los primeros meses del 2013 era de 410 ppm (partes por millón) (Beramendi-Orosco, comunicación personal), por lo que se utilizará este valor para estimar el aporte de CO_2 fósil en las muestras de pasto.

Los valores obtenidos al aplicar el balance de masa isotópico varían entre 14 y 44 ppm de CO₂ de origen fósil (cuadro 7), siendo la muestra tomada en San Agustín la que contiene mayor aporte de CO₂ derivado de la quema de combustibles fósiles.

Cuadro 7. Estimados de CO₂ de origen fósil a partir de $\Delta^{14}\text{C}$ de pastos.

Muestra	Identificación de muestra	$\Delta^{14}\text{C} \pm 1\sigma$ (‰)	CO ₂ fósil (ppm)
UNAM-1331	CO ₂ CU	-10.653 ± 2.191	14.0
UNAM-1353	CO ₂ UAM-Iztapalapa	-37.542 ± 2.224	24.7
UNAM-1356	CO ₂ San Agustín	-86.823 ± 2.174	44.4

Considerando que la concentración promedio de CO₂ total era de 410 ppm, los valores obtenidos indican que a nivel de la calle se tiene entre 6 y 11% de CO₂ derivado de la quema de combustibles fósiles, originado principalmente por el tráfico vehicular (muestras de UAM-Iztapalapa y San Agustín, respectivamente). Para la muestra de pasto obtenida en CU, muestreada a nivel de la azotea y a un costado de la trampa de CO₂, la proporción de CO₂ fósil es de alrededor del 3%.

Los estimados de la concentración de CO₂ de origen fósil, obtenidos a partir de los valores de $\Delta^{14}\text{C}$ de las muestras de pasto, son comparables con los valores reportados para otras ciudades. Por ejemplo, Ding *et al.* (2013) reportan que en la ciudad de Guangzhou, en el sur de China, el aporte de la quema de combustibles fósiles al total de CO₂ en la atmósfera local fue de hasta un 11% durante el 2011.

7.3.2. Evaluación de fuentes de emisión en muestras de CO₂

Los valores de $\Delta^{14}\text{C}$ obtenidos para las muestras de CO₂ del Valle de México están por arriba del valor reportado para la ciudad de Guangzhou, China. Este resultado es en cierta manera inesperado, considerando la gran cantidad de combustibles fósiles que se queman en la Zona Metropolitana del Valle de México, por lo que se esperaban valores de $\Delta^{14}\text{C}$ por debajo de los valores reportados para las zonas limpias. Se sugiere entonces que los altos valores de $\Delta^{14}\text{C}$ encontrados para las muestras de CO₂ son debido a que en el Valle de México existe una gran diversidad en cuanto a las fuentes de CO₂, encontrándose numerosos incendios forestales, quema de basura, utilización de leña y carbón como combustible. Especialmente, durante el periodo de muestreo (Abril 2013) se registraron numerosos incendios forestales en las montañas que rodean el valle, por lo que la quema de materia orgánica de los suelos superficiales durante los incendios forestales puede ser una fuente de CO₂ enriquecido en ¹⁴C, ya que tiene una edad de algunas décadas y en consecuencia contiene altos niveles de ¹⁴C, con valores de $\Delta^{14}\text{C}$ de entre 500 y 600‰ (Beramendi-Orosco *et al.*, 2015).

En el año 2013 se tiene registro de 1,159 incendios forestales en el Distrito Federal, siendo éste el tercer peor año desde 1998 (CONAFOR, 2014). Durante estos incendios fueron afectadas 2,193.82 hectáreas de herbáceas, 28.68 hectáreas de arbolado adulto, 121.80 de arbolado de renuevo, además de 435.48 hectáreas de arbustos. Para el Estado de México se reportaron 2,350 incendios en el mismo periodo, donde fueron afectadas 3,234.89 ha de herbáceas, 299.60

hectáreas de arbolado adulto, 846.43 hectáreas de arbolado de renuevo y 5,409.01 hectáreas de arbustos (CONAFOR, 2014).

Aunque en el Valle de México se presenta un clima templado, en los meses de diciembre a mayo se presenta la temporada seca, de marzo a mayo las temperaturas pueden llegar por encima de los 25°C en el día (INEGI, 2014). Como ya se mencionó en la metodología, durante el periodo de muestreo se registraron temperaturas máximas promedio por arriba de los 27°C y un clima seco sin lluvia.

En el año 2013, hasta la primera mitad de abril, sumaban ya 914 incendios forestales en el DF, 50% más que el mismo periodo de 2012, más de 2 mil ha habían sido consumidas por las llamas (El Universal, 2013). El 13 de abril de 2013, sobresalen las altas temperaturas que provocaron cinco incendios forestales en el Valle de México, de los cuales tres tuvieron lugar en el Distrito Federal y dos en el Estado de México. El primer incendio se registró al medio día, cerca del kilómetro 9 de la carretera Picacho-Ajusco, en la delegación Tlalpan, las llamas consumieron 150 hectáreas de pastizales y algunos árboles, tardó 27 horas en ser sofocado. Un segundo incendio se registró en la Sierra Santa Catarina, aproximadamente dos hectáreas de pasto y árboles fueron consumidos por las llamas, el fuego se avivó por los fuertes vientos que se presentaron por la tarde del sábado. Un tercer incendio se suscitó ese mismo sábado en el Parque Nacional del Tepeyac, en la delegación Gustavo A. Madero. Un cuarto incendio ocurrió en Huixquilucan, Estado de México, que provocó una columna de humo de varios kilómetros que dejó una seria contaminación en el Valle de México, las

llamas consumieron 86 hectáreas de pastizales y arbustos. Un quinto incendio se registró en la sierra de Guadalupe, donde fueron consumidas 130 hectáreas de la Reserva ecológica del Valle de México. Los incendios forestales de ese día afectaron los cuatro puntos cardinales del Valle de México, los índices de contaminación se incrementaron por la tarde en la Ciudad de México (El Universal, 2013; El informador, 2013 y La Jornada, 2013).

En el Valle de México se registran fuentes muy variadas que aportan CO₂ a la atmósfera: incendios forestales; quema de basura, entre la cual se encuentran todo tipo de materiales, tanto orgánicos como inorgánicos que pueden aportar CO₂ rico en ¹⁴C; quema de combustibles de origen fósil como gasolinas, diésel, gas natural y otros, como consecuencia, el aporte de CO₂ es de origen fósil; además, existe aún un gran número de hogares donde su principal combustible es la madera y carbón, por lo que el aporte de ¹⁴C es significativo; otra fuente a considerar es la respiración de los organismos, tanto la autótrofa como la heterótrofa, ya que el 34.5% del suelo en el Valle de México corresponde a suelo de conservación (suelos rurales, suelos forestales y pastizales), la contribución de CO₂ biogénico puede ser considerable y, especialmente, la respiración heterótrofa de los suelos puede estar enriquecida en ¹⁴C debido a que la materia orgánica del suelo puede tener una edad de unas cuantas décadas, cuando los niveles de ¹⁴C atmosférico eran considerablemente altos. A pesar de que hay que considerar la respiración como otra fuente más de CO₂ con ¹⁴C, se considera que los valores de $\Delta^{14}\text{C}$ tan altos registrados por las muestras de CO₂ son resultado principalmente

del CO₂ emitido por los incendios forestales, debido a que el muestreo se realizó en época seca, cuando los incendios forestales son frecuentes y la respiración del suelo es baja por la poca disponibilidad de humedad y por ende la baja actividad de los microorganismos heterótrofos. Esto es congruente además con la dirección de los vientos registrada en los diferentes puntos de muestreo (fig. 7), que sugieren que el CO₂ enriquecido en ¹⁴C generado por los incendios forestales en las montañas, se distribuyó sobre el valle.

VIII. Conclusiones

- 1) Los pastos pueden utilizarse como biomonitores de la distribución espacial de ^{14}C en zonas urbanas, por su fácil manejo y requerimientos mínimos de cuidado.
- 2) Las fuentes emisoras de CO_2 tienen impacto directo en la composición isotópica de C de los pastos si éstos se encuentran muy cerca, por ejemplo, a un lado de la calle donde transitan los vehículos.
- 3) Los niveles de ^{14}C en algunas de las zonas donde se realizó el muestreo son más altos que los valores de las zonas reportadas como limpias, debido a que las fuentes de emisión de CO_2 en el Valle de México son muy diversas.
- 4) Los valores de $\Delta^{14}\text{C}$ obtenidos en los pastos son distintos a los valores de $\Delta^{14}\text{C}$ obtenidos en el CO_2 atmosférico debido a que los pastos, en la mayoría de los puntos de muestreo, se encontraban a nivel del suelo y expuestos a fuentes emisoras de CO_2 de origen fósil, mientras que las trampas de captura de CO_2 atmosférico se encontraban entre 3 y 12 m de altura, donde la recirculación del aire permite una mezcla del CO_2 proveniente de las distintas fuentes de emisión. Así mismo, también se puede atribuir la diferencia a un largo tiempo de residencia del C en los

pastos, que pueden estar reflejando la composición isotópica de C asimilado en un periodo mayor al periodo de muestreo del CO₂ atmosférico.

- 5) Existe un gran aporte de CO₂ de origen fósil en el Valle de México, los automóviles y las industrias son los principales aportadores de este gas.
- 6) Las zonas que tienen mayor aporte de CO₂ de origen fósil son: San Agustín, UAM-Iztapalapa y CU con 44.4, 24.7 y 14.0 ppm respectivamente.
- 7) Establecer los tiempos de residencia del C en las hojas de los pastos es relevante para poder realizar biomonitoreos con la resolución temporal adecuada (frecuencia con la que se toma la muestra y el periodo de tiempo que ésta representa).
- 8) Usar pastos puede ser una alternativa para realizar un muestreo sencillo para establecer, de manera preliminar, la distribución espacial de ¹⁴C en diferentes zonas, que está asociado a las diferentes fuentes de CO₂. Sin embargo, al utilizar pastos se debe poner especial atención en la especie utilizada y a la ubicación de la muestra para garantizar que ésta sea representativa de dicho lugar.

IX. Referencias

- Barrette, L., P. Lasalle, Y. Martel y C. Samson. 1980. Variations of ^{14}C in oats Brown from 1957 to 1978 in Quebec. *Radiocarbon* 22: 410-414.
- Beramendi-Orosco, L.E. y G. González-Hernández. Radiocarbon concentration in short-lived herbaceous plants as indicator of fossil CO_2 emissions in urban regions. 108th Annual Meeting of the Cordilleran Section, Geological Society of America, Querétaro, México; 29 – 31 de Marzo de 2012.
- Beramendi-Orosco, L.E., G. González-Hernández, A. Martínez-Jurado, A. Martínez-Reyes, A. García-Sámano, J. Villanueva-Díaz, F.J. Santos-Arévalo, I. Gómez-Martínez y O. Amador-Muñoz. 2015. Temporal and spatial variations of atmospheric radiocarbon in the Mexico City Metropolitan Area. *Radiocarbon*, 57 (3), 363 – 375.
- Beramendi-Orosco, L.E., G. González-Hernández y C. Solís-Rosales. 2012. $^{14}\text{CO}_2$ levels in Mexico City reveal a complex mixture of emission sources. 21st International Radiocarbon Conference, París, Francia; 8 al 13 de Julio de 2012.
- Beramendi-Orosco, L.E., G. González-Hernández, J. Urrutia-Fucugauchi y O. Morton-Bermea. 2006. The Radiocarbon Laboratory at the National Autonomous University of Mexico: first set of samples and new ^{14}C internal reference material with an activity of 80.4 pMC. *Radiocarbon* 48(3) pp. 485-491.

- Beramendi-Orosco, L.E., G. González-Hernández, J. Villanueva-Díaz, F.J. Santos-Arevalo, I. Gómez-Martínez, E. Cienfuegos-Alvarado, P. Morales-Puente y J. Urrutia-Fucugauchi. 2010. Modern radiocarbon levels for northwestern Mexico derived from tree rings-a comparison with Northern Hemisphere zones 2 and 3 curves. *Radiocarbon* 52(2-3) pp. 907-914.
- Bernal, J. P., L.E. Bermendi-Orosco, K.C. Lugo-Ibarra y L.W. Daessle. 2010. Revisión a algunos geocronómetros radiométricos aplicables al Cuaternario. *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana* 62: 3 305-323.
- Bozhinova, D., M. Combe, S.W.L. Palstra, H.A.J. Meijer, M.C. Krol y W. Peters. 2013. The importance of crop growth modeling to interpret the $\Delta^{14}\text{CO}_2$ signature of annual plants. *Global Biogeochemical Cycles* 27(3):792–803.
- Capano, M., F. Marzaioli, C. Sirignano, S. Altieri, C. Lubritto, A. D’Onofrio y F. Terrasi. 2010. ^{14}C AMS measurements in tree rings to estimate local fossil CO_2 in Bosco Fontana forest (Mantova, Italy). *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 268, 1113–1116.
- Carrillo-Trueba, C. 1995. *El Pedregal de San Ángel*. UNAM, México, D.F. 177 pp.
- Cervera, J. 2010. Breve reseña sobre métodos para datación arqueológica. *Estrat Crític* 4: 91-99.
- Comisión Nacional del Agua. 2009. *Estadísticas del agua de la Región Hidrológica-Administrativa XIII, Aguas del Valle de México*. Distrito Federal: Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales.

- Cronquist, A. 1977. Introducción a la botánica. Segunda edición. Decimoprimer reimpresión mayo 1992. Compañía Editorial Continental, S. A. de C. V. México, D. F. 858 p.
- Comisión Nacional del Agua. 2014. Temperatura y lluvia en México. <http://smn.cna.gob.mx/climatologia/TempsyPrecip/Mensuales/2013Tmax.pdf> consultado el 10 de julio de 2014.
- Comisión Nacional Forestal. 2014. Reporte semanal de resultados de incendios forestales.
- CONABIO. 2014. *Bouteloua gracilis*. <http://www.conabio.gob.mx/malezasdemexico/poaceae/bouteloua-gracilis/fichas/ficha.htm>, Heike Vibrans (ed.). 2009. Malezas de México. 24 de junio de 2014.
- CONABIO. 2013. *Bromus catharticus*. <http://www.conabio.gob.mx/malezasdemexico/poaceae/bromus-catharticus/fichas/ficha.htm>, Heike Vibrans (ed.) 2009. Malezas de México. 07 de septiembre de 2013.
- CONABIO. 2013. *Cynodon dactylon*. <http://www.conabio.gob.mx/malezasdemexico/poaceae/cynodon-dactylon/fichas/ficha.htm>, Heike Vibrans (ed.). 2009. Malezas de México. 07 de septiembre de 2013.
- CONABIO. 2013. *Pennisetum clandestinum*. <http://www.conabio.gob.mx/malezasdemexico/poaceae/pennisetum-clandestinum/fichas/ficha.htm>, Heike Vibrans (ed.). 2009. Malezas de México, 07 de septiembre de 2013.

