



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
POSGRADO EN CIENCIAS BIOLÓGICAS
INSTITUTO DE GEOLOGÍA
ECOLOGÍA

**EVALUACIÓN DE ANILLOS DE CRECIMIENTO DE ÁRBOL COMO INDICADORES
HISTÓRICOS DE IMPACTO ANTROPOGÉNICO EN ZONAS URBANAS.**

TESIS

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRA EN CIENCIAS BIOLÓGICAS

PRESENTA:

ÁNGELES MARTÍNEZ REYES

TUTORA DE TESIS: DRA. LAURA EUGENIA BERAMENDI OROSCO.
INSTITUTO DE GEOLOGÍA. UNAM.

COMITÉ TUTOR: DRA. MARÍA DEL PILAR ORTEGA LARROCEA
INSTITUTO DE GEOLOGÍA. UNAM.
DR. MANUEL JIMÉNEZ ESTRADA
INSTITUTO DE QUÍMICA. UNAM.

México, Cd. Mx., junio 2016.



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
POSGRADO EN CIENCIAS BIOLÓGICAS
INSTITUTO DE GEOLOGÍA
ECOLOGÍA

**EVALUACIÓN DE ANILLOS DE CRECIMIENTO DE ÁRBOL COMO INDICADORES
HISTÓRICOS DE IMPACTO ANTROPOGÉNICO EN ZONAS URBANAS.**

TESIS

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

MAESTRA EN CIENCIAS BIOLÓGICAS

PRESENTA:

ÁNGELES MARTÍNEZ REYES

TUTORA DE TESIS: DRA. LAURA EUGENIA BERAMENDI OROSCO
INSTITUTO DE GEOLOGÍA. UNAM.

COMITÉ TUTOR: DRA. MARÍA DEL PILAR ORTEGA LARROCEA.
INSTITUTO DE GEOLOGÍA. UNAM.

DR. MANUEL JIMÉNEZ ESTRADA. UNAM.
INSTITUTO DE QUÍMICA

México, Cd. Mx., junio 2016

AGRADECIMIENTOS.

- Al Posgrado en Ciencias Biológicas de la Universidad Nacional Autónoma de México por la oportunidad de continuar mi formación académica dentro de un programa de la más alta calidad, por todas las facilidades y el apoyo brindado para terminar satisfactoriamente el presente trabajo.
- A CONACYT por la beca otorgada con No. De CVU 440747 y No. De becario 270099, durante la realización de la maestría en el posgrado de Ciencias Biológicas.
- Al Instituto de Geología de la UNAM por la beca otorgada para terminar la redacción de la tesis.
- A COMECYT por la beca otorgada para la impresión de la tesis.
- A la Dirección General de Asuntos de Personal Académico (DGAPA-UNAM) por el financiamiento otorgado mediante los proyectos PAPIIT IN106113 e IN101612.

A la Dra. Laura Beramendi Orosco, por darme la oportunidad de realizar este proyecto bajo su asesoría, su gran dedicación para que este trabajo concluyera exitosamente, tomándose siempre el tiempo para enseñarme y guiarme durante el posgrado, por el apoyo brindado no solo como alumna, si no personalmente y por su paciencia, no puede haber encontrado mejor asesora. Con gran admiración y afecto infinitas gracias.

A los miembros del comité tutor:

Dr. Manuel Jiménez Estrada y Dra. María del Pilar Ortega Larrocea; por su disponibilidad para la revisión, sus observaciones y aportaciones para mejorar el presente trabajo.

AGRADECIMIENTOS A TÍTULO PERSONAL.

A los sinodales de examen de grado: Dra. Ofelia Morton Bermea, Dr. Lorenzo Vázquez Selem y M. en C. Germán Calva Vásquez por el tiempo brindado para la revisión y los comentarios que ayudaron a mejorar el presente trabajo.

M. en C. Galia González Hernández del LUR: Por el apoyo brindado durante mi estancia en laboratorio, tanto en la parte académica, como personal y por las pláticas tan amenas, muchas gracias.

A los miembros del laboratorio ICP-MS del Instituto de Geofísica, UNAM: Dra. Ofelia Morton Bermea, M. en C. Elizabeth Hernández Álvarez, así como a Isabel Macías, Sara Laura Ordoñez y Rodrigo Garza Galindo por las facilidades otorgadas para el procesamiento y lectura de las muestras de este trabajo, muchas gracias por su asesoría y el excelente tiempo compartido con ustedes durante mi estancia en el laboratorio.

Dr. José Villanueva Díaz del CENID-RASPA, INIFAP, Gómez Palacio, Durango: Por la oportunidad de tomar el curso de dendrocronología, su asesoría para el muestreo, y revisión del fechado de los anillos de crecimiento.

Ing. Vicenta Constante García del CENID-RASPA, INIFAP, Gómez Palacio, Durango: Por su amabilidad en contestar todas mis inquietudes sobre dendrocronología, así como la revisión y corrección en el fechado de los anillos de crecimiento.

A las autoridades del Bosque de Chapultepec y del Jardín Botánico, por las facilidades otorgadas para la toma de muestras de este trabajo.

M. en C. Flor Navarrete Cisneros, por la ayuda en el análisis de la textura de las muestras de suelo, por la grata compañía durante las comidas, por los consejos, el apoyo y ánimo para concluir este trabajo, infinitas gracias florecita.

M. en C. German Calva por las facilidades otorgadas para el uso del WinDENDRO en su Laboratorio de Contaminación Atmosférica, de la FES- Zaragoza y el asesoramiento en el conteo de anillos.

Ing. Alfredo Rodríguez Manjarrez. De la sección de Instrumentación Meteorológica del Centro de Ciencias de la Atmósfera, UNAM: Por las facilidades otorgadas para lijar los núcleos de anillos de crecimiento.

M. en A. Diana Martínez Yrizar y la M. en C. Cristina Adriano Morán, del Laboratorio de Paleoetnobotánica y Paleoambiente del Instituto de Investigaciones Antropológicas UNAM, por la ayuda en la identificación de los anillos bajo el microscopio.

Dra. Lucy Mora Palomino y la M. en C. Kumiko Shimada Miyasaka del Laboratorio de Edafología Ambiental del Instituto de Geología UNAM, por los análisis de materia orgánica en los suelos.

Adriana Martínez Jurado: Por la ayuda en el laboratorio, en los engorrosos trámites, pero sobre todo por tu amistad, sin ti el trabajo de laboratorio no hubiera sido tan divertido.

DEDICATORIA.

“He puesto mi corazón y mi alma en mi trabajo, y he perdido mi mente en el proceso”

Vincent Van Gogh

Antonia Reyes Plácido: La persona más importante en mi vida, porque las palabras no me alcanzan para describir mi admiración, amor y mucho menos para explicar todo lo que significas para mi **TE AMO MAMITA**,

A mi mejor amigo y colega **Maximino Santiago Méndez** infinitas gracias por estar ahí siempre incondicional para mí en los mejores, pero sobre todo en los peores momentos, cuando nadie más estaba y tomarme de la mano para no dejar que me perdiera en el camino. Por enseñarme el verdadero significado de la amistad. Aún nos falta mucho camino por recorrer **GRACIAS AMIGO, TE QUIERO MUCHO.**

“Que cada uno debe realizar su trabajo con seriedad y debe ser independiente, y no debemos emplear nuestra vida solamente en divertirnos; eso es lo que nuestra madre nos ha dicho siempre, pero nunca que la ciencia fuese la única carrera que merecía la pena seguir.”

Irène Joliot-Curie

ÍNDICE

1. Introducción	1
2. Antecedentes	3
3. Hipótesis	8
4. Objetivos.....	8
5. Marco teórico	9
5.1. Plantas como bioindicadores y/o biomonitores	9
5.2. Formación de anillos de crecimiento en plantas leñosas	10
5.3. Anomalías en los anillos de crecimiento	12
5.4. Dendrocronología	13
5.5. Conteo de anillos y pre-fechaado	15
5.6. Metales pesados	17
5.7. Metales en el suelo y su absorción por las plantas	18
5.8. Elementos del Grupo del Platino en ambientes urbanos	19
6. Materiales y Métodos	22
6.1. Áreas de estudio	22
6.1.1. Bosque de Chapultepec de la Ciudad de México	22
6.1.2. Barranca de Amealco, Querétaro	23
6.2. Selección de la especie	25
6.2.1 <i>Taxodium mucronatum</i> Ten	26
6.3. Fase de Campo	28
6.3.1. Recolección de muestras de anillos de crecimiento y suelos	28
6.4. Fase de Laboratorio	30
6.4.1. Procesamiento de anillos de crecimiento	30
6.4.2. Pre-fechaado y fechaado	30
6.5. Análisis de metales y EGP en anillos de crecimiento y muestras de suelos	31
6.5.1. Preparación de muestras de anillos de crecimiento para el análisis por ICP-MS	31
6.5.2. Procesamiento de muestras de suelos para el análisis en ICP-MS	33
6.5.3. Análisis de muestras por ICP-MS y control de calidad	33
6.6. Análisis complementarios de suelos	34

6.6.1. pH	34
6.6.2. Textura	34
6.6.3. Contenido de Materia Orgánica (MO)	34
6.7. Factores de enriquecimiento de los metales en anillos de <i>Taxodium mucronatum</i> Ten del Bosque de Chapultepec.....	35
7. Resultados.....	36
7.1. Suelos	36
7.1.1 Propiedades fisicoquímicas	36
7.1.2. Concentración de metales en suelos	37
7.2. Anillos de crecimiento de <i>Taxodium, mucronatum</i> Ten	42
7.2.1. Establecimiento de las dendrocronologías	42
7.2.2. Concentración de metales en anillos de crecimiento	44
7.2.3. Comportamiento de los distintos metales en anillos de crecimiento	46
7.2.4. Comportamiento de los distintos metales en anillos de crecimiento de un mismo árbol	56
7.3. Factores de enriquecimiento de los metales en anillos de crecimiento en <i>Taxodium mucronatum</i> Ten del Bosque de Chapultepec	69
7.3.1. Factores de enriquecimiento y aumento de los elementos del grupo de platino	71
8. Discusión	75
8.1. Concentraciones y comportamiento de metales en suelos y anillos de crecimiento de <i>Taxodium mucronatum</i> Ten	75
8.2. Potencial dendroquímico de <i>Taxodium mucronatum</i> Ten	76
8.3. Posibles fuentes de emisión antropogénicas	77
9. Conclusiones	80
10. Literatura citada	81
11. Anexos	88

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Estructura de la madera: Tomado y modificado de Hernández-Tapia, 2007.....	11
Figura 2. Corte teñido de anillos de crecimiento de <i>T. mucronatum</i> Ten (escala de 300 µm).....	12
Figura 3. Muestra esquemática del Skeleton Plot: Tomado de Villanueva-Díaz <i>et al.</i> , 2004.....	15
Figura 4. Simbología utilizada para facilitar el prefecchado: Modificada de Villanueva-Díaz <i>et al.</i> , 2004	16
Figura 5. Área de muestreo de la zona del Bosque de Chapultepec de la Ciudad de México. Tomado de Google Earth	23
Figura 6. Área de muestreo de la zona de Barranca de Amealco Tomado de Google Earth.....	24
Figura 7. <i>T. mucronatum</i> Ten (Tomado de: www. bdi.conabio.gob.mx).....	25
Figura 8. Mapa con la red de cronologías de anillos de árboles con edades que van desde por lo menos los 200 hasta más de 500 años de edad. Los triángulos negros representan las cronologías hechas con el género <i>Taxodium</i> para México y Norte América. Tomado de Stahle <i>et al.</i> , 2012.....	26
Figura 9. A) Rama provista de conos femeninos, B) Escama de cono femenino maduro: a) Semillas; C) Amento masculino: b) escamas, c) brácteas protectoras (A: modificada de www. bdi.conabio.gob.mx , B y C. Modificadas de: Rzedowski, 2001).....	27
Figura 10. Individuo TX-II-BA de <i>T. mucronatum</i> Ten en Barranca de Amealco, Querétaro.....	28
Figura 11. Secuencias de anillos de crecimiento de <i>T. mucronatum</i> Ten del Bosque de Chapultepec.....	29
Figura 12. Muestras de secuencias de anillos de crecimiento colocadas y pulidas en bastidores.....	30
Figura 13. Muestra esquemática del Skeleton Plot de una secuencia de anillos de crecimiento de <i>T. mucronatum</i> Ten del Bosque de Chapultepec.....	31
Figura 14. A) Secuencias de anillos de crecimiento y herramientas de corte B.) Muestras cortadas con resolución quinquenal, C) Micromolino de Vibración, D) Muestras molidas.....	32
Figura 15. Espectrómetro modelo iCAP-Q de la marca Thermo Scientific del Instituto de Geofísica UNAM.	34
Figura 16. Gráficas de los metales con mayores concentraciones en suelos de ambas zonas de estudio: A) Zn, B) Pb, C) Ni y D) Cu. Las barras en colores corresponden a la zona de Chapultepec y las barras en blanco y negro a la zona de Amealco.....	40
Figura 17. Gráficas de los metales con concentraciones intermedias en suelos de ambas zonas de estudio. A) Mo, B) Sb y C) Cd. Las barras en colores corresponden a la zona de Chapultepec y las barras en blanco y negro a la zona de Amealco.....	40
Figura 18. Gráficas de las concentraciones de los elementos del grupo del platino para suelos de ambas zonas de estudio: A) Pt, B) Pd y C) Rh. Las barras en colores corresponden a la zona de Chapultepec y las barras en blanco y negro a la zona de Amealco.	41
Figura 19. A) Reconocimiento de crecimiento anual B) Fotografía de las muestras TX-V del Bosque de Chapultepec.	42
Figura 20. Madera de compresión de una de las muestras de Barranca de Amealco, aumento 5x.	43
Figura 21. Concentraciones de Cd en anillos de crecimiento de los árboles en ambas zonas de estudio a través del tiempo.....	47
Figura 22. Concentraciones de Cu en anillos de crecimiento de los árboles en ambas zonas de estudio a través del tiempo.....	48
Figura 23. Concentraciones de Mo en anillos de crecimiento de los árboles en ambas zonas de estudio a través del tiempo.....	49
Figura 24. Concentraciones de Ni en anillos de crecimiento de los árboles en ambas zonas de estudio a través del tiempo.....	50

Figura 25. Concentraciones de Pb en anillos de crecimiento de los árboles en ambas zonas de estudio a través del tiempo.....	51
Figura 26. Concentraciones de Sb en anillos de crecimiento de los árboles en ambas zonas de estudio a través del tiempo.....	52
Figura 27. Concentraciones de Zn en anillos de crecimiento de los árboles en ambas zonas de estudio a través del tiempo.....	53
Figura 28. Concentraciones de Pd en anillos de crecimiento de los árboles en ambas zonas de estudio a través del tiempo (el árbol TX-VI se presenta en el eje secundario)	54
Figura 29. Concentraciones de Pt en anillos de crecimiento de los árboles en ambas zonas de estudio a través del tiempo (el árbol TX-VI se presenta en el eje secundario)	55
Figura 30. Concentraciones de Rh en anillos de crecimiento de los árboles en ambas zonas de estudio a través del tiempo (el árbol TX-VI se presenta en el eje secundario)	56
Figura 31. Tendencias de los metales en anillos de crecimiento del árbol TX-V del Bosque de Chapultepec. A) Ni y Cd, B) Cu, Zn y Pb este último se muestra en eje secundario; C) Sb y Mo este último en eje secundario; C) Cd....	57
Figura 32. Tendencias de los EGP en anillos de crecimiento del árbol TX-V del Bosque de Chapultepec (el Pt se muestra en el eje secundario)	58
Figura 33. Gráfica de promedios totales, promedio anterior al año 1991 (Pre 91) y promedio posterior al año 1991 (Post 91), de los EGP del árbol TX-V de la zona de Chapultepec.	59
Figura 34. Tendencias de los distintos metales en anillos de crecimiento del árbol TX-VI del Bosque de Chapultepec. A) Mo; B) Pb y Zn, este último se muestra en el eje secundario y; C) Cu, Ni, Cd y Sb, este último se muestra en el eje secundario	60
Figura 35. Tendencias de los EGP en anillos de crecimiento del árbol TX-VI del Bosque de Chapultepec (el Pt se muestra en el eje secundario)	61
Figura 36. Gráfica de promedios totales, promedio anterior al año 1991 (Pre 91) y promedio posterior al año 1991 (Post 91), de los EGP del árbol TX-VI.....	61
Figura 37. Tendencias de los distintos metales en anillos de crecimiento del árbol TX-VII del Bosque de Chapultepec. A) Zn y Cu; B) Mo y Ni, este último se muestra en el eje secundario; C) Pb y Sb, este último se muestra en el eje secundario y D) Cd.....	63
Figura 38. Tendencias de los EGP en anillos de crecimiento del árbol TX-VII del Bosque de Chapultepec (el Pt se muestra en el eje secundario)	64
Figura 39. Gráfica de promedios totales, promedio anterior al año 1991 (Pre 91) y promedio posterior al año 1991 (Post 91), de los EGP del árbol TX-VII.....	64
Figura 40. Tendencias de los distintos metales en anillos de crecimiento del árbol TX-VIII del Bosque de Chapultepec. A) Ni, Pb y Mo; B) Zn; C) Cu; D) Sb y Cd.....	66
Figura 41. Tendencias de los distintos metales en anillos de crecimiento del árbol TX-II de Barranca de Amealco. A) Mo B) Ni, Pb y Zn, este último se muestra en el eje secundario y C) Sb, Cd y Cu, este último se muestra en el eje secundario	67
Figura 42. Tendencias de los EGP en anillos de crecimiento del árbol TX-V-BA de Barranca de Amealco, el Pd se encuentra en el eje secundario	68
Figura 43. Factores de enriquecimiento en anillos de crecimiento de los árboles del Bosque de Chapultepec: A) Cd, el árbol TX-VI es el único que se muestra en el eje secundario; B) Cu, C) Mo y D) Ni.....	70
Figura 44. Factores de enriquecimiento en anillos de crecimiento de los árboles del Bosque de Chapultepec: A) Pb, B) Sb y D) Zn.....	71
Figura 45. Factores de enriquecimiento de los EGP en anillos de crecimiento de los árboles del Bosque de Chapultepec.	72

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Estudios con anillos de crecimiento de árboles y otros tejidos vegetales como indicadores de impacto antropogénico en zonas urbanas.....	6-7
Tabla 2. Propiedades fisicoquímicas del suelo de Barranca de Amealco y Bosque de Chapultepec.....	37
Tabla 3. Valores de concentraciones para los suelos superficiales y a 30 cm de profundidad en ambas zonas de estudio	39
Tabla 4. Comparación de concentraciones obtenidas en este trabajo y las obtenidas por Morton-Bermea <i>et al.</i> (2009) para suelos superficiales del Bosque de Chapultepec	42
Tabla 5. Años estimados para las secuencias de anillos de crecimiento de <i>T. mucronatum</i> Ten de ambas zonas de estudio, y el año de transición de albura-duramen	44
Tabla 6. Promedios de las concentraciones de metales en anillos de crecimiento de <i>T. mucronatum</i> Ten de ambas zonas de estudio, analizados mediante iCAP-Q.....	45
Tabla 6a. Promedios de las concentraciones de los EGP en anillos de crecimiento de <i>T. mucronatum</i> Ten de ambas zonas de estudio, analizados mediante iCAP-Q.....	46
Tabla 7. Correlaciones del Cd entre los anillos de crecimiento de los árboles del Bosque de Chapultepec (n-2=8 y p< 0.025).....	46
Tabla 8. Correlaciones del Cu entre los anillos de crecimiento de los árboles del Bosque de Chapultepec, los valores resaltados en negro son valores estadísticamente significativos (n-2=8 y p< 0.025).....	47
Tabla 9. Correlaciones del Mo entre los anillos de crecimiento de los árboles del Bosque de Chapultepec, los valores resaltados en negro son valores estadísticamente significativos (n-2=8 y p< 0.025).....	48
Tabla 10. Correlaciones del Ni entre los anillos de crecimiento de los árboles de la zona del Bosque de Chapultepec. (n-2 =8 y p< 0.025).....	49
Tabla 11. Correlaciones del Pb entre los anillos de crecimiento de los árboles del Bosque de Chapultepec (n-2=8 y p< 0.025).	50
Tabla 12. Correlaciones del Sb entre los anillos de crecimiento de los árboles del Bosque de Chapultepec, los valores resaltados en negro son valores estadísticamente significativos (n-2=8 y p< 0.025).....	51
Tabla 13. Correlaciones del Zn entre los anillos de crecimiento de los árboles del Bosque de Chapultepec, los valores resaltados en negro son valores estadísticamente significativos (n-2=8 y p< 0.025).	52
Tabla 14. Correlaciones del Pd entre los anillos de crecimiento de los árboles del Bosque de Chapultepec, los valores resaltados en negro son valores estadísticamente significativos (n-2=8 y P< 0.025)	53
Tabla 15. Correlaciones del Pt entre los anillos de crecimiento de los árboles del Bosque de Chapultepec, los valores resaltados en negro son valores estadísticamente significativos. (n -2 =8 y P< 0.025).....	54
Tabla 16. Correlaciones del Rh entre los anillos de crecimiento de los árboles del Bosque de Chapultepec, los valores resaltados en negro son valores estadísticamente significativos (n-2=8 y P< 0.025).	55
Tabla 17. Correlaciones significativas entre los metales en anillos de crecimiento del árbol TX-V del Bosque de Chapultepec (G.L=8, P<0.01).....	56
Tabla 18. Correlaciones significativas entre los metales en anillos de crecimiento del árbol TX-VI del Bosque de Chapultepec (G.L=8, P<0.01).....	60
Tabla 19. Correlaciones significativas entre los metales en anillos de crecimiento del árbol TX-VII del Bosque de Chapultepec (G.L=8, P<0.01).....	62

Tabla 20. Correlaciones significativas entre los metales en anillos de crecimiento del árbol TX-VIII del Bosque de Chapultepec (G.L=8, P<0.01).....	65
Tabla 21. Correlaciones significativas entre los metales en anillos de crecimiento del árbol TX-II de Barranca de Amealco (G.L=8, P<0.01).....	66
Tabla 22. Correlaciones significativas entre los EGP en anillos de crecimiento del árbol TX-V-BAde Barranca de Amealco (G.L=8, P<0.01).....	68
Tabla 23. Aumentos calculados de los EGP en anillos de crecimiento de los árboles en ambas zonas de estudio en quinquenios posteriores a la introducción de los convertidores catalíticos	73

RESUMEN

El aumento incontrolado de la población en las zonas urbanas ha provocado a su vez un aumento en la concentración de contaminantes, siendo el tráfico vehicular una de las actividades que produce mayor cantidad de emisiones de sustancias tóxicas como óxidos de carbono, nitrógeno, azufre, hidrocarburos, aldehídos, metales pesados y elementos del grupo del platino. Dichas sustancias representan a largo plazo un riesgo a la salud de los organismos vivos que habitan dichas zonas. El monitoreo de las concentraciones de éstos contaminantes es de gran importancia, debido a que permanecen transitoriamente en el aire hasta que se depositan en el suelo, agua y vegetación, acumulándose así a lo largo del tiempo. En los últimos años se ha utilizado como herramienta de monitoreo a la vegetación que asimila los contaminantes a los que está expuesta. Este tipo de monitoreo, el biomonitoreo, presenta como la principal ventaja la posibilidad de realizar estudios a través de un intervalo largo de tiempo, como es el caso de los anillos de crecimiento anual de los árboles.

En el presente trabajo se evaluó la capacidad de los anillos de crecimiento anual de la especie *Taxodium mucronatum* Ten de asimilar metales, asociados por estudios previos principalmente a alto tráfico vehicular como: Cd, Cu, Mo, Ni, Pb, Sb, Zn y elementos del grupo del platino (Pd, Pt y Rh) (EGP). La amplia distribución de la especie permitió el análisis de muestras provenientes del Bosque de Chapultepec, ubicado dentro de una zona urbana con alto impacto antropogénico como lo es la Ciudad de México, y comparar muestras provenientes de una zona no urbana (Barranca de Amealco, Querétaro), la cual fue utilizada como zona control. Así mismo, se analizó la concentración de los mismos metales en el suelo donde crecen estos árboles. Las concentraciones de todos los metales de interés en este estudio se determinaron mediante Espectrometría de Masas con Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP-MS, por sus siglas en inglés).

En suelos del Bosque de Chapultepec se encontró un enriquecimiento, en comparación con los suelos de la zona control, para Cd, Cu, Ni, Pb, Rh, Sb y Zn. Las concentraciones de los metales en anillos de crecimiento se encontraron el siguiente orden: Zn > Cu > Ni > Pb con concentraciones promedio entre 0.252 y 82 mg/Kg, seguido de Mo > Cd > Sb (0.0006 a 0.150 mg/Kg), y los EGP: Pd > Rh > Pt con concentraciones de 0.23 a 17.3 µg/kg. Las tendencias de concentración de los elementos estudiados en las secuencias de anillos de crecimiento en la zona urbana presentaron correlaciones significativas al comparar entre los árboles (r entre 0.732 y 0.978, $P < 0.025$), presentando los EGP las mayores correlaciones (r entre 0.617 y 0.985, $P < 0.025$), y entre los elementos dentro de un mismo árbol (r 0.64 a 0.99, $P < 0.01$). Se observó que prácticamente todos los elementos analizados de la zona urbana se encuentran enriquecidos con respecto a la zona control, principalmente en los últimos años (posteriores a 1990), con excepción del Pb, haciéndose más notoria en la década del año 2000, indicando el aumento de las emisiones en este sitio. Para la zona control también hay un aumento en las concentraciones; sin embargo, éste no es tan drástico como lo observado en la zona urbana. Las correlaciones significativas para los metales entre los diferentes árboles de la zona urbana, y la diferencia con las tendencias encontradas en los anillos de la zona control, hacen posible descartar la movilidad radial de dichos elementos en los anillos de la especie *T. mucronatum* Ten. Por otro lado, las correlaciones significativas entre los diferentes metales en un mismo árbol, indican que dichos elementos provienen de una misma fuente, especialmente para los EGP que tienen como fuente los convertidores catalíticos.

Estos resultados demuestran la viabilidad de utilizar los anillos de crecimiento de *T. mucronatum* Ten como bioindicadores del aumento de metales y elementos del grupo del platino en entornos urbanos, ya que los translocan a la madera del tronco, sin presentar una movilidad radial de éstos.

ABSTRACT

The uncontrolled population growth in urban areas has led to an increase in the concentration of pollutants, mainly those associated with vehicular traffic such as carbon, nitrogen and sulphur oxides, hydrocarbons, aldehydes, heavy metals and platinum group elements. These substances are a long-term risk to organisms living in such areas, thus monitoring their concentration is relevant as they may persist for some time in the air, and then settle on either soils, water or vegetation, leading to their accumulation in the environment. Vegetation that assimilates the pollutants they are exposed to, have been used in recent years as a monitoring tool. This kind of monitoring, the biomonitoring, has as main advantage the possibility of performing long term studies, as is the case with tree ring sequences.

This research is an evaluation of the capacity of tree rings of *Taxodium mucronatum* Ten to assimilate metals previously associated with vehicular traffic and other urban activities, such as: Cd, Cu, Mo, Ni, Pb, Sb, Zn, and the platinum group elements (Pd, Pt, Rh) (PGE). The extensive distribution of this tree species in Mexico opened the possibility of sampling tree ring sequences from Bosque de Chapultepec, located inside the highly impacted urban area of Mexico City, and compared them to samples obtained in a non-urban area used as background (Barranca de Amealco, Querétaro). The concentrations of the metals, both in tree ring samples and in the soils where the trees are growing, were analysed by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS).

In soils from Chapultepec Park, an enrichment was found, as compared to the control area soils, for Cd, Cu, Ni, Pb, Rh, Sb y Zn. The concentration of the elements in tree ring samples were found in the following order: Zn > Cu > Ni > Pb with average concentrations between 0.252 and 82 mg/Kg (ppm), followed by Mo > Cd > Sb (from 0.0006 to 0.150 mg/Kg, and the PGE Pd > Rh > Pt with concentrations from 0.023 to 17.3 µg/Kg. The concentration trends for the metals in the studied tree rings in the urban area showed significant correlations as compared between different trees (r ranging between 0.732 and 0.978, $P < 0.025$), PGE presenting the highest correlations (r between 0.617 and 0.985, $P < 0.025$); and for elements within individual tree (r 0.64 a 0.99, $P < 0.01$). It was observed that almost all the analyzed elements, except Pb, are enriched in the urban area with respect to the control area, principally in recent years (after 1990) more evident in in the 2000s decade, showing an increment of emissions in this urban area. For the control area, the concentrations increase; however, this is not as drastic as what was observed for urban area. Significant correlations for metals between trees from urban area, and the difference with the trends found in the tree rings from the control area, make it possible to discard radial mobility of these elements in tree rings of *T. mucronatum* Ten. On the other hand, significant correlations between different metals in the same tree, suggest that these elements come from the same source, particularly for PGE whose main source are the catalytic converters.

These results show the potential of using tree rings of *T. mucronatum* Ten as a bioindicators of the increase of metals and EGP in urban environments, which are translocated to the stem wood, without presenting radial mobility.

1. INTRODUCCIÓN

De acuerdo con las perspectivas de la urbanización mundial, más de la mitad de 6.9 mil millones de habitantes del mundo viven ahora en áreas urbanas, probablemente llegando al 68.7 % en 2050. Por lo que estos ambientes se vuelven muy importantes en lo que respecta a salud y bienestar humano (Luo *et al.*, 2012). El aumento incontrolado de la población en zonas urbanas, ha provocado a su vez un aumento en las fuentes y las emisiones de contaminantes (automóviles, industrias, etc.). De esto nace el interés de monitorear diversos contaminantes que diariamente son emitidos al ambiente y que a largo plazo se pueden convertir en un peligro para la salud de los organismos que habitan estas áreas.

El tráfico vehicular es una de las principales actividades antropogénicas que produce emisiones de diversas sustancias tóxicas, dentro de las cuales se encuentran los óxidos de carbono, nitrógeno, azufre, hidrocarburos, aldehídos, metales tales como: Cd, Zn, Cr, Fe, Pb, Cr, Ni, V, Mn; y elementos del grupo del platino (Pt, Pd, Rh y Ru) (Sobrova *et al.*, 2012). El aumento del tráfico vehicular en las áreas urbanas ha conllevado a un incremento y acumulación de las concentraciones de estos contaminantes en el aire, polvo de la calle, suelo, vegetación y organismos que habitan estas áreas.

México es considerado uno de los países más poblados y contaminados en Latinoamérica, contando para el año 2015 con una superficie total de 22, 940.50 Km² de áreas urbanas y una población total para el mismo año de 112. 336, 538 habitantes (INEGI, 2015). En la Ciudad de México y su zona metropolitana, debido a un grado cada vez mayor de las actividades urbanas, el medio ambiente está siendo impactado principalmente por contaminantes generados por el transporte. Se estima que son emitidas más de 4.5 millones de toneladas al año de sustancias peligrosas, dentro de este grupo de sustancias se encuentran un número considerable de compuestos orgánicos y elementos químicos, así como los metales pesados, los llamados semi metales (por ejemplo arsénico y antimonio) y compuestos organometálicos (como el tributilo estaño), entre muchos otros contaminantes.