- Ding, P., C.D. Shen, M.X. Yi, N. Wang, X.F. Ding, D.P. Fu y K.X. Liu. 2013. Fossil-fuel-derived CO₂ contribution to the urban atmosphere in Guangzhou, south China, estimated by ¹⁴CO₂ observation, 2010-2011. Radiocarbon, Vol 55, (2-3), p 791-803.
- El informador, 2013.
<http://www.informador.com.mx/mexico/2013/450770/6/incendi-consume-130-hectareas-de-sierra-de-guadalupe.htm>, última consulta el 26 de septiembre de 2015.
- El Universal, 2013.
 - <http://archivo.eluniversal.com.mx/ciudad/116520.html>, última consulta el 26 de septiembre de 2015.
 - <http://archivo.eluniversal.com.mx/notas/916508.html>, última consulta el 26 de septiembre de 2015.
 - <http://m.eluniversal.com.mx/notas/web/916528.html>, última consulta el 26 de septiembre de 2015.
- Giraldo-Cañas, D. 2010. Distribución e invasión de gramíneas C3 y C4 (poaceae) en un gradiente altitudinal de los andes de Colombia. Caldasia Vol. 32, No. 1 pp. 65-86.
- Gola, G., G. Negri y C. Cappelletti. 1965. Tratado de botánica. Traducción de la tercera edición. Segunda edición corregida. Editorial Labor S. A. España. 1160 p.

- González, H.G. y L.E. Beramendi. 2005. Laboratorio Universitario de Radiocarbono. A un año de su creación. Serie Infraestructura Científica y Desarrollo Tecnológico, Instituto de Geofísica, UNAM. 45 pp.
- Hernández-Morales, S. 2012. Estimaciones de CO₂ fósil a partir de ¹⁴C en anillos de árbol. Tesis de licenciatura. Ingeniería química. Facultad de Química. Universidad Nacional Autónoma de México. México, D.F. 70 pp.
- Hsueh, D.Y., N.Y. Krakauer, J.T. Randerson, X. Xu, S.E. Trumbore y J.R. Southon. 2007. Regional patterns of radiocarbon and fossil fuel-derived CO₂ in surface air across North America. *Geophysical Research Letters*, 34, L02816, doi: 10.1029/2006GL027032.
- Hua, Q. 2009. Radiocarbon: A chronological tool for the recent past. *Quaternary Geochronology* 4: 378-390.
- Hua, Q., M. Barbetti. 2004. Review of tropospheric bomb ¹⁴C data for carbon cycle modeling and age calibration purposes. *Radiocarbon* 46: p 1273-1298.
- Hua, Q., M.Barbetti y A. Z. Rakowski. 2013. Atmospheric radiocarbon for the period 1950-2010. *Radiocarbon* 55(4) pp. 2059-2072.
- INEGI (Instituto Nacional de Geografía y Estadística). 2014.

<http://www.cuentame.inegi.org.mx/monografias/informacion/df/territorio/clima.aspx?tema=me&e=09>, consultado el 10 de agosto de 2014.
- Instituto Geológico Minero de España – IGME. 2002. Isótopos ambientales en el ciclo hidrológico, principios y aplicaciones. Serie Guías y Manuales N° 1. Ed. W.G. Mook. Madrid.

- Instituto Nacional de Ecología. 2012. Primer Catálogo de Estaciones de monitoreo atmosférico en México. 124 pp.
- IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change). 2007. Fourth Assessment Report on Climate Change 2007: Synthesis Report. Valencia, España, Organización de las Naciones Unidas. Noviembre. 2007.
- IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change). 2013. Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report. Cambridge University Press, Cambridge, Reino Unido, 1535 pp.
- Jáuregui, E. 2000. El clima de la Ciudad de México. Temas selectos de geografía de México. Plaza y Valdez.
- La Jornada. 2013.
 - <http://www.jornada.unam.mx/2013/04/14/estados/032n4est>, última consulta el 26 de septiembre de 2015.
 - <http://www.jornada.unam.mx/2013/04/15/capital/041n1cap>, última consulta el 26 de septiembre de 2015.
- Levin, I., K. O. Münnich y W. Weiss. 1980. The effect of anthropogenic CO₂ and ¹⁴C sources on the distribution of ¹⁴C in the atmosphere. Radiocarbon 22: 379-391.
- Levin, I., J. Schuchard, B. Kromer y K. O. Münnich. 1989. The Continental European Suess effect. Radiocarbon 31: 431- 440.
- Levin, I. y V. Hesshaimer. 2000. Radiocarbon-a unique tracer of global carbon cycle dynamics. Radiocarbon 42: 69-80.

- Levin, I., B. Kromer, M. Schmidt y H. Sartorius. 2003. A novel approach for independent budgeting of fossil fuel CO₂ over Europe by ¹⁴CO₂ observations. *Geophysical Research Letters*, vol. 30 (23), 2194.
- Levin, I., S. Hammer, B. Kromer y F. Meinhardt. 2008. Radiocarbon observations in atmospheric CO₂: determining fossil fuel CO₂ over Europe using Jungfrauoch observations as background. *Science of the Total Environment*, 391 (2–3), 211 – 216.
- Lichtfouse, E., M. Lichtfiuse, M. Kashgarian y R. Bol. 2005. ¹⁴C of grasses as an indicator of fossil fuel CO₂ pollution. *Environmental Chemistry Letters* 3: 78-81.
- McNeely, R. 1994. Long-term environmental monitoring of ¹⁴C levels in the Ottawa region. *Environment International* 20: 675-679.
- Morales, P. y E. Cienfuegos. 2013. Reporte de resultados, Laboratorio de Espectrometría de Isótopos Estables, Instituto de Geología, UNAM.
- Muraki, Y., K. Masuda, K. Arslanov, H. Toyoizumi, M. Kato, Y. Naruse, T. Murata y T. Nishiyama. 2001. Measurement of radiocarbon content in levels from some japanese sites. *Radiocarbon* 43: 695-702.
- Ortiz-Romero, M.I.Y. 2011. *Stenotaphrum secundatum* (Walter) Kuntze (Poaceae) como biomonitor de la variación de ¹⁴C atmosférico. Tesis de licenciatura. Biología. Facultad de estudios superiores Zaragoza. Universidad Nacional Autónoma de México. 68 pp.
- O'Leary, M.H. 1988. Carbon Isotopes in Photosynthesis. *BioScience*, 38 (5), 328 – 336.

- Pagano, A.E., R.A. Wolosiuk y S.A. Chueca. 2010. Evolución del metabolismo fotosintético C4 y los estados de transición C3 y C4. En libro: C4 y CAM. Características generales y uso en programas de desarrollo de tierras áridas y semiáridas. Consejo Superior De Investigaciones Científicas. Madrid, p. 19 – 31.
- Pawelczyk, S. y A. Pazdur. 2004. Carbon isotopic composition of tree rings as a tool for biomonitoring CO₂ level. Radiocarbon 46: 701-719.
- Porrini, C. 2011. The Pragmatism of Biomonitoring with *Apis mellifera* as Environmental Bioindicator. Departamento de Ciencia y Tecnología Agroambiental, Universidad de Bolonia. Italia.
- Rakowski, A., S. Pawelczyk y A. Pazdur. 2001. Changes of ¹⁴C concentration in modern trees from Upper Silesia region, Poland. Radiocarbon 43: 679-689.
- Rakowski, A., T. Nakamura y A. Pazdur. 2005. Radiocarbon concentration in urban area. Geochronometria 24: 63-68.
- Reimer, P.J., T. A. Brown y R.W. Reimer. 2004. Discussion: Reporting and Calibration of Post-Bomb ¹⁴C data. Radiocarbon, 46 (3), 1299 – 1304.
- Riley, W.J., D.Y. Hsueh, J.T. Randerson, M.L. Fischer, J.G. Hatch, D.E. Pataki y M.L. Goulden. 2008. Where do fossil fuel carbon dioxide emissions from California go? An analysis based on radiocarbon observations and an atmospheric transport model. JGR Biogeosci 113.
- Sage, R.F. 2004. The evolution of C4 photosynthesis. New Phytol. 161: 341-370.

- SEDEMA, 2008. Inventario de Emisiones Contaminantes Criterio de la ZMVM 2006. Primera edición. Gobierno del Distrito Federal, México. 160 pp.
- SEDEMA, 2010. Inventario de Emisiones Contaminantes Criterio de la ZMVM 2008. Primera edición. Gobierno del Distrito Federal, México. 149 pp.
- SIMAT (Sistema de Monitoreo Atmosférico), Secretaría del Medio Ambiente del Gobierno del Distrito Federal. 2013.
<http://www.calidadaire.df.gob.mx/calidadaire/index.php>, consultado: el 18 de febrero de 2013.
- Stuiver, M. y P.D. Quay. 1981. Atmospheric ^{14}C changes resulting from fossil fuel CO_2 release and cosmic ray flux variability. *Earth and Planetary Science Letters*, 53, 349 – 362.
- Suess, H.E. 1955. Radiocarbon Concentration in modern Wood. *Science*. Vol. 122 (3166) pp. 415-417.
- Tauber, H. 1967. Copenhagen Radiocarbon Measurements VIII Geographic Variations in Atmospheric ^{14}C Activity. *Radiocarbon*, 9, 246-256.
- Taylor, R.E. 1996. Radiocarbon dating: the continuing revolution. *Evolutionary Anthropology*. 169-181.
- Torres, M.A., M.P. Barros, S.C.G. Campos, E. Pinto, S. Rajamani, R.T. Sayre y P. Colepicolo. 2008. Biochemical biomarkers in algae and marine pollution: a review. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 71: 1-15.
- Turnbull, J.C., J.B. Miller, S.J. Lehman, P.P. Tans, R.J. Sparks y J. Southon. 2006. Comparison of $^{14}\text{CO}_2$, CO , and SF_6 as tracers for recently

added fossil fuel CO₂ in the atmosphere and implications for biological CO₂ exchange. *Geophysical Research Letters* 33: 1-5.

- Turnbull, J.C., S.J. Lehman, J.B. Miller, R.J. Sparks, J.R. Southon y P.P. Tans. 2007. A new high precision ¹⁴CO₂ time series for North American continental air. *Journal Geophysical Research* 112: 1-10.
- Turnbull, J.C., E.D. Keller, T. Baisden, G. Brailsford, T. Bromley, M. Norris y A. Zondervan. 2014. Atmospheric measurement of point source fossil CO₂ emissions. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 14, 5001 – 14.
- Valdés, R.J., A. Dávila. y D. Patricia. 1995. Clasificación de los géneros de gramíneas (Poaceae) mexicanas. *Acta Botánica Mexicana*, Instituto de Ecología, A.C. Pátzcuaro, México. (33), pp. 37–50.
- Vay, S.A., S.C. Tyler, Y. Choi, D.R. Blake, N.J. Blake, G.W. Sachse, G.S. Diskin y H.B. Singh. 2009. Sources and Transport of d14C in CO₂ within the Mexico City Basin and vicinity. *Atmospheric chemistry and Physics* 9: 4973-4985.
- Wang, W. y D.E. Pataki. 2010. Spatial patterns of plant isotope tracers in the Los Angeles urban region. *Landscape Ecology*, 25, 35 – 52.
- Zhou, Q., J. Zhang, J. Fu, J. Shi y G. Jiang. 2008. Biomonitoring: an appealing tool for assessment of metal pollution in the aquatic ecosystem. *Analytica Chimica Acta* 606: 135-150.

X. Apéndice A. Descripción de las zonas de monitoreo.

10.1. Estación Coyoacán

Localización:

Escuela Secundaria Técnica No. 17 “Artes Decorativas”

Avenida Miguel Hidalgo No. 62 esquina con Fernández Leal, Col. Del Carmen
Coyoacán, Coyoacán, CP. 04000, Distrito Federal.

Ubicación Geográfica:

Latitud: 19°21'0"N

Longitud: 99°9'25"O

La estación Coyoacán se ubica en la Escuela Secundaria Técnica No. 17 “Artes Decorativas” en un área urbana principalmente habitacional. La escuela está sobre la Avenida Miguel Hidalgo (uno de los principales accesos al centro de Coyoacán) y la calle Fernández Leal, ambas presentan flujo vehicular considerable de autos particulares, taxis y microbuses. A 30 m al noreste de la estación se encuentra la calle Morelos, la cual cuenta con dos carriles y presenta flujo vehicular medio, conformado principalmente de autos particulares, taxis y microbuses. Aproximadamente, a 60 m dirección sur se encuentra los patios de recreo de tres Escuelas (fig. A1) (INE, 2012). El lugar se caracteriza por ser zona habitacional, con abundantes árboles en las calles y jardines en las casas. La muestra se colectó en el jardín de la escuela, a una distancia de aproximadamente 50 metros del edificio donde se encuentra la estación de monitoreo (fig. A2).



Figura A1. Estación Coyoacán (Tomado de: http://www.aire.df.gob.mx/entornos/entorno_de_talle.php?est=dIGJ, consultado el 13 de agosto de 2015)



Figura A2. Jardín de la escuela donde se tomó la muestra de pasto.

10.2. Estación Merced

Localización:

Centro de Salud Luis E. Ruiz.

Avenida Congreso de la Unión No. 148, Col. Merced Balbuena, Venustiano Carranza, CP. 15860, Distrito Federal.

Ubicación Geográfica:

Latitud: 19°25'30"N

Longitud: 99°7'10"O

La estación Merced se encuentra en las instalaciones del Centro de Salud "Luis E. Ruiz" en un área urbana, principalmente habitacional y comercial con algunas escuelas de educación básica, canchas deportivas y parques con vegetación de temporal. El Centro se ubica sobre la Avenida Congreso de la Unión que presenta circulación en ambos sentidos y flujo vehicular alto de autos particulares, microbuses, autobuses, pick-up, camiones de carga, tráileres y motocicletas. A 200 m al sureste se ubican los campos de tiro de la policía (fig. A3) (INE, 2012). Cerca de ésta se encuentran zonas comerciales de gran afluencia, tales como el famoso mercado de la merced, mercado de Sonora, estaciones del Sistema de Transporte Colectivo Metro (STC). Y la avenida justo frente al centro de salud, con gran afluencia vehicular. La muestra de pasto se colectó aproximadamente a 100 metros del lugar donde se encuentra la estación de monitoreo, dentro del jardín de una escuela contigua, donde hay algunos árboles y arbustos (fig. A4).



Figura A3. Estación Merced (Tomado de: http://www.aire.df.gob.mx/entornos/entorno_detalle.php?est=fneC, consultado el 13 de agosto de 2015).



Figura A4. Jardín de la escuela (A), lugar donde se tomó la muestra de pasto (B).

10.3. Estación San Agustín

Localización:

Centro de Salud Comunitario San Agustín

Calle Sur 88 esquina con calle Sur 90, Col. Nuevo Paseo de San Agustín, Ecatepec de Morelos, CP. 55130, México.

Ubicación Geográfica:

Latitud: 19°31'59"N

Longitud: 99°1'49"O

El Centro de Salud Comunitario “San Agustín” se encuentra en un área urbana, principalmente habitacional. Se ubica en la esquina de las calles “Sur 88” y “Sur 90”, ambas presentan circulación en ambos sentidos y flujo vehicular bajo de autos particulares. Los parques que se encuentran en las calles circundantes cuentan con vegetación de temporal. A 325 m al este de la EM (Estación de Muestreo) se localiza la Avenida Hank González que presenta circulación en ambos sentidos (con 7 carriles cada uno) y flujo vehicular alto de autos particulares, taxis, camiones de carga, pick-up, y motocicletas (fig. A5) (INE, 2012). La zona industrial se localiza hacia el oriente a aproximadamente 3.5 kilómetros. La muestra de pasto se obtuvo de un parque pequeño en la cuadra que se encuentra a un lado del centro de salud a unos 20 metros aproximadamente de donde se ubica la estación de monitoreo (fig. A6).



Figura A5. Estación San Agustín (Tomado de: http://www.aire.df.gob.mx/entornos/entorno_detalle.php?est=hHN3, consultado el 13 de agosto de 2015)



Figura A6. Sistema de captura del CO₂ atmosférico, al fondo el jardín donde se tomó la muestra (A); lugar de donde se tomó la muestra de pasto (B).

10.4. Estación Tlalnepantla

Localización:

Glorieta de Atlacomulco

Avenida Toluca s/n, Glorieta Atlacomulco, Col. Tlalnemex, Tlalnepantla de Baz, CP.
54070, México.

Ubicación Geográfica:

Latitud: 19°31'44"N

Longitud: 99°12'16"O

La Glorieta Atlacomulco se encuentra en un área urbana principalmente habitacional con algunos comercios y servicios. Se ubica sobre la Avenida Toluca que presenta flujo vehicular moderado de autos particulares, taxis, colectivos (combi), microbuses, camiones de carga y pick-up. A 110m al suroeste de la EM se encuentran 2 tanques de almacenamiento de combustible. A 100 m al oeste de la EM, dentro de la glorieta, se encuentra una pequeña zona arbolada. A 80 m al sur de la EM se localiza un parque con juegos infantiles. A un Km de la EM, en dirección de noreste a este, se encuentra una zona industrial y de bodegas (fig. A7) (INE, 2012). La muestra se tomó debajo del tanque elevado de agua que se encuentra a un lado del estanque de agua, aproximadamente a unos 10 metros de distancia de éste (fig. A8).



Figura A7. Estación Tlalnepantla (Tomado de: http://www.aire.df.gob.mx/entornos/entorno_detalle.php?est=hX5x, consultado el 13 de agosto de 2015)



Figura A8. Estación Tlalnepantla y trampa de CO₂ debajo (A); lugar donde se tomó la muestra de pasto (B).

10.5. Estación UAM-Iztapalapa

Localización:

Universidad Autónoma Metropolitana, Campus Iztapalapa.

Calle Sur 10 No. 230 esquina Calle Sur 21, Col. La Vicentina, Iztapalapa, CP. 09340, Distrito Federal.

Ubicación Geográfica:

Latitud: 19°21'46"N

Longitud: 99°4'17"O

La UAM-Iztapalapa, se encuentra en un área urbana principalmente habitacional y comercial. Se ubica sobre la calle Sur 21 que presenta flujo vehicular alto de microbuses y taxis y flujo moderado de autos particulares y camiones de carga. A 3.81 m al suroeste de la EM se encuentra un estacionamiento con capacidad para 200 vehículos. A 10 m al norte y sur de la EM se encuentran áreas verdes (gramíneas y plantas de ornato) con cubierta vegetal todo el año y a 20 m al noreste de la EM se encuentran las canchas deportivas (basquetbol, voleibol, fútbol) (fig. A9) (INE, 2012). En general es una zona con poca vegetación y con gran densidad poblacional, siendo la zona más poblada del Distrito Federal. La muestra se tomó del jardín que está junto al edificio donde se encuentra la estación de monitoreo, aproximadamente a cinco metros del mismo; también se tomó una muestra del mismo pasto a unos 100 metros del edificio, junto a una llave de agua, cerca de la calle (fig. A10).



Figura A9. Estación UAM-Iztapalapa (Tomado de: http://www.aire.df.gob.mx/entornos/entorno_detalle.php?est=hnuK, consultado el 13 de agosto de 2015).



Figura A10. Edificio donde se ubica la estación (A) y lugar donde se tomó la muestra junto a una llave de agua (B).

10.6. Estación CU

Localización:

Ciudad Universitaria, Universidad Nacional Autónoma de México.

Av. Universidad No. 3000, Col. CU, Coyoacán, CP. 04510, Distrito Federal.

Ubicación geográfica:

Latitud: 19°19'19"N

Longitud: 99°10'37"O

Se conoce como Pedregal al territorio de 80 km² que cubrió la lava del volcán Xitle (xictli=ombliquito en Náhuatl) y conos adyacentes, los cuales hicieron erupción hace alrededor de 1670 años. Esta extensión de roca volcánica, ubicada al suroeste de la Cuenca de México, cubrió desde las faldas del Ajusco hasta lo que hoy es la Avenida Miguel Ángel de Quevedo, probablemente haciendo contacto con el Lago de Texcoco (<http://www.repsa.unam.mx/index.php/pedregal-de-san-angel>, consultado el 13 de agosto de 2015). La Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM) se encuentra ubicada en el extremo sur del área urbana de la ciudad de México, dentro del Pedregal de San Ángel. El campus se compone de 700 Ha, de las cuales unas 237 Ha corresponden a la reserva ecológica "Pedregal de San Ángel". El tipo de vegetación es matorral xerófilo de alta elevación, La mayoría de las especies vegetales corresponde a plantas herbáceas o arbustivas, aunque también es posible encontrar árboles de 7 m (Carrillo-Trueba, 1995). En otros lugares, la vegetación está dominada por especies introducidas en los jardines y caminos, en un suelo escaso y

poco profundo. El sitio de muestreo se encuentra en un área bien ventilada en la azotea del Instituto de Investigaciones Antropológicas (IIA) (fig. A11) dentro del campus principal (Ciudad Universitaria). Hacia el oeste y sur del sitio de muestreo se encuentra la reserva ecológica, al este el circuito Mario de la Cueva y al norte el circuito de la investigación científica, ambos con flujo vehicular alto.



Figura A11. Trampa de CO₂ en el IIA (A); circuito Mario de la Cueva (B).

XI. Apéndice B. Descripción de las especies de pastos analizadas.

11.1. *Bouteloua gracilis* (Willd. ex Kunth) Lag. ex Griffiths

Componente muy importante de los pastizales del norte del país y un recurso para la ganadería. Llega hasta el Eje Neovolcánico Transversal Mexicano y Oaxaca. También habita sitios perturbados, como orillas de caminos, superficies de tepetate y, ocasionalmente, campos de cultivo (CONABIO, 2014).

Sinónimos: Rzedowski y Rzedowski (2001) registra el nombre *Bouteloua oligostachya* (Nutt.) Torr. como sinónimo.

Nombres comunes en español: Grama, navajita, zacate cepillo, grama azul, navajita azul.

Nombres comunes en inglés: Blue grama, eyelash grass.

Especie nativa en México, su área de origen abarca del suroeste de Canadá a Oaxaca, Se distribuye en el Valle de México de los 2250 a los 3100 m. En Norteamérica de los 300 a los 3000 m. En zonas áridas requiere de 200-400 mm precipitación por año en E.U.A. Tolera sequía y frío. Su distribución en suelos va de arenosos a arcillosos, con poblaciones más densas en suelos más pesados. Es más común en suelos alcalinos, pero también se encuentra en suelos ácidos. Evita suelos salinos. Se ha registrado en Baja California Norte, Chihuahua, Coahuila, Distrito Federal, Durango, Guanajuato, Hidalgo, Estado de México, Nayarit, Nuevo

León, Oaxaca, Puebla, Querétaro, San Luis Potosí, Sinaloa, Sonora, Tamaulipas, Tlaxcala, Veracruz, Zacatecas (CONABIO, 2014).

Es una planta C4 y muy eficiente en el uso del agua de hasta 70 cm de alto, tallo delgado, con frecuencia creciendo en macollo (más en zonas áridas), pero también formando césped a través de rizomas (más en zonas templadas o bajo presión de pastoreo), con hojas alternas, dispuestas en 2 hileras sobre el tallo, aunque la mayoría concentradas en la base de la planta, con las venas paralelas; divididas en 2 porciones, la inferior llamada vaina que a veces presenta algunos pelos largos, y la parte superior de la hoja llamada lámina, plana (al menos en la base), de hasta 15 (raramente 30) cm de largo, a veces con algunos pelos largos; entre la vaina y la lámina, por la cara interna, se presenta una franja de pelos cortos llamada lígula. Sus inflorescencias son racimos compuestos de 1 a 3 (raramente 6) espigas persistentes, en forma de peines, compuestas de 40 a 100 espiguillas, el eje de cada espiga termina en una espiguilla y nunca presenta sobre su superficie pelos de base engrosada (a veces presenta pelillos diminutos); en la madurez las espiguillas se desprenden por arriba de las glumas; las glumas superiores frecuentemente con pelos largos de base engrosada ubicados sobre su vena central; la arista central de las lemas está flanqueada por 2 lóbulos membranosos. Espiguillas compuestas de 2 o 3 flores (1 o 2 de ellas rudimentarias). Las glumas con una vena principal, la inferior de hasta 3.5 mm de largo y la superior de hasta 7 mm de largo y generalmente con pelos largos de base engrosada sobre su vena central; la lema de la flor inferior (flor fértil) con 3 venas evidentes, más corta que la gluma superior, cubierta de pelillos y terminada

en 3 aristas de hasta 3 mm de largo (la arista central flanqueada por 2 lóbulos membranosos), la pálea membranacea, casi del mismo largo que la lema. Las flores rudimentarias 1 o 2, una con 3 aristas en el ápice y un mechón de pelos en la base, y la otra sin aristas. Su fruto es un grano angostamente obovoide, de hasta 3 mm de largo. Sus raíces son fibrosas y someras; pueden extender aproximadamente 50 cm radialmente y (pocas) hasta 2 m de profundidad (fig. B1). A veces con tallos subterráneos (rizomas) cortos y robustos. Son más someros en zonas áridas (para absorber rápidamente la poca precipitación) (CONABIO, 2014).

Se propaga por semillas, pero todavía más por reproducción vegetativa. Si forma céspedes con rizomas, puede avanzar 1.3-5 cm por año. A veces forma anillos, donde el centro muere mientras los hijuelos crecen hacia fuera. Se ha documentado producción de semilla hasta 112 kg/ha en un año bueno. Las semillas se dispersan por el viento, insectos, y en el interior y exterior de animales. En la naturaleza se observaron tasas de germinación de 3-31%; en el laboratorio se consiguieron tasas hasta 94%. La temperatura mínima está cerca de 10°C. Florece y fructifica de junio a diciembre, pero principalmente en agosto y septiembre. Ayuda a retener suelo. En las grandes planicies del centro-sur de E.U.A. puede contribuir con 75-90% a la producción de biomasa. Se registra como maleza en algodón (CONABIO, 2014).

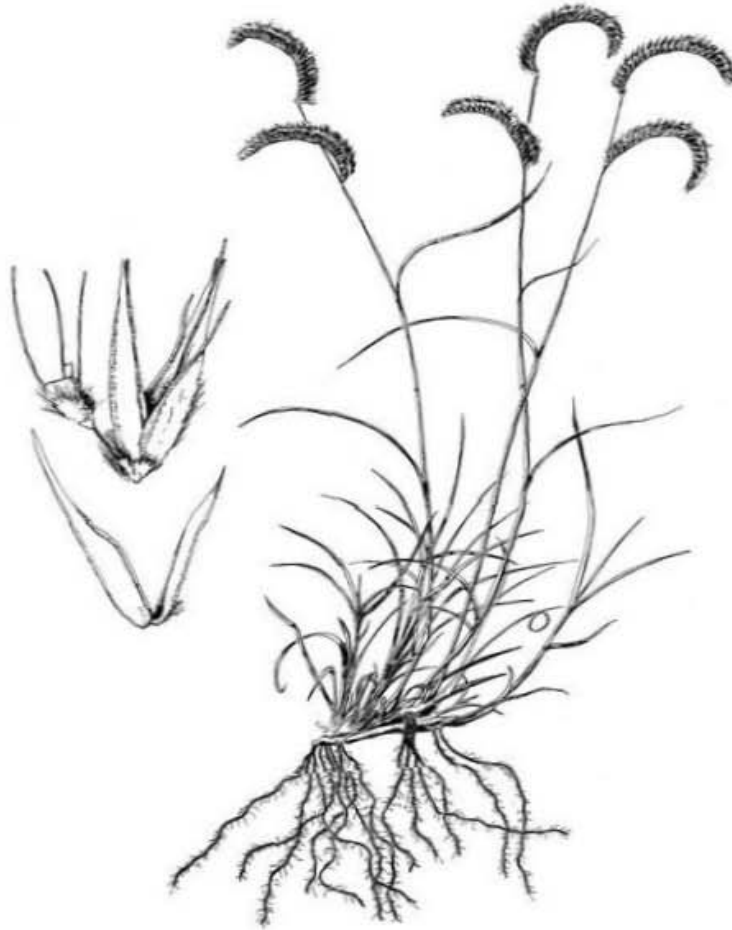


Figura B1. *Bouteloua gracilis*, se observa la planta completa y un acercamiento a sus flores. (Tomado de: <http://spuds.agron.ksu.edu/ksgrasskey/images/Boutelouagracilis.html>, consultado el 07 de septiembre de 2013).

Es una importante especie forrajera nativa, tanto para animales domésticos como silvestres, tanto por cantidad como por calidad. También seca sigue siendo atractiva para mamíferos y mantiene un nivel nutricional aceptable. También es atractiva como ornamental. Se recomienda para jardines en zonas áridas y subhúmedas, tanto como plantas individuales como para césped; se cultiva en varias partes del mundo. También se utiliza ampliamente para la recuperación de sitios degradados y para control de erosión (CONABIO, 2014).

11.2. *Bromus catharticus* Vahl

Especie exótica común en los pastizales templados no muy húmedos, sobre todo en suelos alcalinos.

Sinónimos: *Bromus unioloides* Kunth, *B. willdenowii* Kunth.

Nombres comunes usados: Pipil, bromo, cebadilla, guilmo, zacapil (nombre indígena, México).

Planta exótica originaria de Sudamérica, tiene una distribución secundaria desde Estados Unidos a Centroamérica. En México se reporta en Coahuila, Distrito Federal, Hidalgo, Estado de México, Nuevo León, Puebla, Querétaro, Tlaxcala, Veracruz (CONABIO, 2013).

Es una planta herbácea perenne con tamaño de hasta 1.3 m de alto con tallo erecto, nudos y entrenudos glabros. Sus hojas tienen vainas foliares más cortas o poco más largas que los entrenudos, lígulas membranáceas, blancas, de 2 a 4.2 mm de largo, láminas delgadas, planas, de 9.5 a 36.5 cm de largo, de 2 a 6 mm de ancho, escabrosas en el haz con pequeños pelos blancos a lo largo de las venas, glabras o escabrosas en el envés con pelos esparcidos. Su inflorescencia es una panícula de 6 a 25 cm de largo, erecta y rígida. Sus flores son espiguillas comprimidas, de 2 a 4 cm de largo, con 4 a 12 flores; gluma inferior ovada, con el ápice agudo, de 7 a 16.5 mm de largo, de 2 a 3.5 mm de ancho, con 5 a 8 nervaduras (a veces con 1 o 2 nervaduras laterales cerca de la base), márgenes

hialinos y translúcidos, glabra pero escabrosa a lo largo de la quilla, gluma superior linear-lanceolada, de 8 a 16.5 mm de largo, de 2.5 a 4 mm de ancho, con 8 a 11 nervaduras, glabra pero con la quilla escabrosa (fig. B2); lema comprimida, ovada, de 11 a 18 mm de largo, de 4 a 6 mm de ancho, provista de arista de 0.5 a 2 mm de largo, con 9 a 13 nervaduras, márgenes hialinos y translúcidos, escabrosa sobre y entre las nervaduras, pálea linear-elíptica, mucho más corta y angosta que la lema, de 4 a 11 mm de largo, de 1 a 2 mm de ancho, cortamente ciliada sobre las quillas. Su fruto es cariópsis de contorno casi ahusado (con un costado ligeramente aplanado, de 3.9 a 7.8 mm de largo y 1.2 a 1.9 mm de ancho, de color café ambarino, superficie ligeramente estriada. Cuando es plántula, la primera hoja muestra 5 nervios, a diferencia de *B. carinatus* que tiene 7. Su hábitat es arvense y ruderal, en pastizales. Se propaga por semillas. Su Distribución altitudinal en el Valle de México hasta los 2700 m. Tiende a crecer en suelos alcalinos. Se ha registrado en cultivos de maíz. En Estados Unidos se cultiva para forraje (CONABIO, 2013).