El monitoreo de contaminantes es comúnmente realizado de manera directa mediante equipo especializado, diseñado específicamente para estos fines o con la construcción de modelos que representan la propagación de los contaminantes. El impacto urbano antropogénico se ha evaluado en términos de la determinación de la concentración de metales en suelos (por ejemplo Li *et al.*, 2004; Morton-Bermea *et al.*, 2009), en vegetación urbana (Guzmán-Morales *et al.*, 2011), o en material particulado (Rauch *et al.*, 2006). Así mismo, se ha evaluado en términos de la concentración de CO₂ fósil a partir del monitoreo de la concentración de ¹⁴C en atmósferas urbanas (Beramendi-Orosco *et al.*, 2013; Levin *et al.*, 2008; Riley *et al.*, 2008). Sin embargo, estos estudios evalúan el estado actual de niveles de contaminación del ambiente, siendo también relevante realizar reconstrucciones históricas del impacto de las actividades urbanas e industriales con el fin de entender mejor los efectos a largo plazo y el ciclo de los contaminantes en el ambiente.

En los últimos años se ha utilizado con mayor frecuencia la vegetación como herramienta de monitoreo de los contaminantes a los que están expuestas (Ataabadi *et al.*, 2010). Este tipo de monitoreo, el biomonitoreo, ha sido cada vez más recurrente debido a la facilidad de obtención de la muestra, menor costo, la posibilidad de un área de muestreo amplia y, en algunos casos, permite realizar monitoreo a

través de un intervalo largo de tiempo como sucede con los árboles que generan anillos de crecimiento anuales.

Los anillos de crecimiento de árbol poseen la capacidad de registrar las condiciones fisicoquímicas y ambientales en las que se formaron, por lo que pueden utilizarse como buenos bioindicadores para periodos largos y con resolución anual, siendo éste el fundamento de la dendroquímica (Patrick y Farmer, 2006). Se ha demostrado un fuerte vínculo entre la química del tejido de la vegetación y la química del suelo; por esto los anillos de árbol son una fuente única de datos a largo plazo, ofreciendo un biomonitoreo en retrospectiva de la contaminación ambiental de la zona donde crecen estos organismos. Sin embargo, es necesario evaluar a cada especie por separado para descartar que se presente movimiento radial de los metales entre anillos (Witte *et al.*, 2004).

México posee diversas especies de árboles de las cuales se ha observado que algunas poseen un potencial dendrocronológico, como: *Pseudotsuga menziesii*, *Pinus cooperi*, *Pinus jeffreyi*, *Pinus ponderosa*, *Pinus monticola*, *Pinus lambertiana*, *Pinus contorta*, *Abies concolor*, *Abies magnifica*, *Pinus leiophylla*, *Pinus pseudostrubus*, *Pinus montezumae*, *Pinus teocote*, *Pinus ponderosa*, *Pinus cembroides* Zucc y *Taxodium mucronatum* Ten, entre otras (Villanueva-Díaz *et al.*, 2005; Pompa-García *et al.*, 2013; Sheppard *et al.*, 2009; Sheppard *et al.*, 2008, Constante *et al.*, 2009; Stahle *et al.*, 2012 y Therrell, 2002). La especie *Taxodium mucronatum ten*, elegida para el presente estudio, es quizás la especie más longeva de México, que llega con frecuencia a superar los mil años de edad, es una conífera semi-caducifolia o caducifolia que se distribuye desde el sureste de los Estados Unidos de América, gran parte de la República Mexicana y región occidental de Guatemala (Villanueva Díaz *et al.*, 2011). Estas características la convierten en una especie idónea para poder generar una cronología del impacto antropogénico.

2. ANTECEDENTES

De acuerdo con las perspectivas de la urbanización mundial, más de la mitad de 6.9 millones de habitantes del mundo viven ahora en áreas urbanas, probablemente llegando al 68.7 % en 2050. Por lo tanto estos ambientes se vuelven muy importantes en lo que respecta a salud y bienestar humano (Luo *et al.*, 2012). Las actividades industriales y económicas están más concentradas en estas áreas, por lo cual las ciudades se han convertido en el centro geográfico más importante de consumo de recursos y también en una de las mayores fuentes de emisiones de diversos contaminantes, los cuales son causantes de diversos problemas ambientales. Entre los principales contaminantes se encuentran los metales pesados, los cuales se presentan en una densidad mayor a 5 g/cm³ y pueden convertirse en nocivos cuando se encuentran en concentraciones elevadas (Alcalá *et al.*, 2009).

México es considerado uno de los países más poblados y contaminados en Latinoamérica, contando para el año 2015 con una superficie total de 22, 940.50 km² de áreas urbanas y una población total para el mismo año de 119 530 753 habitantes (INEGI, 2015).

La región de la meseta central de México comprende el 33% de la población del país, incluyendo la ciudad de México y los estados circundantes de Morelos, Estado de México, Puebla, Tlaxcala y Querétaro; esta región ha sido designada como megalópolis o una extensa área metropolitana o un conjunto de áreas metropolitanas continuas. La Ciudad de México es una de las ciudades más contaminada en Latinoamérica a pesar de la mejora en las tendencias de la calidad del aire desde la década de 1990s. Las emisiones antropogénicas regionales son en gran parte resultado de la combustión para la generación de energía, actividades industriales, el tráfico de vehículos de motor, actividades residenciales, así como el uso de fertilizantes, pesticidas, y la producción de combustibles (Baumgardner *et al.*, 2012).

La Ciudad de México y su área metropolitana tienen una población de 20 millones en un área de solo 4700 km² (INEGI, 2014). Por lo que el impacto antropogénico asociado al incremento incontrolado de la población, la urbanización y la tasa industrial, afecta seriamente la calidad del medio ambiente urbano, representando además un riesgo para la salud humana (Morton-Bermea *et al.*, 2009). Se estima que en la zona metropolitana se genera un total de más de 4.5 millones de toneladas por año de sustancias potencialmente peligrosas, entre las que se encuentran un número considerable de compuestos orgánicos y elementos químicos incluyendo los metales pesados, los llamados semi-metales (por ejemplo arsénico y antimonio) y compuestos organometálicos (como el tributilo estaño) (Markert *et al.*, 2011).

Dentro de los contaminantes que afectan al ambiente en zonas urbanas se ha prestado principal atención a los metales debido a su efecto negativo sobre el medio ambiente cuando se encuentran en altas concentraciones. Muchos de los metales están a menudo presentes de manera natural en los suelos, generalmente en concentraciones a nivel de traza, incluso algunos de estos son necesarios para los organismos vivos. Sin embargo, en altas concentraciones son tóxicos (Guala *et al.*, 2010). El aumento de las actividades humanas (minería, agricultura, industrias, automóviles, etc.) ha intensificado las emisiones de estos elementos, resultando en el aumento, la acumulación y su prevalencia en el

medioambiente (suelos, agua, tejidos de organismos, o atmósfera), con la consiguiente alteración de los ciclos biogeoquímicos, favoreciendo de este modo un aumento en las formas disponibles, no solo en los ecosistemas terrestres y acuáticos, sino también en la atmósfera.

Los elementos tóxicos son extremadamente variables en el espacio y tiempo, el grado y la medida en que se distribuyen depende del tipo de fuente, de su composición y las condiciones climáticas. Por lo que son necesarias herramientas confiables para identificar las principales fuentes de emisión y zonas de mayor riesgo ambiental (Bonanno, 2014 y Ataabadi *et al.*, 2010), así como su constante monitoreo, el cual juega un rol importante para la implementación de acciones apropiadas, el entendimiento de los riesgos a corto y mediano plazo asociados a la liberación y presencia de éstos y otros contaminantes, como los elementos del grupo de platino (EGP) y los gases de efecto invernadero.

El impacto urbano antropogénico ha sido evaluado en términos de la determinación de la concentración de metales en suelos (por ejemplo Morton-Bermea *et al.*, 2009; Li *et al.*, 2004), en vegetación urbana (Guzmán-Morales *et al.*, 2011), o en material particulado (Rauch *et al.*, 2006); Así mismo, se ha evaluado en términos de la concentración de CO₂ fósil a partir del monitoreo de la concentración de ¹⁴C en atmósferas urbanas (Beramendi-Orosco *et al.*, 2013, Levin *et al.*, 2008; Riley *et al.*, 2008). Sin embargo, estos estudios evalúan el estado actual de niveles de contaminación al ambiente, siendo también relevante realizar reconstrucciones históricas del impacto de las actividades urbanas e industriales con el fin de entender mejor los efectos a largo plazo y el ciclo de los contaminantes en el ambiente.

La calidad del medio ambiente puede ser monitoreada por medición directa de los contaminantes en el aire o en deposición, mediante la construcción de modelos que representan la propagación de contaminantes, o mediante el uso de organismos que asimilan contaminantes (biomonitores) (Ataabadi *et al.*, 2010). Los biomonitores se han convertido en una de las herramientas más importantes y más ampliamente utilizadas en el monitoreo ambiental, debido a su bajo costo, la variedad de especies y la cantidad de material biológico disponible. Se pueden utilizar materiales tales como: musgos, líquenes, cortezas de árbol, anillos de crecimiento, hojas y helechos; proporcionando información sobre la biodisponibilidad de un contaminante dado el paso del tiempo, lo que permite en ciertos casos comparar entre niveles de contaminación en diferentes áreas geográficas (Conti, 2001 y Bonanno, 2014).

En áreas urbanas contaminadas la vegetación juega un papel ecológico y sanitario cada vez más importante, ayuda a mitigar algunos de los efectos negativos del medio ambiente urbano como las escorrentías de aguas pluviales, el efecto de la isla de calor, el secuestro de carbono y actúa como sumidero de contaminación (Baumgardner *et al.*, 2012 y Thawale *et al.*, 2011). Por esto las investigaciones más recientes sobre espacios verdes han dirigido su atención hacia la relación entre el arbolado y la sostenibilidad urbana para determinar el papel de la vegetación como indicadora de las condiciones medioambientales (Alcalá *et al.*, 2009).

Diversas especies vegetales han sido estudiadas para asociar los niveles de contaminación derivada principalmente del tránsito vehicular, emisiones industriales y domésticas. Se ha encontrado relación

entre el impacto antropogénico de estas actividades, con las concentraciones de contaminantes encontradas en distintos tejidos de la vegetación como tallos, raíces, madera, frutos o material foliar (Tabla 1).

Varias publicaciones reportan la capacidad de los árboles que generan anillos de crecimiento de registrar las condiciones fisicoquímicas y ambientales en las que se formó cada anillo por lo que pueden utilizarse como buenos bioindicadores (éste es el fundamento de la dendroquímica) (Patrick y Farmer, 2006). Se ha demostrado un fuerte vínculo entre la química del tejido de la vegetación y la química del suelo; por esto los anillos de árbol son una fuente única de datos a largo plazo y ofrece un biomonitoreo en retrospectiva de la contaminación ambiental de la zona donde crecen estos organismos. Sin embargo, es necesario evaluar a cada especie por separado para descartar que se presente movimiento radial de los metales entre anillos y que las variaciones de las concentraciones en los anillos sean realmente consecuencia de las variaciones en las concentraciones ambientales de dichos elementos (Witte *et al.*, 2004).

Matriz ambiental	Ciudad	Elementos	Técnica	Referencia
Anillos de crecimiento de <i>Picea abies</i> (L.)	Ranshofen, Austria	Ca, Sr, Ba, Zn, Co, Cr, Mn, Al, Pb, Fe y Cd	LA-ICPMS e ICP-MS	Prohaska <i>et al.</i> , 1998.
Anillos de crecimiento de <i>Abies religiosa</i>	Desierto de los leones, Ciudad de México	Pb, Cd y Zn	ICP-MS	Watmough y Hutchinson, 1999.
Anillos de crecimiento de <i>Pinus sylvestris</i>	Suecia	Li, Be, Al, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Rb, Sr, Y, Zr, Rh, Ag, Cd, Sn, Sb, Cs, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hf, Pt, Au, Hg, Pb, Bi, Th y U	ICP-MS	Pearson <i>et al.</i> , 2006.
Suelo y hojas de <i>Ligustrum japonicum</i> y <i>Ficus benjamina</i>	Parque en el centro de la Ciudad de México	Fe, Cu, Zn y Pb	PIXE	Solís <i>et al.</i> , 2007.
Anillos de crecimiento de <i>Rhizophora apiculata</i>	Península de Leizhou a lo largo de la costa norte del Mar meridional de China.	Tierras raras La, Cr, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb. Dy. Y, Ho. Er, Yb y Lu. Elementos traza: Li, Ti, V, Cr, Co, Ni, Cu. Zn, Ga, Sr, Mo, Ag, Cd, Sn, Sb, Ba, Pb, Tl, Th y U	ICP-MS	Ke-Fu Yu <i>et al.</i> , 2007.
Anillos de crecimiento de <i>Caesalpinia peltophoroides</i>	San Paulo Brasil	P, K, Ca, Ti, Fe, Sr, Ba y Pb	SR-TXRF	Sirito de Vives <i>et al.</i> , 2007.
Anillos de crecimiento de <i>Fraxinus pennsylvanica</i>	Quebec, Canadá.	As, Cd, Cu, Ni, Zn e Hidrocarburos (C ₁₀ – C ₅₀)	ICP-MS	St-Laurent <i>et al.</i> , 2009

Hojas de <i>Melia azedarach</i> , <i>Fraxinus spp</i> , <i>Cupressus arizonica</i> y <i>Platanus occidentalis</i> .	Chihuahua, México	Fe, Mn y Mg	Espectrometría óptica con plasma acoplado inductivamente	Alcalá <i>et al.</i> , 2009.
Suelos superficiales, hojas y corteza de <i>Thuja orientalis</i> y <i>Photina serrulata</i>	Irán	Al, Fe, Ni y Pb	ICP-AES	Ataabadi <i>et al.</i> , 2010.
Hojas, corteza y Anillos de <i>Quercus rubra</i> , <i>Populus saccharinum</i> , <i>Populus deltoides</i> , <i>Salix spp</i> , <i>Acer saccharum</i> , <i>Acer rubrum</i>	Ontario	Mercurio	Analizador de fluorescencia atómica	Siwik, Campbell y Mierle, 2010.
Anillos de crecimiento de <i>Fagus sylvatica L.</i>	Macedonia	N, P, K, CA, Mg, Fe, Na, Mn, Zn, Cu, Pb, Cd y Co.	EAA	Hristovski y Melovski. 2010.
Anillos de crecimiento de <i>Pinus latteri</i>	Zambia	Co, Cu, Mn, Pb y ²⁰⁶ Pb/ ²⁰⁷ Pb	ICP-MS	Mihaljevič <i>et al.</i> , 2011.
Hojas de <i>Ficus benjamina</i>	Ciudad de México	V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Sb y Pb	ICP-MS	Guzmán-Morales <i>et al.</i> , 2011.
Anillos de crecimiento de <i>Prosopis juliflora</i>	San Luis Potosí México	Cu, Pb y Zn	ICP-MS	Beramendi-Orosco <i>et al.</i> , 2013
Anillos de crecimiento de <i>Pinus tabulaeformis Carr.</i>	China	K, Ca, Mg, Mn, Cu, Zn, Al, Pb y Cd.	ICP-AES y AAS.	Mingxing <i>et al.</i> , 2013.
Anillos de crecimiento de <i>Kalopanax septemlobus</i>	China	Pb y Zn	ICP-MS	Xiaogang Xu, <i>et al.</i> , 2014.

Tabla 1. Estudios con anillos de crecimiento de árboles y otros tejidos vegetales como indicadores de impacto antropogénico en zonas urbanas.

3. HIPÓTESIS

Los anillos de crecimiento de *Taxodium mucronatum* Ten registran las variaciones ambientales de la zona en la que crecen; así mismo, asimilan e incorporan los metales presentes en el suelo sin presentar movilidad radial. Estas características los convierten en bioindicadores históricos de los cambios de concentraciones de metales en el medio ambiente

4. OBJETIVOS

General.

- ♣ Evaluar el potencial dendroquímico de la especie *Taxodium mucronatum* Ten como bioindicador de impacto antropogénico en una zona urbana.

Particulares.

- ♣ Determinar las concentraciones de los metales antropogénicos en las secuencias de anillos de crecimiento de *Taxodium mucronatum* Ten y en los suelos en los que éstos crecen.
- ♣ Comparar los patrones de las concentraciones de los metales entre las diferentes secuencias, tanto de la zona control como de la zona urbana, con el fin de evaluar si presentan movilidad radial.
- ♣ Comparar los patrones de las concentraciones de los diferentes metales dentro de un mismo árbol con el fin de determinar las posibles fuentes.
- ♣ Establecer una cronología de impacto antropogénico para la Ciudad de México, basada en los metales analizados y en comparación con la zona control.

5. MARCO TEÓRICO

5.1. Plantas como bioindicadores y/o biomonitores.

El biomonitoreo es un método para observar el impacto de los factores externos que pueden afectar la calidad de los ecosistemas y su desarrollo durante un periodo largo o de la determinación de las diferencias entre un sitio y otro (Markert *et al.*, 1999). Diversos organismos vivos, como plantas, musgos, líquenes, invertebrados, mamíferos, peces, plancton, moluscos y aves, son comúnmente utilizados como especies bioindicadoras y/o biomonitoras en diferentes ambientes. Para que los organismos puedan utilizarse como bioindicadores o biomonitores deben proporcionar información sobre el grado de contaminación o degradación de un ecosistema. La diferencia entre éstos dos tipos de organismos es que un bioindicador se define como un organismo (o parte de un organismo o comunidad de organismos) capaz de dar información cualitativa de la calidad de su ambiente (o parte del ambiente); mientras que un biomonitor es un organismo (o parte de un organismo o comunidad de organismos) capaz de dar información cuantitativa de la calidad del ambiente (Markert, 2007). Un biomonitor es siempre un bioindicador, pero un bioindicador no siempre cumple las cualidades de un biomonitor (Markert, 1993).

En muchas ciudades los metales y otros contaminantes en el aire no son rutinariamente monitoreados con medidores total o semiautomáticos de uso común en los programas de vigilancia de contaminación, debido a los elevados costos y a las dificultades técnicas. Este es un serio problema ya que el tráfico vehicular es de las principales fuentes de emisión de partículas finas y metales en los ambientes urbanos los cuales pueden representar un riesgo para la salud los seres vivos (Monaci *et al.*, 2000).

En las zonas en donde no se realiza un monitoreo rutinario de contaminantes, o para complementar la información obtenida de los medidores automáticos, se ha utilizado a las plantas como bioindicadores o biomonitores. Las ventajas de este método son diversas, como por ejemplo: algunos organismos viven un largo tiempo (árboles) de modo que la repetición de la investigación es posible después de pocas décadas, esto también permite que se pueda dar un seguimiento comparativo de la distribución en el tiempo y la tendencia de los contaminantes de interés, es fiable, versátil, barato, ningún equipo de recolecta o medición tiene que ser instalado, provee una alta densidad de puntos de muestreo, si los bioindicadores/biomonitores están ampliamente distribuidos y ocurren con suficiente frecuencia pueden ser utilizados en grandes áreas, hacen posible la identificación de la fuente de emisiones y son muy efectivos para trazar mapas de contaminación por metales en el aire (Markert *et al.*, 1999; Sawidis *et al.*, 2011).

De acuerdo a su origen, los bioindicadores y biomonitores pueden ser activos o pasivos. Los activos son aquellos producidos en laboratorio y que son expuestos en una forma estandarizada en el campo por un periodo definido de tiempo, y al final las reacciones provocadas son registradas. Los pasivos son organismos que están de manera natural en el ecosistema y son examinados por su reacción (Markert, 2007).

Además, de acuerdo a su modo de acción se clasifican en bioindicadores/biomonitores acumuladores que tienen la habilidad de almacenar uno o más contaminantes en sus tejidos y son utilizados para la medición integrada de la concentración de dichos contaminantes en el ambiente. Bioindicadores/biomonitores de impacto son organismos que demuestran un efecto visual específico o inespecífico en respuesta a la exposición a un cierto elemento, compuesto o número de sustancias, son usados como integradores del estrés causado por contaminantes y como sistemas de alarma de prevención (Conti y Cecchetti, 2001).

El uso de las plantas para biomonitoreo de contaminación por metales pesados, ya sea de origen natural o antropogénico, en altas concentraciones es posible mediante el estudio de alguno de los siguientes aspectos: 1) el estudio de la apariencia fisiológica, tal como tasa de crecimiento o decoloración y 2) estudio químico de concentraciones de los elementos en tejidos seleccionados de la planta (Markert, 1993).

Las plantas son componentes importantes del ecosistema porque ellas transfieren elementos abióticos a los ambientes bióticos. Entre los elementos, los más importantes a considerar en términos de contaminación en la cadena alimenticia son As, Cd, Hg y Pb, simultáneamente algunos micronutrientes en altas concentraciones (Cu, Cr, Ni, Zn) pueden ser tóxicos para plantas y animales. La biodisponibilidad de los elementos para las plantas está controlado por diversos factores asociados con el suelo y las condiciones climáticas, el genotipo de la planta, procesos de transferencia activa y pasiva, secuestro y especiación, estados redox, el tipo de raíz de la planta, así como la respuesta de la planta al elemento (Chojnacka *et al.*, 2005).

Varias publicaciones reportan que la forma, el tamaño y la química de cada uno de los anillos de crecimiento anuales que generan algunos árboles, en parte están determinados por las condiciones ambientales específicas a las que el organismo está expuesto y debido a esto han sido utilizados para monitorear áreas afectadas con distintos contaminantes como: As (Balouet *et al.*, 2007), Pb (Xiaogang *et al.*, 2014), Hg (Hojdová *et al.*, 2011), Co, Sb (Pillay, 1976), dióxido de azufre (Kincaid y Nash, 1988), metales pesados (Shcherbenko *et al.*, 2008, Beramendi-Orosco *et al.*, 2013) combustibles fósiles, entre otros.

5.2. Formación de anillos de crecimiento en plantas leñosas.

En un árbol, cada anillo es el resultado de un crecimiento anual, que inicia su desarrollo al principio de la estación de crecimiento, generalmente en primavera, y culmina en las estaciones de verano o principios-finales de otoño, de tal forma que para algunas especies un anillo es de carácter anual. Éste se integra de dos bandas, con características morfológicas y estructurales bien definidas: madera temprana (de primavera) y madera tardía (de verano) (Villanueva-Díaz *et al.*, 2010). Este tipo de crecimiento es común en árboles de zonas templadas en donde el clima es estacional, aunque también se han observado anillos de crecimiento en árboles de zonas tropicales.

La madera temprana se forma cuando el árbol tiene las condiciones ambientales favorables para su crecimiento como disponibilidad de agua o aumento en la temperatura, conforme estas condiciones van disminuyendo el crecimiento va decreciendo y el árbol produce madera más densa, llamada madera tardía.

El inicio y cese de este crecimiento periódico se manifiesta en los árboles mediante características estructurales, que se reflejan en incrementos del tejido de la madera (xilema) del tallo. En plantas leñosas, el cambium vascular se activa durante la temporada de crecimiento, formando xilema hacia el interior y floema hacia el exterior (Figura 1). En climas templados, si éstos cambios son anuales, se le nombra anillo de crecimiento anual (López-Ayala *et al.*, 2006).

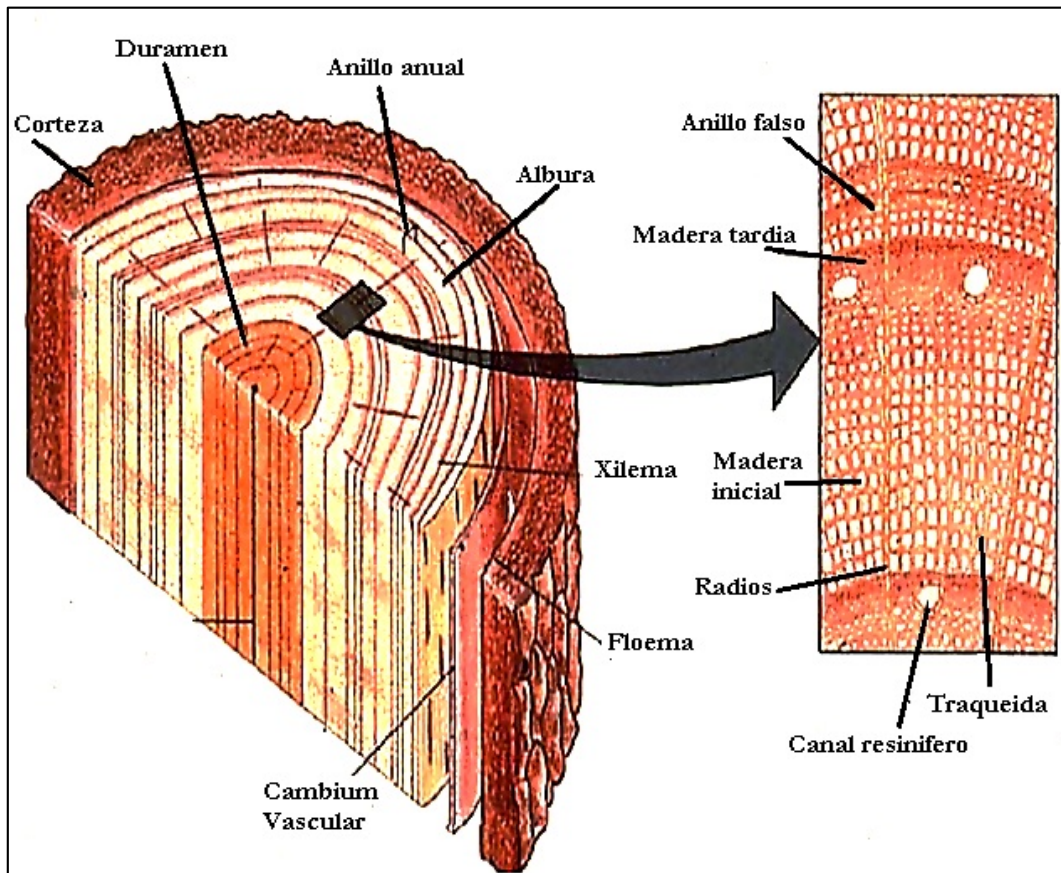


Figura 1. Estructura de la madera: Tomado y modificado de Hernández-Tapia, 2007.

La actividad del cambium vascular está regulada por factores genéticos y ambientales. La anatomía del xilema es específica de la especie y también está sujeta a modificación por el ambiente. El cambio más visible en la anatomía regulado por el ambiente y medido por los reguladores de crecimiento del árbol es el cambio en el tamaño celular (Wimmer, 2002).

En las gimnospermas, en el caso concreto de las coníferas, cada anillo anual está formado por células llamadas traqueidas, que inician su formación durante la estación de crecimiento, periodo que se caracteriza por un rápido incremento radial (madera temprana) con traqueidas de cavidad ancha y pared celular delgada, pero con el tiempo, la actividad del cambium decrece y las traqueidas desarrollan paredes celulares más gruesas con cavidades progresivamente más pequeñas (madera tardía). La diferencia en coloración y densidad de la pared celular de las últimas células, en relación con las primeras del año siguiente es lo que delimita a un anillo (Figura 2) (Constante *et al.*, 2009).

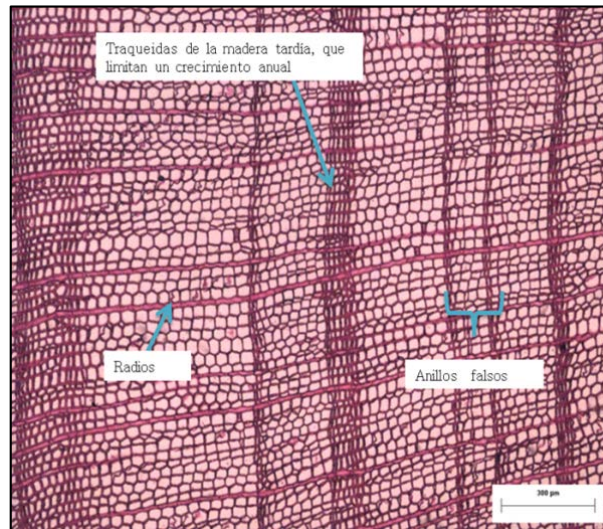


Figura 2. Corte teñido de anillos de crecimiento de *T. mucronatum* Ten (escala de 300 μm).

A lo largo de la vida de un árbol el xilema contribuye a robustecer el tronco, las ramas o la raíz, cada anillo de xilema conduce agua y minerales sólo durante unos años antes de que sus columnas de agua se rompan, proceso conocido como cavitación. Los anillos más antiguos del xilema que ya no son conductores forman el centro del tronco o la raíz y se denominan duramen. Como el duramen no transporta agua ni minerales, un árbol de gran tamaño puede sobrevivir aunque el centro del tronco esté vacío. Los anillos externos de xilema, conocidos como albura, son los que todavía transportan la savia xilemática (Murray, 2006).

La albura, madera encargada del transporte de sustancias nutritivas, ocupa el lugar más externo del tronco. A medida que se crean nuevas capas de albura, las próximas al duramen van perdiendo su función conductora (Pacheco, 2008).

5.3. Anomalías en los anillos de crecimiento.

Las características de la madera son una expresión de los procesos fisiológicos y ontogenéticos del crecimiento del árbol. Tanto la forma y dimensiones de las paredes celulares, como el número y tamaño de las células o la proporción de los diferentes tipos de células dan información sobre las condiciones ambientales en las que creció cada individuo (Gené *et al.*, 1993).

En general la estructura de la madera es constante y es utilizada en la identificación de especies. Sin embargo, hay una cierta variabilidad de estructuras que están sujetas a modificaciones por el ambiente, y por ello son de gran utilidad en ecología, ya que mediante el reconocimiento de una estructura anatómica alterada en anillos como: bandas intra-anales, anillos falsos, densidad, colapso celular, heridas, madera de compresión, abundante formación de conductos resiníferos, entre otros, se puedan fechar para así reconstruir la dinámica del crecimiento del árbol y del ambiente en el que se encuentra (Wimmer, 2002).

En el caso de los anillos falsos, éstos se definen como un(os) segundo(s) anillo(s) posterior(es) a un anillo de crecimiento verdadero con células de madera tardía, causado por la interrupción del crecimiento dentro del periodo vegetativo debido a sequía, defoliación, heladas, etc. (Campuzano, 2008). Estos se pueden reconocer como bandas delgadas de traqueidas con un tamaño menor al normal, que no concuerdan con el patrón de crecimiento que tiene el árbol y son discontinuas a lo largo del eje.

5.4. Dendrocronología.

La dendrocronología se define como un conjunto de métodos que tienen como objetivo la identificación de los anillos de crecimiento anual en los árboles y la asignación a cada uno de ellos, de forma precisa e inequívoca, de un año concreto en un calendario absoluto, permitiendo analizar patrones espaciales y temporales de procesos físicos y culturales (Grissino-Mayer, 1994). La dendrocronología utiliza los anillos de crecimiento de los árboles para fechar ciertos eventos y tiene aplicaciones en investigaciones de las variaciones pasadas del clima (Martin y Coughtrey, 1982).

Se requieren cuatro condiciones para que los anillos anuales de crecimiento se puedan utilizar en el fechado de la muestra (Villanueva-Díaz *et al.*, 2004 y Balouet *et al.*, 2007).

1. Los árboles deben presentar sólo un anillo para cada estación de crecimiento. No pueden ser especies que agreguen más de un anillo anual durante una estación de crecimiento. Sin embargo algunos anillos pueden localizarse ausentes o puede haber formación de falsos anillos debido al estrés ambiental, pero estas anomalías se pueden detectar por medio de la revisión en microscopio y la comparación de varias muestras.
2. Aunque el crecimiento estacional total es el resultado de muchos factores interrelacionados, como genéticos y medioambientales, sólo un factor medioambiental debe dominar y limitar el crecimiento. En el suroeste de estados Unidos de América y el norte de México, este factor limitante es la precipitación.
3. El crecimiento que se propicia por el factor ambiental limitante debe variar de intensidad año con año, y los anillos de crecimiento deben reflejar la variación en la anchura de su crecimiento.
4. La variable ambiental limitante debe ser uniforme sobre un área geográfica extensa.