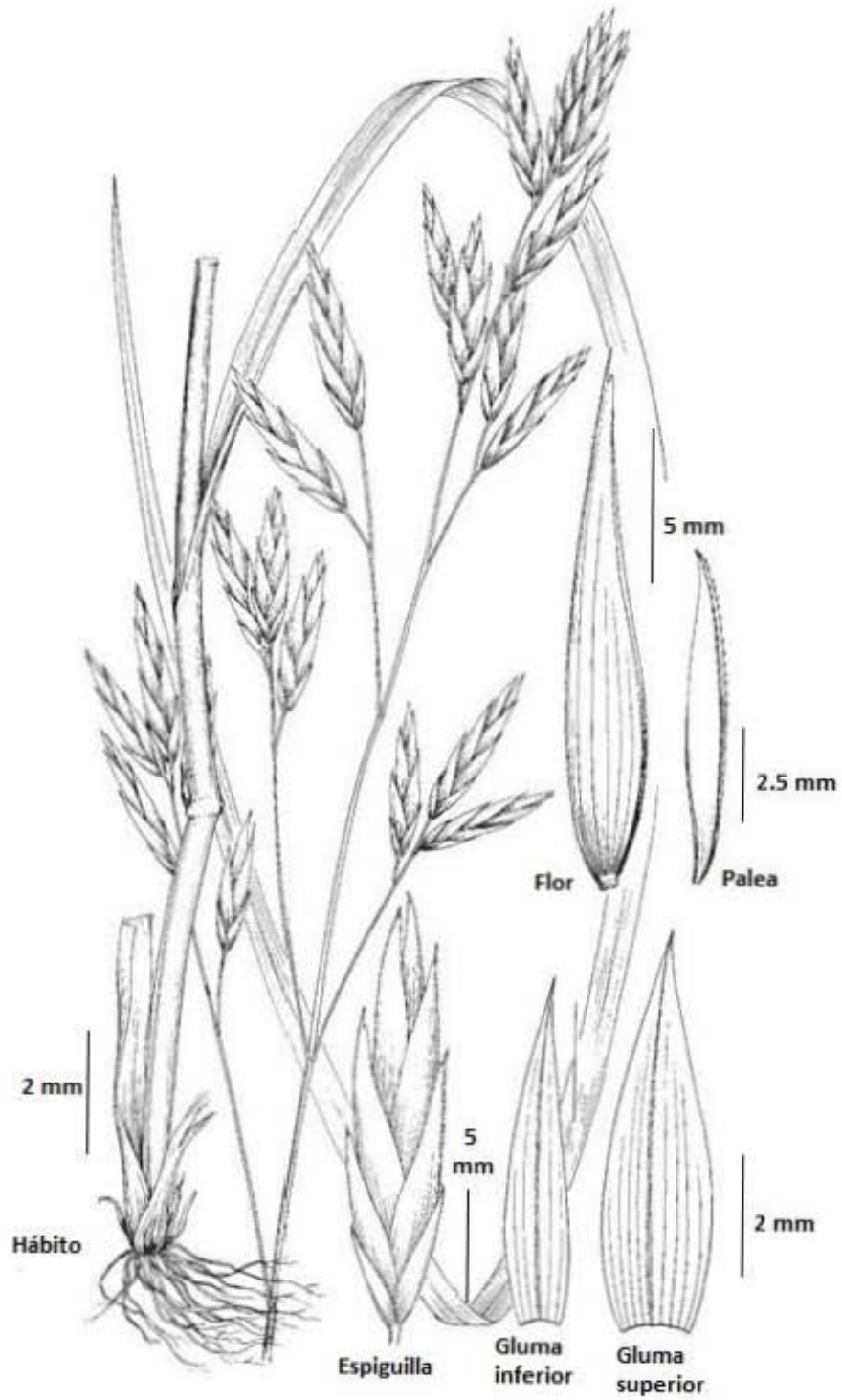


Figura B2. *Bromus catharticus* (Modificado de: [http://www.efloras.org/object_page.aspx?object_id=95064 &flora_id=2](http://www.efloras.org/object_page.aspx?object_id=95064&flora_id=2), consultado el 07 de septiembre de 2013).

11.3. *Cynodon dactylon* (L.) Pers.

Este pasto africano es una de las plantas exóticas más comunes de México. Se encuentra como dominante sobre todo en sitios secos (fig. B3).

Sinónimos: *Capriola dactylon* (L.) Kuntze, *Panicum dactylon* L.

Nombres comunes: Bramilla, grama, gramilla, zacate agrarista, zacate Bermuda, zacate pata de gallo, bermuda de la costa, grama de la costa, zacate borrego, zacate conejo (Chihuahua), gallitos, grama de bermuda, pata de perdiz.

Nombres comunes en idiomas indígenas de México: Acacahuiztli (nahuatl), kansuuk (lengua maya, Yucatán), guixi-biguiñi, guixi-guitoo, guixi-piguiñe (lengua zapoteca, Oaxaca).

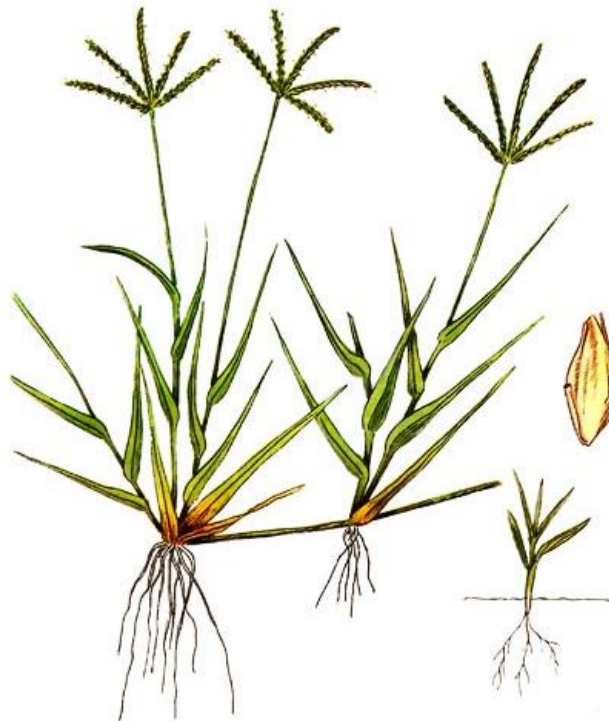


Figura B3. *Cynodon dactylon* (Tomado de: <http://culturaagraria.blogspot.mx/2012/03/grama-comun-o-bermuda-cynodon-dactylon.html>, consultado el 07 de septiembre de 2013).

Planta exótica aparentemente originaria de África, tiene distribución secundaria en regiones templadas del Viejo Mundo, introducida a América (presente en Norte, Centro y Sudamérica) e Islas del Caribe. En México se conoce en Aguascalientes, Baja California Norte, Baja California Sur, Chiapas, Chihuahua, Coahuila, Colima, Distrito Federal, Durango, Guanajuato, Guerrero, Hidalgo, Jalisco, Estado de México, Michoacán, Morelos, Nayarit, Nuevo León, Oaxaca, Puebla, Querétaro, San Luis Potosí, Sinaloa, Sonora, Tabasco, Tamaulipas, Tlaxcala, Veracruz, Yucatán (CONABIO, 2013).

Hierba perenne de tamaño que va de 10 a 30 cm de alto, pero puede tener más de largo, ya que crece con estolones. Tiene tallos delgados, glabros, erectos o decumbentes. Sus hojas tienen vainas de 1.5 a 7 cm de largo, generalmente más cortas que los entrenudos, vilosas en el ápice, las inferiores usualmente quilladas, los bordes membranosos, lígulas membranosas, cilioladas, de 0.2 a 0.3 mm de largo, a veces vilosas en el dorso, láminas de 0.5 a 6.5 cm de largo por 1 a 3.5 mm de ancho, aplanadas, en ocasiones dobladas, escabriúsculas (poco ásperas), generalmente vilosas detrás de la lígula y en los márgenes inferiores, ocasionalmente en ambas superficies. Su inflorescencia es en Espigas (3) 4 a 6, de 1.5 a 6 cm de largo, distribuidas en un verticilo, usualmente radiadas. Sus flores son espiguillas de 2 a 2.8 mm de largo, adpresas en el raquis e imbricadas, verde violáceas, glumas de 1 a 2.3 mm de largo, glabras, la primera falcada (en forma de hoz), la segunda lanceolada; lema de 2 a 2.6 mm de largo, fuertemente doblada y aquillada, sin arista u ocasionalmente con un corto mucrón, pálea glabra tan larga o un poco más corta que

la lema; raquilla prolongada, desnuda o llevando una segunda flor masculina o rudimentaria. Su fruto es cariopsis de perfil fusiforme a elíptico, de 0.9 a 1.5 mm de largo y 0.5 a 0.7 mm de ancho, cuerpo translúcido de color ambarino o cremoso, de textura estriada extremadamente fina. Se propaga por semilla y vegetativamente. Cuando plantulas lo que aparece como plántula es en realidad el primer brote de un estolón. La primer hoja del brote con vaina de 2 a 5 mm de largo, sin pelos; lígula sin pelos; lámina linear de 3 a 8 mm de largo y 1 a 1.3 mm de ancho, sin pelos; la segunda hoja siempre de ápice agudo, de 14 a 15 mm de largo y 0.7 a 1.2 mm de ancho. Su raíz consta principalmente de estolones y rizomas. Se comporta como ruderal y arvense en varios cultivos. Se distribuye ampliamente en áreas con disturbio. Crece desde el nivel del mar hasta los 2100 m con temperaturas mayores a 17.5 °C y precipitaciones de 600 a 2800 mm/año. Cuando alterna con cultivos de temporal anuales se puede comportar como anual, pero cuando alterna con cultivos como la alfalfa o huertos, céspedes de jardín, nopaleras, etc. se comporta como perenne. Cuando se comporta como anual se encuentra de marzo a diciembre y cuando se comporta como perenne se le encuentra durante todo el año en diferentes etapas fenológicas. Es hospedante de varias plagas, *Pyricularia oryzae* (añublo del arroz), *Meloidogyne incognita* (nematodo agallador). Afecta cultivos y se cita su presencia en plantíos de aguacate, ajonjolí, alfalfa, algodón, arroz, avena, cacahuate, caña, cártamo, cebolla, chile, cítricos, espárrago, frijol, frutales, girasol, haba, linaza, maíz, mango, manzana, melón, nogal, plantas ornamentales, papa, pepino, plátano, sorgo, soya, tomate, uva, viveros. También se encuentra en cebada, trigo, café, nopal, col, estropajo, y en otras hortalizas. En cultivos de plantación forma manchones que llegan a cubrir superficies considerables, sofoca y elimina a las

plantas de cultivo, por ejemplo: alfalfa, caña de azúcar, forrajes, huertos, etc. Se cultiva y usa como pasto de césped, como forraje, para estabilizar orillas de carreteras y canales. Se usa como diurético y para aliviar la hepatitis no infecciosa y la ictericia. Resiste al fuego como en cañaverales y al corte constante como en la alfalfa y forrajes (CONABIO, 2013).

11.4. *Pennisetum clandestinum* Hochst. ex Chiov.

Este pasto exótico, introducido como forrajera, se ha extendido explosivamente en los últimos 30 años. En las regiones templadas y subtropicales húmedas y subhúmedas de México, forma prácticamente todos los céspedes y praderas, y domina los pastizales perturbados en los alrededores de las poblaciones grandes y pequeñas. También invade la vegetación natural, p.ej. los pastizales y ciénegas en los bosques de pino-encino y en el bosque mesófilo, además es un problema en muchos cultivos. Es la invasiva más seria de climas templados y subtropicales, pero es propagado activamente por la facilidad con la cual se establecen cubiertas vegetales con él, y por su valor forrajero (CONABIO, 2013).

Sinónimos: *Pennisetum longistylum* (Hochst.) var. *clandestinum* (Chiov.) Leeke, *Pennisetum inclusum* Pilg., *Dicanthelium clandestinum* (L.) Gould.

Planta exótica, nativa del este de África, su distribución es secundaria en América, Asia y Oceanía. En México se ha registrado de Baja California Norte, Chiapas, Distrito

Federal, Hidalgo, Estado de México, Puebla, Veracruz. También se menciona en Chihuahua, Jalisco, Colima, Querétaro, Michoacán (CONABIO, 2013).

Planta perenne, rastrera, formando matas. Puede trepar, apoyándose en arbustos, de 5-10 cm de longitud. Tallo de corto crecimiento, marcadamente rastreros, con entrenudos cilíndricos, glabros (sin ornamentación), de 1-2 cm de longitud; nudos glabros (fig. B4). Sus hojas son glabras o con pelos. Vainas esparcidamente vilosas en el envés a glabras, con márgenes membranosos y secos; lígula en forma de anillo de pelos de 1-2 mm de longitud, láminas foliares planas o conduplicadas (dobladas a lo largo de su nervio medio), con el ápice obtuso, de 2 a 9 cm de longitud, de 2 a 5 mm de ancho, glabras o esparcidamente vilosas en la base. Su inflorescencia es inconspicua, escondida entre las vainas, compuesta, con espigas cortas axilares. Sólo se pueden ver los estambres por fuera cuando florece. Su flor es una espiguilla 2 a 3, de 1.4 a 1.8 cm de longitud, escasas, ocultas en las vainas superiores, una espiguilla pedicelada y las demás sésiles, pedicelo de la espiguilla de 2 a 5 mm de longitud, cada una con 15 a 16 cerdas hasta de 1 cm de longitud, glumas ausentes; lema de la flor estéril igual a la lema de la flor fértil, con varias nervaduras, pálea casi igual a la lema. Estambres y estigmas exertos. Rizomas fuertes y estolones bien desarrollados.