La actividad del cambium es muy sensible a los factores ambientales tales como la variabilidad del clima, la composición atmosférica, las características físicas y químicas del suelo, etc. Esta sensibilidad se ve reflejada en modificaciones de las características anatómicas en los anillos formados, como la generación de nuevas células, número y tamaño.

La dendrocronología se basa en los siguientes principios:

- Uniformitarismo. El principio de “uniformidad en el orden de la naturaleza” menciona como “el presente es la clave del pasado” y sus implicaciones dendrocronológicas son: 1) los procesos físicos y biológicos que como en el ambiente actual y sus variaciones en el crecimiento de los árboles también

operaban en el pasado. 2) las características de los anillos en un árbol dado están relacionadas con las mismas condiciones ambientales tanto en el presente como en el pasado (Fritts y Swernam. 1989). Este principio no implica que las condiciones ambientales de crecimiento del árbol eran todas iguales en el pasado como en el presente, sólo que las relaciones que los gobiernan tiene que haber sido las mismas (Gutiérrez, 2008).

Este principio tiene limitaciones, en concreto cuando no hay análogos en el pasado o en el presente; de la misma manera puede no haber análogo en el pasado para las condiciones presentes como por ejemplo: una nueva condición, como la contaminación o una práctica de manejo forestal.

- Factores limitantes: Del conjunto de factores que intervienen en el proceso de crecimiento de los árboles (tipo de suelo, actividad humana, condiciones climáticas, etc.) siempre suele haber uno que limita mayormente el proceso. La respuesta a los diferentes factores ambientales puede influir notablemente en el crecimiento de los anillos de crecimiento y cada uno de éstos puede afectarlo de diferente manera, por ejemplo en el número, tamaño o grosor de las paredes de las traqueidas.

Cuando se analizan secuencias de anillos de crecimiento de distintos árboles que presentan sincronía, ésta se debe al efecto de algún factor limitante común; por ejemplo el agua suele ser un principal factor limitante para el crecimiento y en ambientes fríos son las bajas temperaturas del verano (Fritts y Swetham, 1989; y Ferreyra, 2010).

El clima es otro de los factores limitantes más importantes ya que es el mismo para todos los árboles de una determinada región, por lo que la variabilidad interanual de éste en dicho sitio afectará y quedará reflejada de forma similar en el anillo formado en un año específico en todos los árboles. Esta similitud es aún más notoria cuando las condiciones climáticas se vuelven especialmente limitantes para el crecimiento, por ejemplo si la disponibilidad de agua es en un año el factor más limitante para el crecimiento todos los árboles de la zona afectada, éstos experimentarán un menor crecimiento por la poca o nula disponibilidad de agua en ese año.

- Crecimiento agregado: Éste principio establece que cualquier serie de crecimiento en los anillos de los árboles puede ser estudiada tomando en cuenta diferentes factores (ambientales, antrópicos, etc), como (Ferreyra, 2010): El año en que se genera el anillo, crecimiento asociado a la edad de cada especie, clima (temperatura y precipitación), perturbaciones endógenas (propias del bosque), exógenas o contaminantes antropogénicos.

- Amplitud ecológica: las especies se han adaptado y han evolucionado bajo ciertas condiciones que les permiten crecer y desarrollarse normalmente en cierto rango de hábitats. Éste principio afirma que los árboles son más sensibles a las variables ambientales (precipitación, temperatura, inundación de las llanuras aluviales, competencia, etc.) en los límites de su amplitud ecológica. Por ejemplo. Son límites ecológicos el suelo con baja retención de humedad como los arenosos y los pedregosos, así como sitios anegados donde las condiciones hipóxicas regulan el crecimiento de algunas especies (Giraldo, 2010).

Este concepto es importante porque una especie tiene mayor potencial dendrocronológico cuando crece cerca de su límite de distribución ecológica (Villanueva-Díaz *et al.*, 2004).

- Principio de reproducibilidad: Éste principio establece que la señal del medio ambiente que se investiga puede maximizarse y la cantidad de “ruido” (factores ambientales que no se están estudiando, como por ejemplo: la contaminación del aire) se reduce al mínimo mediante el muestreo de más de una serie anillos de crecimiento de un árbol y más de un individuo por sitio. Obteniendo más de una secuencia por árbol reduce la variabilidad intra-árbol, en otras palabras la cantidad de señal ambiental no deseable de un solo árbol. El muestreo de numerosos árboles de un lugar, y quizás varios sitios de una región, asegura que se reduzca al mínimo la cantidad de “ruido” (Grissino-Mayer, 1994).

5.5. Conteo de anillos y pre-fechaado.

El fechaado y medición del grosor de los anillos anuales es el primer paso en el análisis dendrocronológico, aunque en la actualidad y al menos para México, no existe un documento que sirva de base técnica o de guía metodológica y de manera secuencial (Villanueva-Díaz *et al.*, 2009).

Mediante el conteo de cada anillo, el análisis de sus anchos en varias series de crecimiento (núcleos de crecimiento) de diferentes árboles de una misma zona y mediante la comparación entre varias series, se puede realizar un pre-fechaado para así conocer el año exacto en el que se formó cada anillo, a esta técnica se le conoce como “Sketleptonplot” que es una forma gráfica de representar de manera subjetiva el grosor de los anillos, se usa como una ayuda cronológica para comparar un grupo de muestras y definir patrones de comportamiento, los cuales son esenciales para el fechaado exacto de los crecimientos anuales (Villanueva-Díaz *et al.*, 2004).

El proceso de pre-fechaado se inicia con la construcción del gráfico de crecimiento (“Skeleton plot”) en un papel cuadrículado para cada muestra, en el cual cada diez cuadros a la derecha se enumera en décadas de acuerdo con la longitud de la muestra, colocando una línea vertical que corresponde a un determinado anillo. El anillo más interno se identifica como anillo 0 a partir de éste anillo se continua el marcado hasta la corteza (Figura 3).

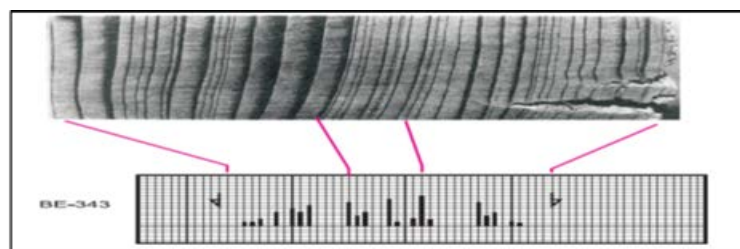


Figura 3. Muestra esquemática del Skeleton Plot: Tomado de Villanueva-Díaz *et al.*, 2004.

Para facilitar el pre-fechaado se utiliza la siguiente simbología (Villanueva- Díaz *et al.*, 2004. Figura 4).

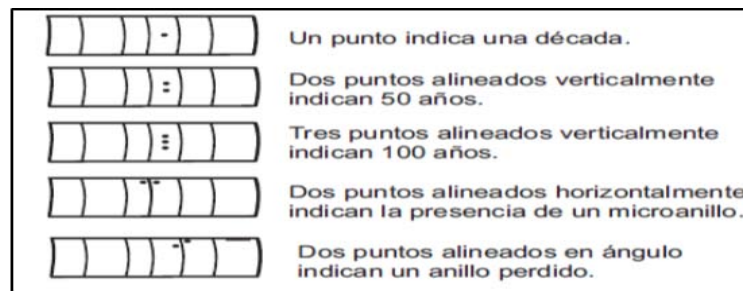


Figura 4. Simbología utilizada para facilitar el fechado: Modificada de Villanueva-Díaz *et al.*, 2004.

Después de graficada cada muestra se realiza una comparación entre las series de crecimiento (fechado cruzado) de un mismo árbol y entre diferentes árboles, con el propósito de detectar anillos perdidos, ausentes, falsos, dobles o difusos. A través del proceso de comparación entre diferentes muestras se puede construir un solo gráfico compuesto el cual representa la variabilidad del crecimiento anual de los anillos para determinada zona; a este gráfico compuesto se le denomina cronología maestra.

El fechado cruzado o co-fechado (Crossdating) se refiere tanto a un principio como una práctica, es propiamente el proceso de hacer coincidir patrones de anillos de árboles que crecieron en la misma época, en el mismo sitio. (Gutiérrez, 2008). Consiste en la detección y corrección de cualquier falta de sincronía en las características del anillo cuando los patrones están fuera de secuencia. Esto ocurre cuando un anillo para un año en particular no se encuentra en una muestra, cuando las bandas de madera tardía intra-anales son indistinguibles de la verdadera frontera del anillo anual, o cuando simplemente hay errores en el conteo. Hecha correctamente asegura que todas las características del anillo se colocan correctamente en la secuencia de tiempo correcto (Fritts y Swetham. 1989).

Los pasos básicos del co-fechado son:

1. Comparaciones visuales y estadísticas de las secuencias de anillos a través del tiempo que implican características como el ancho total del anillo, madera temprana/madera tardía, color, densidad de la madera o de otras diferencias en estructura. Se utilizan símbolos para representar las características variables del anillo.
2. Se utiliza la presencia y ausencia de sincronía de diferentes secuencias de anillos de distintos árboles, para identificar el crecimiento de anillos que pueden ser malinterpretados.

El conocimiento de la estructura de los anillos y la cronología se utiliza para corregir la secuencia mediante la introducción de valores cero para los anillos localmente ausentes y el ajuste de errores en el conteo o cualquier otro problema en la secuencia de crecimiento.

3. La comparación, comprobación y corrección se repite varias veces usando diferentes árboles por lo que las interpretaciones previas de la cronología son verificadas por la coincidencia del éxito de toda la información de anillos independientes previos de muestras adicionales. El periodo de tiempo abarcado por los anillos debe ser lo suficientemente largo para incluir algunos años cuando el clima había sido limitante para el crecimiento.

4. El paso final es comprobar la secuencia del sitio contra secuencias cronológicas independientes de árboles en otro sitio distante (si existe en ese sitio una cronología datada con precisión). Éste paso puede no ser absolutamente necesario debido a la consistencia interna.

Se han desarrollado programas computacionales que analizan el fechado y lo estandarizan para asegurar que la cronología sea correcta, midiendo el ancho total de los anillos u otras características de las series de crecimiento y generan una base de datos con la cronología maestra para un determinado sitio. Algunos de estos programas son: COFECHA, EARLAT, ARSTAN, CRONOL, ARSTANL, EVENT, COF12k, WinDENDRO, TREERING 3.0 entre otros.

5.6. Metales Pesados.

Desde un punto de vista químico el término metal pesado se le atribuye a metales de transición con masa atómica de más de 20 u.m.a. y una densidad por encima de cinco veces la densidad del agua. En biología se refiere a las serie de metales y metaloides que pueden ser tóxicos para plantas y animales incluso en bajas concentraciones (Rascio y Navari, 2011).

Aunque los metales están presentes naturalmente en la corteza terrestre en varios niveles y muchos metales son esenciales para las células (ejemplo: Cu, Fe, Mn, Ni y Zn), todos los metales son tóxicos en altas concentraciones, específicamente algunas especies de metales y metaloides pueden ser consideradas como “contaminantes” (Yang, 2005).

Los metales son no-biodegradables y pueden acumularse en la naturaleza, por lo que elevadas emisiones y su deposición en el tiempo pueden llevar a un enriquecimiento anómalo causando contaminación en el ambiente. La prolongada presencia de un contaminante en el ambiente urbano, particularmente en el suelo, puede amplificar significativamente su exposición en la población humana, vía inhalación, ingestión y contacto dérmico (Wong *et al.*, 2006).

Las partículas de metales pesados permanecen transitoriamente en el aire hasta que se depositan en el suelo y en el agua. La dispersión y la distribución de estos contaminantes es altamente dependiente del tamaño de las partículas y del sustrato sobre el que se depositan, una vez depositados pueden ser fácilmente trasladados y dispersados por el viento, la lluvia y la escorrentía superficial (Wong *et al.*, 2006).

Los metales son liberados de diferentes fuentes antropogénicas, como la industria, la combustión de combustibles fósiles, la producción de energía, el riego con aguas residuales, el uso de biosólidos, entre otras actividades industriales (Sawidis, *et al.*, 2011).

El suelo sirve como el sumidero más importante de metales en el ecosistema terrestre (Wong *et al.*, 2006), pero no siempre la presencia de metales en el suelo es indicativo de contaminación, ya que la concentración de éstos en algunos suelos se relaciona principalmente con la geología del material parental del cual fue formado el suelo (EPA, 1992). Pero un incremento en el contenido de metales en el suelo debido a actividades antropogénicas puede ser un potencial peligro para los organismos que lo habitan, como las plantas y los animales.

5.7. Metales en el suelo y su absorción por las plantas.

Los metales asociados a la fase acuosa del suelo están sujetos a movimiento con el agua o pueden quedar inmovilizados por mecanismos de adsorción y precipitación. En general los metales en el suelo se pueden encontrar de una o varias de las siguientes formas (EPA, 1992):

1. Disueltos en la solución del suelo.
2. Ocupando los sitios de intercambio en los componentes inorgánicos.
3. Específicamente adsorbidos en los componentes orgánicos
4. Asociados con la materia inorgánica insoluble.
5. Precipitados sólidos, puros o mezclados.
6. Presentes en la estructura de los minerales primarios y/o secundarios.

La disponibilidad de los metales en el suelo para ser absorbidos por las plantas depende de su especiación química, que a su vez está determinada por las propiedades físicas y químicas del suelo, tales como el tamaño y al distribución de las partículas del suelo, el contenido del suelo, capacidad de intercambio catiónico, salinidad, pH y potencial redox (Qian *et al.*, 1996).

Los metales biodisponibles en el suelo pueden ingresar a las plantas mediante diferentes mecanismos de absorción, transporte pasivo, difusión por un portador o por transporte activo (Murguía-Flores, 2008).

El transporte pasivo es el paso simple de metales o nutrientes de la solución del suelo al interior de las células de las raíces. Los mecanismos de absorción difieren, dependiendo del elemento. Por ejemplo, Pb y Ni son absorbidos, preferentemente, por vía pasiva (Dris *et al.*, 2002).

La difusión facilitada es el movimiento de moléculas más grandes desde el suelo hacia la planta mediado por un portador específico. Las plantas pueden movilizar a los metales del suelo al secretar moléculas secuestradoras de metales a nivel de la rizósfera activa (Murguía -Flores, 2008).

La absorción no solo se da en las raíces, también puede ser a través de las hojas; depende de la especie de planta, su estado nutricional, el grosor de su cutícula, la edad de las hojas, la presencia de estomas en las células guarda, la humedad y la superficie de las hojas y del metal. Los metales como Cu y Zn son translocados por absorción foliar y de ahí pasan a la raíz, con el acompañamiento de los iones que tienen un efecto en la planta. El depósito de aerosoles y las partículas de Pb no penetran por la cutícula superior de las plantas, pero se pueden dirigir y adherirse a la superficie de las hojas (Razo-Ángel, 2005).

Una vez que los metales entran a través de la raíz son transportados al xilema y su movimiento depende de la intensidad de la transpiración y el movimiento del agua en la planta.

En las plantas leñosas la absorción de los elementos a través de las raíces también está influida por el equilibrio de la concentración de albura-duramen de la madera, la cantidad de macronutrientes versus los metales (Padilla y Anderson, 2002). Los metales son transportados a través de la conducción de agua del tejido de los anillos y se acumulan en la madera (Nabais *et al.*, 1999).

La principal vía de transporte radial en el tejido del xilema es a través de las células de los radios, los cuales son hebras de las células vivas que se extienden en una dirección radial desde el cambium hacia la médula (Watmough 1999).

El contenido de elementos químicos en los anillos de crecimiento está controlado por factores como la capacidad de unión de cationes del tejido leñoso, la tasa de crecimiento radial, transformación de albura en duramen y procesos de translocación radial de los elementos en el tronco del árbol (Prohaska *et al.*, 1998).

5.8. Elementos del grupo del platino en ambientes urbanos.

El tráfico vehicular es una de las actividades antropogénicas fundamentales que afectan el ambiente urbano, las emisiones de sustancias tóxicas, que incluyen óxidos de carbono, nitrógeno, azufre, hidrocarburos, aldehídos y metales pesados (Cd, Zn, Cr, Fe, Pb, Cr, Ni, V, Mn). Las emisiones de contaminantes gaseosos asociados con el tráfico vehicular han disminuido significativamente de 35 a 24% dependiendo del tipo de contaminante, debido al extenso uso de catalizadores de gases de escape en los países desarrollados. Los elementos del grupo de platino (EGP), platino (Pt), Paladio (Pd), Rodio (Rh) y Rutenio (Ru); utilizados en catalizadores contribuyen a la reducción de contaminantes en gases de escape. La desventaja de usar convertidores catalíticos que contienen EGP es que hay una emisión considerable de éstos en el ambiente (Sobrova *et al.*, 2012).

De los seis elementos que conforman el grupo del platino, solo Pt y Pd se encuentran en un estado puro en la naturaleza, los otros cuatro: Ru, Rh, Os e Ir ocurren como aleaciones de Pt y oro (Kalavrouziotis y Koukoulakis, 2009). Se pueden encontrar de forma natural sólo a muy baja concentración en la corteza terrestre, su concentración promedio en la litosfera se estima en un rango de 0.001-0.005 mg kg⁻¹ para Pt, 0.015 mg kg⁻¹ para Pd, 0.0001 mg kg⁻¹ Rh, 0.0001 mg kg⁻¹ para Ru, 0.005 mg kg⁻¹ para Os, y 0.001 mg kg⁻¹ para Ir. Éstos metales son materiales nobles, químicamente menos reactivos y se pueden encontrar en la naturaleza como aleaciones nativas, que consiste principalmente de Pt (Ravindra *et al.*, 2003).

Las características químicas y térmicas de los EGP los hacen altamente útiles como catalizadores en una amplia variedad de procesos en industrias químicas, eléctricas y farmacéuticas. Su uso como catalizadores en los convertidores catalíticos de los automóviles para reducir emisiones gaseosas nocivas de la quema de combustibles fósiles, sin duda ha sido una de las aplicaciones más importantes. Los convertidores catalíticos se han utilizado desde 1985 y 1986 en los Estados Unidos de Norteamérica y Europa respectivamente; en México se introdujeron en 1991. Inicialmente el Pt y el Pd fueron usados para reducir emisiones de hidrocarburos y monóxido de carbono. Desde inicios de 1990s el Rh también ha sido utilizado en varias combinaciones y proporciones con Pt y Pd en convertidores catalíticos de tres vías para así reducir las emisiones de NO_x. Los EGP parecen ser emitidos junto con partículas de alúmina de la capa de recubrimiento como resultado de varios procesos químicos y físicos tales como la abrasión mecánica y altas temperaturas. La cantidad y la tasa de emisiones de EGP dependen de la velocidad de conducción, el tipo y la edad del catalizador, así como el tipo de motor (Wiseman y Zereini, 2010).

La producción de EGP ha aumentado de forma constante durante las últimas tres décadas para satisfacer la demanda de su uso en una amplia variedad de productos de la industria como el vidrio, química, eléctrica, aceite, producción de artículos de joyería, farmacéutica para tratar del cáncer y en odontología para la preparación de los empastes dentales. El suministro total mundial en 1999 y 2000 fue de 156 y 164 toneladas para Pt, 265 y 238 toneladas para Pd, 14.9 y 16.2 toneladas para Rh, respectivamente (Ravindra *et al.*, 2003). Hoy en día la industria de los convertidores catalíticos es la más importante consumidora de EGP, usando un total del 38.7%, 57% y 80.4% de la oferta mundial del Pt, Pd y Rh en 2009, respectivamente (Zereini *et al.*, 2012).

Su uso ha conllevado al incremento de concentraciones en el aire, polvo urbano, así como en la vegetación y organismos. Las elevadas concentraciones de éstos elementos no solo se limitan a la proximidad de las emisiones, ya que se han medido en áreas remotas tales como el centro de Groenlandia (Wiseman y Zereini 2010), también se han encontrado de 40 a 120 veces mayores concentraciones de EGP para la nieve de 1990s comparada con muestras de hielo datado de 7000 años atrás (Gagnon *et al.*, 2006) lo cual refleja su potencial para ser transportados a largas distancias, así como su aumento en el medio ambiente.

Las partículas de EGP emitidas por los catalizadores automovilísticos se depositan en la superficie de la carretera o en el entorno de esta, la fracción soluble de Pt ha sido reportada de menos del 10% del total emitido del Pt en los gases de escape de catalizadores de gasolina y diésel, pero para Pd y Rh la fracción soluble fue del mismo orden de magnitud como de la fracción de la partícula. Las plantas pueden absorber y acumular especies solubles de EGP especialmente de Pd y la deposición se produce en las raíces mediante la unión a azufre en especies de bajo peso molecular (Kristine *et al.*, 2004).

La comparación de las respuestas en plantas y animales modelos a la exposición de EGP revelaron algunas similitudes significativas en los daños que éstos provocan, tales como relación dosis-respuesta y el grado de daño en el ADN (Gagnon *et al.*, 2006).

Su captación en animales expuestos, tiene el siguiente orden: Pd > Pt > Rh, con mayores niveles de acumulación en el hígado y el riñón, especialmente Pd, en la vía urinaria Pd y Rh, pero no Pt, éstos niveles se correlacionan con la intensidad del tráfico (Kristine *et al.*, 2004).

Contrario a la creencia de que el platino es inerte, nueva evidencia sugiere que éste en el ambiente puede ser ionizado en formas que son activas biológica y ambientalmente (Gagnon *et al.*, 2006), por lo que todos los compuestos de Pt, Pd y Rh deben ser considerados como altamente tóxicos, especialmente el Pd y Rh los cuales son considerados como cancerígenos, el Rh puede manchar la piel, mientras que el cloruro de paladio se ha utilizado como un medicamento para el tratamiento de tuberculosis y sin demasiados efectos secundarios. El efecto de los EGP en la salud de humanos depende de su grado de biodisponibilidad, aunque algunos complejos de Pt son agentes antitumorales eficaces, producen inhibición severa y persistente de la síntesis de ADN, poca inhibición en el ARN y síntesis de proteínas, estudios celulares muestran que las partículas de EGP están relacionados con la sensibilización respiratoria, reacciones alérgicas, dermatitis, urticaria, daño de las células epiteliales pulmonares, asma, rinoconjuntivitis, la proliferación de linfocitos y la liberación de citoquinas y posiblemente al cáncer (Kalavrouziotis y Koukoulakis, 2008).

6. MATERIALES Y MÉTODOS

6.1. Áreas de estudio.

6.1.1. Bosque de Chapultepec de la Ciudad de México.

La fisiografía de la delegación Miguel Hidalgo en donde se ubica el Bosque de Chapultepec pertenece al Eje Neovolcánico, con topofomas de lomerío con cañadas, llanura pluvial y llanura lacustre, teniendo la primera un mayor porcentaje de cobertura de la superficie con un 57% de total de la delegación (INEGI).

La delegación posee tres tipos de climas que van de templado subhúmedo con lluvias en verano, de menor humedad (21.21% de la superficie de la delegación), templado subhúmedo con lluvias en verano, de mayor humedad (23.86% de la superficie de la delegación), y templado subhúmedo con lluvias en verano, de humedad media (54.93% de la superficie de la delegación). Con temperaturas promedio anuales que van de 9.8 a 19.5°C y una precipitación media anual de 575.9 a 801.1 mm (datos reportados para los años 1926- 1988), (INEGI).

Dentro de la delegación Miguel Hidalgo se encuentran las áreas naturales protegidas: Bosques de las lomas, la segunda y primera sección del Bosque de Chapultepec a las que se le dio la categoría de zonas sujetas a conservación ecológica.

El Bosque de Chapultepec se localiza en la porción occidental de la Cuenca de México con coordenadas geográficas entre 99° 10'40" y 99° 14'15" de longitud Oeste y 19° 23'40" y 19° 25'45" de latitud Norte (Figura 5).

El Bosque de Chapultepec está limitado por las siguientes vialidades: al norte por Rubén Darío y Paseo de la Reforma, al oriente por calzada General Mariano Escobedo y Circuito Interior, al sur por Avenida Constituyentes, al poniente por las calles Cumbres de Acultzingo, paseo de la reforma, Sierra Mijes, Montes Carpatos, Miguel Ángel de Quevedo y Avenida Boulevard de los Virreyes. La primera y segunda sección se encuentran divididas entre sí por el Periférico o Boulevard Adolfo López Mateos (www.sma.df.gob.mx). Cuenta con una superficie total de 686.0181 hectáreas entre sus tres secciones, de las cuales 168.0326 hectáreas pertenecen a la primera sección.

El bosque se divide en tres zonas de jardín y zonas con cubierta arbórea. La primera sección está representada por 130 especies vegetales, de las cuales un total de 20323 individuos son árboles que corresponden a 105 especies (Recursos Naturales y Servicios ambientales, INEGI 2002).

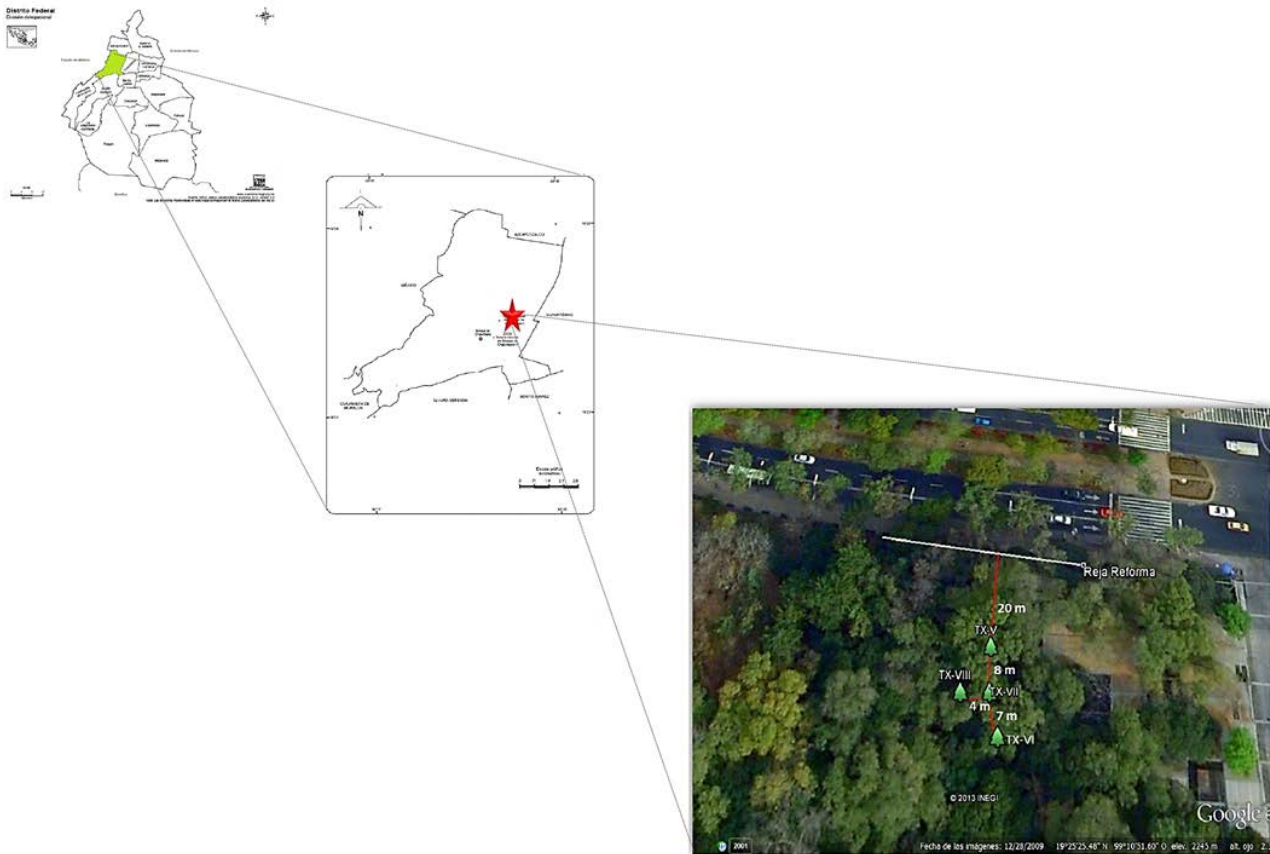


Figura 5. Área de muestreo de la zona del Bosque de Chapultepec de la Ciudad de México. Tomado de Google Earth.

Las especies con más amplia distribución dentro del bosque son: *Fraxinus uhdei*, *Ligustrum lucidum*, *Cupressus lindleyi*, *Taxodium mucronatum* Ten, *Persea americana*, *Morus nigra* y *Prunus serotina*.

Según la literatura el Bosque de Chapultepec está asentado sobre suelos del orden inceptisol, suborden Andéptico,) (Enríquez-Santillán, 2012). Y considerando la carta edafológica del INEGI, 2008 (escala 1:250 000 serie I) posee un suelo dominante tipo Hh/2 (Feozem haplico con clase textural media).

6.1.2. Barranca de Amealco, Querétaro.

La barranca de Amealco se ubica en el municipio de San Juan del Río Querétaro y se extiende hasta el municipio de Amealco de Bonfil al sur del Estado de Querétaro. El punto de muestreo de los individuos utilizados en el presente trabajo se encuentra ubicado en las coordenadas: 20°22' N y 100°6' O (Figura 6).

El municipio de San Juan del Río se localiza, en su totalidad, en la gran región paisajística llamada Provincia del Eje Neovolcánico y en una sola subprovincia: llanuras de sierras de Querétaro e Hidalgo. La provincia del Eje Neovolcánico se caracteriza por una serie de formas del paisaje influida

intensamente por actividad volcánica, que data desde los últimos 20 millones de años hasta el presente. También hay lomas y mesetas formadas por lavas o acumulaciones de arena o ceniza volcánica.

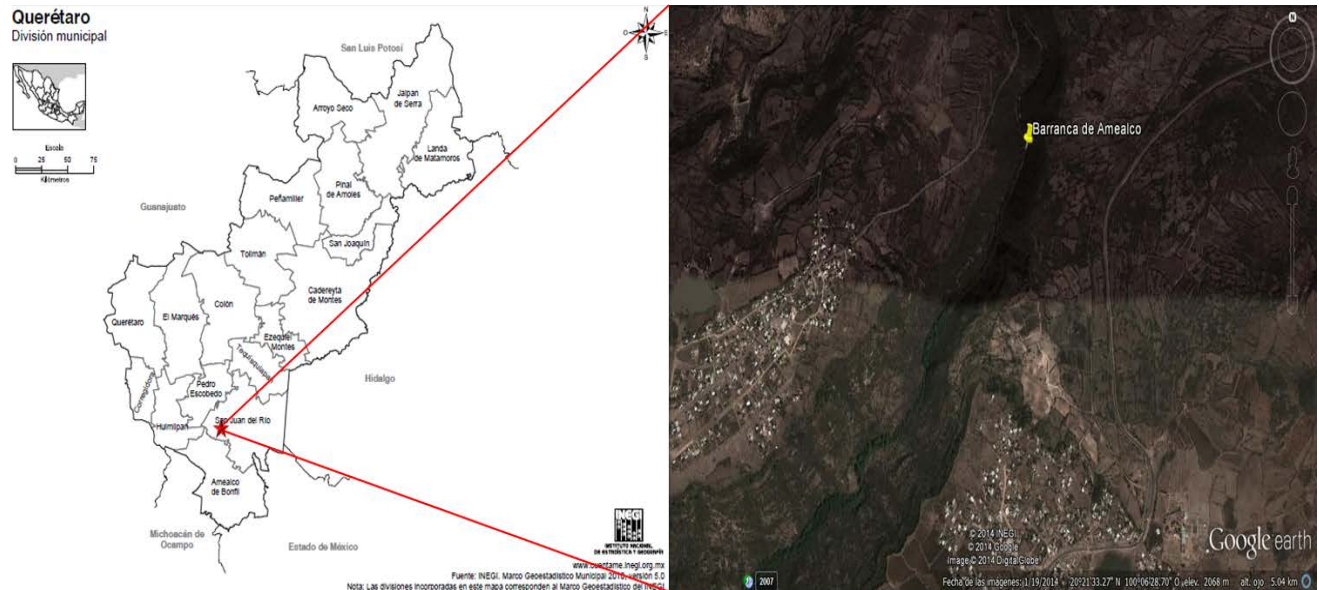


Figura 6. Área de muestreo de la zona de Barranca de Amealco. Tomado de Google Earth.

El municipio de San Juan de Río se localiza al Sureste de la entidad en las coordenadas $20^{\circ} 12'$ y $20^{\circ} 34'$ de latitud Norte y de $99^{\circ} 49'$ y $100^{\circ} 12'$ de longitud Oeste, con una altitud sobre el nivel del mar de 1,920 metros y a una distancia de 51 kilómetros de la Capital del estado (www.queretaro.gob.mx), ocupa una superficie de 799.9 km^2 por lo cual representa el 6.9% de la superficie del estado (INEGI, 2001). Está delimitado políticamente por los estados de México e Hidalgo en el este; por el municipio de Amealco de Bonfil al sur; por los municipios de Pedro Escobedo y Amealco de Bonfil al oeste y Tequisquiapan al norte (www.inafed.gob.mx)

En este municipio se puede encontrar climas secos, semisecos, así como templados subhúmedos con lluvias en verano (www.inafed.gob.mx), con una temperatura promedio de 13.9 a 21°C , con una precipitación promedio anual de 556.2 mm (INEGI).

Para los municipios que conforman la zona sur de Querétaro (Amealco de Bonfil, Corregidora, El Marqués, Huimilpan, Pedro Escobedo, Querétaro y San Juan del Río) diferentes tipos de suelos: litosoles, feozems, vertisoles y rendzinas (García, 2001).

En San Juan del Río se pueden encontrar ecosistemas como: selva baja caducifolia, bosque caducifolio espinoso (mezquital) y pastizal mediano abierto (zacatal); los cuales poseen una gran variedad de especies vegetales (www.inafed.gob.mx).

Entre la vegetación de Querétaro se puede encontrar helechos como: *Blechnum occidentale*, *Cheliloplecto rigidum*, *Llavea cordifolia*, *Cheilanthes alabamensis*, *Polypodium rhodopleuron* y *Pteridium aquilinum*; Árboles como: *Juniperus fláccida*, *Taxodium mucronatum* Ten, *Pinus patula*, *Pseudotsuga menziesii*, *Araucaria heterophylla*, *Proposos laevigata*, entre otros (www.conabio.inaturalist.org).

6.2. Selección de la especie.

México posee diversas especies de árboles de las cuales se ha observado que algunas presentan un potencial dendrocronológico, como: *Pseudotsuga menziesii*, *Pinus cooperi*, *Pinus jeffreyi*, *Pinus ponderosa*, *Pinus monticola*, *Pinus lambertiana*, *Pinus contorta*, *Abies concolor*, *Abies magnífica*, *Pinus leiophylla*, *Pinus pseudostrubus*, *Pinus montezumae*, *Pinus teocote*, *Pinus ponderosa*, *Taxodium distichum* y *Taxodium mucronatum* Ten, entre otras (Villanueva-Díaz *et al.*, 2005; Pompa-García *et al.*, 2013; Sheppard *et al.*, 2009; Sheppard *et al.*, 2008, Stahle *et al.*, 2012 y Therrell, 2002).

T. mucronatum Ten es quizás la especie más longeva de México, que llega con frecuencia a superar los mil años de edad, es una conífera semi-caducifolia o caducifolia que se distribuye desde el sureste de los Estados Unidos de América, gran parte de la República Mexicana y región occidental de Guatemala (Villanueva-Díaz *et al.*, 2011).

T. mucronatum Ten (Figura 7) pertenece al género *Taxodiaceae* y a la familia de las *Cupressacae* que crece en ambientes riparios y bosques de galería.



Figura 7. *T. mucronatum* Ten (tomado de: www.bdi.conabio.gob.mx).

Crece en suelos húmedos con pH mayores a 7, preferentemente en climas cálidos y semiáridos aunque se adapta a los templados. En México se puede encontrar en estados como Nuevo León, Tamaulipas, Coahuila, Sonora, Sinaloa, Durango, San Luis Potosí, Zacatecas, Querétaro, Guanajuato, Nayarit, Jalisco, Tabasco, Chiapas, Morelos, D.F, Hidalgo, Puebla, Veracruz, Michoacán, Estado de México, Guerrero y Oaxaca (CONAFOR).

En el valle de México se puede encontrar frecuentemente en lugares cercanos a las poblaciones, así como en parques y jardines; se han reportado en Chapultepec, Azcapotzalco, Popotla, Coyoacán, Los Remedios, Xochimilco, Teotihuacán y Texcoco (Rzedowski, 2001).

Produce un anillo de crecimiento simple anual que generalmente puede ser datado mediante dendrocronología para conocer el año exacto de su formación. Se han desarrollado cronologías de varios siglos para el género *Taxodium* (*distichum*, *ascendes* y *mucronatum*) en el suroeste de Estados Unidos, México y Guatemala (Figura 8). Las reconstrucciones de índices de anillos generadas por estas cronologías se han utilizado para estudiar la dinámica de la variabilidad del clima en zonas tropicales y subtropicales de Norteamérica, así como documentar sequías extremas que podrían haber afectado a las actividades humanas durante épocas prehistóricas y coloniales (Stahle *et al.*, 2012).

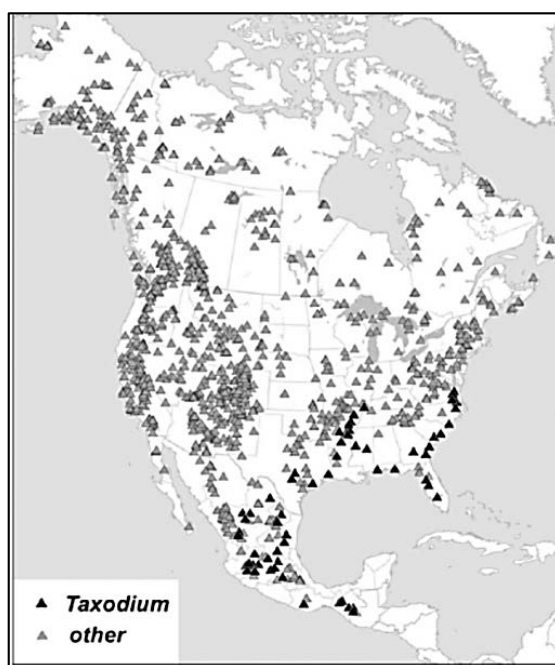


Figura 8. Mapa con la red de cronologías de anillos de árboles con edades que van desde por lo menos los 200 a más de 500 años de edad. Los triángulos negros representan las cronologías hechas con el género *Taxodium* para México y Norte América. Tomado de Stahle *et al.*, 2012.

6.2.1. *Taxodium mucronatum* Ten.

Esta especie posee las siguientes características anatómicas (Figura 9) (Rzedowski, 2001; CONAFOR).

Altura: de 20 a 30 metros.

Tronco: Grueso, a menudo lobulado y frecuentemente dividido desde muy abajo en dos o tres troncos que dan la impresión de ser varios árboles unidos por su base.

Corteza: De color café-rojizo que se desgarrar en tiras longitudinales más o menos entrelazadas.

Ramas: Forman una copa amplia y regular, con ramillas colgantes de 10 a 35 cm de largo.

Hojas: Subperennifolio. Dejan caer sus hojas junto con las ramillas en los meses de diciembre a enero. Tiene una forma linear, recta o levemente falcada, convexas en el haz, de 10 a 22 mm de largo por mm de ancho, ápice agudo y hialino, con margen entero, base abrazando las ramilla, nervio central formando un canal en el haz y una cresta en el envés.

Flores: Los estróbilos maduros se presentan principalmente en los meses de julio y agosto, aunque es posible observarlos desde febrero hasta noviembre.

Conos: Ovals o globosos, casi sésiles de 2 cm de largo por 1.5 cm de ancho, duros y aromáticos, de color verdoso, a veces con tinte azulado, erizados de cortas puntas aplanadas, de 20 a 28 escamas trapezoidales, rugosas, provistas de vejigas resiníferas, cada una protegiendo de una o dos semillas.

Semillas: De 22 a 40, de forma irregular, angulosa de 9 mm de largo por 5 mm de ancho.



Figura 9. A) Rama provista de conos femeninos, B) Escama de cono femenino maduro: a) Semillas; C) Amento masculino: b) escamas, c) brácteas protectoras (A: modificada de [www. bdi.conabio.gob.mx](http://www.bdi.conabio.gob.mx), B y C. Modificadas de: Rzedowski, 2001).

6.3. Fase de campo.

6.3.1. Recolección de muestras de anillos de crecimiento y suelos.

El muestreo de *T. mucronatum* Ten se llevó a cabo en el mes de Mayo del 2012 en la primera sección del Bosque de Chapultepec de la Ciudad de México con permiso de la Secretaria del Medio Ambiente, Dirección General del Bosque Urbanos y Educación Ambiental y la Dirección del Bosque de Chapultepec; y en el mes de Marzo del 2013 en la Barranca de Amealco, Querétaro.

Se muestrearon cuatro individuos de *T. mucronatum* Ten al interior del Jardín Botánico del Bosque de Chapultepec, ubicado en la primera sección del Bosque, en las coordenadas N 19° 25'27" y O 99° 10'50". El punto de muestreo corresponde a un área en el extremo NE, a un costado de la avenida Reforma, que no recibe cuidados especiales ni riego asistido.

Para el caso de la Barranca de Amealco se muestrearon cuatro individuos de *T. mucronatum* Ten cabe señalar que para el análisis sólo se utilizaron dos individuos (TX-II-BA para metales y TX-V-BA para los EGP), debido a que el resto de las secuencias de anillos recolectadas presentaron madera de compresión lo que imposibilitó el correcto fechado de éstos. El individuo que se utilizó en el presente trabajo se tomó en las coordenadas N 20° 21'33.27" y O 100° 06'28.70, ubicado en la orilla de la barranca (Figura 10).



Figura 10. Individuo TX-II-BA de *T. mucronatum* Ten en Barranca de Amealco, Querétaro.

Para ambas zonas de estudio las características de los árboles y la metodología para la toma de las muestras fueron las mismas. Los árboles se seleccionaron considerando la circunferencia del tronco a la altura del pecho, que el tronco estuviera relativamente derecho y que fueran árboles jóvenes con edades estimadas menores a los 100 años. Seleccionando una parte sana y sólida del tronco a la altura del pecho, para la toma de muestras de secuencias de anillos de crecimiento de cada árbol

La extracción de la muestra se hizo con un taladro Pressler Sunsent de 18 pulgadas de longitud y 12mm de diámetro.

Para iniciar la extracción, la punta de la barrena se presionó firmemente contra la corteza, colocada en un ángulo recto (90°), perpendicular al tronco, y el mango se giró en el sentido de las manecillas del reloj. Una vez que la punta de la barrena se fijó firmemente en la madera, se hizo presión girando el mango para introducirlo en el tronco. La obtención de las muestras se siguió de acuerdo a lo establecido en: Villanueva-Díaz *et al.*, 2004.

Se extrajeron tres secuencias de anillos por cada árbol de distintos puntos del árbol, una vez obtenidas las secuencias de anillos de crecimiento se envolvieron con papel periódico y se etiquetaron, para su traslado al Laboratorio Universitario de Radiocarbono (LUR), UNAM (Figura 11).

Inmediatamente después de la obtención de la muestra, se introdujeron palitos de madera bañados en etanol en el orificio que quedó en el árbol, con el fin de que agentes oportunistas como hongos o insectos no puedan invadir al árbol y dañar su salud; después se cubrieron los orificios con cera de abeja.



Figura 11. Secuencias de anillos de crecimiento de *T. mucronatum* Ten del Bosque de Chapultepec.

Con una pala de acero inoxidable se tomó una muestra de 20 g del suelo superficial y a una profundidad de 30 cm a un costado de cada árbol muestreado

6.4. Fase de laboratorio.

6.4.1. Procesamiento de muestras de anillos de crecimiento.

Las muestras se adhirieron a bastidores de madera de 48 cm de longitud, con un canal de 0.3 mm de ancho y 0.03 mm de profundidad, con el fin de que se mantuvieran en una posición horizontal y evitar que se torcieran al secarse (Figura 12). Se secaron a 60°C durante 5 días.

Para hacer más visibles y facilitar el conteo de los anillos de crecimiento, una vez secas las muestras se pulieron con lijas de grano desde el 60 hasta el 1500. Esto se llevó a cabo en el Taller del Centro de Ciencias de la Atmósfera UNAM.



Figura 12. Muestras de secuencias de anillos de crecimiento colocadas y pulidas en bastidores.

6.4.2. Pre-Fechado y fechado.

El primer paso para establecer la cronología de las muestras fue el pre-fechado, el cual consistió en la primera determinación del año en que se formó un determinado anillo de crecimiento, para esto fue necesario el análisis de varias secuencias de anillos (núcleos de crecimiento) de diferentes árboles de una misma zona, a esta técnica se le conoce como “Skeleton plot”. Para esto se utilizó un microscopio estereoscópico marca Iroscope Modelo NZ14T del Laboratorio de Paleobotánica y Paleoambiente del Instituto de Investigaciones Antropológicas, UNAM.

El gráfico del “Skeleton plot” se realizó sobre un papel milimétrico, en el cual cada diez cuadros a la derecha se enumera en décadas de acuerdo con la longitud de la muestra, colocando una línea vertical cuya longitud corresponde al ancho del anillo correspondiente, línea corta para anillos anchos y línea larga para anillos delgados. El anillo más interno se identifica como anillo 0, a partir de este anillo se continúa el marcado hasta la corteza (Figura 13).

Para facilitar el pre fechado se utilizó la simbología según Villanueva-Díaz *et al.*, 2004.

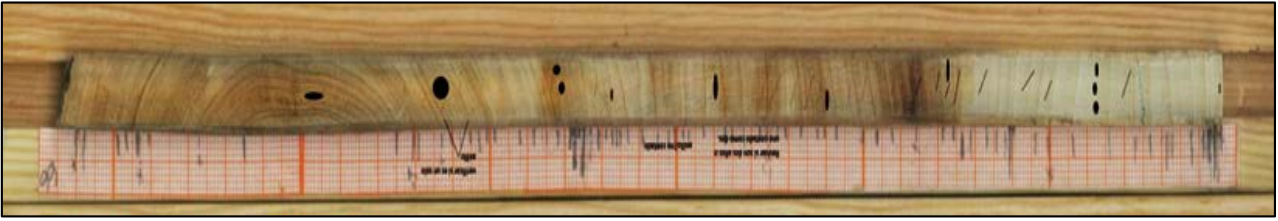


Figura 13. Muestra esquemática del Skeleton Plot de una secuencia de anillos de crecimiento de *T mucronatum* Ten del Bosque de Chapultepec.

Después de graficar cada secuencia, se realizó una comparación entre las series de crecimiento (fechado cruzado) de un mismo árbol y entre diferentes árboles, con el propósito de detectar anillos perdidos, falsos, dobles o difusos.

Para la medición del ancho total de los anillos y el análisis del pre-fechado se utilizó el software especializado WinDENDRO que emplea un escáner óptico el cual produce imágenes de alta resolución. Esta fase se realizó en el laboratorio de Contaminación Atmosférica de la FES- Zaragoza UNAM.

WinDENDRO realiza una interpretación gráfica de los anillos de crecimiento de una muestra (Núcleos o rodajas completas) en una imagen en formato TIF y los datos numéricos en PXB.

WinDENDRO genera un gráfico y una base de datos sobre las mediciones realizadas. En el gráfico se muestra el año y el ancho total del anillo (suma de la medición de madera tardía y madera temprana).

Cabe mencionar que para este estudio no se realizaron los gráficos compuestos debido a que no se tenía dentro de los objetivos la realización de una cronología maestra, ya que éstas se realizaron y reportaron previamente por Villanueva-Díaz *et al.*, 2003 y Villanueva *et al.* 2004, para Chapultepec y Amealco, respectivamente.

6.5. Análisis de metales y EGP en anillos de crecimiento y muestras de suelos.

La determinación de los metales pesados (Cd, Cu, Ni, Pb, Mo, Sb y Zn) y de los EGP (Pt, Pd, Rh), tanto en las muestras de anillos de crecimiento como en los suelos, se realizó mediante Espectrometría de Masas con Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP MS, por sus siglas en inglés). Previo al análisis fue necesario realizar la preparación de las muestras.

6.5.1. Preparación de muestras de anillos de crecimiento para el análisis por ICP-MS.

Una vez fechadas las secuencias de anillos de crecimiento, se separaron los anillos con una resolución quinquenal, con ayuda de formones de acero inoxidable de medidas 3/8 “(9.5 mm) y 1/2” (1.2 mm) marca Truper, un cúter con cuchilla de acero inoxidable de la misma marca y martillo (Figura 14).

Los anillos separados se limpiaron para quitar los restos del pegamento utilizado en el montaje de las muestras, posteriormente se molieron en un micromolino de vibración con mortero de ágata modelo Pulverisette 0 Frisch en el Laboratorio Universitario de Radiocarbono (LUR).

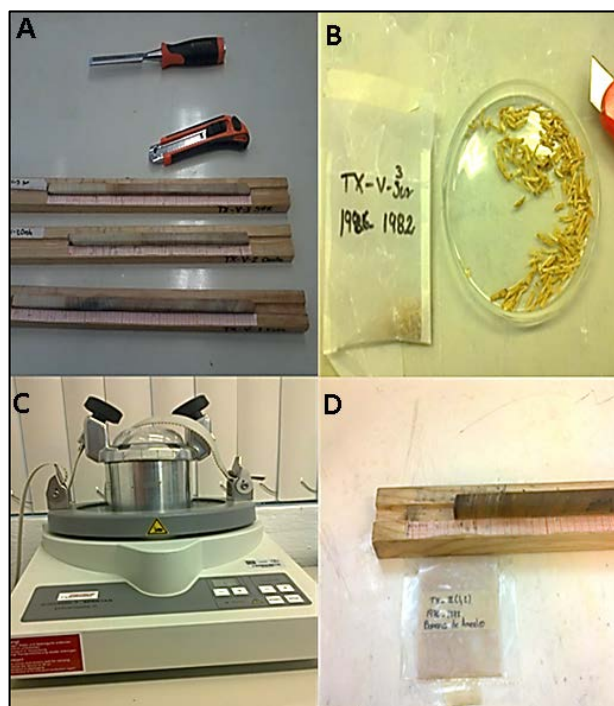


Figura 14. A) Secuencias de anillos de crecimiento y herramientas de corte B) Muestras cortadas con resolución quinquenal, C) Micromolino de Vibración, D) Muestras molidas.

Una vez molidas las muestras de anillos, se realizó su digestión por microondas en el laboratorio de ICP-MS del Instituto de Geofísica UNAM, de acuerdo a las siguientes etapas:

Pre-digestión: Esta etapa asegura la disolución completa de la muestra. Se pesaron 0.5 g de muestra en viales de teflón y se adicionó a cada una de las muestras 10 mL de HNO_3 tridestilado (destilador DST-1000 de la marca Savillex) y 3 mL de H_2O_2 (peróxido de hidrógeno grado puro). Las muestras se dejaron en pre-digestión durante 24 horas aproximadamente dentro de la campana de extracción.

Digestión: Se realizó en un horno de Microondas modelo ETHOS ONE de la marca Milestone en dos etapas:

- 1) Etapa de rampeo: De temperatura ambiente hasta 150°C durante 15 min a una potencia de 1500W.
- 2) Etapa de mantenimiento: Se mantuvo una temperatura de 150°C durante 20 min a una potencia de 1500W.

Al terminar el programa, se dejó enfriar 40 min, se transfirieron a matraces aforados, para llevar la muestra a un aforo de 100 mL con una solución de HNO_3 al 2%.

6.5.2. Procesamiento de muestras de suelos para el análisis en ICP-MS.

Las muestras se secaron a 60° y molieron en un mortero ágata (contaminado previamente con cada una de las muestras) hasta llegar a un tamaño de grano de malla 200 (75 micras).

El procedimiento de preparación de muestras se realizó en las siguientes etapas:

Pre-digestión: Se pesaron 0.2g de muestra en viales de teflón y se agregaron 8 mL de agua regia y 2 mL de HF tridestilado a cada una de las muestras. Las muestras se dejaron en pre-digestión durante 24 horas aproximadamente dentro de la campana de extracción.

Digestión: Se realizó en horno de Microondas modelo ETHOS ONE de la marca Milestone en dos etapas:

1) Etapa de rampeo: De temperatura ambiente hasta a 190°C en 25 minutos a una potencia de 1500 W.

2) Etapa de mantenimiento: Mantener temperatura de 190°C por 15 min a una potencia de 1500W.

Al terminar el programa, se dejó enfriar durante 40 min y se procedió a colocar las muestras en vasos de teflón de 100mL para evaporar en parrilla de calentamiento a una temperatura de 80°C. Posteriormente se adicionó 2 mL de HCl y se evaporó, este paso se repitió dos veces con la finalidad de evaporar el HF. La muestra se aforó a 100 mL con una solución de HNO₃ al 2%.

6.5.3. Análisis de muestras por ICP-MS y control de calidad.

Las muestras se analizaron en un espectrómetro de Masas con Plasma de Acoplamiento Inductivo modelo iCAP-Q de la marca Thermo Scientific (Figura 15) en el Instituto de Geofísica, UNAM. Se procesaron un total de 59 muestras de anillos de crecimiento de *T. mucronatum* Ten y 12 muestras de suelos de las dos zonas de estudio.

Para el control de calidad de los análisis se evaluaron parámetros estadísticos de precisión y exactitud, la precisión se evaluó en términos de % DER (desviación estándar relativa) para lo cual se realizaron duplicados de las muestras. La exactitud se evaluó en términos de % error, se utilizaron dos materiales de referencia certificado del NIST (National Institute Standards & Technology), Peach Leaves 1547 para los anillos y San Joaquin Soil 2709 para los suelos.



Figura 15 Espectrómetro modelo iCAP-Q de la marca Thermo Scientific del Instituto de Geofísica UNAM.

El Espectrómetro se optimizó previamente al análisis de metales con una solución “tunning” de Ba, Bi, Ce, Co, In, Li y U de 1 $\mu\text{g}/\text{L}$ con la finalidad de obtener las mejores condiciones operacionales, tales como: flujos óptimos de argón del nebulizador, posición de antorcha, potencia del plasma, etc. Seguido de la optimización, se realizó un desempeño óptimo del equipo para evaluar la calidad instrumental (alta sensibilidad y porcentajes bajos de óxidos). Finalmente, se realizó una curva de calibración multielemental con ocho puntos (0, 0.1, 0.5, 1, 5, 10, 100, 200 y 500 $\mu\text{g}/\text{L}$) a partir de una solución acuosa certificada de la marca High Purity Standards (QCS-19 de 100 mg/L para Cd, Ni, Fe, Mo, Zn, Pb, Cu y Sb y 10 mg/L de Elementos del Grupo del Platino (Pt, Pd y Rh).

En el anexo 1 se puede observar la tabla con los parámetros de operación del iCAP-Q.

6.6. Análisis complementarios de suelos.

6.6.1. pH.

Se determinó el pH de acuerdo a Siebe *et al.*, 2006, agregando a la muestra una solución de CaCl_2 0.01 M en una proporción de aproximadamente el doble de solución (relación suelo: solución 1:2,5 volumen/peso). Después de agitar la muestra y esperar por lo menos 5 minutos, se realizó la determinación del pH.

6.6.2. Textura.

Se determinó la clase textural mediante una modificación del método Bouyoucos para la determinación de textura y sedimentos en agua como medio de suspensión (Ponce de León Hill *et al.*, 2012).

6.6.3. Contenido de Materia orgánica (M.O).

Este análisis se realizó en el Laboratorio de Edafología Ambiental (LEA) del Instituto de Geología, UNAM. Previo al análisis, las muestras de suelo se lavaron con HCl 1M Se determinó el carbono total, carbono total orgánico y nitrógeno total mediante el Analizador Elemental de CNSH, Perkin Elmer 2400 Serie II.

6.7 Factores de enriquecimiento de los metales en anillos de *Taxodium mucronatum* Ten del Bosque de Chapultepec.

El factor de enriquecimiento (FE) es la cuantificación del contenido de un elemento en una matriz ambiental con respecto a su concentración natural en dicha matriz. Este factor indica la magnitud del impacto antropogénico en determinado elemento, por lo cual permite la evaluación del mismo.

Se determinaron los factores de enriquecimiento con el fin de evaluar si el contenido de los metales en los anillos de crecimiento se deriva de la fuente natural (material parental del suelo en donde crecen los árboles) o de fuentes antropogénicas. En el presente estudio valores > 1 se consideraron como indicativo de enriquecimiento del elemento por aporte antropogénico con respecto a la zona control.

Con base a lo descrito por diversos autores (Del Águila *et al.*, 2005; Clemens Reimann y De Caritat Patrice, 2000; Rossini y Espinosa, 2007), los FE se determinaron de la siguiente manera:

$$FE = \frac{[\text{Concentración del metal en la muestra vegetal}]}{[\text{Concentración promedio control}]}$$

En donde la concentración del metal en la muestra vegetal es el valor encontrado en anillos de crecimiento de *T. mucronatum* Ten de Chapultepec (para cada quinquenio) y la concentración control hace referencia a la concentración promedio total del elemento en el árbol en la zona de Amealco (zona control).

7. RESULTADOS

7.1. Suelos.

7.1.1. Propiedades fisicoquímicas.

Las propiedades fisicoquímicas que se determinaron en los suelos se muestran en la tabla 2 y se describen a continuación.

- **Textura.** Con los porcentajes obtenidos de las diferentes fracciones del suelo (Tabla 2) se determinaron las clases texturales a las que pertenece cada muestra de suelo para ambas zonas de estudio utilizando el triángulo de texturas y corroborándolo con el *Soil texture calculator* disponible en: www.Nrcs.usda.org.

- **pH.** Las muestras de Amealco presentaron un pH de ligeramente ácido (6.1) a muy ligeramente ácido (6.5), mientras en Chapultepec el pH fue de muy ligeramente alcalino (7-7.2) para la fracción superficial, con excepción de la muestra SVIII-A en la cual fue muy ligeramente ácida (6.6), para el suelo tomado a 30 cm de profundidad, igualmente que el suelo superficial, fue ligeramente alcalino (7-7.3), excepto la muestra SV-B que fue muy ligeramente ácida (6.8) (Siebe *et al.*, 2006).

- **Materia orgánica:** Los suelos analizados para la zona de Amealco presentan contenido muy bajo de materia orgánica (1.79% C total = 2.32 de MO con el factor de corrección de 1.298 recomendado para suelos de México por la NOM-021RECNAT-2000), para el Bosque de Chapultepec las muestras VI y VII son las únicas que presentaron un contenido de materia orgánica alta y muy alta, principalmente en las muestras correspondientes a la parte superficial (5.15 % y 4.54 de C total respectivamente= 6.6 % y 5.9% de MO con el factor de corrección antes mencionado), las demás muestras con cantidades de medias a bajas.

El alto contenido de M.O y el pH ligeramente alto en suelo están asociados a una poca movilidad de los metales en suelos, haciéndolos poco disponibles para la absorción por las raíces de la vegetación (Yujun *et al.*, 2002). La disponibilidad de los metales depende de manera importante del contenido de materia orgánica en el suelo, modificando su concentración en la solución del suelo, ya que tiene capacidad de sorción de los metales, igual que los minerales de arcilla; sin embargo, en algunas condiciones favorece la movilidad de los metales, formando complejos y quelatos, cuando el pH de ésta es bajo y la disuelve o se mineraliza, se pueden liberar algunos de los elementos retenidos por la materia orgánica.

Clave de la muestra	% C	% N	pH	% Arcilla	% limos	%arena	Textura
Total							
Amealco							
S-I _{sup}	1.79	0.14	6.5	37.2	12.5	50.4	Arcillo arenosa
S-I _{30cm}	1.52	0.13	6.1	41.9	14.5	43.7	Arcillosa
Chapultepec							
S-V _{sup}	2.02	0.15	7.2	17.9	31.0	51.1	Franca
S-V _{30cm}	0.68	0.06	6.8	16.4	8.5	75.1	Franca arenosa
S-VI _{sup}	5.15	0.36	7.2	28.4	34.5	37.1	Franco arcillosa
S-VI _{30cm}	3.29	0.25	7.3	25.9	39.0	35.1	Franca
S-VII _{sup}	4.54	0.27	7.2	13.2	44.5	42.4	Franca
S-VII _{30cm}	2.46	0.20	7.3	41.2	28.5	30.4	Arcillosa
S-VIII _{sup}	2.48	0.17	6.6	13.2	31.7	55.1	Franco arenosa
S-VIII _{30cm}	1.04	0.08	7	25.2	15.7	59.1	Franco-arcillo arenosa

Tabla 2. Propiedades fisicoquímicas del suelo de Barranca de Amealco y Bosque de Chapultepec.

7.1.2 Concentración de metales en suelos.

Los elementos analizados fueron: Ti, Cr, Pb, V, Mo, Se, Zn, Cu, Ni, Co, Sb, Fe, Mn, Cd, Rh, Pd y Pt. Estos elementos están asociados a contaminación por actividad urbana (Li *et al.*, 2004 y Morton-Bermea *et al.*, 2009) y algunos como Cd, Cu, Ni, Pb, Rh, Ru y Zn ya han sido reportados en muestras de diferentes matrices ambientales (suelos, plantas y material particulado) de la Zona Metropolitana de la Ciudad de México (Guzmán-Morales *et al.* 2011; Morton-Bermea *et al.* 2001; 2009 y Rodríguez-Salazar *et al.*, 2011).

Para Cd, Cu, Ni, Pb, Rh, Sb y Zn las concentraciones en los suelos de Chapultepec, tanto superficiales como a 30 cm de profundidad, son mayores que en los suelos de Amealco. El resto de los elementos se encuentran en concentraciones similares en ambas zonas, por lo que no es posible

hablar de un enriquecimiento en la zona urbana que se pudiera asociar a un origen antropogénico y puede ser que estén asociados a la roca parental.

Aunque no todos los EGP se presentaron enriquecidos en los suelos del Bosque de Chapultepec, éstos se estudiaron debido a que se tienen estudios previos para la Zona Metropolitana del Valle de México que reportan un aumento en sus concentraciones, asociado a la introducción de los convertidores catalíticos en los automóviles (Morton-Bermea *et al.*, 2001 y Rauch *et al.*, 2006).

Para los elementos de interés, las concentraciones en los suelos de Chapultepec, se presentaron en el siguiente orden: Zn > Pb > Ni > Cu, con concentraciones de entre 117 y 14 (mg/Kg) ppm (Figura 16); seguidos de Sb > Mo > Cd, presentes en concentraciones de entre 1.86 y 0.15 mg/Kg (Figura 17). Finalmente, los elementos del grupo de platino se presentaron en el siguiente orden de concentraciones Pt > Pd > Rh (Figura 18), con valores que van desde 1.1 (Rh) – 28.5 (Pd) (µg/Kg) ppb. Para Amealco aunque las concentraciones de los elementos se presentaron prácticamente en el mismo orden que en el Bosque de Chapultepec, con la diferencia de que el Sb ocupa el séptimo lugar en concentración, mientras en Chapultepec ocupa el sexto lugar.