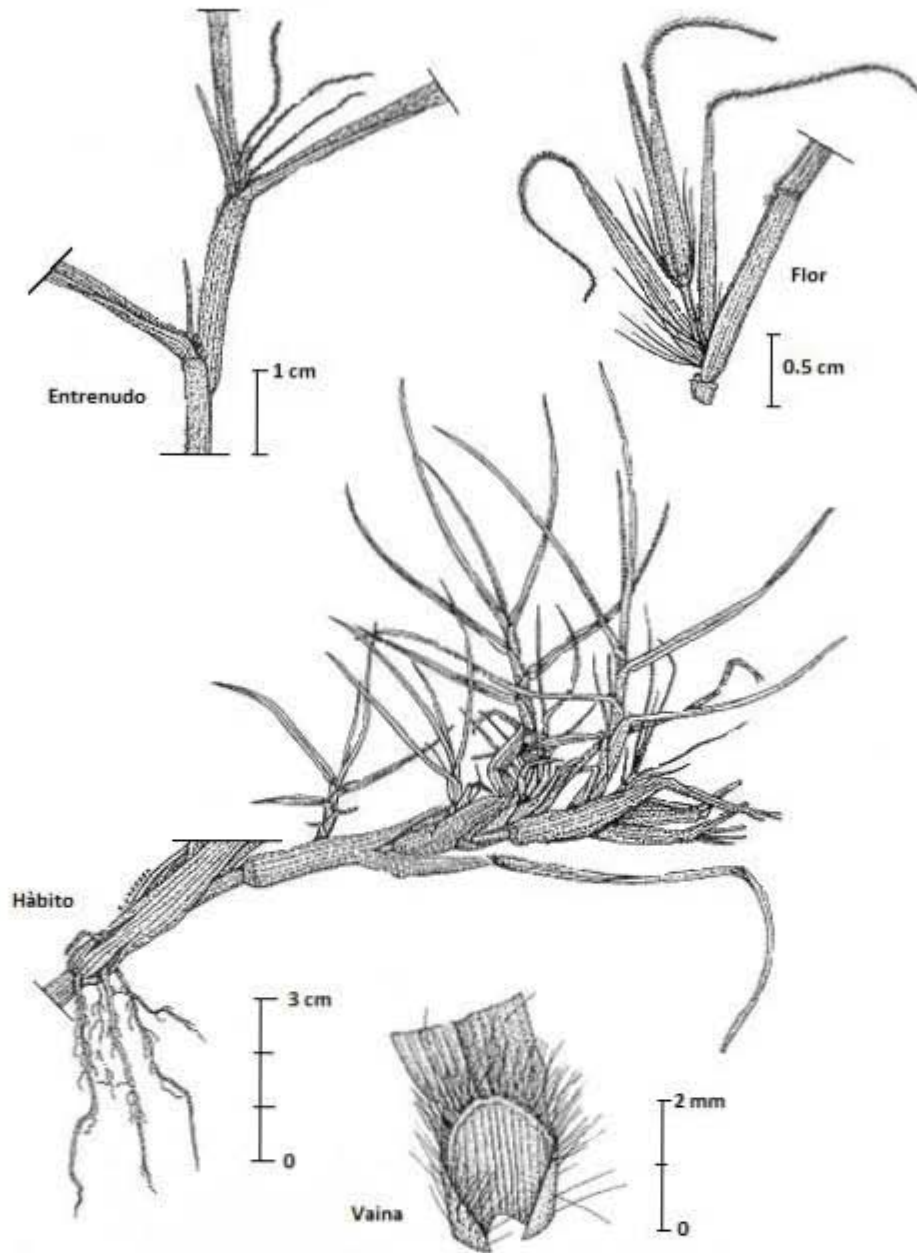


Figura B4. *Pennisetum clandestinum* (Modificado de: http://malherbologie.cirad.fr/Advenrun/especies/p/pescl/dessin_pescl.html, consultado el 07 de septiembre de 2013).

Se encuentra comúnmente en potreros, orillas de caminos y los alrededores de poblaciones. Es prácticamente la única especie de céspedes en muchas regiones. No soporta la sombra. Se le encuentra en los bosques de pino-encino, bosque mesófilo desde los 1350 hasta 3100 m. El ser humano es el principal dispersor al introducirlo a

propósito como forrajera, ornamental, y para controlar la erosión. Se propaga vegetativamente. Las partes del tallo pueden sobrevivir de una temporada a otra. Las semillas pueden pasar el tracto digestivo de animales intactos. La planta solo florece si es pastoreado o cortado, se poliniza por viento. Es una invasora importante de vegetación abierta en las zonas templadas húmedas y subhúmedas. Sólo se ha registrado como maleza en manzana, pero existe en muchos más. Es especialmente molesto en alfalfa. Esta especie se emplea como forraje en el trópico. Debido a que forma buen césped se usa en jardinería. En otros países es considerada maleza, nociva en varios estados de E.U.A. y en otras partes del mundo, y se encuentra bajo restricciones (CONABIO, 2013).

11.5. *Poa annua* L.

Este pequeño pasto europeo está ampliamente distribuido como arvense y ruderal en las regiones templadas de México, pero generalmente es inofensivo. Puede volverse un problema en cultivos de macetas y alfalfa; con la aplicación de atrazinas a veces se vuelve dominante en cultivos de maíz (CONABIO, 2013).

Planta exótica, originaria probablemente Europa. Es posiblemente la planta templada con la distribución más amplia en el mundo. Se ha registrado de Baja California Norte, Chiapas, Chihuahua, Coahuila, Distrito Federal, Durango, Guerrero, Hidalgo, Jalisco, Estado de México, Michoacán, Morelos, Nuevo León, Oaxaca,

Puebla, San Luís Potosí, Tlaxcala, Veracruz. Hay algunos reportes para Zacatecas, Aguascalientes, Colima, Querétaro (CONABIO, 2013).

Planta anual o perenne, erecta, con frecuencia amacollada, de panículas abiertas y espiguillas multiflorales pequeñas envueltas por una lema y una palea uninerva (fig. B5). Con tallo de 2 a 40 cm de largo, glabro (sin pelos), a veces con raíces en los nudos inferiores, herbáceo, erecto. Hojas con vaina foliar sin pelos; lígula de 0.5 a 4 mm de largo, lámina de 0.5 a 20 cm de longitud y de 1 a 5 mm de ancho, haz y envés glabros. Su inflorescencia es una panícula con las ramas cortas, oblonga a piramidal, de 1 a 15 cm de largo. Sus flores son Espiguillas de 3 a 5 mm de largo, con 3-6 flores que se desarticulan arriba de las glumas; primera gluma con margen recto o convexo, de 1 a 3 mm de longitud, la segunda más ancha, aguda, de 1.5 a 3.5 mm de largo; lemas agudas, sin aristas, la de la flor inferior de 2 a 4.5 mm de longitud, 5-nervada, con pelos largos en la base de la quilla, simulando a veces una red, nervios (a veces todos) con pelos en su parte inferior; pálea de 1.5 a 3.5 mm de largo. Su fruto es cariopsis, dispersada libre o dentro del flósculo en el que fue producida, de contorno fusiforme o lanceolada de 0.8 a 1.7 mm de largo y 0.3 a 0.7 mm de ancho, superficie estriada o escalariforme de color café o café verdoso, fruto casi siempre opaco o rara vez translúcido. Las plantulas forman un coleóptilo oblongo de 1.5 a 3.5 mm de largo; primera hoja con vaina de 4 a 5.5 mm de largo, lámina linear de 8.5 a 24 mm de largo y 0.5 mm de ancho, sin pelos; segunda hoja similar a la primera. Tiene raíz Fibrosa, abundante. Se comporta como ruderal y arvense. Se distribuye en los bosques de pino-encino y bosque mesófilo (CONABIO, 2013).



Figura B5. *Poa annua* (Tomado de: http://es.wikipedia.org/wiki/Poa_annua, consultado el 07 de septiembre de 2013).

En el Valle de México se conoce hasta los 4100 m en suelos húmedos y fértiles; soporta cierta cantidad de sombra. Se propaga por semillas, es una planta anual de verano, anual de invierno, pero se comporta frecuentemente como bienal. Como anual realiza su ciclo de verano entre marzo y diciembre y el de invierno entre septiembre y julio; entre plantas con más permanencia en el terreno se puede encontrar en varias fases fenológicas todo el año; pasa la época desfavorable en forma de semilla o realizando su ciclo de vida en lugares donde hay plantas perennes y cierta humedad de riego. Junto con otras plantas de porte bajo suele ahogar las

plantas de alfalfa, en alfalfares de siembra temprana. Constante y abundante en maíz, alfalfa, hortalizas y especies ornamentales. Su principal uso es como forraje para animales domésticos. Su polen ocasiona trastornos alérgicos en personas susceptibles (CONABIO, 2013).

XII. Apéndice C. Artículo publicado con datos de este trabajo.

Beramendi-Orosco L.E., G. González-Hernández, A. Martínez-Jurado, A. Martínez-Reyes, A. García-Sámano, J. Villanueva-Díaz, F.J. Santos-Arévalo, I. Gómez-Martínez, O. Amador-Muñoz. 2015. Temporal and spatial variations of atmospheric radiocarbon in Mexico City Metropolitan Area. *Radiocarbon*, 57 (3), 363 – 375 (doi: 10.2458/azu_rc.57.18360).

TEMPORAL AND SPATIAL VARIATIONS OF ATMOSPHERIC RADIOCARBON IN THE MEXICO CITY METROPOLITAN AREA

Laura Beramendi-Orosco¹ • Galia Gonzalez-Hernandez² • Adriana Martinez-Jurado³ • Angeles Martinez-Reyes³ • Alfonso Garcia-Samano⁴ • Jose Villanueva-Diaz⁵ • Francisco Javier Santos-Arevalo⁶ • Isabel Gomez-Martinez⁶ • Omar Amador-Muñoz⁷

ABSTRACT. The Mexico City Metropolitan Area (MCMA) produces a complex mixture of gases and aerosols from diverse sources, including burning of fossil fuels, biomass, and wastes, with a significant biogenic contribution. We present the first results of ongoing projects to study temporal and spatial variations of ¹⁴CO₂ in the area. Temporal variations reconstructed from tree rings of *Taxodium mucronatum* indicate a considerable radiocarbon depletion, in accordance to the vast amount of fossil fuels burnt inside Mexico Valley, with values between 62 and 246‰ lower than background values for the 1962–1968 period, and lower by 51–88‰ for the 1983–2010 period. The lower dilution found for the last decades might indicate an increase in enriched ¹⁴CO₂ sources. Results from the spatial distribution, as revealed from integrated CO₂ samples and grasses from six points within the MCMA collected during the 2013 dry season, show variations between sites and sample types. For integrated CO₂ samples, values range from 35.6‰ to 54.0‰, and for grasses between –86.8‰ and 40.7‰. For three of the sampling points, the grasses are significantly depleted, by up to ~133‰, as compared to the corresponding integrated CO₂ sample. This may result from differences in the carbon assimilation period and exposure to different CO₂ sources. Higher-than-background Δ¹⁴C values were found for all integrated CO₂ samples, presumably resulting from ¹⁴C-enriched CO₂ derived from forest fires in the mountains during the sampling period. Results obtained so far confirm the complexity of the ¹⁴C cycle in the MCMA.

INTRODUCTION

Radiocarbon in atmospheric CO₂ (¹⁴CO₂) from urban environments has been used as a direct tracer for fossil-fuel-derived CO₂ to estimate anthropogenic emissions. Because fossil fuels are ¹⁴C-free as a result of their age of several million years, the increase in fossil CO₂ emissions has altered the carbon isotopic composition of the atmosphere, more notably in urban and industrial areas, where the ¹⁴CO₂ concentration can be significantly lower than in clean (background) areas (Levin et al. 2003; Turnbull et al. 2006). This approach has been successfully applied for cities in Europe, Asia, and North America with fossil fuel burning as the major source of anthropogenic CO₂, by monitoring atmospheric ¹⁴CO₂ (e.g. Takahashi et al. 2002; Turnbull et al. 2006; Kuc et al. 2007; Levin et al. 2008; Molnár et al. 2010; Zhou et al. 2014). Another important anthropogenic perturbation to atmospheric ¹⁴C levels was its significant increase, up to twice the natural levels, derived from the atmospheric nuclear tests performed during the 1950s and 1960s. After the Nuclear Test Ban treaty, signed in October 1963, ¹⁴CO₂ concentration started to decrease due to carbon exchange with other reservoirs, mainly the biosphere and oceans, and the important increase in anthropogenic fossil CO₂ emissions in the last 4 decades. The pulsed input of excess ¹⁴C makes it a potential tracer to study the carbon dynamics between and within the different reservoirs of the carbon cycle (Levin and Hesshaimer 2000), with the possibility of reconstructing ¹⁴C levels, with annual resolution, from tree rings (Hua and Barbetti 2004).

Mexico City and its metropolitan area (MCMA) comprise the biggest megacity in North America. The MCMA is located in a high-altitude (~2300 m asl) closed basin surrounded by mountains and

1. Instituto de Geología, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria, 04510, México. Corresponding author. Email: laurab@geologia.unam.mx.

2. Instituto de Geofísica, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria, 04510, México

3. Posgrado en Ciencias Biológicas, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria, 04510, México.

4. Facultad de Ciencias, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria, 04510, México.

5. Laboratorio Nacional de Dendrocronología, Instituto Nacional de Investigaciones Forestales Agrícolas y Pecuarias, Gomez Palacio, Durango, Apdo Postal 41, México.

6. Centro Nacional de Aceleradores (CNA), Avda. Thomas Alva Edison 7, Isla de la Cartuja, Sevilla 41092, Spain.

7. Centro de Ciencias de la Atmosfera, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria, 04510, México.

one active volcano (Popocatepetl, in the eastern MCMA). There are more than 20 million inhabitants, around 30,000 manufacturing industries, and 5.9 million vehicles. Despite being such a big megapolis, only 65% of the area classifies as urban soil, and the rest corresponds to rural, forest, and shrub-lands (INEGI 2014; SEDEMA 2013). A result of this complexity is the emission of high levels of a complex mixture of gases and aerosols from diverse sources, including burning of fossil fuels, biomass, and wastes, with a significant biogenic contribution. According to the Metropolitan Environmental Commission of Mexico Valley (CAM), the mean daily consumption of energy during 2012 was equivalent to 47 million liters of gasoline, distributed as 44% gasoline, 25% natural gas, 18% liquefied petroleum gas (LPG), and 13% diesel. The consumption by sector was 59% for transport, 25% for industrial activities, 13% for residential combustion, and 3% for other sources including forest fires, gas storage, and landfills (SEDEMA 2013).

Considering the vast amount of fossil fuels consumed in the area, it would be expected to find a significant ^{14}C dilution in the local atmosphere; however, a previous study reported anomalous high levels of atmospheric $^{14}\text{CO}_2$ (Vay et al. 2009). In 2006, MCMA and surroundings were the scope of the multinational MILAGRO campaign (Megacity Initiative: Local and Global Research Observations) with the aim of characterizing the sources and processes of emissions as well as to evaluate the impact at regional and global scales (Molina et al. 2010). In this framework, Vay et al. (2009) reported that only 23% of instantaneous air samples had $^{14}\text{CO}_2$ levels below the free tropospheric background value ($57 \pm 2\%$, estimated from the INTEX-B transit flight data obtained over the North Pacific for April 2006), indicating a dilution resulting from the addition of fossil CO_2 (^{14}C -free) to the local atmosphere. Surprisingly, the rest of the samples had values up to 75% higher than the background values reported for North America, indicating an important contribution from ^{14}C -enriched CO_2 sources, such as burning of biomass with a mean age of 35 yr and $\Delta^{14}\text{C}$ of around 500%, or even other hotter sources including burning of radioactive wastes (Vay et al. 2009).

Biomass burning as a source of CO_2 in the MCMA is further supported by previous works reporting the presence of retene (1-methyl-7-isopropyl phenanthrene) in the southwestern MCMA (Bravo et al. 2006; Amador-Muñoz et al. 2013). Retene is a polycyclic aromatic hydrocarbon marker of softwood combustion generated from the burning of vegetation (Ramdahl 1983). High concentrations have been reported for the dry warm season (March-April), with especially high levels in 1998 due to the presence of many fires around the valley caused by severe dry conditions associated with the El Niño phenomenon (Amador-Muñoz et al. 2013). Up to 40% of the total seasonal variability in rainfall for Mexico may be explained by the El Niño–Southern Oscillation (ENSO) (Magaña et al. 2003).