Para las muestras de suelo de Amealco, la mayoría de los elementos (Zn, Pb, Ni, Cu, Mo, Sb, Pt y Rh) presentaron concentraciones mayores en la muestra tomada a los 30 cm de profundidad, que en la muestra superficial.

Elemento	Chapultepec								Amealco	
	S-V _{sup}	S-V _{30cm}	S-VI _{sup}	S-VI _{30cm}	S-VII _{sup}	S-VII _{30cm}	S-VIII _{sup}	S-VIII _{30cm}	S-I _{sup}	S-I _{30cm}
	Concentración mg/Kg (RSD <3 %)									
Cd	0.159	0.260	0.382	0.324	0.259	0.397	0.154	0.156	0.096	0.085
Cu	19	15	38	25	21	23	13	15	7	8
Mo	0.906	0.979	1.234	1.096	0.970	0.943	0.899	0.853	1.338	1.861
Ni	25	26	41	32	22	28	21	30	9	11
Pb	19	47	50	62	38	89	17	18	12	15
Sb	0.783	1.032	1.363	1.314	1.312	1.092	0.642	0.518	0.516	0.634
Zn	81	82	117	98	88	102	64	70	55	59
Concentración µg/Kg (RSD <3 %)										
Pd	20.2	24.0	28.5	19	13.8	9.2	26.5	27.3	42	7.4
Pt	23	25	21	23	25	21	25	23	35	43
Rh	1.4	2.1	3.1	2.9	2.1	3.8	1.5	1.1	0.8	0.9

Tabla 3. Valores de concentraciones para los suelos superficiales y a 30 cm de profundidad de ambas zonas de estudio.

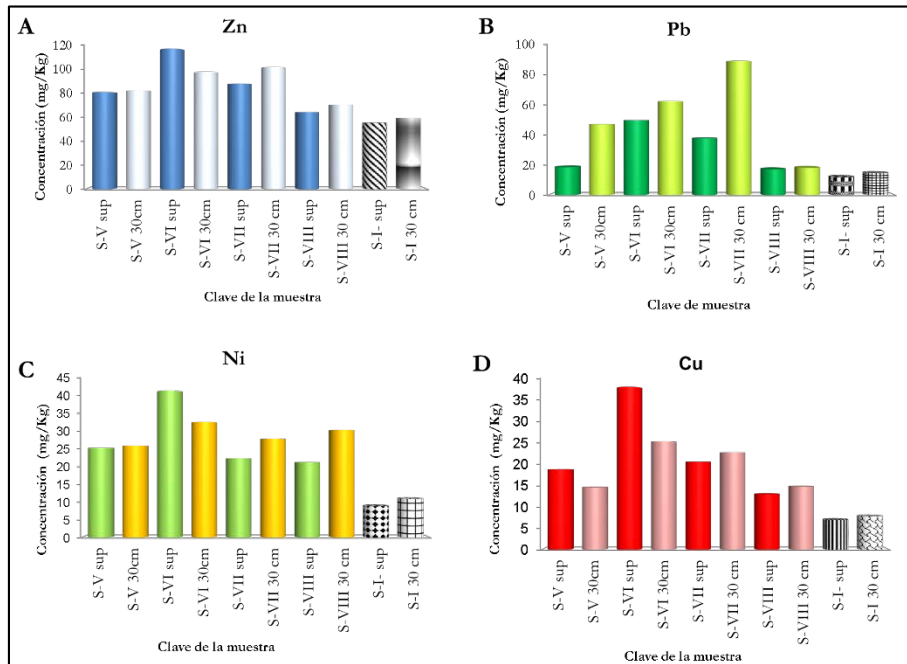


Figura 16. Gráficas de los metales con mayores concentraciones en suelos de ambas zonas de estudio: A) Zn, B) Pb, C) Ni y D) Cu. Las barras en colores corresponden a la zona de Chapultepec y las barras en blanco y negro a la zona de Amealco.

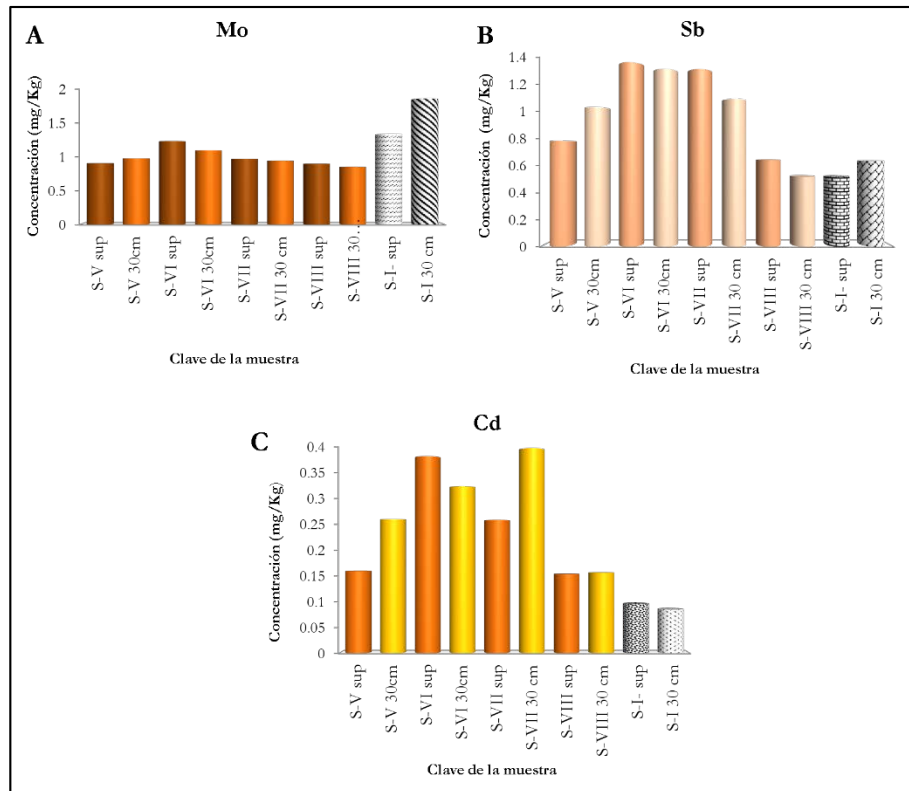


Figura 17. Gráficas de los metales con concentraciones intermedias en suelos de ambas zonas de estudio. A) Mo, B) Sb y C) Cd. Las barras en colores corresponden a la zona de Chapultepec y las barras en blanco y negro a la zona de Amealco

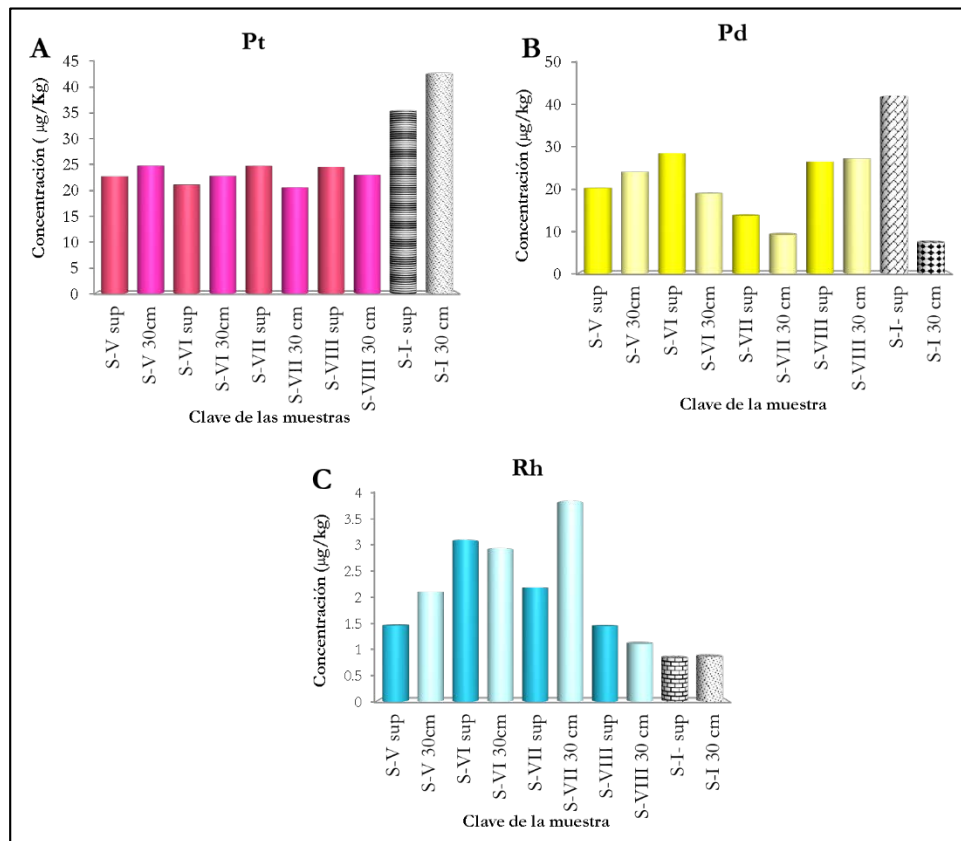


Figura 18. Gráficas de las concentraciones de los elementos del grupo del platino para suelos de ambas zonas de estudio: A) Pt, B) Pd y C) Rh. Las barras en colores corresponden a la zona de Chapultepec y las barras en blanco y negro a la zona de Amealco.

En la tabla 4 se muestra una comparación entre los resultados de concentración de metales en suelos superficiales de la zona de Chapultepec obtenidos en este trabajo, con los obtenidos por Morton-Bermea *et al.*, 2009. Las concentraciones obtenidas en este trabajo son bajas en comparación con lo encontrado por Morton-Bermea *et al.*, 2009. Esta diferencia se puede atribuir al punto de muestreo; pues mientras dicho trabajo se realizó tomando muestras de suelo superficial directamente sobre las banquetas de Avenida Reforma, las muestras analizadas en este trabajo se muestrearon dentro del área del Jardín Botánico, a unos metros de la reja de Avenida Reforma.

Elemento	Este estudio Concentración promedio en mg/Kg (mín – máx)	Morton-Bermea <i>et al.</i> , 2009 (mg/Kg)
Cu	13 (13-38)	101
Ni	28 (22-41)	43
Pb	31 (18-38)	247
Zn	88 (64-88)	579

Tabla 4. Comparación de concentraciones obtenidas en este trabajo y las obtenidas por Morton-Bermea *et al.* (2009) para suelos superficiales del Bosque de Chapultepec.

7.2. Anillos de crecimiento de *Taxodium mucronatum* Ten.

7.2.1. Establecimiento de las dendrocronologías.

Como ya se mencionó en la metodología, se contaron bajo el microscopio estereoscópico los anillos de las secuencias de anillos de crecimiento obtenidos en ambas zonas, y además se escanearon para facilitar su manipulación, realizar un previo reconocimiento del crecimiento anual y la verificación del pre-fechaado mediante el programa WinDENDRO del laboratorio de Contaminación Atmosférica de la FES- Zaragoza (Figura 19).

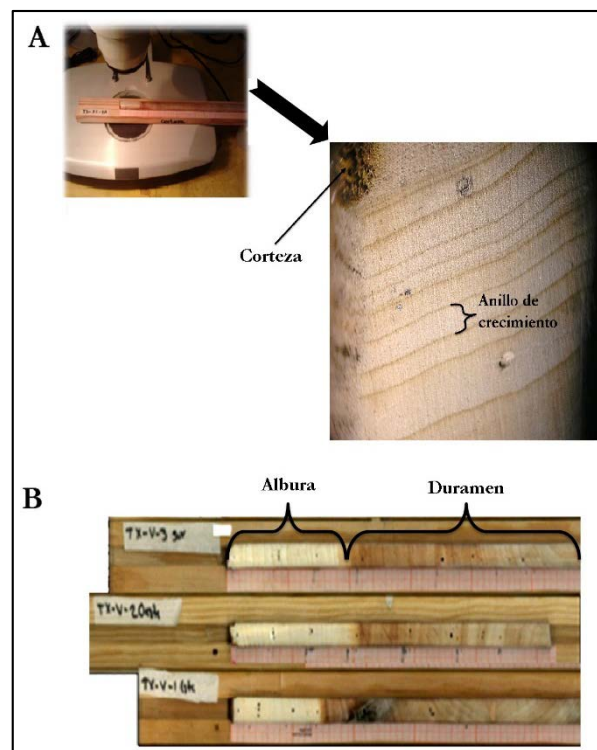


Figura 19. A) Reconocimiento del crecimiento anual B) Fotografía de las muestras TX-V del Bosque de Chapultepec.

Es importante señalar que las muestras correspondientes a la Barranca de Amealco sobrepasan los años que se contaron, no se logró continuar el conteo para estimar la edad total del árbol debido a que las muestras presentaban madera de compresión (Figura 20), la cual se puede observar en el tronco de los árboles cuando se desplaza de su orientación vertical, su patrón normalmente de crecimiento secundario se altera y provoca una desorientación en las células como las traqueidas en respuesta a la inclinación, esta madera se ha reportado en coníferas que crecen en planos inclinados.



Figura 20. Madera de compresión de una de las muestras de Barranca de Amealco, aumento 5x.

Una vez identificados los anillos de manera preliminar, se utilizó el programa WinDENDRO para generar un gráfico y una base de datos sobre las mediciones realizadas

En la tabla 5 se muestran las muestras y los años estimados para cada una, y el año de transición de albura-duramen, este último dato es importante debido a que algunos autores como Robataille, 1981 y Novak *et al.*, 2013 reportan una acumulación de algunos elementos (como los metales) en esta zona, lo que indica un movimiento radial de éstos, por lo que las concentraciones medidas en dichos anillos podrían no representar su variación en el ambiente. Es importante señalar que para las muestras de la zona de Amealco no se tiene el año de transición de albura-duramen, ya que no se pudo distinguir debido a la gran cantidad de resina de color café intenso que presentaron las muestras.

Zona	Clave de la muestra	Años establecidos	Año de transición de albura duramen.
Barranca de Amealco	II-1	1930-2012	-----
Bosque de Chapultepec	V-1	1960-2011	1987
	V-2	1952-2011	1980
	V-3	1956-2011	1980
	VI-1	1965-2011	1974
	VI-2	1954-2011	1980
	VI-3	1954-2011	1980
	VII-1	1958-2011	1975
	VII-2	1957-2011	1986
	VII-3	1964-2011	1986
	VIII-1	1967-2011	1975
	VIII-2	1966-2011	1976
	VIII-3	1965-2011	1984

Tabla 5. Años estimados para las secuencias de anillos de crecimiento de *T. mucronatum* Ten de ambas zonas de estudio, y el año de transición de albura-duramen.

Se estableció la cronología para los árboles muestreados en ambas zonas de estudio, lo cual permitió separar correctamente los años en una resolución quinquenal para el análisis de metales y elementos del grupo de platino mediante ICP MS.

7.2.2 Concentración de metales en anillos de crecimiento.

Los elementos de interés, que corresponden a los elementos que se encontraron enriquecidos en los suelos de Chapultepec respecto a la zona control, se encontraron en el siguiente orden de concentración en las muestras de anillos de árbol: Zn>Cu>Ni>Pb, con concentraciones promedio entre 0.252 y 82 mg/Kg, los elementos Mo>Cd>Sb, con concentraciones entre 0.0006 y 0.150 mg/Kg, y los elementos del grupo del platino Pd>Rh>Pt, con concentraciones entre 0.23 y 17.3 µg/Kg.

Los promedios de las concentraciones y los valores máximos y mínimos medidos para todas las muestras de ambas zonas de estudio se muestran en la tabla 6.

Los valores obtenidos para todos los elementos, así como sus duplicados, se pueden consultar en el anexo 2.

Se calcularon los coeficientes de correlación de Pearson para determinar si existe una correlación entre la variación de un mismo elemento entre los árboles, así como entre la variación de las concentraciones entre diferentes elementos analizados en un mismo árbol.

Elemento	Clave de la muestra	Promedio	Des. Estándar	Máximo	Mínimo
mg/Kg (RSD <3 %)					
Cd	TX-V	0.025	0.024	0.007	0.083
	TX-VI	0.15	0.419	1.342	0.004
	TX-VII	0.013	0.004	0.02	0.01
	TX-VIII	0.013	0.011	0.039	0.005
	TX-II-BA	0.006	0.003	0.011	0.002
Cu	TX-V	2.057	1.14	3.92	0.938
	TX-VI	1.873	1.114	4.067	0.863
	TX-VII	1.64	0.896	3.361	0.829
	TX-VIII	1.438	0.646	2.649	0.833
	TX-II-BA	1.775	0.857	4.063	1.07
Mo	TX-V	0.09	0.093	0.319	0.017
	TX-VI	0.144	0.163	0.413	0.008
	TX-VII	0.101	0.11	0.281	0.01
	TX-VIII	0.108	0.106	0.279	0.008
	TX-II-BA	0.07	0.058	0.188	0.027
Ni	TX-V	1.943	1,683	5.573	0.406
	TX-VI	0.778	0.728	2.38	0.224
	TX-VII	0.504	0.256	0.898	0.27
	TX-VIII	0.47	0.122	0.706	0.286
	TX-II-BA	1.374	1.011	4.09	0.55
Pb	TX-V	0.252	0.1	0.288	0.145
	TX-VI	0.289	0.089	0.439	0.177
	TX-VII	0.296	0.097	0.497	0.166
	TX-VIII	0.347	0.133	0.639	0.197
	TX-II-BA	0.265	0.169	0.723	0.127
Sb	TX-V	0.0175	0.0103	0.033	0.0085
	TX-VI	0.0168	0.0112	0.0406	0.0081
	TX-VII	0.0166	0.0177	0.0666	0.0072
	TX-VIII	0.009	0.0027	0.0165	0.0076
	TX-II-BA	0.0162	0.0075	0.033	0.008
Zn	TX-V	5.366	2.272	9.754	3.395
	TX-VI	5.856	4.386	16.3	1.466
	TX-VII	3.656	2.084	7.319	1.966
	TX-VIII	4.006	1.202	5.485	1.972
	TX-II-BA	5.79	2.452	10.513	3.082

Tabla 6. Promedios de las concentraciones de metales en anillos de crecimiento de *T. mucronatum* Ten de ambas zonas de estudio, analizados mediante iCAP-Q.

Elemento	Clave de la muestra	Promedio	Des. Estándar	Máximo	Mínimo
$\mu\text{g}/\text{Kg}$ (RSD <3 %)					
Pd	TX-V	11	11.5	40.6	2.4
	TX-VI	17.3	26	88	11
	TX-VII	6.9	5.3	15.3	1.5
	TX-V-BA	5.6	4.1	14.6	2.3
Pt	TX-V	0.5	0.3	1.3	0.3
	TX-VI	1.3	2.2	7.2	0.2
	TX-VII	0.4	0.2	0.9	0.13
	TX-V-BA	0.23	0.08	0.44	0.15
Rh	TX-V	3.6	4.9	17.3	1.5
	TX-VI	5.2	11.2	37	0.3
	TX-VII	2.1	3.3	9.9	0.3
	TX-V-BA	0.75	0.46	1.9	0.35

Tabla 6a. Promedios de las concentraciones de los EGP en anillos de crecimiento de *T. mucronatum* Ten de ambas zonas de estudio, analizados mediante iCAP-Q

7.2.3 Comportamiento de los distintos metales en anillos de crecimiento

Es importante señalar que las correlaciones altas observadas de los metales entre diferentes árboles nos indican un conteo correcto de los anillos.

En esta sección se presentan los patrones de variación de los elementos en los árboles y las correlaciones de cada elemento entre árboles.

Cadmio: No hay correlaciones significativas entre los árboles (Tabla 7). Concentraciones promedio más altas en la zona de Chapultepec con respecto a Amealco, para Chapultepec van de 0.150 a 0.013 mg/Kg y en Amealco con concentración promedio de 0.006 mg/Kg.

<i>Cadmio</i>	TX-V	TX-VI	TX-VII	TX-VIII
TX-V	1			
TX-VI	0.239	1		
TX-VII	-0.196	0.519	1	
TX-VIII	-0.304	-0.166	0.124	1

Tabla 7. Correlaciones del Cd entre los anillos de crecimiento de los árboles del Bosque de Chapultepec (n-2=8 y P< 0.025)

La concentración más alta de Chapultepec se encontró en el árbol VI para 1987-1991 con una concentración de 1.342 mg/Kg seguida de los años 1982-1986 del árbol V de 0.083 mg/Kg.

En general las concentraciones a través del tiempo se mantienen constantes, aunque con una ligera tendencia a aumentar a partir de 1982-1986 para los árboles VII y VIII de Chapultepec. En el grafico

(Figura 21) de este metal no se colocó la muestra TX-VI para facilitar la comparación entre árboles, debido a que los valores para este están muy por encima de los valores de las otras muestras.

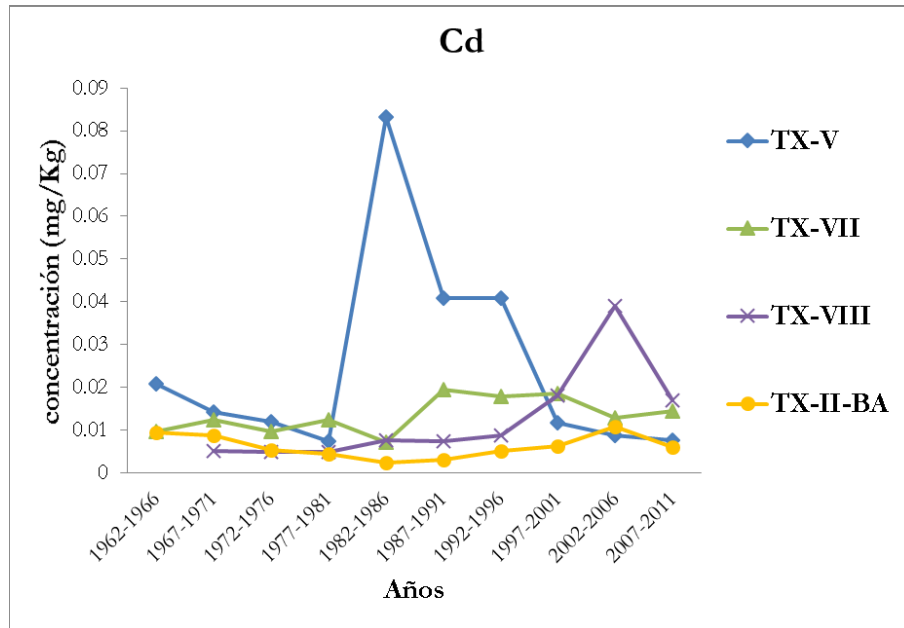


Figura 21. Concentraciones de Cd en anillos de crecimiento de los árboles en ambas zonas de estudio a través del tiempo.

Cobre: Correlaciones significativas entre los árboles VI-VII ($r=0.903$), VI-VIII ($r=0.935$) y VII-VIII ($r=0.90$), el árbol V no presentó ninguna correlación significativa con ningún árbol (Tabla 8).

<i>Cobre</i>	TX-V	TX-VI	TX-VII	TX-VIII
TX-V	1			
TX-VI	0.462	1		
TX-VII	0.386	0.903	1	
TX-VIII	0.592	0.935	0.903	1

Tabla 8. Correlaciones del Cu entre los anillos de los árboles del Bosque de Chapultepec, los valores resaltados en negro son valores estadísticamente significativos ($n=8$ y $P < 0.025$).

Las concentraciones para ambas zonas son similares, en Chapultepec las concentraciones promedio fueron de 1.438 a 2.057 mg/Kg de los árboles VIII y V respectivamente, mientras para Amealco la concentración promedio fue de 1.775 mg/Kg.

El valor más alto de Chapultepec fue en el árbol VI en el quinquenio 2007-2011 con 4.920 mg/Kg, seguido del árbol V con 3.920 mg/Kg para los mismos años.

En general parece haber una tendencia al aumento de las concentraciones en la zona de Chapultepec a partir de 1987-1991, para Amealco también hay un ligero aumento (Figura 22).

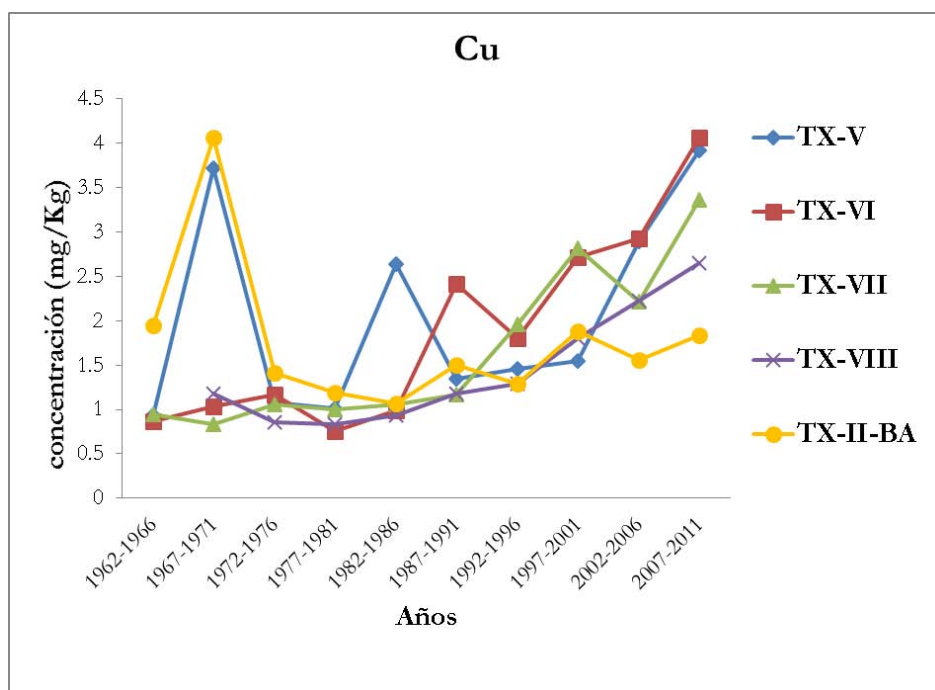


Figura 22. Concentraciones de Cu en anillos de crecimiento de los árboles en ambas zonas de estudio a través del tiempo.

Molibdeno: Correlaciones significativas entre casi todos los árboles (Tabla 9) excepto entre los árboles V-VI con una $r = 0,669$ ($P < 0.025$).

<i>Molibdeno</i>	TX-V	TX-VI	TX-VII	TX-VIII
TX-V	1			
TX-VI	0.809	1		
TX-VII	0.892	0.978	1	
TX-VIII	0.669	0.954	0.895	1

Tabla 9. Correlaciones del Mo entre los anillos de crecimiento de los árboles del Bosque de Chapultepec, los valores resaltados en negro son valores estadísticamente significativos ($n=8$ y $P < 0.025$).

Con concentraciones promedio que van de 0.090 a 0.144 mg/Kg para los árboles V y VI respectivamente, mientras que la concentración promedio en Amealco fue de 0.070 mg/Kg, los valores para esta zona están por debajo de los de Chapultepec a partir de 1987-1991 a 2007-2011.

Se observa un aumento de las concentraciones de este metal en todos los árboles a partir del quinquenio 1987-1991 (Figura 23).

La mayor concentración en la zona de Chapultepec se encontró en el árbol VI en los años 2002-2006 con 0.412 mg/Kg, seguido del árbol V para los años 2007-2011 con 0.319 mg/Kg. En la zona de Amealco la mayor concentración fue en 2007-2011 con 0.188 mg/Kg.

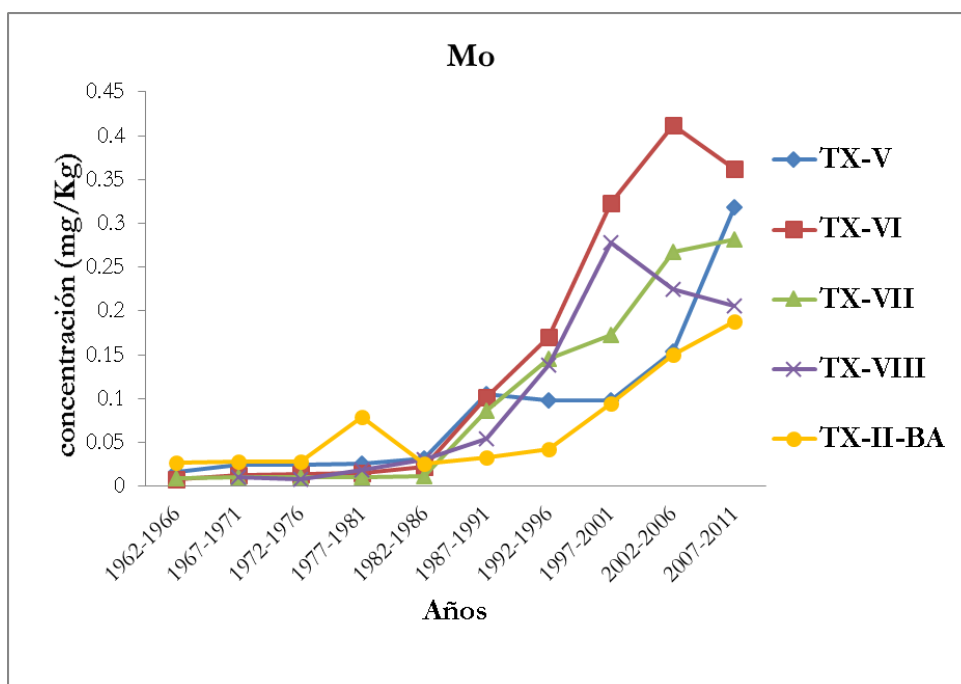


Figura 23. Concentraciones de Mo en anillos de crecimiento de los árboles en ambas zonas de estudio a través del tiempo.

Níquel: No hay correlaciones significativas entre los árboles (Tabla 10). Las concentraciones en ambas zonas son similares, aunque ligeramente más altas en Chapultepec ya que las concentraciones promedio en esta zona oscilan entre 1.943 a 0.470 mg/Kg, mientras que para Amealco la concentración promedio es de 1.374 mg/Kg (Figura 24).

<i>Níquel</i>	TX-V	TX-VI	TX-VII	TX-VIII
TX-V	1			
TX-VI	0.339	1		
TX-VII	0.189	0.253	1	
TX-VIII	0.254	0.141	0.464	1

Tabla 10. Correlaciones del Ni entre los árboles anillos de crecimiento de los árboles del Bosque de Chapultepec ($n=8$ y $P < 0.025$).

La concentración más alta la presenta el árbol V para el quinquenio 1982-1986 con 5.573 mg/Kg del árbol V, seguido del quinquenio 1987-1991 del árbol VI con 2.173 mg/Kg.

En el árbol de Amealco (II-BA) se puede observar una tendencia a disminuir, resultando en una concentración 3.6 veces más baja para el quinquenio 2007-2011 que para 1962-1966. Por el contrario, para dos de los árboles de Chapultepec (V y VI) se observa una tendencia en aumento para los últimos años, con concentraciones aproximadamente 9 veces más altas para 2007-2011 que para 1962-1966.