With the aim of gaining a better understanding of the ^{14}C cycle in such a complex area, we are conducting three projects to establish temporal and spatial variations of $^{14}\text{CO}_2$ as revealed from tree rings, grasses, and integrated CO_2 samples. This article presents the first results of annual variations reconstructed from annual growth rings of *Taxodium mucronatum* sampled in the central area of MCMA, and results of a study of the spatial variations, as revealed from integrated CO_2 and grasses at six points with different traffic regimes, population density, and CO_2 sources with a seasonal resolution since April 2013.

METHODOLOGY

Study Area

The MCMA is located in a high-altitude (~2300 m asl) volcano-tectonic basin, surrounded by mountains to the south, east, and west, and almost completely open on the north side. It comprises Mexico City and 88 municipalities, covering an area of about 1800 km². The MCMA can be divided into urban areas (65.5%) and conservation areas (34.5%, including rural soils, forests, and shrub-

lands). The industrial activity is mainly concentrated in the northern and eastern parts of Mexico City, mixed with highly populated areas. The central, southern, and western zones are dominated by residential, commercial, and conservation areas (SEDEMA 2013).

The Mexico City Basin is located in tropical-subtropical latitudes ($19^{\circ}36'$ to $19^{\circ}20'N$) with climate tempered by altitude and influenced by tropical air masses during summer (May to October) and mid-latitude cold air masses from North America during winter (Jauregui 2004). The mean annual temperature is 16°C and the annual precipitation, concentrated in summer months, is 400–500 mm in the northern part of the basin and 700–1200 mm in the central and southern parts (Jauregui 2004; INEGI 2014).

The population has grown considerably in the last decades, though since 1990, the growth has been mainly in the metropolitan area. In 1950, there were around 3 million inhabitants in Mexico City, with the metropolitan area dominated by small rural communities. In 1970, there were 6.87 million inhabitants in Mexico City and 2.19 million in the metropolitan area; by contrast, in 2010, Mexico City had around 8.85 million inhabitants, whereas the metropolitan area had more than 11.7 million inhabitants (Escamilla-Herrera and Santos-Cerquera 2012; INEGI 2014).

Sampling and Sample Preparation

Tree Rings

The sampling site for the annual reconstruction was Chapultepec Forest, the largest park in the MCMA. It is an urban forest located in northwest Mexico City in the downtown district (from $19^{\circ}23'40''$ to $19^{\circ}25'45''N$ and $99^{\circ}10'40''$ to $99^{\circ}14'15''W$). This sampling site was selected because this location has been inside the urban area for centuries and a master dendrochronology has been previously reported (Villanueva-Diaz et al. 2003). Three specimens of *Taxodium mucronatum*, the most common native species present in this park, were sampled using a 12-mm Pressler incremental borer at about 1.5 m height, taking three ring cores from each tree. To establish the ^{14}C background values for Mexico City's latitude, a tree of the same species was sampled in the same way at Barranca de Amealco ($20^{\circ}21'50''N$, $100^{\circ}06'22''W$), a steep gorge located in an uncontaminated area away from the influence of urban areas, 140 km to the NW from Mexico City. This site was selected because a *T. mucronatum* master dendrochronology has already been reported (Stahle et al. 2011).

Samples were dried for 48 hr at 60°C , mounted on wooded core mounts, and sanded with increasing grit number sandpaper (400–1500) to expose cell structures. To avoid cross-ring contamination, the generated dust was removed with a brush and vacuum. The annual rings were counted under stereoscopic microscopes and the chronologies were established by comparison with the master dendrochronologies already reported for this species in both sampling sites (Villanueva et al. 2003; Stahle et al. 2011).

Integrated Atmospheric CO_2

Sampling points correspond to five stations of the Atmospheric Monitoring Network of Mexico City's environmental authority (SIMAT in Spanish), where criteria pollutants (CO , NO_x , O_3 , SO_2 , $\text{PM}_{2.5}$, PM_{10}) have been monitored since the late 1980s. Meteorological parameters (temperature, pressure, relative humidity, and wind speed and direction) are also monitored at some of the stations. The five stations (out of 44 in the network) were selected as representative of the different areas of the valley, with diverse traffic regimes, commercial activities, population density, and CO_2 sources and wind regimes (Figures 1, 2; Table 1). Tlalnepantla (referred to as NW) is located to the northwest in a mainly industrial area; San Agustín (referred to as NE) is located to the northeast and characterized as an industrial and densely populated area; Merced (referred to as C), located in the central district

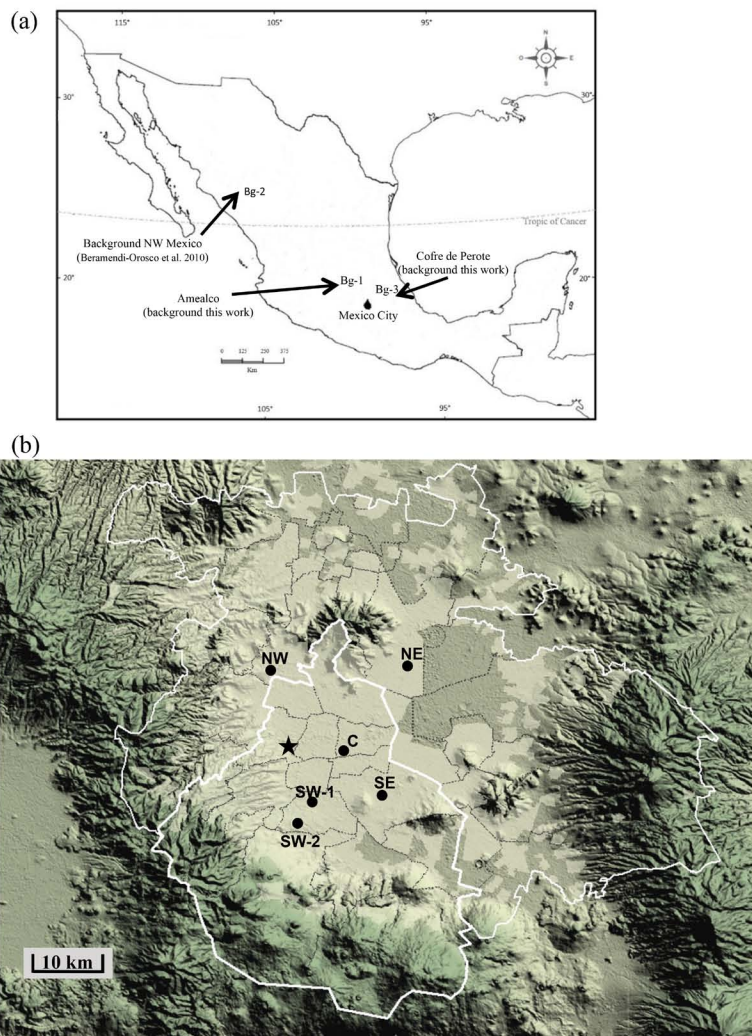


Figure 1 (a) Map of Mexico showing location of Mexico City (black dot) and the background sampling sites. (b) Map of MCMA showing sampling sites for tree-ring samples (black star) and for CO₂ and grass samples (black circles). Maps modified from INEGI (<http://cuentame.inegi.org.mx/mapas/>).

of Mexico City, represents a commercial and residential area; Coyoacán in southwest Mexico City (referred to as SW-1) is located in a residential area with lower population density; and Iztapalapa (referred to as SE) is located inside the campus of the Universidad Autónoma Metropolitana in an industrial, commercial, and residential area. The sixth sampling point corresponds to the rooftop of a 3-story building inside the main campus of the Universidad Nacional Autónoma de México (referred to as SW-2) located at the southern end of the urban area of Mexico City, adjacent to the place where a monthly ¹³CO₂ and ¹⁴CO₂ monitoring program has been performed by our research group since 2009.

Integrated samples were collected by pumping air (20 mL min⁻¹) continuously through a column with 1 L of a 0.7M NaOH solution (carbonate-free, Sigma-Aldrich Mexico) for 30 days, at a height between 4 and 10 m from ground level. Immediately after sampling, CO₃²⁻ was precipitated as BaCO₃ by adding an excess of BaCl₂, dried at 50°C, and stored in glass flasks inside a vacuum desiccator until analysis. The sampling procedure was adapted from Levin et al. (1980) and Povinec et al. (1986), setting the flow rate of air through the NaOH solution after potentiometric titration of the final solution, in order to have an excess of OH⁻ anions to guarantee a quantitative CO₂ retention.

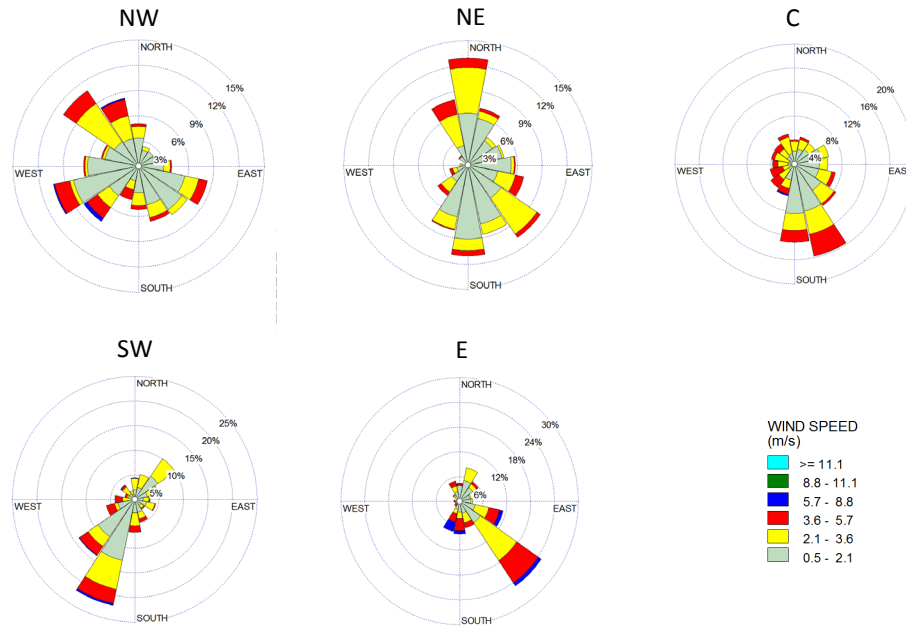


Figure 2 Wind roses for the sampling period (5 April–6 May 2013) with data registered at SIMAT stations Tlalnepantla (NW), San Agustín (NE), Merced (C), Pedregal (SW, nearest meteorological station to SW-2 and SW-1 sampling points), and Nezahualcóyotl (E, nearest meteorological station to SE sampling point). Calm wind conditions (wind speed $<0.5 \text{ m s}^{-1}$) were lower than 3.54% of the sampled period. Data taken from SIMAT (<http://www.aire.df.gob.mx/default.php?opc=%27aKBhmI=%27&opcion=Zw>).

Table 1 Description of sampling sites within the MCMA.

Site name	Position within MCMA	Coordinates	Main characteristics
Tlalnepantla	Northwest, NW	19°31'42"N, 99°12'15"W	Commercial/residential/industrial area. Medium traffic.
San Agustín	Northeast, NE	19°31'56"N, 99°01'48"W	Commercial/residential/industrial area. High traffic.
Merced	Central, C	19°25'28"N, 99°07'09"W	Commercial/residential area. High traffic.
Iztapalapa	Southeast, SE	19°21'45"N, 99°04'16"W	Universidad Autónoma Metropolitana Commercial/industrial area. High traffic.
Coyoacán	Southwest, SW-1	19°20'58"N, 99°09'26"W	Commercial/residential area. Medium traffic.
UNAM	Southwest, SW-2	19°19'19"N, 99°10'37"W	Surrounded by buildings and ecological reserve. Commercial/residential areas nearby. Medium traffic.

^aInformation taken from INECC (2012).

Grass Samples

Grasses that were already growing close to the sampling stations at ground level (except for NW) were trimmed with stainless steel scissors the same day the atmospheric CO_2 capture systems were installed, leaving 1.5 cm for regrowth. Sampling was performed on the same day the CO_2 capture

systems were removed. In this way, the sampled grasses fixed C during the same CO₂ sampling period. At the NW sampling point, it was not possible to obtain a grass sample. Immediately after trimming, samples were packed in aluminum foil and, once in the laboratory, were washed with deionized water, dried at 50°C, and stored in aluminum foil until analysis. Sampled species, identified by a botanical expert at the Faculty of Sciences-UNAM, were *Cynodon dactylon* (C₄ metabolism species) in NE; *Bromus catharticus* (C₃ species) in C; *Pennisetum clandestinum* (C₄ species) in SW-1 and SE; and *Bouteloua gracilis* (C₄ species) in SW-2. We acknowledge that sampling different grass species makes the interpretation of the Δ¹⁴C data a difficult task, as differences in CO₂ uptake and growth can result in Δ¹⁴C significantly different between plants growing at the same conditions, and thus could be misinterpreted as different contribution of fossil CO₂ (Bozhinova et al. 2013).

Annual Plants

To establish a ¹⁴C background for 2013, leaves from annual plants (*Senecio cinerarioides* and *Lupinus montanus*) were sampled during May 2013 at Cofre de Perote Mountain (19°29'30"N, 97°09'13"W), ~200 km away from the MCMA. Leaves were collected with stainless steel scissors and packed in aluminum foil. Once in the laboratory, samples were washed with deionized water, dried at 50°C, and stored in aluminum foil until analysis. These samples were used as the background for 2013 as the tree-ring sequence from the other background site (Amealco) did not cover this year, and it was not possible to organize a field trip to Amealco during 2013. Despite its different location and that care should be taken with the interpretation of Δ¹⁴C from annual plants, in terms of different plant parts and growth periods (Bozhinova et al. 2013; Turnbull et al. 2014), this sample was analyzed to provide a reference value for the ¹⁴C levels in clean air, as it has been demonstrated that the gradient in background ¹⁴C distribution is only a few per mil (Levin et al. 2010; Graven et al. 2012).

Sample Analysis

Tree Rings

Individual tree rings were analyzed by accelerator mass spectrometry (AMS) at the Centro Nacional de Aceleradores (CNA), Seville, Spain. Prior to measurement, previously cleaned samples were graphitized using the AGE system (Wacker et al. 2010a). This system couples an elemental analyzer (EA) to the graphitization unit. Approximately 3 mg of wood was wrapped in tin foil and loaded in the EA, where it was combusted. The columns inside the EA separate the gases produced in the combustion, loading the reactor of the graphitization unit with the CO₂, and releasing to air the other components. H₂ is added to the reactor with Fe used as a catalyst to reduce CO₂ to graphite. Ovens are used to heat the part of the reactor where the reducing reaction takes place, and Peltier coolers are used to freeze the water produced in the reaction. The system prepares samples of ~1 mg C, and allows the preparation of seven samples in parallel, fully automatized.

Once graphitized, samples were measured in the MICADAS system (Synal et al. 2007). This ¹⁴C detection system works at 200 kV and selects charge state 1+ after the stripping process for a total ion energy of 440 keV. Ions are counted in an ionization chamber. The major interference in the identification of ¹⁴C is the molecular fragment ¹³C coming from the ¹³CH molecule. A special Faraday cup measures the current of this molecular fragment at the high-energy side and the number of counts in the detector is corrected correspondingly. δ¹³C is measured simultaneously in the graphite for a proper correction of the results.