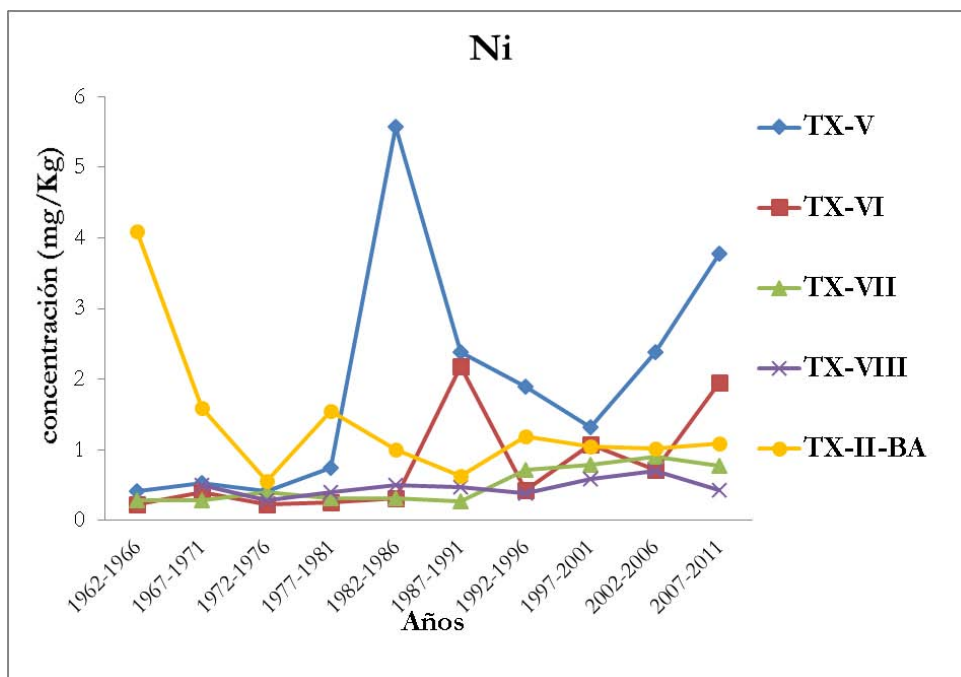


Figura 24. Concentraciones de Ni en anillos de crecimiento de los árboles en ambas zonas de estudio a través del tiempo

Plomo: Sin correlaciones significativas entre los árboles. Con concentraciones promedio ligeramente más altas en la zona de Chapultepec, que van de 0.252 (árbol V) a 0.347 mg/Kg (árbol VIII), respecto a las muestras de Amealco en las que la concentración promedio fue de 0.265 mg/Kg (Tabla 11).

<i>Plomo</i>	TX-V	TX-VI	TX-VII	TX-VIII
TX-V	1			
TX-VI	-0.021	1		
TX-VII	0.124	0.201	1	
TX-VIII	-0.414	0.210	0.020	1

Tabla 11. Correlaciones del Pb entre los anillos de crecimiento de los árboles del Bosque de Chapultepec (n=2=8 y P< 0.025).

El árbol VIII presentó el valor más alto, con una concentración de 0.639 mg/Kg para 2002-2006, mientras que para las muestras de Amelaco el valor más alto fue en 1967-1971 con 0.270 mg/Kg.

Para ninguna de las zonas de estudio existe una tendencia clara a aumento o disminución de Pb (Figura 25).

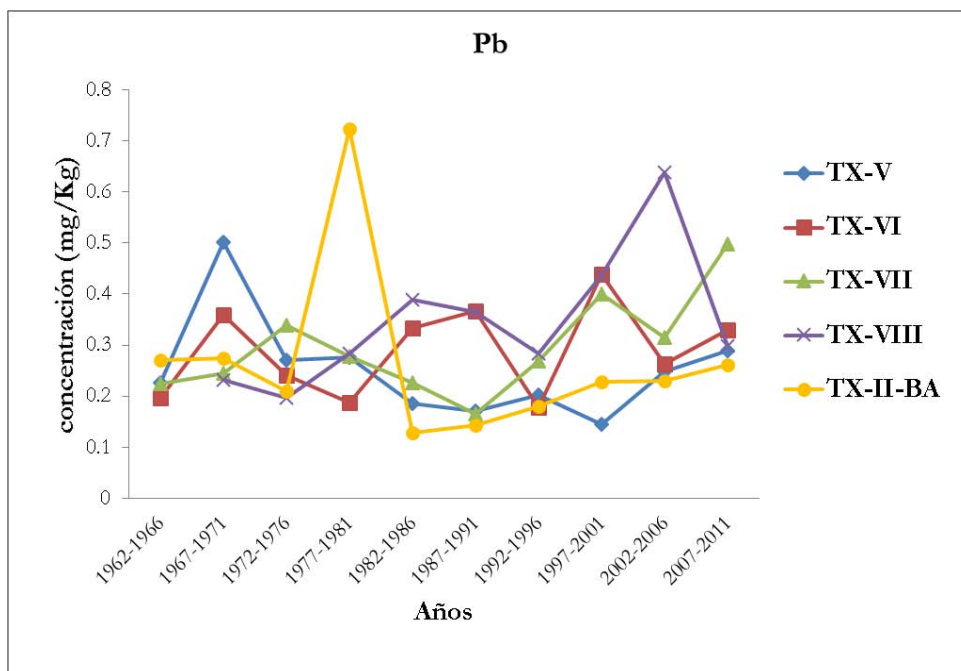


Figura 25. Concentraciones de Pb en anillos de crecimiento de los árboles en ambas zonas de estudio a través del tiempo.

Antimonio: Correlaciones significativas (Tabla 12) entre los árboles VI- VII ($r=0.768$, $P<0.025$) y V-VIII ($r=0.706$, $P<0.025$).

<i>Antimonio</i>	TX-V	TX-VI	TX-VII	TX-VIII
TX-V	1			
TX-VI	0.287	1		
TX-VII	0.518	0.768	1	
TX-VIII	0.706	-0.013	-0.113	1

Tabla 12. Correlaciones del Sb entre los anillos de crecimiento de los árboles del Bosque de Chapultepec los valores resaltados en negro son valores estadísticamente significativos ($n-2=8$ y $P< 0.025$).

Para Chapultepec con concentraciones de 0.009 a 0.017 mg/Kg, el valor más alto fue 0.066 mg/Kg del árbol VII en los años 2007-2011, seguido del árbol VI con 0.040 mg/Kg en los mismos años. La concentración promedio para el árbol de Amealco de 0.016 mg/Kg.

Con tendencia a aumentar partir del 2002-2006 en los árboles de la zona de Chapultepec, mientras que para el árbol de Amealco no hay una tendencia clara, ni al aumento o disminución en las concentraciones (Figura 26).

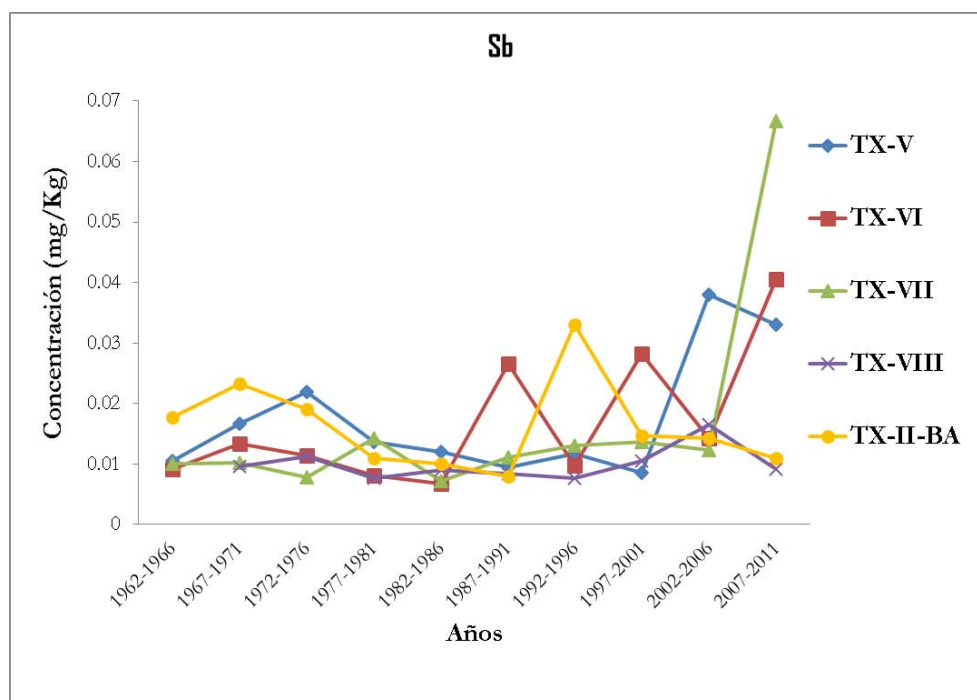


Figura 26 Concentraciones de Sb en anillos de crecimiento de los árboles en ambas zonas de estudio a través del tiempo.

Zinc: Con correlaciones significativas (Tabla 13) entre los árboles V-VI ($r=0.742$) y VI-VII ($r=0.732$, $P<0.025$).

<i>Zinc</i>	TX-V	TX-VI	TX-VII	TX-VIII
TX-V	1			
TX-VI	0.742	1		
TX-VII	0.473	0.732	1	
TX-VIII	-0.204	0.083	0.175	1

Tabla 13. Correlaciones del Zn entre los anillos de crecimiento de los árboles del Bosque de Chapultepec los valores resaltados en negro son valores estadísticamente significativos ($n=2=8$ y $P<0.025$).

Con concentraciones promedio similares para ambas zonas, aunque ligeramente más altas en Chapultepec que van de 3.656 a 5.856 mg/Kg en los árboles VII y VI respectivamente, para la zona de Amealco el valor promedio fue de 5.790 mg/Kg. El valor más alto fue de 16.299 mg/Kg para el árbol VI en Chapultepec en 2007-2011.

Se observa un aumento a partir de 1987-1991, y para este mismo quinquenio las concentraciones en la zona de Amealco son menores con respecto a Chapultepec y con tendencia a disminuir (Figura 27).

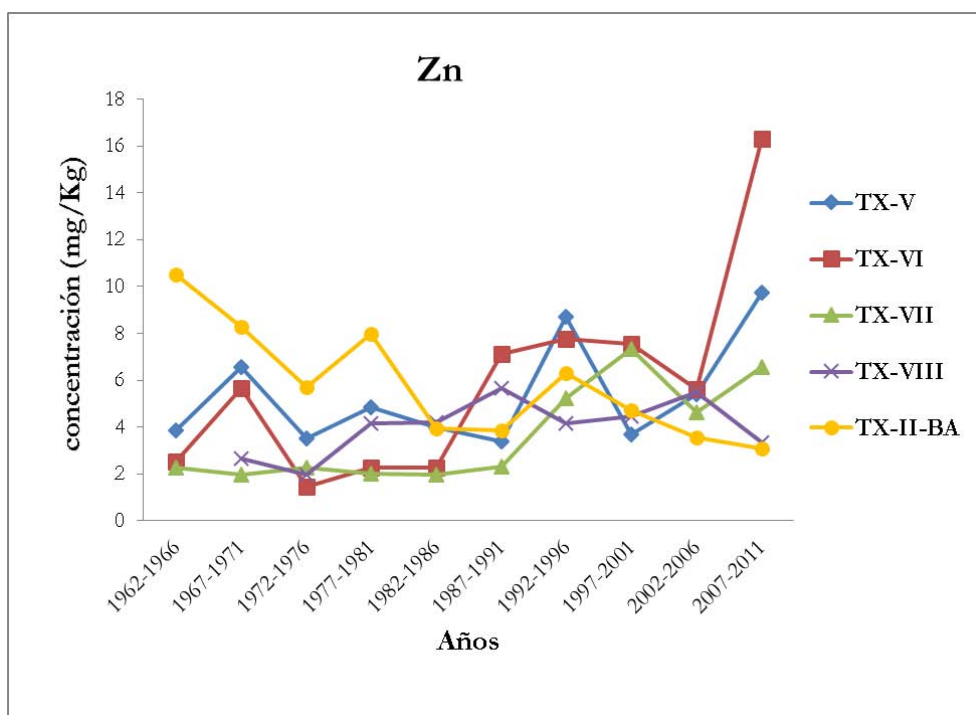


Figura 27. Concentraciones de Zn en anillos de crecimiento de los árboles en ambas zonas de estudio a través del tiempo.

Elementos del Grupo del Platino

Los resultados para los EGP se presentan como un apartado separado, debido a que su presencia en ambientes urbanos se asocia a una misma fuente antropogénica, los convertidores catalíticos (Bencs *et al*, 2011), por lo que se espera que presenten un comportamiento similar en los anillos de *T. mucronatum*. Ten. Es importante mencionar que los resultados para éstos elementos se presentaron en el congreso “30th International Conference of Environmental Geochemistry and Health” celebrado en el Reino Unido en Junio de 2014 y como artículo en la revista Environmental Geochemistry and Health (ver anexo 3).

Es importante señalar que no se realizó el análisis de los valores obtenidos para los EGP del árbol TX-VIII, debido a que estuvieron por debajo del límite de detección del equipo.

Paladio. Correlación significativa entre los árboles V – VI y V-VII (Tabla 14).

<i>Paladio</i>	TX-V	TX-VI	TX-VII
TX-V	1		
TX-VI	0.958	1	
TX-VII	0.617	0.521	1

Tabla 14. Correlaciones del Pd entre los anillos de crecimiento de los árboles del Bosque de Chapultepec, los valores resaltados en negro son valores estadísticamente significativos (n=8 y P< 0.025).

Las concentraciones promedio van de 7 (árbol VII) a 17.28 $\mu\text{g}/\text{Kg}$ (árbol VI) para el bosque de Chapultepec y la concentración promedio de Amealco de 5.6 $\mu\text{g}/\text{Kg}$.

El valor más alto para la zona de Chapultepec se observó 2007-2011 con 88 $\mu\text{g}/\text{Kg}$ del árbol VI de Chapultepec y 15 $\mu\text{g}/\text{Kg}$ para Amealco en los años 1997-2001.

Se observa un aumento evidente en las concentraciones para el árbol V a partir del quinquenio 1992-1996, y para el árbol VI a partir de los años 1997-2001(Figura 28).

Para la zona de Amealco los valores más altos se encuentran en los quinquenios 1977-1981 y 1997-2001, para los demás años no hay una tendencia clara al aumento o disminución en las concentraciones.

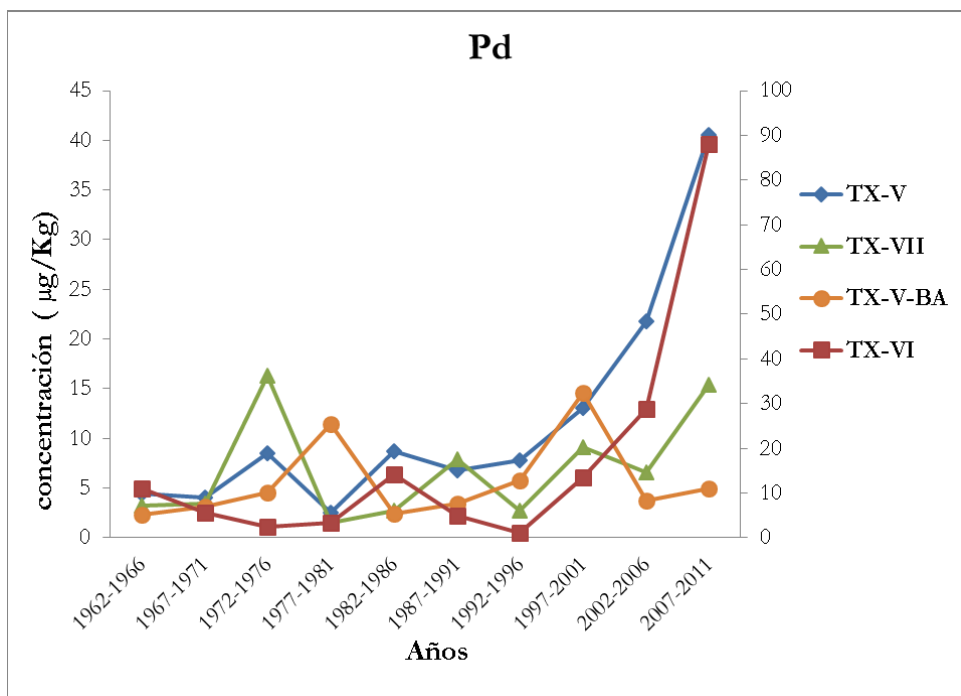


Figura 28. Concentraciones de Pd en anillos de crecimiento de los árboles en ambas zonas de estudio a través del tiempo (el árbol TX-VI se presenta en el eje secundario).

Platino. Con correlaciones significativas entre los árboles V-VI, V-VII y VI-VII, siendo la primera la más alta ($r=0.907$, $P<0.025$).

<i>Platino</i>	TX-V	TX-VI	TX-VII
TX-V	1		
TX-VI	0.907	1	
TX-VII	0.799	0.882	1

Tabla 15. Correlaciones del Pt entre los anillos de crecimiento de los árboles del Bosque de Chapultepec, los valores resaltados en negro son valores estadísticamente significativos ($n=2=8$ y $P<0.025$).

Las concentraciones promedio para la zona de Chapultepec van de 0.4 (árbol VII) a 1.3 $\mu\text{g}/\text{Kg}$ (árbol VI) y para Amealco la concentración promedio de 0.23 $\mu\text{g}/\text{Kg}$.

Con un aumento en las concentraciones a partir del quinquenio de 1997-2001 para los árboles V, VI Y VII (Figura 29).

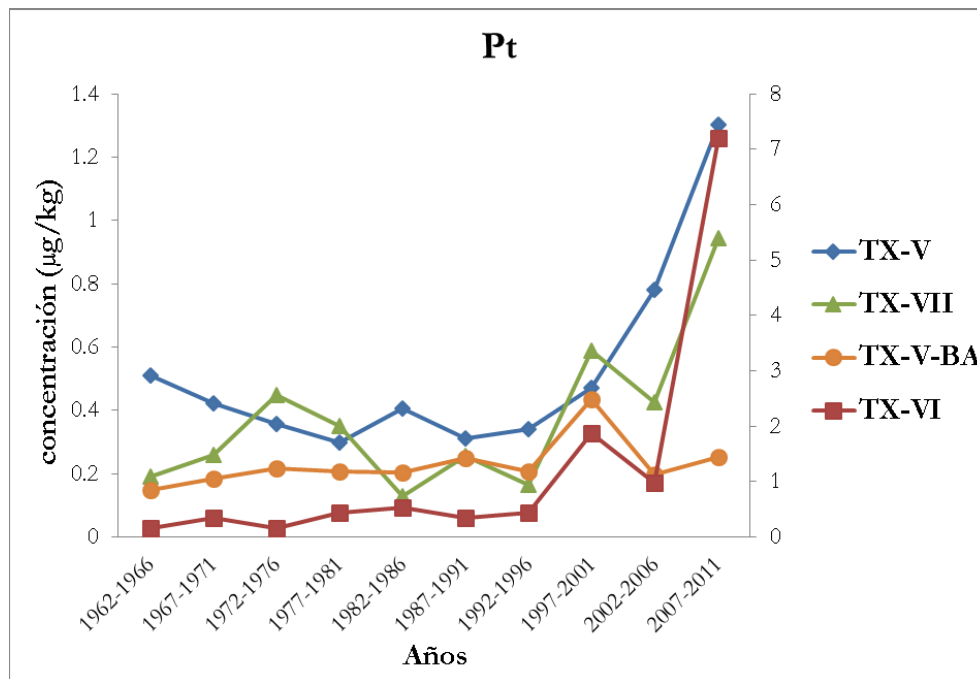


Figura 29. Concentraciones de Pt en anillos de crecimiento de los árboles en ambas zonas de estudio a través del tiempo (el árbol TX-VI se presenta en el eje secundario).

Rodio. Correlaciones significativas entre los árboles V-VI, V-VII y VI-VII (Tabla 16). Con concentraciones promedio en la zona de Chapultepec de 2.1 a 5.2 $\mu\text{g}/\text{Kg}$. Para la zona de Amealco la concentración promedio fue de 0.75 $\mu\text{g}/\text{Kg}$.

<i>Rodio</i>	TX-V	TX-VI	TX-VII
TX-V	1		
TX-VI	0.985	1	
TX-VII	0.886	0.878	1

Tabla 16. Correlaciones del Rh entre los anillos de crecimiento de los árboles del Bosque de Chapultepec, los valores resaltados en negro son valores estadísticamente significativos ($n-2=8$ y $P < 0.025$).

Presentándose los valores más altos en los años 2007-2011 para todos los árboles de Chapultepec. Con tendencia al aumento para el árbol V a partir de 1992-1996, para el árbol VI con aumento claro a partir de 1997-2001, y a partir de 1987-1991 para el árbol VII (Figura 30).

Para la zona de Amealco, las concentraciones no presentan una tendencia clara al aumento o disminución a través de los años.

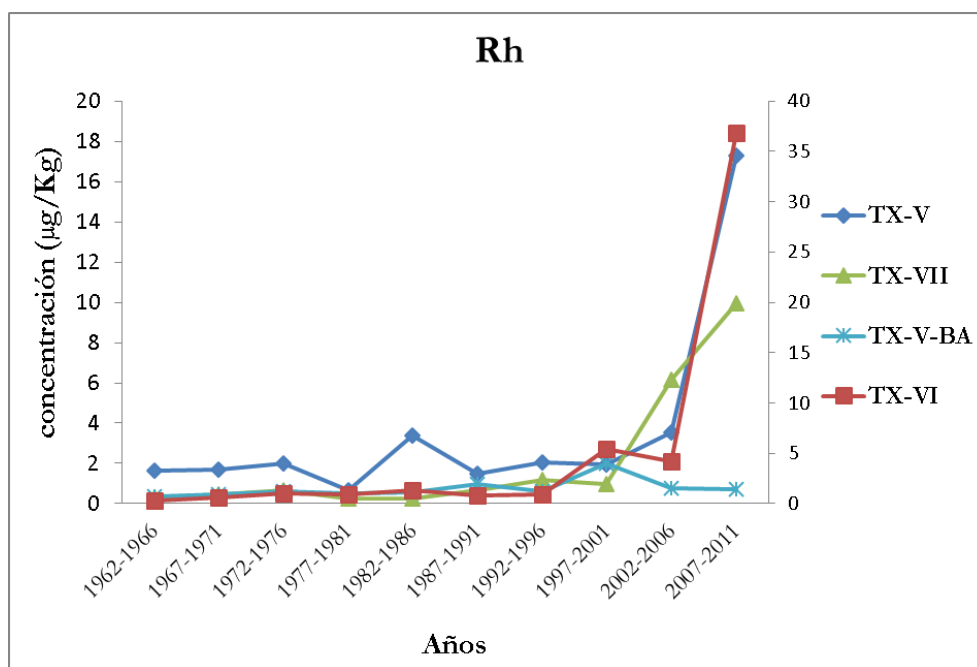


Figura 30. Concentraciones de Rh en anillos de crecimiento de los árboles en ambas zonas de estudio a través del tiempo (el árbol TX-VI se presenta en el eje secundario).

7.2.4. Comportamiento de los distintos metales en anillos de crecimiento de un mismo árbol.

Como ya se mencionó, las correlaciones significativas entre distintos metales de un mismo árbol nos indican que provienen de una misma fuente (Beramendi-Orosco *et al.*, 2013), en el caso de Chapultepec la fuente principal de aporte antropogénico de éstos elementos es el tráfico vehicular (Morton-Bermea *et al.*, 2009).

Árbol V. Las correlaciones significativas más altas (superiores a 0.7, $P < 0.01$) entre los metales se observaron entre: Los EGP, que van desde $r = 0.911$ Pd-Rh, $r = 0.910$ Pt-Rh y $r = 0.888$ Pt-Pd. (Tabla 17).

Los metales correlacionados entre si son: Pt-Sb, Pt-Mo, Pt-Zn, Pt-Cu, Pd-Sb, Pd-Mo y Rh-Mo.

En la tabla 17 se muestran los metales que presentaron correlaciones estadísticamente significativas en el árbol TX-V, con G.L: $n-2 = 8$ y $P < 0.01$.

Metales	r	Metales	r	Metales	r	Metales	r
Mo-Zn	0.660	Pt-Pd	0.888	Pd-Rh	0.911	Rh-Mo	0.868
		Pt-Rh	0.910	Pd-Sb	0.722		
		Pt-Sb	0.754	Pd-Mo	0.883		
		Pt-Mo	0.886				

Tabla 17. Correlaciones significativas entre los metales en anillos de crecimiento del árbol TX-V del Bosque de Chapultepec (G.L=8, $P < 0.01$)

En la figura 31 se muestran las tendencias del comportamiento de los metales analizados. Con fines de facilitar la visualización de las gráficas se agruparon los elementos con correlaciones significativas, es importante resaltar que si bien en algunos años específicos para algunos elementos se observan aumentos

en las concentraciones de manera notoria, no hay que perder de vista que las escalas de todas las gráficas son distintas (para los árboles, TX-VI, TX-VII y TX-VIII los resultados se presentan de la misma manera).

Zn, Cu y Pb (Figura 31B) muestran una tendencia similar en la variación de sus concentraciones, en los tres metales se observa un aumento en los quinquenios 1967-1971, posterior a estos años presentan un descenso hasta 1992-1996 donde aumentan nuevamente los valores para Pb y Zn, mientras Cu se mantienen constante; en los años 1997-2006 para los tres elementos vuelve a aumentar sus concentraciones. No se presentaron correlaciones significativas entre ellos.

Sb y Mo (Figura 31 C) si bien no presentan tendencias similares, muestran un aumento a partir de 1997-2001. Y el Cd (Figura 31 A) con tendencia similar al Ni hasta antes del quinquenio 1987-1991, posterior a estos años y contrario al Ni, este presenta una disminución en sus concentraciones.

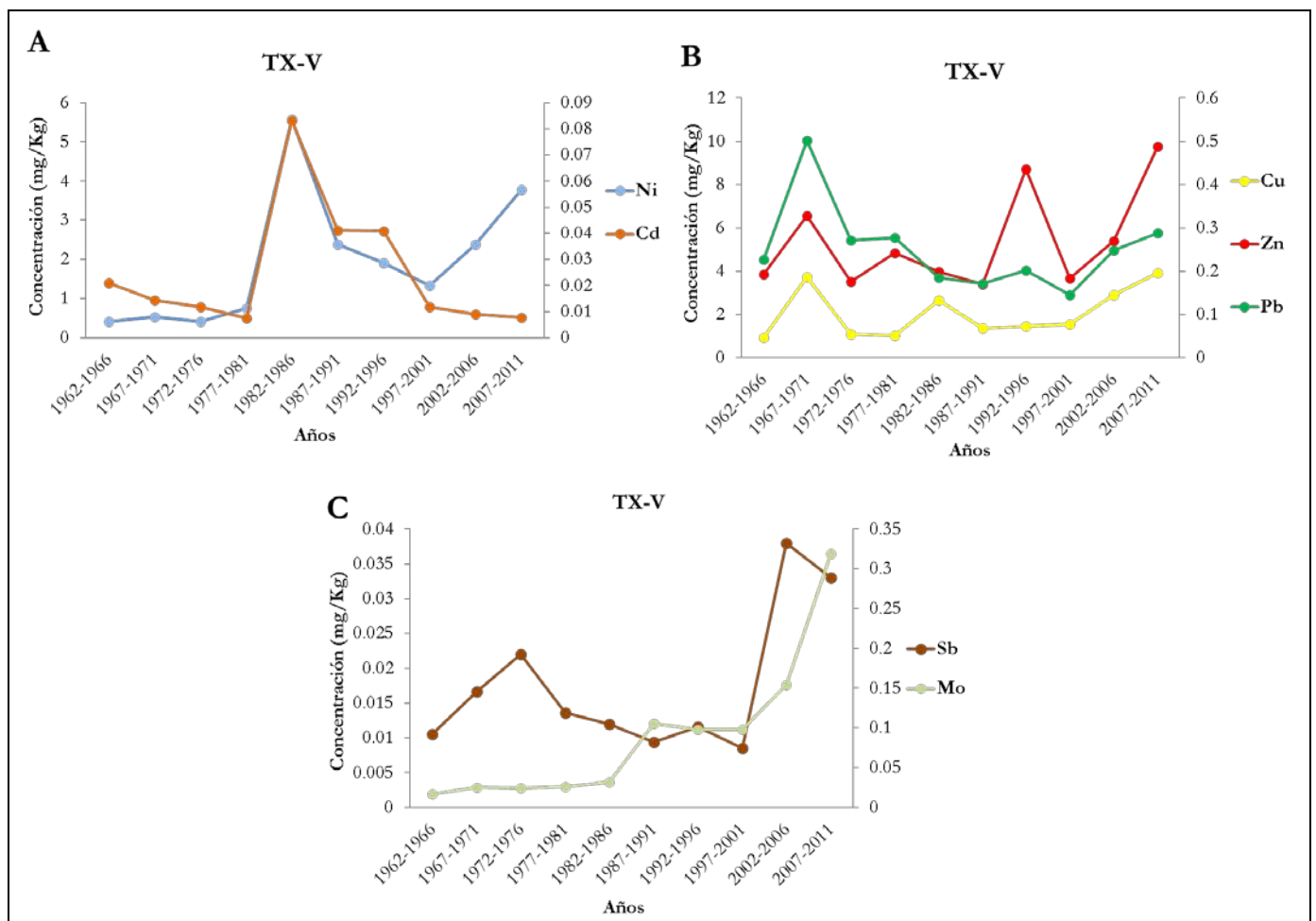


Figura 31. Tendencias de los metales en anillos de crecimiento del árbol TX-V del Bosque de Chapultepec. A) Ni y Cd; B) Cu, Zn y Pb este último se muestra en eje secundario; C) Sb y Mo este último en eje secundario.

En la figura 32 se observa la misma tendencia en los tres EGP analizados, en donde es notorio un aumento en las concentraciones para el quinquenio de 1977-1981, posterior a estos años descienden su concentración sin ningún evidente aumento o reducción hasta los años 1992-1996 en los cuales las concentraciones suben de manera evidente hasta los años 2007-2011.

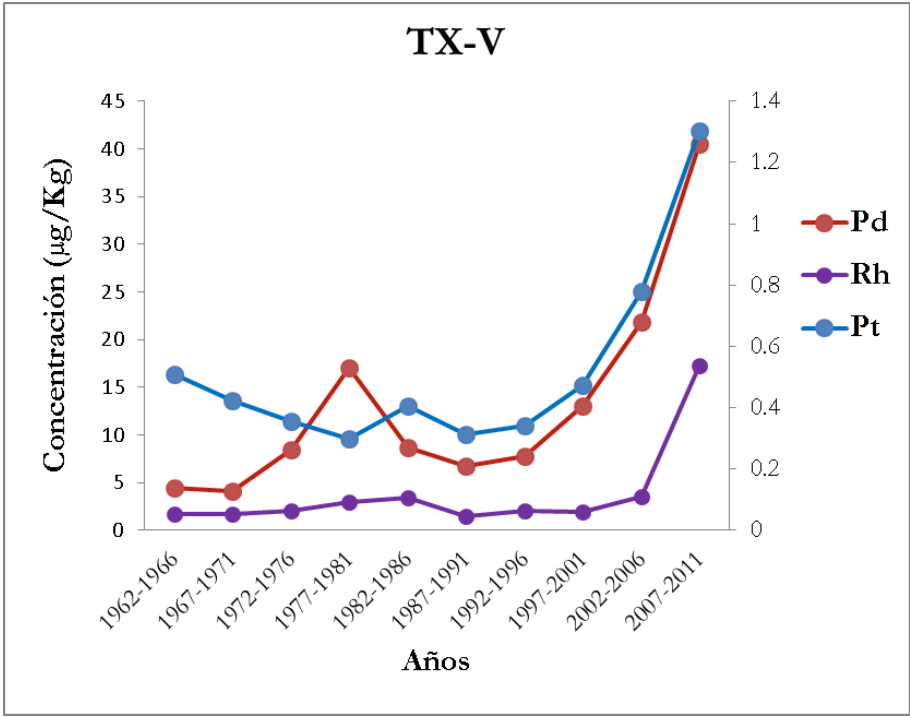


Figura 32. Tendencias de los EGP en anillos de crecimiento del árbol TX-V del Bosque de Chapultepec (el Pt se muestra en el eje secundario).

En la figura 33 se muestra de manera gráfica el promedio total obtenido para cada uno de los EGP en este árbol, así como el promedio de éstos en el periodo anterior a la introducción de los convertidores catalíticos, en la cual se hace evidente para los tres EGP que la concentración promedio es menor que en años posteriores a su introducción. Siendo el paladio el que presenta mayor concentración.

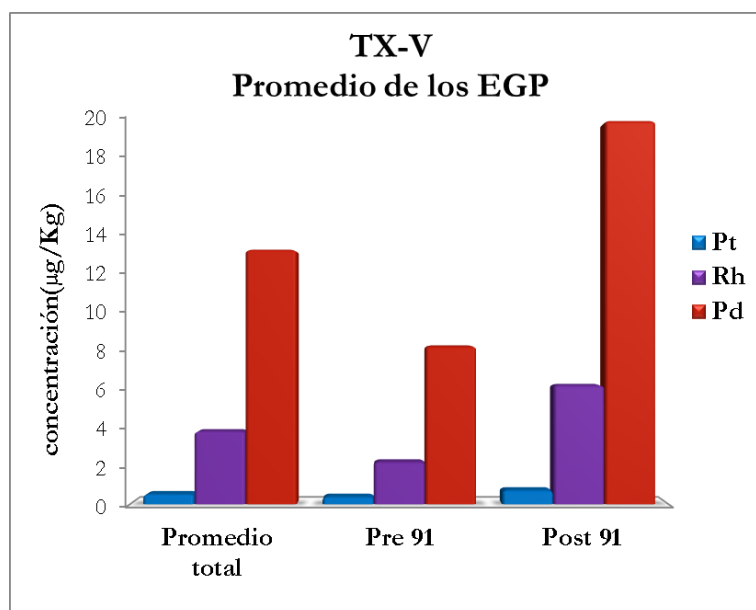


Figura 33. Gráfica de promedios totales, promedio anterior al año 1991 (Pre 91) y promedio posterior al año 1991 (Post 91), de los EGP del árbol TX-V de la zona de Chapultepec.

Árbol VI. Se observaron correlaciones significativas (superiores a 0.7, $P < 0.01$) entre: Mo-Cu > Sb-Ni > Sb-Cu > Zn-Cu > Sb-Zn > Ni-Cu > Ni-Zn (Tabla 18).

Los EGP muestran correlaciones significativas altas (mayores a 0.9, $P < 0.01$) entre ellos: Pt-Rh > Pd-Rh > Pt-Pd.

Los EGP que se correlacionan con otros metales son: Pt-Zn > Rh-Zn > Pt-Sb > Pd-Zn > Rh-Sb > Pt-Cu > Pd-Cu > Rh-Cu > Pd-Sb.

El Mo sin ningún aumento o disminución en sus concentraciones desde los años 1962-1966 hasta 1987-1991 en donde presenta una tendencia al aumento (Figura 34 A).

Pb y Zn (Figura 34 B) no presentan correlación significativa entre ellos, con concentraciones altas para los años 1967-1971, posteriores a estos años el Pb tiene distintas variaciones en sus concentraciones sin una evidente tendencia a aumentar o disminuir.

El Cu se mantiene relativamente constante hasta los años 1997-2001, a partir de los cuales presenta una ligera tendencia al aumento. El Cd sin tendencia clara a un aumento o disminución, pero presentando las mayores concentraciones en los años 1972-1972 con 0.0340 y 1.342 mg/Kg para 1987-1991 (Figura 34 C).

El Ni y Sb (Figura 34 C) con correlación significativa entre ellos, congruente con una tendencia similar, que se mantiene relativamente constante hasta los años 1982-1986, posterior a este se observa un aumento en sus concentraciones, aunque con diversas variaciones pero en ambos metales se muestran concentraciones altas para los años 1987-1991 y 1997-2001.

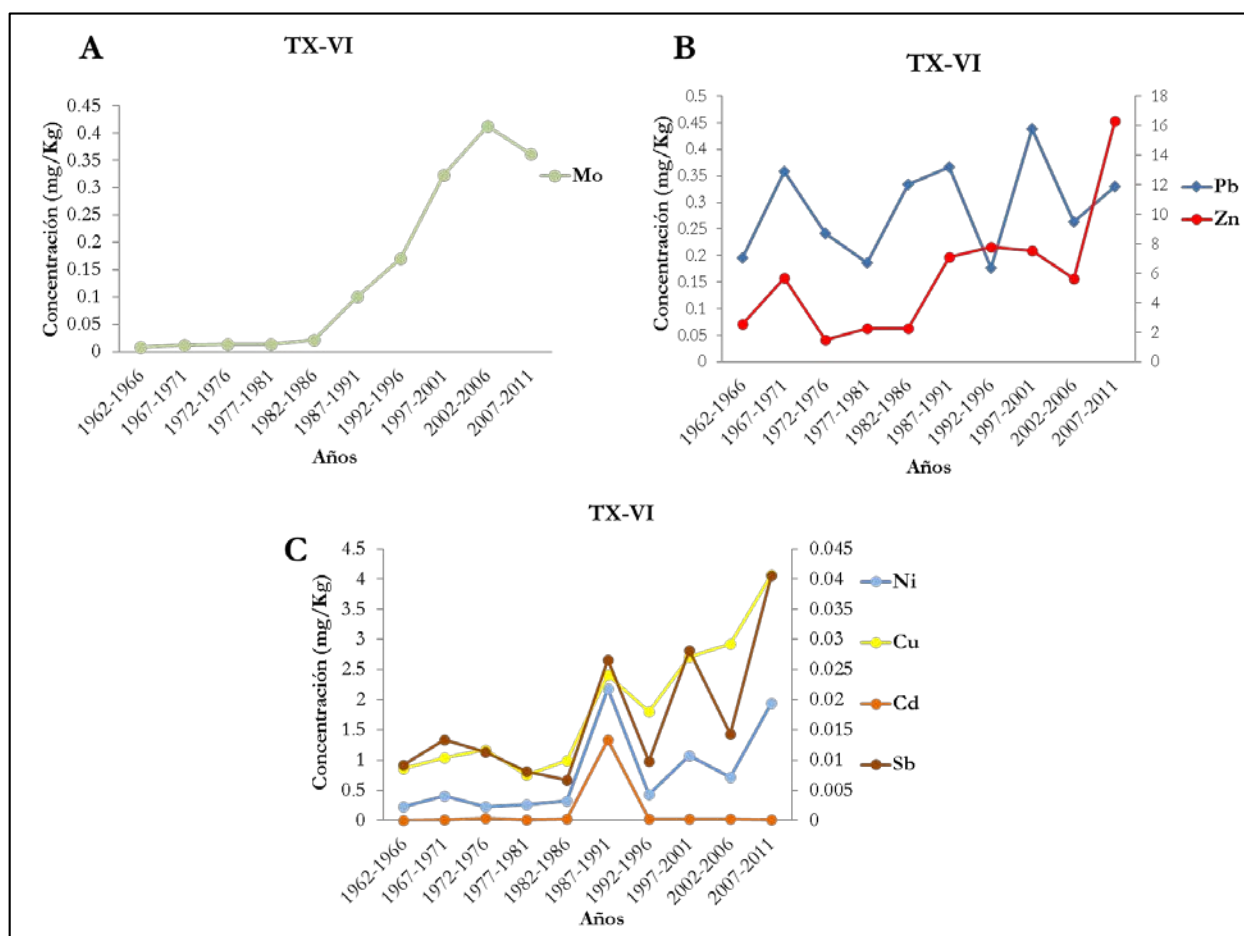


Figura 34. Tendencias de los distintos metales en anillos de crecimiento del árbol TX-VI del Bosque de Chapultepec. A) Mo; B) Pb y Zn, este último se muestra en el eje secundario y; C) Cu, Ni, Cd y Sb, este último se muestra en el eje secundario.

Metales	r	Metales	r	Metales	r	Metales	r	Metales	r	Metales	r	Metales	r
Zn-Cu	0.873	Ni-Zn	0.752	Mo-Cu	0.905	Sb-Ni	0.890	Pt-Pd	0.959	Pd-Rh	0.971	Rh-Sb	0.793
		Ni-Cu	0.791			Sb-Zn	0.870	Pt-Rh	0.994	Pd-Sb	0.730	Rh-Zn	0.861
						Sb-Cu	0.874	Pt-Sb	0.821	Pd-Zn	0.806	Rh-Cu	0.766
								Pt-Zn	0.878	Pd-Cu	0.775		
								Pt-Cu	0.789				

Tabla 18. Correlaciones significativas entre los metales en anillos de crecimiento del árbol TX-VI del Bosque de Chapultepec (G.L=8, P<0.01).

En la figura 35 se muestra gráficamente la tendencia de los EGP, los cuales presentan un comportamiento igual sin tendencia a aumentar o disminuir sus concentraciones, hasta 1992-1996 en donde muestran una tendencia al aumento cada quinquenio, para el caso del Rh y Pt en los años 2002-2006 presentan una reducción en sus concentraciones, pero para 2007-2011 para los tres EGP el aumento en sus concentraciones es muy notorio. Lo cual demuestra un claro aumento en las concentraciones de los EGP en los años posteriores a la introducción de los convertidores catalíticos, siendo el Pd el que presenta mayores concentraciones promedio (Figura 36).

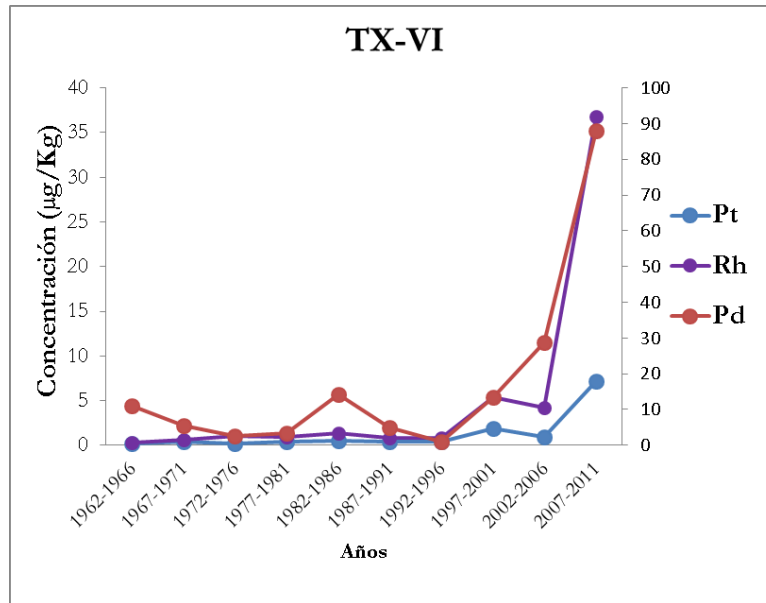


Figura 35. Tendencias de los EGP en anillos de crecimiento del árbol TX-VI del Bosque de Chapultepec (el Pt se muestra en el eje secundario).

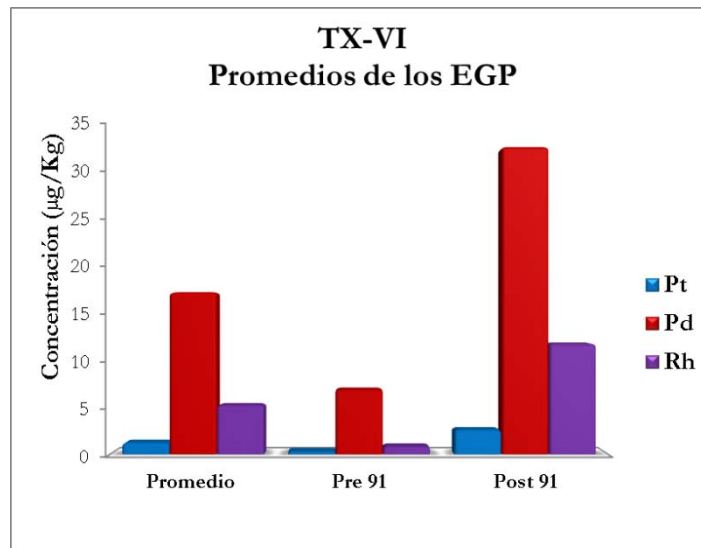


Figura 36. Gráfica de promedios totales, promedio anterior al año 1991 (Pre 91) y promedio posterior al año 1991 (Post 91), de los EGP del árbol TX-VI.

Árbol VII. Correlaciones significativas altas (superiores a 0.7, $P < 0.01$) entre: Zn-Cu > Mo-Cu > Ni-Mo > Ni-Zn > Ni-Cu > Mo-Zn > Pb-Cu > Zn-Pb > Sb-Pb > Sb-Cu.

Para los EGP, a diferencia de los dos árboles anteriores en donde se observan correlaciones altas (mayores a 0.9) entre los EGP, en este árbol si bien hay correlaciones significativas, no son tan altas como en los otros árboles (Tabla 19). Además, no se presentan correlaciones entre todos los EGP, el Rh y Pd no está significativamente correlacionados entre sí.

Los elementos del grupo del platino que se correlacionan con otros metales son: Pt-Pb > Rh-Sb > Rh-Mo > Pt-Sb > Pt-Cu > Rh-Pb > Pd-Pb.

Metales	r	Metales	r	Metales	r	Metales	r	Metales	r	Metales	r		
Zn-Pb	0.761	Pb-Cu	0.834	Ni-Mo	0.915	Mo-Zn	0.843	Sb-Pb	0.752	Pt-Pd	0.757	Rh-Sb	0.850
Zn-Cu	0.958			Ni-Zn	0.895	Mo-Cu	0.917	Sb-Cu	0.724	Pt-Rh	0.783	Rh-Mo	0.850
				Ni-Pb	0.700					Pt-Sb	0.833	Rh-Pb	0.718
				Ni-Cu	0.886					Pt-Pb	0.930	Rh-Cu	0.773
										Pt-Cu	0.800		

Tabla 19. Correlaciones significativas entre los metales en anillos de crecimiento del árbol TX-VII del Bosque de Chapultepec (G.L=8, $P < 0.01$).

El Zn y Cu, con altas correlaciones significativas ($r > 0.9$, $P < 0.01$) (Tabla 19) y un comportamiento similar en las tendencias de sus concentraciones a través del tiempo (Figura 37 A). Los dos elementos sin clara evidencia de aumento o disminución en sus concentraciones hasta el periodo 1987-1991, posterior a estos años con una tendencia al aumento, con los valores más altos en 1997-2001 y 2007-2011.

Mo y Ni presentan una alta correlación significativa entre ellos ($r=0.915$, $P < 0.01$), congruente con tendencias similares en el comportamiento de sus concentraciones a través de los años (Figura 37 B). Sin ninguna tendencia clara a aumentar o disminuir hasta los años 1982-1986, posterior a éstos hay una tendencia al aumento.

Pb y Sb con correlación significativa entre ellos ($r=0.752$, $P < 0.01$), ambos con las concentraciones más altas para 2007-2011 (Figura 37 C).

El Cd no presenta tendencia, ni correlación significativa con ningún otro metal (Figura 37 D).

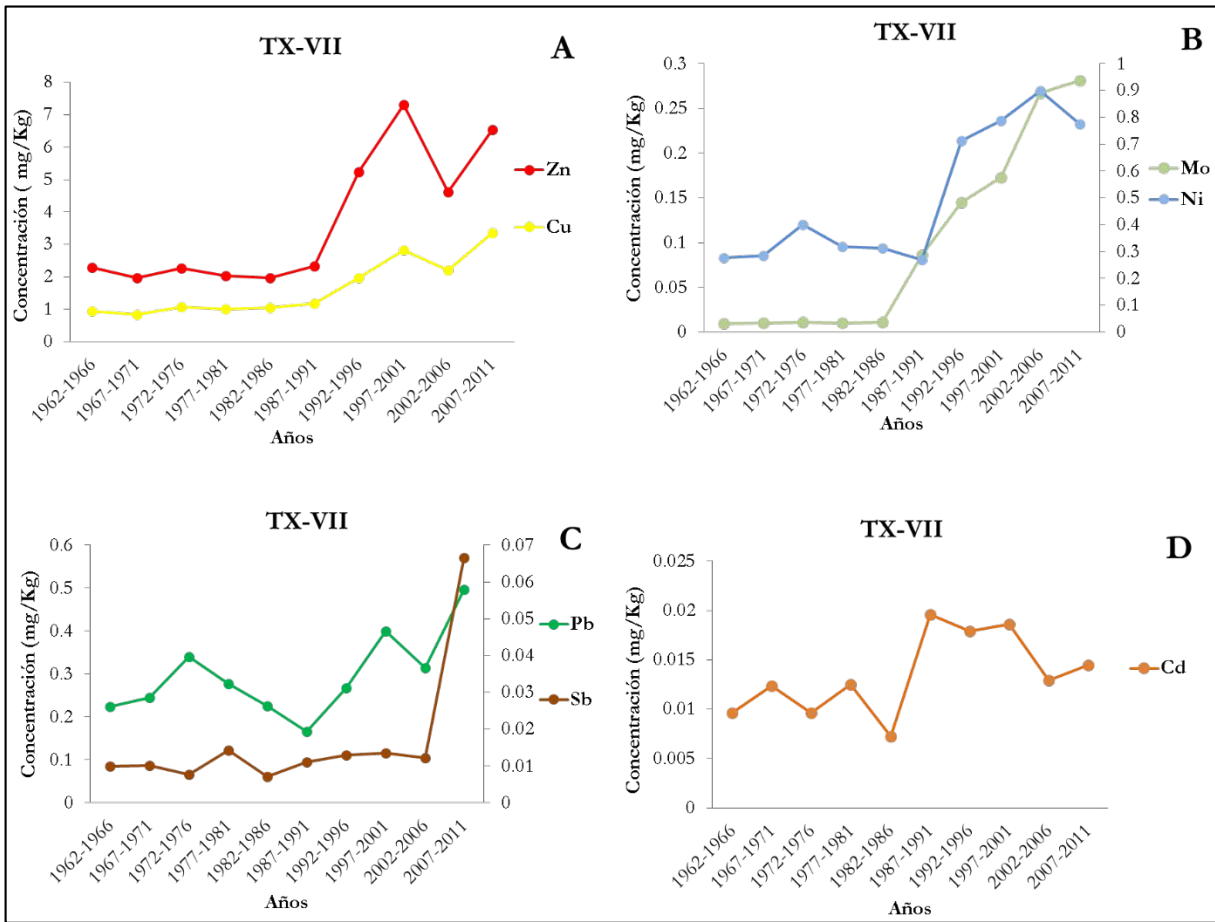


Figura 37. Tendencias de los distintos metales en anillos de crecimiento del árbol TX-VII del Bosque de Chapultepec.

A) Zn y Cu; B) Mo y Ni, este último se muestra en el eje secundario; C) Pb y Sb, este último se muestra en el eje secundario y D) Cd.

En la figura 38 se muestran las tendencias de los EGP ambos presentan diversas variaciones en sus concentraciones hasta los años 1992-1996, posterior a éstos se observa un aumento en sus concentraciones.

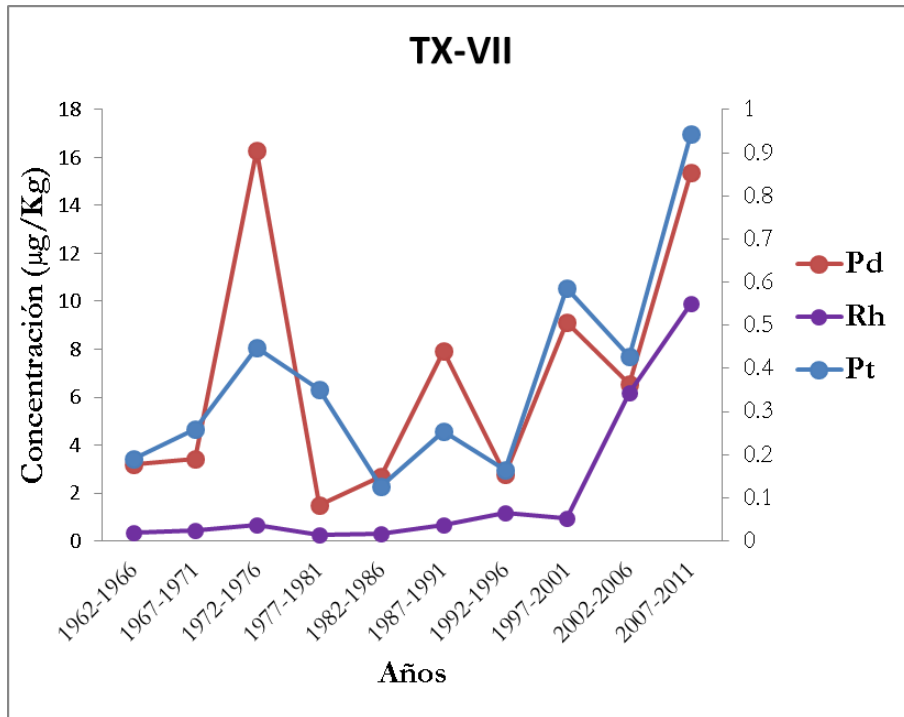


Figura 38. Tendencias de los EGP en anillos de crecimiento del árbol TX-VII del Bosque de Chapultepec (el Pt se muestra en el eje secundario).

En la figura 39 se muestran los promedios totales, previos al año 91 y posterior a este, en donde de la misma manera que en los anteriores árboles, se observa un mayor promedio en el periodo posterior a la introducción de los convertidores catalíticos (post-91).

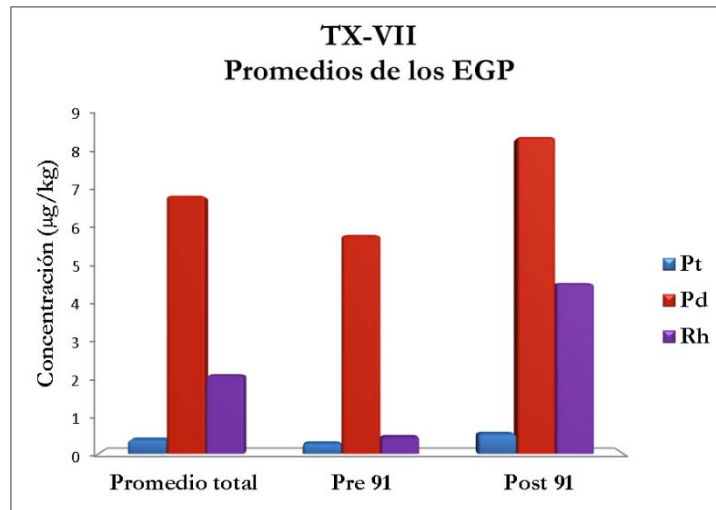


Figura 39. Gráfica de promedios totales, promedio anterior al año 1991 (Pre 91) y promedio posterior al año 1991 (Post 91), de los EGP del árbol TX-VII.

Árbol VIII. Correlaciones significativas altas ($r > 0.7$, $P < 0.01$) entre: Ni-Pb > Cd-Pb > Sb-Cd > Mo-Cu > Cd-Ni > Cd-Mo > Cd-Cu > Zn-Pb > Sb-Pb.

Para los EGP en este árbol es importante recordar que no se realizó el análisis de los valores obtenidos, ya que éstos estuvieron por debajo del límite de detección del equipo.

Ni y Pb con correlación significativa entre ellos (Tabla 20) y con una tendencia similar en sus concentraciones a través del tiempo (Figura 40 A), con las concentraciones más altas en 2002-2006. El Mo a partir de los años 1992-1996 presenta aumento en sus concentraciones a partir de 1997- 2001.

Metales	r	Metales	r	Metales	r	Metales	r	Metales	r
Zn-Pb	0.767	Ni-Pb	0.906	Mo-Cu	0.840	Sb-Cd	0.840	Cd-Ni	0.801
						Sb-Pb	0.711	Cd-Mo	0.767
								Cd-Pb	0.883
								Cd-Cu	0.762

Tabla 20. Correlaciones significativas entre los metales en anillos de crecimiento del árbol TX-VIII del Bosque de Chapultepec (G.L=8, $P < 0.01$).

El Zn (Figura 40 B) con un aumento importante a partir de 1977-1981, posterior a éstos con distintas variaciones en sus concentraciones pero sin una tendencia de aumento o disminución. Correlacionado significativamente con el Ni y Pb.

El Cu sin tendencia similar a ningún otro elemento (Figura 40 C), pero correlacionado significativamente con el Cd y Mo. Con una tendencia relativamente constante a partir de 1992-1996.

Sb y Cd con correlación significativa entre ellos ($r = 0.840$, $P < 0.01$). Sin una tendencia clara a un aumento o disminución de sus concentraciones hasta 1992-1996, posterior a éstos con un claro aumento en los valores específicamente en 2002-2006 (Figura 40 D).

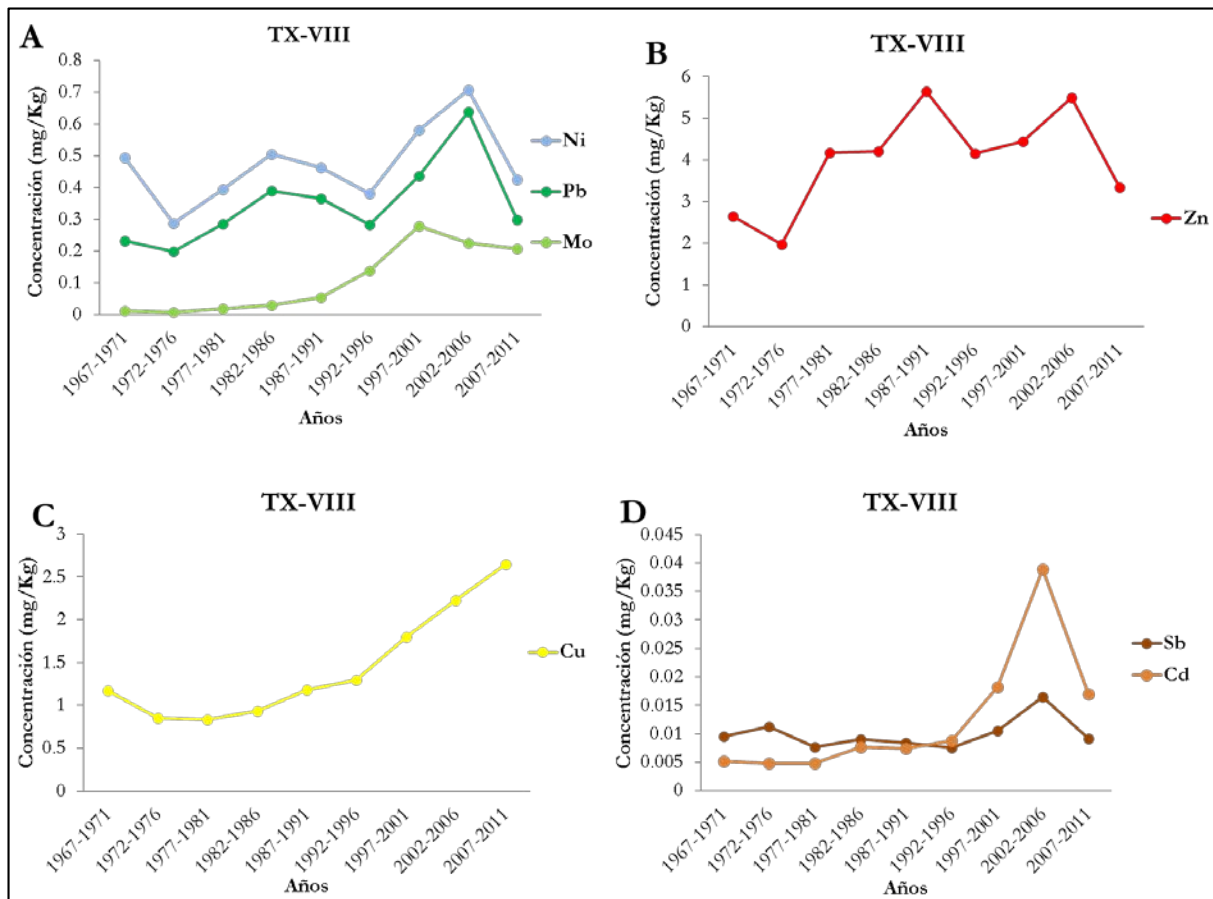


Figura 40. Tendencias de los distintos metales en anillos de crecimiento del árbol TX-VIII del Bosque de Chapultepec. A) Ni, Pb y Mo; B) Zn; C) Cu; D) Sb y Cd.

Árbol TX-II (Barranca de Amecalco, Querétaro). Se presentaron correlaciones significativas entre: Ni y Zn (Tabla 21).

Es importante señalar que este árbol se utilizó principalmente para el análisis y comparación de los metales (Zn, Pb, Ni, Cu, Mo, Sb y Cd) con la zona de Chapultepec, y el árbol TX-V para el análisis de los EGP en una lectura distinta en el iCAP-Q, debido a que en el primer árbol no se obtuvieron lecturas para distintos años de los EGP, por lo cual no fue posible realizar un análisis de éstos.

Metales	r
Ni-Zn	0.799

Tabla 21. Correlaciones significativas entre los metales de anillos de crecimiento del árbol TX-II de Barranca de Amecalco (G.L=8, P<0.01)

El Mo (Figura 41 A) presenta una tendencia al aumento en sus valores a partir de 1992-1996 a 2007-2012.

Ni y Zn con correlación significativa ($r=0.799$, $P<0.01$), así como tendencias similares (Figura 41 B), muestran su mayor concentración para los años 1962-1966, posterior a éstos presentan un descenso, hasta 1977-1981 vuelve a aumentar, después de este quinquenio no presentan tendencia clara a aumentar o disminuir, con excepción del año 1992-1996. Para el Pb, la mayor concentración es en 1977-1981, posterior a estos años se mantiene sin ninguna tendencia al aumento o disminución, hasta 1997-2001 que parece haber un ligero aumento. Si bien este elemento presenta una tendencia similar en el comportamiento de sus concentraciones respecto al Ni y Zn, no presenta correlación estadísticamente significativa con éstos.

No se encontraron correlaciones significativas entre Sb, Cd y Cu (Figura 41 C), y no presentan una tendencia al aumento o disminución de sus concentraciones. Para el Sb, la mayor concentración se observa en el quinquenio 1992-1996, para el Cd en los años 1967-1971 y para el Cu en 2002-2006.