Samples were measured for 1 hr and data were analyzed using the BATS software (Wacker et al. 2010b). Oxalic acid II (SRM 4990C) was used as the normalization standard. The mean analytical

relative uncertainty of the reported data was 0.42%. The ¹⁴C results are reported as F¹⁴C and Δ¹⁴C corrected for both isotopic fractionation and decay (Stuiver and Polach 1977; Reimer et al. 2004).

Integrated Atmospheric CO₂, Grass, and Plant Samples

¹⁴C analyses were performed at the Radiocarbon Laboratory at the National Autonomous University of Mexico (UNAM), by ultra-low-level liquid scintillation spectrometry. Prior to analysis, clean samples were transformed to benzene (1.5 mL) in a vacuum synthesis line and mixed with 0.5 mL of scintillation cocktail (PPO + POPOP dissolved in dead spectrophotometric-grade benzene) in 3-mL Teflon® vials. Analyses were performed in a Quantulus™ 1220 ultra-low-level liquid scintillation spectrometer as detailed in Beramendi-Orosco et al. (2006). Each sample was analyzed for 2500 min distributed in 50 cycles, alternating sample vials with oxalic acid II (SRM 4990C) standard and background vials. The counting window was set to optimize the figure of merit [defined as the ratio (counting efficiency)²/background], with a ¹⁴C counting efficiency higher than 65% and the background less than 0.2 counts per minute g⁻¹ C. The ¹⁴C results are reported as F¹⁴C and Δ¹⁴C corrected for both isotopic fractionation and decay (Stuiver and Polach 1977; Reimer et al. 2004).

To correct Δ¹⁴C values for isotopic fractionation, δ¹³C analyses were performed at the Laboratory of Stable Isotopes Spectrometry at the Institute of Geology UNAM. Results are reported as δ¹³C relative to the Vienna Pee-Dee Belemnite (VPDB) standard, with a precision of 0.2‰ and normalized with NIST and IAEA standard reference materials (NBS 22, PEF1, IAEA CH6, USGS 40, and USGS 41).

RESULTS AND DISCUSSION

Tree Rings – Temporal Trend

Results obtained so far for tree-ring samples from Chapultepec (urban) and Amealco (background) are presented in Table 2, and compared to reported background values in Figure 3. ¹⁴C values obtained for Amealco are in agreement with previously reported background values for the Northern Hemisphere (NH) zone 2, confirming that this area can be considered as background. When compared to the international curve for NH zone 2 (Hua et al. 2013), considered as the background values for the latitudes corresponding for all Mexico, the differences between the two data sets, for rings 1970–2007, are within 1σ, except for 2007, which is within 2σ. For the pre-1970 period, despite that only two samples have been analyzed, the difference between the data sets seems to be significant. For 1964, the difference is ~70‰ as compared to the NH zone 2 curve, and ~23‰ as compared to the previously reported data for NW Mexico (Beramendi-Orosco et al. 2010).

Values obtained for tree rings from Chapultepec (Mexico City) follow a similar increasing trend as the background values for the period 1953–1960, being closer to those reported for NW Mexico than to those of the NH zone 2 curve. For samples post-1962, the values obtained for tree rings from Chapultepec are significantly ¹⁴C depleted with respect to all the background data sets, indicating a significant ¹⁴C dilution by fossil CO₂ in the urban atmosphere. This depletion was expected considering the vast amount of fossil fuels burned inside the valley; however, the magnitude of dilution seems bigger in the mid-1960s than in more recent decades. For years 1962.5–1965.5, the confidence intervals (95% level) are lower than the confidence intervals for NH zone 2 by between 113 and 205‰; whereas for years 1983.5, 1990.5, and 2010.5, the confidence intervals are lower than the NH zone 2 confidence intervals by 65, 43, and 37‰, respectively. This is somehow unexpected considering the significant growth in the consumption of fossil fuels associated with the increase in population and extension of MCMA since 1970, with a population increase from 9.06 million inhabitants in the valley to more than 20.55 inhabitants in 2010, and an increase of 245% in the number of registered vehicles from 1990 to 2010 (Escamilla-Herrera and Santos-Cerquera 2012; INEGI 2014).

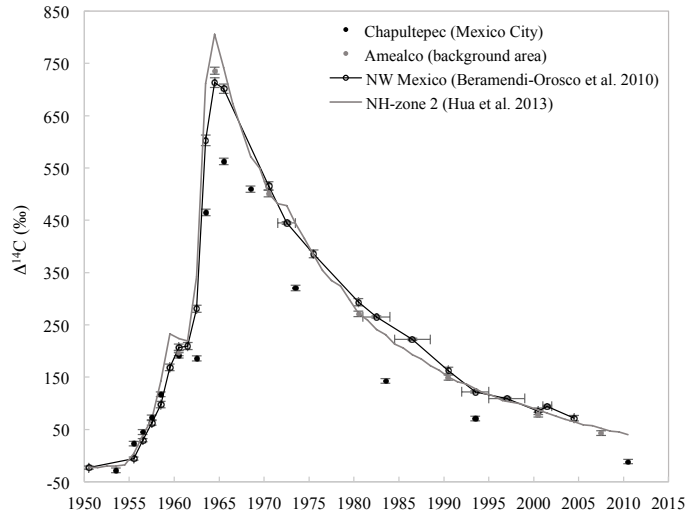


Figure 3 $\Delta^{14}\text{C}$ values for tree rings from Chapultepec Park, Mexico City (black circles), and tree rings from Amealco (background area, gray diamonds). Vertical error bars correspond to $\pm 1\sigma$. Background values from NH zone 2 (Hua et al. 2013, gray line) and from tree rings from NW Mexico (Beramendi-Orosco et al. 2010, black line) are plotted for comparison. Horizontal error bars reflect the number of years comprising samples analyzed by liquid scintillation in the data set from NW Mexico.

Table 2 $F^{14}\text{C}$ and $\Delta^{14}\text{C}$ values for tree-ring samples from Chapultepec Park in Mexico City and Amealco (background site).

Sample code	Year	$F^{14}\text{C} \pm 1\sigma$	$\Delta^{14}\text{C} \pm 1\sigma$ (‰)	Difference from mean NH zone 2 (‰)
Chapultepec Park, Mexico City				
CNA-2647.1.1	1953.5	0.9793 ± 0.0044	-28.3 ± 4.3	-8
CNA-2645.1.1	1955.5	1.0311 ± 0.0046	23.1 ± 4.5	19
CNA-2644.1.1	1956.5	1.0531 ± 0.0047	45.0 ± 4.6	6
CNA-2646.1.1	1957.5	1.0813 ± 0.0048	73.0 ± 4.8	3
CNA-2814.1.1	1958.5	1.1258 ± 0.0047	117.2 ± 4.7	-26
CNA-2643.1.1	1960.5	1.2011 ± 0.0052	191.8 ± 5.2	-32
CNA-2813.1.1	1962.5	1.1949 ± 0.0049	185.7 ± 4.9	-156
CNA-2642.1.1	1963.5	1.4765 ± 0.0064	465.1 ± 6.3	-246
CNA-2815.1.1	1965.5	1.5749 ± 0.0064	562.7 ± 6.4	-179
CNA-2816.1.1	1968.5	1.5213 ± 0.0062	509.6 ± 6.2	-62
CNA-2641.1.1	1973.5	1.3306 ± 0.0053	320.3 ± 5.3	-124
CNA-2640.1.1	1983.5	1.1518 ± 0.0046	142.9 ± 4.6	-88
CNA-2638.1.1	1993.5	1.0791 ± 0.0043	70.8 ± 4.3	-57
CNA-2638.1.1	2010.5	0.9962 ± 0.0041	-11.5 ± 4.1	-51
Amealco (background)				
CNA-2637.2.1	1960.5	1.2056 ± 0.0052	196.3 ± 5.2	-28
CNA-2636.2.1	1964.5	1.7495 ± 0.0071	736.0 ± 7.0	-70
CNA-2635.2.1	1970.5	1.5128 ± 0.0063	501.1 ± 6.3	0
CNA-2634.2.1	1980.5	1.2811 ± 0.0055	271.2 ± 5.4	-1
CNA-2633.2.1	1990.5	1.1581 ± 0.0050	149.2 ± 4.9	-1
CNA-2632.2.1	2000.5	1.0868 ± 0.0048	78.4 ± 4.7	-9
CNA-2631.2.1	2007.5	1.0509 ± 0.0046	42.8 ± 4.5	-9

A possible explanation for the higher ^{14}C dilution in the 1960s than in the following 3 decades could be an increase in ^{14}C -enriched CO_2 emissions from biomass burning, deforestation, and land-use change associated with the growth of the urban area. Some other highly enriched sources, such as incineration of radioactive hospital wastes, cannot be ruled out. However, we consider that emissions from the nuclear power plant Laguna Verde, which began operations in 1990 and is located on the coast of the Gulf of Mexico, are unlikely because it is located 300 km to the east of Mexico City at sea level, with the Sierra Madre Oriental mountain range in between. Before estimating the annual variations of the concentration of fossil CO_2 (C_{fossil}) in the urban region, it is important to analyze both tree-ring sequences (Amealco and Chapultepec) with a higher resolution, as this background area seems to be more representative of the variation during the initial years of the ^{14}C bomb perturbation in the latitude corresponding to Mexico City, in agreement with the previously reported ^{14}C data for NW Mexico (Beramendi-Orosco et al. 2010).

Integrated Atmospheric CO_2 and Grasses – Spatial Variations

Results for the integrated CO_2 samples (six sampling points) and grasses (five sampling points) collected during April 2013 are plotted in Figure 4 and tabulated in Table 3. Results show variations, both between sites and between sample types. For integrated CO_2 samples, $\Delta^{14}\text{C}$ values range from 35.6‰ to 54.0‰. For grasses, the variation between sites is higher, with $\Delta^{14}\text{C}$ values ranging between -86.82‰ and 40.71‰. For three of the sampling points, the grasses are significantly depleted, by up to ~133‰, compared to the corresponding CO_2 sample. For sampling points SW-1 and C, the values for both sample types are within 1σ and 2σ , respectively. The big difference between the $\Delta^{14}\text{C}$ values recorded by the grass samples and the corresponding CO_2 sample may be associated

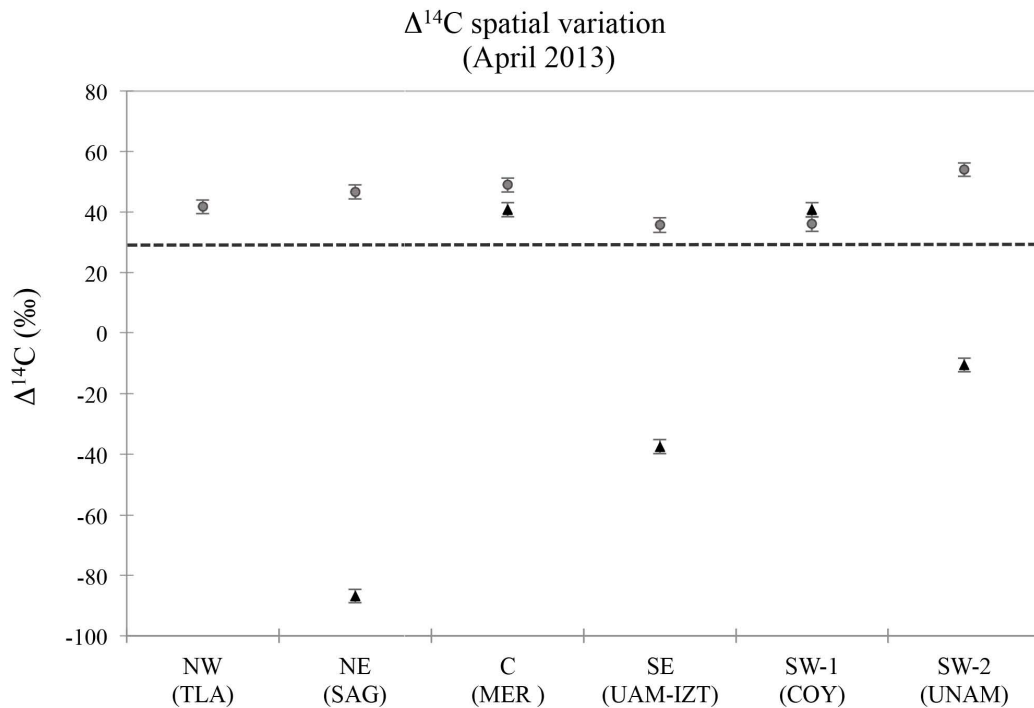


Figure 4 $\Delta^{14}\text{C}$ values for integrated CO_2 samples (gray circles) and grasses (black triangles) from six sampling points within Mexico City Metropolitan Area. Horizontal dotted line represents the mean $\Delta^{14}\text{C}$ background value from annual plants collected at Cofre de Perote, located 200 km east of Mexico City (see text for details).

with three factors. First, $\Delta^{14}\text{C}$ values of grass samples correspond to daytime integrated samples, as C is fixed through photosynthesis. Second, $\Delta^{14}\text{C}$ can be related to the residence time of C in grass, which could result in grass samples reflecting $\Delta^{14}\text{C}$ values not representative of the same sampling period as the CO_2 samples, which has been described as uncertainties in the CO_2 assimilation period represented by the grass sample (Turnbull et al. 2014). The other factor may be the difference in sampling position and height; grass samples were collected at ground level in open spaces, some of them close to roads and exposed, almost directly, to fossil CO_2 from vehicle exhaust; whereas CO_2 samples were collected on rooftops between 4 and 10 m from ground level, suggesting that at these heights the CO_2 from the different sources has mixed, and thus is more representative of the local atmosphere. The facts that for sampling sites SE and SW-1, with grass samples of the same species (*Pennisetum clandestinum*), there is a big difference (74.14‰) between the $\Delta^{14}\text{C}$ values of the grass-integrated CO_2 pair from SE, while $\Delta^{14}\text{C}$ values for SW-1 are statistically the same, suggesting that the position of the sample has a larger influence, at least for this grass species. The grass sample from the SW-1 site was collected inside an elementary school, in a courtyard behind a 4-story building approximately 50 m away from the road, whereas the grass sample from the SE site was collected 12 m away from the road in an open area.

Table 3 Radiocarbon levels for CO_2 and grass samples collected at six points within the Mexico City Metropolitan Area.

	Sampling site					
	NW (TLA)	NE (SAG)	C (MER)	SE (UAM-Izt)	SW-1 (COY)	SW-2 (UNAM)
Sampling period (2013)	05/04-07/05	05/04-07/05	08/04-06/05	08/04-06/05	08/04-06/05	08/04-07/05
	Integrated CO_2 samples					
Sampling height (m)	6	5	4	10	10	6
Sample code (UNAM-)	1324	1325	1326	1328	1327	1329
$\delta^{13}\text{C}$ (‰) ^a	-13.5	-13.0	-15.1	-17.6	-15.1	-14.9
$F^{14}\text{C}$ ^b	1.0498	1.0547	1.0571	1.0436	1.0439	1.0622
$\Delta^{14}\text{C}$ (‰) ^c	41.68	46.60	48.92	35.60	35.95	54.00
	Grass samples					
Species	n.a.	<i>Cynodon dactylon</i>	<i>Bromus catharticus</i>	<i>Pennisetum clandestinum</i>	<i>Pennisetum clandestinum</i>	<i>Bouteloua gracilis</i>
Sample code (UNAM-)	n.a.	1356	1358	1353	1352	1331
$\delta^{13}\text{C}$ (‰) ^a	n.a.	-17.7	-27.2	-14.1	-14.4	-15.6
$F^{14}\text{C}$ ^b	n.a.	0.9203	1.0488	0.9699	1.0488	0.9970
$\Delta^{14}\text{C}$ (‰) ^c	n.a.	-86.82	40.70	-37.54	40.71	-10.65

^a $\delta^{13}\text{C}$ error ($\pm 1\sigma$) was 0.2‰.

^b $F^{14}\text{C}$ error ($\pm 1\sigma$) was between 0.0022 and 0.0024 for all the samples.

^c $\Delta^{14}\text{C}$ error ($\pm 1\sigma$) was between 2.2‰ and 2.4‰ for all the samples.

Contrary to expectations, the $\Delta^{14}\text{C}$ value for the CO_2 sample from SW-1 is significantly lower (95% confidence interval) than those found for samples from areas where the industrial and population densities are higher (NE, NW), suggesting that the fossil CO_2 contribution is higher in SW-1, despite being characterized as a residential area with no industrial activities. Another relevant result is the fact that CO_2 samples were ^{14}C enriched as compared to background values, estimated from $\Delta^{14}\text{C}$ analyses of two annual plants, collected during May 2013 at Cofre de Perote Mountain (19°29'30"N, 97°09'13"W), with values of $24.74 \pm 2.35\%$ and $27.65 \pm 2.34\%$ (mean 26.20‰,

dotted line in Figure 4). This background value is in agreement with the values reported for the last months of 2012 for North America (between 25 and 32‰, Niwot Ridge, Colorado; data from <http://www.esrl.noaa.gov/gmd/dv/iadv/>). As mentioned in the Introduction, this is not the first time $\Delta^{14}\text{C}$ values higher than background are found for atmospheric CO_2 in Mexico City (Vay et al. 2009). This previous work reported values up to 75‰ higher than the background values, and attributed the ^{14}C enrichment mainly to CO_2 emissions resulting from biomass burning, especially during the dry season, when forest fires are frequent (Vay et al. 2009).

A possible explanation for the high $\Delta^{14}\text{C}$ values reported here for the integrated CO_2 samples is also the occurrence of forest fires during the sampling period. According to the National Forestry Commission, there were 1157 fires in the mountains surrounding the valley between January and May 2013 (CONAFOR 2014), with four big forest fires during 13–14 April, two in the southern mountains, one in the mountains between the NW and NE sampling points, and the other fire in the western mountains. Although most of the fires affected mainly shrub-lands dominated by annual species (having a $\Delta^{14}\text{C}$ value similar to that of the atmosphere), the organic matter in the burned topsoils, having an age of some decades, could be an enriched source of $^{14}\text{CO}_2$ to the atmosphere, with $\Delta^{14}\text{C}$ values of up to 500–600‰. The enriched $^{14}\text{CO}_2$ produced in the mountains could be transported to the valley by the dominant wind directions (Figure 2), and mixed, at heights where integrated samples were taken, with the CO_2 from the different sources (mainly respiration, fossil fuels, wastes, and biomass incineration), canceling out the ^{14}C dilution resulting from the vast amount of fossil fuels burned in the area. The higher ^{14}C enrichment (significant at 95% confidence level) found for the CO_2 sample from SW-2 could be explained because it is closer to the southern mountains, with the dominant wind direction coming from the SSW during the sampling period (Figure 2). These results are in agreement with the high concentrations of retene previously found for this area (Amador-Muñoz et al. 2013).

CONCLUSIONS

The Mexico City Metropolitan Area is a complex environment, with diverse emission sources, some having high $\Delta^{14}\text{C}$ values, thus making the direct use of ^{14}C to estimate fossil CO_2 concentrations in the local atmosphere a difficult task. Temporal variations with annual resolution, as revealed from tree rings, show a significant ^{14}C depletion, with values up to 246‰ lower than background ^{14}C , in accordance with the vast amount of fossil fuels consumed in the area. On the other hand, $\Delta^{14}\text{C}$ levels for integrated CO_2 samples, collected during a warm dry month with frequent forest fires in the mountains surrounding the valley, were up to 27‰ higher than the value obtained for a background area for the same sampling year. These results are in agreement with a previous report finding high atmospheric ^{14}C levels for a dry warm period in this complex megacity (Vay et al. 2009).

We believe it is important to continue studying the ^{14}C cycle in this complex urban environment. It is necessary to complete the analyses of tree-ring sequences from both areas to reconstruct annual changes in $\Delta^{14}\text{C}$ and calculate accurately the magnitude of ^{14}C dilution, thus being able to estimate an historical trend of emissions, and find a possible explanation for the lower ^{14}C dilution observed for the last decades. Regarding the $\Delta^{14}\text{C}$ spatial variations, we are currently analyzing samples for the other sampling campaigns, and in the second stage of this project, we are including other tracers, isotopes, and sample types, such as CO_2 concentration, soil respiration, and analyses of airborne particulate matter (PM). The analysis, both the isotopic and chemical composition, of PM can help to confirm the influence of biomass burning to the higher-than-background values found for the different areas sampled within the MCMA during April 2013.

Finally, because biomonitoring is an inexpensive and easy way to study temporal and spatial $\Delta^{14}\text{C}$

variations, it is important to gain a better knowledge of the C dynamics in grasses, which would help in establishing an adequate monitoring resolution and the time correspondence to atmospheric $^{14}\text{CO}_2$ concentrations, despite the fact that the plants are daytime-only integrated samples.

ACKNOWLEDGMENTS

This research is funded by DGAPA-UNAM through project PAPIIT-IN106113. Scholarships from CONACyT for AMJ and AMR and from Instituto de Geología and DGAPA-UNAM for AGS are gratefully acknowledged. Personnel from the Stable Isotopes Laboratory, Instituto de Geología, UNAM are thanked for performing $\delta^{13}\text{C}$ analyses on CO_2 , grass, and plant samples to correct ^{14}C fractionation. Thanks are also due to Dr Retama from Secretaría del Medio Ambiente de la Ciudad de México for granting sampling permission in the SIMAT network, and to the authorities of Chapultepec park for granting permission for sampling tree-ring sequences. Help from technical personnel from SIMAT during the sampling campaigns is gratefully acknowledged. Comments by two anonymous reviewers helped to improve this manuscript.

REFERENCES

- Amador-Muñoz O, Bazán-Torija S, Villa-Ferreira SA, Villalobos-Pietrini R, Bravo-Cabrera JL, Munive-Colín Z, Hernández-Mena L, Saldarriaga-Noreña H, Murillo-Tovar MA. 2013. Opposing seasonal trends for polycyclic aromatic hydrocarbons and PM_{10} , health risk and sources in southwest Mexico City. *Atmospheric Research* 122:199–212.
- Beramendi-Orosco LE, González-Hernández G, Urrutia-Fucugauchi J, Morton-Bermea O. 2006. The Radiocarbon Laboratory at the National Autonomous University of Mexico: first set of samples and new ^{14}C internal reference material with an activity of 80.4 pMC. *Radiocarbon* 48(3):485–91.
- Beramendi-Orosco LE, Gonzalez-Hernandez G, Villanueva-Diaz J, Santos-Arevalo FJ, Gomez-Martinez I, Cienfuegos-Alvarado E, Morales-Puente P, Urrutia-Fucugauchi J. 2010. Modern radiocarbon levels for northwestern Mexico derived from tree rings—a comparison with Northern Hemisphere zones 2 and 3 curves. *Radiocarbon* 52(2–3):907–14.
- Bozhinova D, Combe M, Palstra SWL, Meijer HAJ, Krol MC, Peters W. 2013. The importance of crop growth modeling to interpret the $\Delta^{14}\text{CO}_2$ signature of annual plants. *Global Biogeochemical Cycles* 27(3):792–803.
- Bravo JL, Amador-Muñoz O, Villalobos-Pietrini R, Muhlia A. 2006. Influence of some meteorological parameters and forest fires on PM_{10} concentrations in a Southwest zone of Mexico Valley. *International Journal of Environment and Pollution* 26(1–3):142–55.
- CONAFOR (Comisión Nacional Forestal). 2014. Reporte semanal de resultados de incendios forestales 2013. <http://www.conafor.gob.mx:8080/documentos/docs/10/4215Reporte%20Semanal%202013%20-%20Incendios%20Forestales.pdf>. Accessed September 2014.
- Escamilla-Herrera I, Santos-Cerquera C. 2012. La Zona Metropolitana del Valle de México: transformación urbano-rural en la región Centro de México. In: XXII Coloquio Internacional de Geocrítica, Bogota, Colombia, 7–11 May 2012.
- Graven HD, Guilderson TP, Keeling RF. 2012. Observations of radiocarbon in CO_2 at seven global sampling sites in the Scripps flask network: analysis of spatial gradients and seasonal cycles. *Journal of Geophysical Research* 117:D02303.
- Hua Q, Barbetti M. 2004. Review of tropospheric bomb ^{14}C data for carbon cycle modeling and age calibration purposes. *Radiocarbon* 46(3):1273–98.
- Hua Q, Barbetti M, Rakowski AZ. 2013. Atmospheric radiocarbon for the period 1950–2010. *Radiocarbon* 55(4):2059–72.
- INECC (Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático). 2012. Primer catálogo de estaciones de monitoreo atmosférico en México. http://www2.inecc.gob.mx/publicaciones/consultaPublicacion.html?id_pub=681. Accessed January 2015.
- INEGI (Instituto Nacional de Estadística). 2014. México en cifras. <http://www3.inegi.org.mx/sistemas/mexicocifras/>. Accessed October 2014.
- Jauregui E. 2004. Impact of land-use changes on the climate of the Mexico City Region. *Investigaciones Geográficas, Boletín del Instituto de Geografía, UNAM* 55:46–60.
- Kuc T, Rozanski K, Zimnoch M, Necki J, Chmura V, Jelen D. 2007. Two decades of regular observations of $^{14}\text{CO}_2$ and $^{13}\text{CO}_2$ content in atmospheric carbon dioxide in central Europe: long-term changes of regional anthropogenic fossil CO_2 emissions. *Radiocarbon* 49(2):807–16.
- Levin I, Hesshaimer V. 2000. Radiocarbon – a unique tracer of global carbon cycle dynamics. *Radiocarbon* 42(1):69–80.
- Levin I, Munnich KO, Weiss W. 1980. The effect of anthropogenic CO_2 and ^{14}C sources on the distribution of ^{14}C in the atmosphere. *Radiocarbon* 22(2):379–91.
- Levin I, Kromer B, Schmidt M, Sartorius H. 2003. A novel approach for independent budgeting of fossil

- fuel CO_2 over Europe by $^{14}\text{CO}_2$ observations. *Geophysical Research Letters* 30(23):2194.
- Levin I, Hammer S, Kromer B, Meinhardt F. 2008. Radiocarbon observations in atmospheric CO_2 : determining fossil fuel CO_2 over Europe using Jungfraujoch observations as background. *Science of the Total Environment* 391(2–3):211–6.
- Magaña VO, Vázquez JL, Pérez JL, Pérez JB. 2003. Impact of El Niño on precipitation in Mexico. *Geofísica Internacional* 42(3):313–30.
- Molina LT, Madronich S, Gaffney JS, Apel E, de Foy B, Fast J, Ferrare R, Herndon S, Jimenez JL, Lamb B, Osornio-Vargas AR, Russell P, Schauer JJ, Stevens PS, Volkamer R, Zavala M. 2010. An overview of the MILAGRO 2006 Campaign: Mexico City emissions and their transport and transformation. *Atmospheric Chemistry and Physics* 10:8697–760.
- Molnár M, Haszpra L, Svngor É, Major I, Svetlik I. 2010. Atmospheric fossil fuel CO_2 measurement using a field unit in a central European city during the winter of 2008/09. *Radiocarbon* 52(2–3):835–45.
- Povinec P, Šivo A, Chudý M, Burchuladze AA, Pagava SV, Togonidze GI, Eristavi IV. 1986. Seasonal variations of anthropogenic radiocarbon in the atmosphere. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 17(5–6):556–9.
- Ramdahl T. 1983. Retene—a molecular marker of wood combustion in ambient air. *Nature* 306(5943):580–2.
- Reimer PJ, Brown TA, Reimer RW. 2004. Discussion: reporting and calibration of post-bomb ^{14}C data. *Radiocarbon* 46(3):1299–304.
- SEDEMA (Secretaría del Medio Ambiente de la Ciudad de México). 2013. Inventario de emisiones contaminantes y de efecto invernadero de la Zona Metropolitana del Valle de México 2012. <http://www.sedema.df.gob.mx/flippingbook/inventario-emisiones-zmvm2012/>. Accessed November 2014.
- Stahle DW, Villanueva-Díaz J, Burnette DJ, Cerano-Paredes J, Heim RR, Fye FK, Acuña-Soto R, Therrell MD, Cleaveland MK, Stahle DK. 2011. Major Mesoamerican droughts of the past millennium. *Geophysical Research Letters* 38(5):L05703.
- Stuiver M, Polach HA. 1977. Discussion: reporting of ^{14}C data. *Radiocarbon* 19(3):355–63.
- Synal HA, Stocker M, Suter M. 2007. MICADAS: a new compact radiocarbon AMS system. *Nuclear Instruments and Methods B* 259(1):7–13.
- Takahashi HA, Konohira E, Hiyama T, Minami M, Nakamura T, Yoshida N. 2002. Diurnal variation of CO_2 concentration, $\Delta^{14}\text{C}$ and $\delta^{13}\text{C}$ in an urban forest: estimate of the anthropogenic and biogenic CO_2 contributions. *Tellus B* 54(2):97–109.
- Turnbull JC, Miller JB, Lehman SJ, Tans PP, Sparks RJ, Southon J. 2006. Comparison of $^{14}\text{CO}_2$, CO , and SF_6 as tracers for recently added fossil fuel CO_2 in the atmosphere and implications for biological CO_2 exchange. *Geophysical Research Letters* 33:L01817.
- Turnbull JC, Keller ED, Baisden T, Brailsford G, Bromley T, Norris M, Zondervan A. 2014. Atmospheric measurement of point source fossil CO_2 emissions. *Atmospheric Chemistry and Physics* 14:5001–14.
- Vay SA, Tyler SC, Choi Y, Blake DR, Blake NJ, Sachse GW, Diskin GS, Singh HB. 2009. Sources and transport of $\Delta^{14}\text{C}$ in CO_2 within the Mexico City Basin and vicinity. *Atmospheric Chemistry and Physics* 9:4973–85.
- Villanueva-Díaz J, Stahle DW, Therrell MD, Cleaveland MK, Camacho Morfín F, Núñez Díaz de la Fuente P, Gómez Chávez S, Sánchez Sesma J, Ramírez García JA. 2003. Registros climáticos de los ahuehuetes de Chapultepec en los últimos 450 años. *Boletín del Archivo Histórico del Agua* 23:34–43.
- Wacker L, Nemeç M, Bourquin J. 2010a. A revolutionary graphitisation system: fully automated, compact and simple. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 268(7–8):931–4.
- Wacker L, Christl M, Synal H-A. 2010b. Bats: a new tool for AMS data reduction. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 268(7–8):976–9.
- Zhou W, Wu S, Huo W, Xiong X, Cheng P, Lu X, Niu Z. 2014. Tracing fossil fuel CO_2 using $\Delta^{14}\text{C}$ in Xi'an City, China. *Atmospheric Environment* 94:538–45.