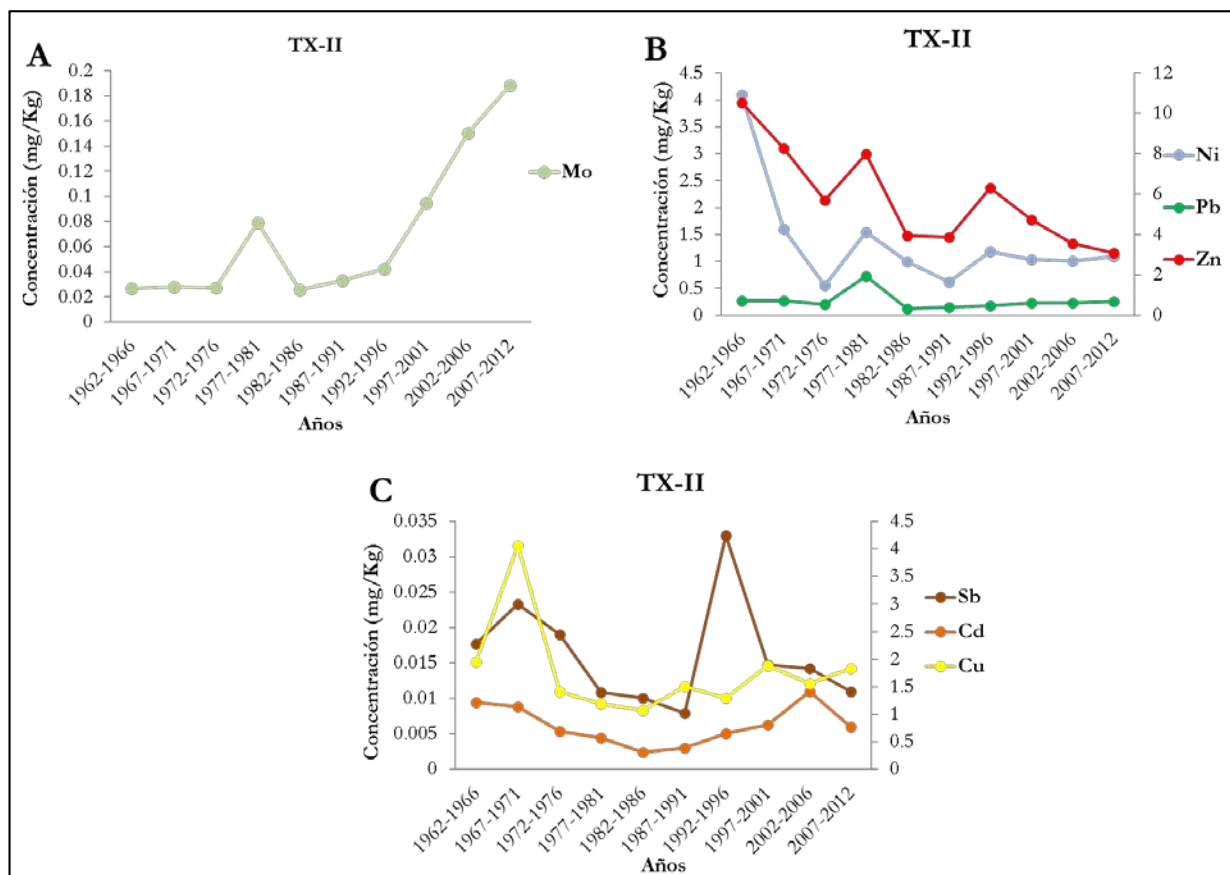


Figura 41. Tendencias de los distintos metales en anillos de crecimiento del árbol TX-II de Barranca de Amealco. A) Mo B) Ni, Pb y Zn, este último se muestra en el eje secundario; C) Sb, Cd y Cu, este último se muestra en el eje secundario.

Árbol TX-V-BA

Como ya se mencionó, para la zona de Amealco, el árbol TX-V-BA se utilizó para el análisis de los EGP de. Las concentraciones promedio de los EGP van de 0.23 a 5.6 µg/Kg, y las mayores concentraciones se encontraron en los años 1997-2001.

Los tres EGP presentan correlaciones significativas entre sí (Tabla 22), las correlaciones se encontraron en el siguiente orden: Pt-Rh > Pd-Pt > Pd-Rh.

Metal	r	Metal	r	Metal	r
Pd-Pt	0.761	Pd-Rh	0.692	Pt-Rh	0.975

Tabla 22. Correlaciones significativas entre los EGP en anillos de crecimiento del árbol TX-V-BA de Barranca de Amealco (G.L=8, P<0.01).

En la figura 42 se muestra de manera gráfica el comportamiento de las concentraciones a través del tiempo para los EGP, en donde no se observa una clara tendencia de aumento o disminución en las concentraciones. Los tres EGP presentan un comportamiento similar, excepto en el quinquenio 1977-1981, en el cual el Pd presenta un aumento importante en su concentración.

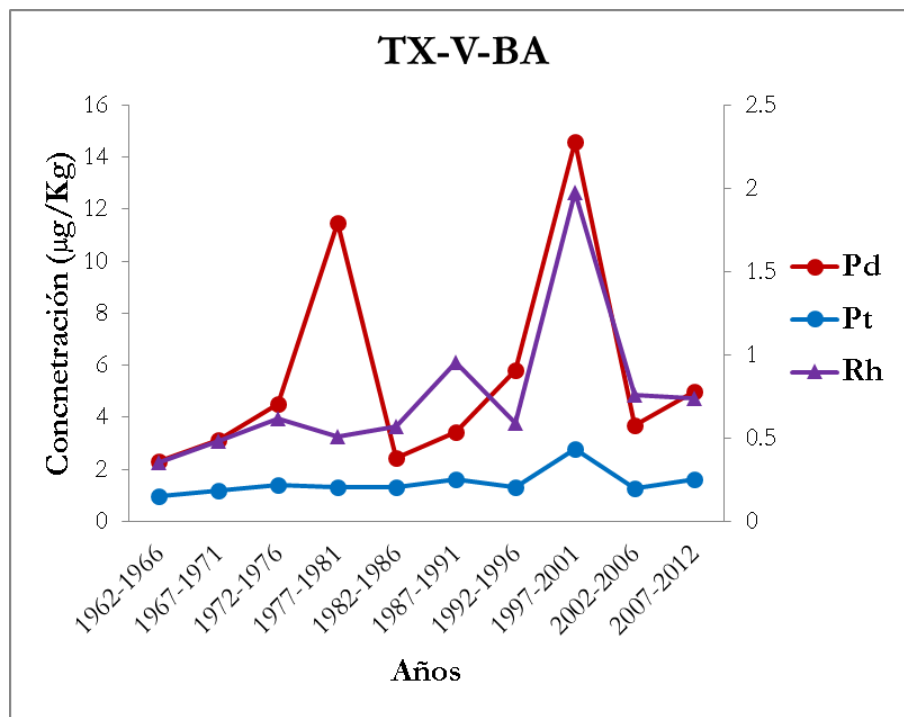


Figura 42. Tendencias de los EGP en anillos de crecimiento del árbol TX-V-BA de Barranca de Amealco, el Pd se encuentra en el eje secundario

7.3 Factores de enriquecimiento de los metales en anillos de crecimiento en *T. mucronatum* Ten del Bosque de Chapultepec.

Los factores de enriquecimiento para los metales se encontraron en el siguiente orden: Cd > Mo > Pb > Cu > Sb > Zn > Ni.

En los árboles V y VI se presentaron los mayores FE. Ni, Cu y Sb en el árbol V y Zn, Mo y Cd en el árbol VI.

El Cd con aumento en el FE a partir de 1982-1986 con respecto a la zona control. Los árboles V y VII presentan los mayores FE > 1 en todos los años. Este metal presenta el mayor enriquecimiento de todos los analizados en este estudio, con FE de hasta 217 para la muestra correspondiente a los años 1987-1991 del árbol VI (Figura 43 A).

El Cu presenta FE > 1 en todos los árboles a partir de 1987-1991, presentando los FE más altos (1.5 – 2.3) para el periodo de 2007-2011 (Figura 43 B).

El Mo presenta un aumento en el FE a lo largo de todos los años, pero es a partir de 1992-1996 que los FE de todos los árboles son mayores a uno. El FE más alto (6) se presentó en el árbol VI en los años 2002-2006 (Figura 43 C).

El Ni presenta FE > 1 a partir de 1982-1986 para el árbol V (Figura 43 D). En el caso del Pb (Figura 44 A) el FE a través de los años es muy variable en todos los árboles de la zona, por lo que no se puede distinguir un aumento o disminución del enriquecimiento de este metal. Los mayores FE fueron: 2.4 en 2002-2006 en el árbol VIII, 1.9 en 1967-1971 en el árbol V, 1.8 en 2007-2011 en el árbol VII y 1.6 en 1997-2001 en el árbol VI.

El Sb (Figura 44 B) tiene variaciones en su enriquecimiento a través del tiempo, sin embargo presenta un aumento en los FE a partir 2002-2006, excepto para el árbol VI en donde el aumento inicia un quinquenio antes. Los mayores FE fueron en 2007-2011 para casi todos los árboles, excepto para el árbol VIII.

El Zn (Figura 44 C) presenta los mayores FE en los árboles V, VI y VII, con enriquecimientos que van de 1.1 a 2.8 para 2007-2011; para el árbol VIII no se encontró un enriquecimiento respecto al valor control, pues el mayor valor fue de 0.9 para 1987-1991.

De manera general se puede resumir que la mayoría de los metales analizados se encuentran enriquecidos (FE > 1) con respecto a la zona control, principalmente en los últimos años (posteriores a los años 90s), en por lo menos un árbol.

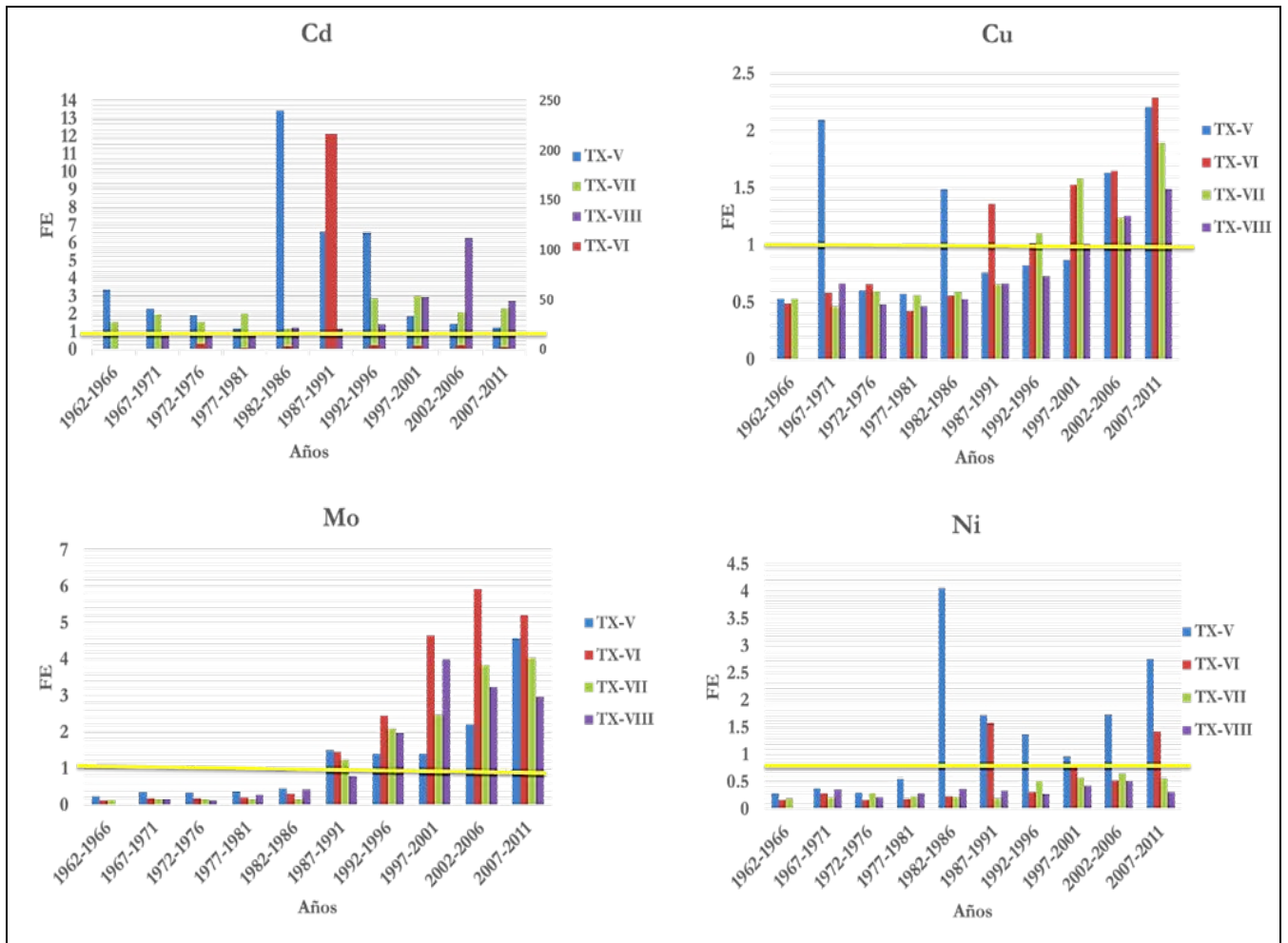


Figura 43. Factores de enriquecimiento en anillos de crecimiento de los árboles del Bosque de Chapultepec: A) Cd, el árbol TX-VI se muestra en el eje secundario; B) Cu; C) Mo y D) Ni.

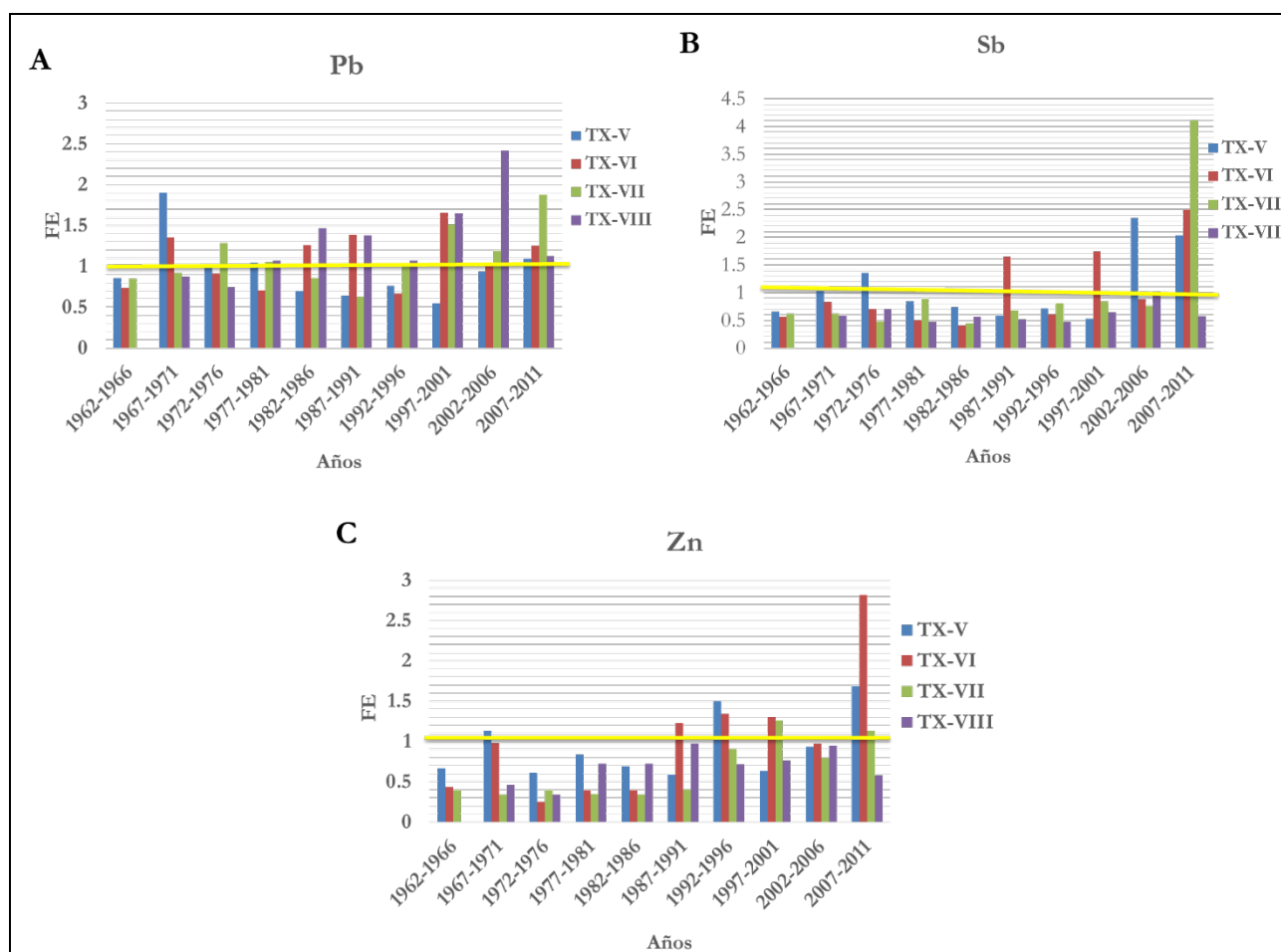


Figura 44. Factores de enriquecimiento en anillos de crecimiento de los árboles de Chapultepec: A) Pb, B) Sb y D) Zn.

7.3.1. Factores de enriquecimiento y aumento de los elementos del grupo del platino.

Si bien se ha observado un aumento en las concentraciones de estos elementos en el ambiente a partir de la década de los 90's, cuando se introducen en México los convertidores catalíticos que tienen como materiales a éstos elementos, para poder conocer su enriquecimiento en la zona urbana estudiada en este trabajo (Bosque de Chapultepec) con respecto a la zona control (no urbana, Amealco) a partir de la introducción de los convertidores hasta la actualidad, se calcularon los FE de la misma manera que para los demás metales, pero considerando que la concentración control corresponde a la concentración promedio para los años previos a la década de los años 90's de la zona control.

Los FE para los EGP se encontraron en el siguiente orden: Rh > Pt > Pd.

En la figura 45 se muestran los FE calculados para los quinquenios posteriores a la introducción de los convertidores catalíticos para cada árbol. Es evidente un aumento en los años posteriores a la década de los 90s en todos los árboles muestreados en Chapultepec, pero es a partir de 2007-2011 cuando los FE incrementan notoriamente.

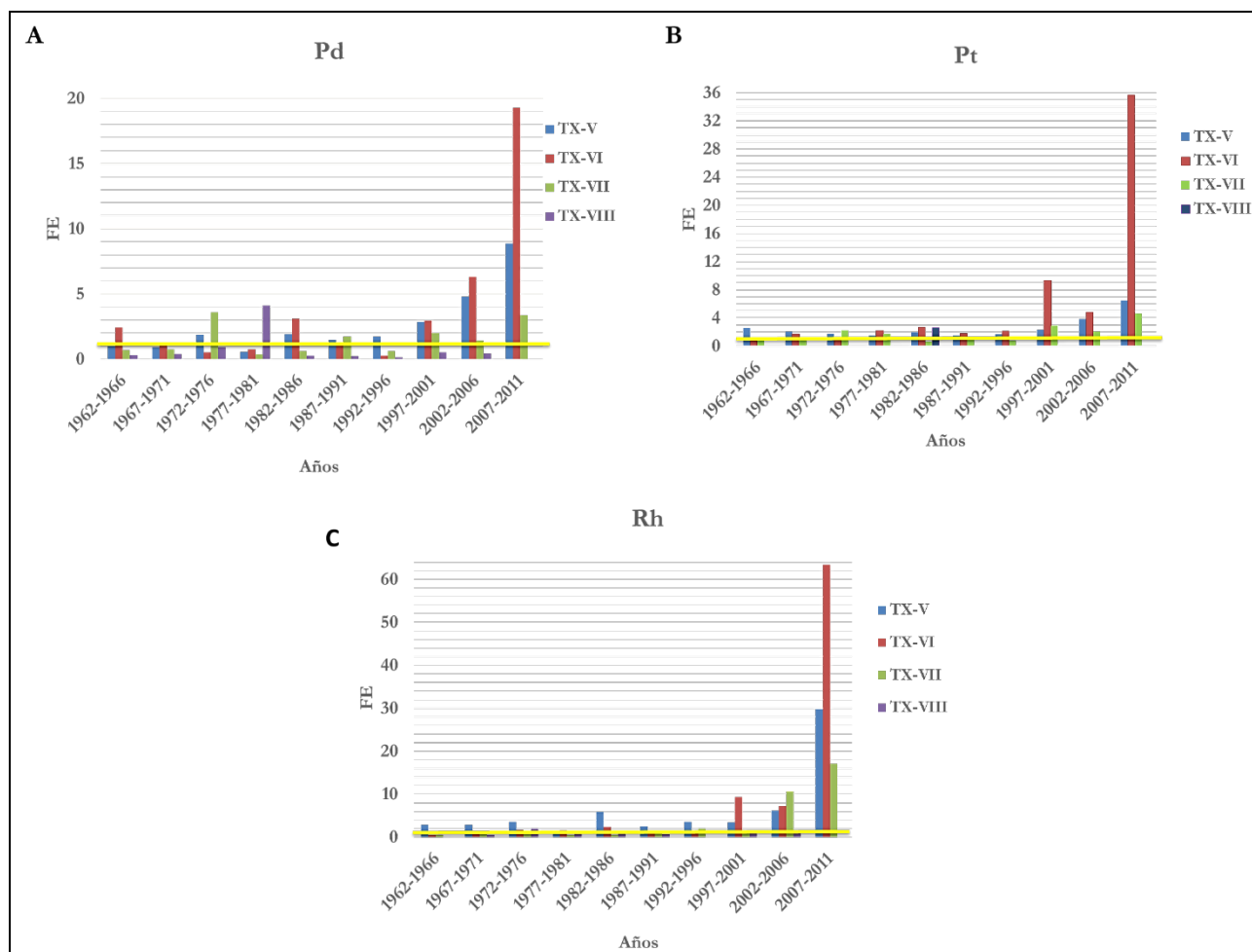


Figura 45. Factores de enriquecimiento de los EGP en anillos de crecimiento de los árboles del Bosque de Chapultepec.

También se calculó el aumento de los EGP en cada árbol para así poder determinar cómo ha sido el incremento de estos elementos en cada zona de manera independiente, utilizando la siguiente formula:

El aumento se calculó de la siguiente manera:

$$A = \frac{[EGP] \text{ en muestra}}{[EGP] P. Pre 91}$$

Donde:

A: Es el aumento a partir de la introducción de los convertidores catalíticos.

[EGP] en muestra: Concentración del EGP en cuestión para cada quinquenio posterior a la introducción de los convertidores catalíticos.

[EGP] P-Pre 91: Promedio del EGP previo a la introducción de los convertidores dentro del mismo árbol.

En la tabla 23 se muestran los aumentos calculados para cada árbol en ambas zonas de estudio.

En Chapultepec los tres EGP tuvieron los mayores aumentos en 2007-2011, en los árboles V, VI y VII.

Para el Pt se observaron aumentos de 3.48 (árbol V) a 16.58 (árbol VI) veces mayor en 2000-2011 con respecto a 1992-1996, para el Pt los aumentos en los años recientes con respecto a 1992-1996 fueron de 2.10 (árbol VIII) a 77.6 veces mayor y, para el Rh de 1.58 a 42.19 veces mayor con respecto a 1992-1996.

La zona de Amealco no presenta aumentos importantes para ninguno de los tres EGP en comparación de la zona de Chapultepec ya que sus aumentos oscilan entre 0.81 a 3.4, presentándose los mayores valores para los tres EGP en 1997-2001.

Árbol	Año	Pt	Pd	Rh
Bosque de Chapultepec				
TX-V	1992-1996	0.89	1.34	1.11
	1997-2001	1.23	2.25	1.08
	2002-2006	2.03	3.75	1.96
	2007-2011	3.39	6.97	9.50
TX-VI	1992-1996	1.30	0.16	1.02
	1997-2001	5.59	1.93	6.33
	2002-2006	2.90	4.17	4.94
	2007-2011	21.50	12.71	43.18
Tx-VII	1992-1996	0.61	0.47	2.58
	1997-2001	2.16	1.56	2.12
	2002-2006	1.57	1.12	13.78
	2007-2011	3.47	2.64	22.17
Barranca de Amelaco, Querétaro.				
TX-V-BA	1992-1996	1.03	1.27	1.01
	1997-2001	2.16	3.20	3.41
	2002-2006	0.98	0.81	1.31
	2007-2011	1.26	1.10	1.27

Tabla 23. Aumentos calculados de los EGP en anillos de crecimiento de los árboles en ambas zonas de estudio en quinquenios posteriores a la introducción de los convertidores catalíticos

Con los resultados obtenidos se pueden resumir lo siguiente:

- El suelo superficial del árbol VI de Chapultepec presenta las mayores concentraciones para: Zn, Ni, Cu, Mo, Sb y Pd; y el del árbol VII a profundidad de 30cm tiene las mayores concentraciones para el Pb, Cd y Rh.
- La mayoría de los metales evaluados (Mo, Pb, Cd, Pt, Pd y Rh) presenta concentraciones mayores en árboles de la zona del Bosque de Chapultepec que las encontradas en los árboles de la zona de Amealco.
- El árbol VI de Chapultepec presenta las mayores concentraciones en anillos de crecimiento para Zn, Mo, Cd, Pt, Pd y Rh. Mientras que el árbol V presenta las mayores concentraciones para el Ni, Cu y Sb
- Se observa una tendencia al aumento en las concentraciones en anillos de árbol para el Mo, Cu, Ni, Sb y los EGP en la zona del Bosque de Chapultepec, de igual manera para zona de Amealco pero con una menor pendiente. Con lo cual se puede decir que esta zona presenta un menor impacto antropogénico que la zona de Chapultepec.
- Para los EGP, el aumento en sus concentraciones es a inicios o posterior (en algunos árboles) de la década de los 90s, lo que coincide con la introducción de los convertidores catalíticos a la Ciudad de México.

8. DISCUSIÓN

8.1. Concentraciones y comportamiento de metales en suelos y anillos de crecimiento de *Taxodium mucronatum* Ten.

Los suelos urbanos son conocidos por tener características particulares tales como estratificación impredecible, pobre estructura y altas concentraciones de metales pesados (Kabata-Pendias, 2001), estos también pueden ser exógenos (transportados) (Wong *et al.*, 2006). Como es el caso de los suelos de la zona de Chapultepec que es un suelo de relleno.

Se ha reportado que características como la textura del suelo influye de manera importante sobre la concentración de metales en esta matriz ambiental (Qian J *et al.*, 1996), debido a que partículas finas muestran una mayor superficie de adsorción, tienen una mayor retención de cationes (por ejemplo, Cd, Pb, Zn) que las fracciones gruesas, entonces algunos sustratos que poseen limo o arcilla pueden encontrarse con mayor concentración de metales (Meuser, 2010). En el presente estudio, para ambas zonas se presentaron suelos con texturas finas, principalmente para Amealco, pero a pesar de esta característica no presentó mayores concentraciones de metales con respecto a la zona de Chapultepec.

Los suelos de Amelaco presentan arcillas con alta capacidad de adsorción de metales, un pH (ligeramente ácido) que puede movilizar los metales para hacerlos disponibles para las plantas, y poca MO que los retenga. En contraste, Chapultepec posee mayor cantidad de MO, suelos con textura variable de fina a gruesa que también podría retener metales y un pH alcalino, características que no permiten movilización de metales y por lo tanto supone poca disponibilidad para las plantas. Todo esto podría ser la razón por la cual seis de los diez metales estudiados en suelos de esta zona presentaron mayores concentraciones en comparación de la zona control.

Entonces si los metales se retienen en el suelo debido a sus características, en anillos se esperaría encontrarlos en menor concentración, sin embargo para los mismos seis metales en anillos de crecimiento se observa una mayor concentración en Chapultepec, lo que nos puede indicar, que si bien las características fisicoquímicas del suelo influyen de manera considerable en las concentraciones de los metales en los árboles, hay otros factores que probablemente están influenciando las concentraciones dentro del árbol, estos factores podrían ser: tipos de fuentes y las cantidades de emisiones de éstas cercanas a los organismos, especiación de los metales en suelos que los hacen más o menos disponibles, potencial redox, capacidad de intercambio catiónico, calidad y tipo de MO, contenido de óxido de Fe y Al en suelos. También se debe considerar que hay metales que no solo entran por vía radicular al árbol sino por vía aérea (hojas, frutos o corteza).

Es importante recalcar que las características fisicoquímicas mencionadas anteriormente son importantes y se deben tomar en cuenta cuando se estudia el contenido de metales en suelos; sin embargo, no hay que olvidar que el suelo es un sistema complejo influenciado tanto por factores internos como externos, por lo que éstas son solo algunas de las propiedades básicas que se deben considerar y estudiar más a fondo para futuros trabajos si se pretende entender el comportamiento y la concentración de metales. En el presente trabajo las características y concentraciones solo fueron utilizadas como referente de la presencia de los metales en los suelos donde crecen los árboles muestreados.

8.2. Potencial dendroquímico de *Taxodium mucronatum* Ten.

Las correlaciones estadísticamente significativas de la variación de un metal entre los distintos árboles muestreados de una zona, son un indicativo de un conteo correcto de los anillos. Un fechado correcto de los anillos permitió un adecuado estudio de los patrones de variación temporal de los metales evaluados, ya que con el estudio de las tendencias en los anillos del Bosque de Chapultepec, en comparación con la zona control (Amealco), es posible descartar la movilidad radial en los anillos de la especie *T. mucronatum* Ten.

Las concentraciones de los metales en los árboles de Chapultepec tienden en su mayoría (Sb, Zn, Mo, Ni, Cu y los EGP) al aumento exponencial, principalmente para años más recientes. Por el contrario, en la zona de Amealco sólo Mo y Pt presentan una tendencia al aumento (sin embargo la pendiente del aumento no es tan pronunciada). Para el resto de los metales no se observa tendencia alguna, se mantienen constantes en sus valores. Estas diferencias en tendencias nos sugieren que no se está presentando movilidad radial para los elementos entre los anillos exteriores ni hacia los interiores, por lo cual estas variaciones se pueden correlacionar a los cambios temporales de la disponibilidad de éstos metales en el ambiente. Robitaille (1981) observó un patrón similar para Pb, Cu y Zn (para zona contaminada y zona control) en anillos de crecimiento de *Abies balsamea* (L), mencionando que estos patrones pueden representar una expresión del efecto total ambiental sobre los grupos de los árboles analizados en su estudio, así como el reflejo en los cambios en el suelo y en la calidad del aire durante la vida de cada grupo de árboles. Por lo que se podría decir que las variaciones en las concentraciones en esta especie a través del tiempo reflejan los cambios ambientales y no se deben a factores fisiológicos propios de la especie.

Hoffman *et al* (1996) asume al movimiento radial de elementos en anillos de árbol, como un incremento en la concentración de éstos en los anillos más externos (más recientes), o puede haber translocación inversa (Robitaille, 1981), es decir que los elementos se acumulan en los anillos más internos (más viejos). Esta movilidad radial de los metales se hace evidente cuando se presenta una acumulación de elementos en la transición de duramen a albura (Novak *et al.*, 2013), así se puede observar un pico de determinado elemento en esta zona o puede moverse a las décadas correspondientes a la albura que es la encargada del transporte de la savia y los nutrientes.

Se puede descartar el movimiento radial de los elementos hacia la albura de *T. mucronatum* Ten debido a que en los años correspondientes al cambio de duramen-albura para cada árbol (ver tabla 5) los metales ya mencionados presentan una clara tendencia al aumento que no parece estar relacionada con este factor. El Zn aumenta a partir de 1987-1991, Sb a partir de 2002- 2006, Cu a partir de 1987-1991, excepto para el árbol V que no tiene tendencia, Mo a partir de 1987-1991 para todos los árboles, y Ni a partir de 1982-1986, excepto para VII que aumenta a partir de 1992-1996. Para el resto de los elementos no se presenta una tendencia clara de aumento o disminución en las concentraciones. De esto se puede concluir que si bien en algunos casos coincide el aumento con el cambio de albura-duramen, no es para todas las muestras, el ejemplo más claro es la muestra VIII que presenta su cambio albura-duramen en 1975 y sólo el Zn coincide su tendencia al aumento a partir de ese quinquenio. Otro ejemplo es el caso todos los EGP, que si bien tienden a aumentar en años posteriores a 1991, debido a la introducción de los

convertidores catalíticos en los automóviles, es a partir del quinquenio 1997-2001 que para todos los árboles se presentan las mayores concentraciones de los años estudiados.

Se puede distinguir la migración de los elementos, si la historia ambiental y su influencia en las distribución de los metales es bien conocida, esto generalmente no ocurre (Hoffman *et al.*, 1996). Si bien en el presente estudio no se cuenta con la historia de emisiones para todos los metales, los EGP fueron un buen indicativo de historia ambiental ya conocida, debido a los antecedentes del aumento en las emisiones de éstos a partir de la introducción de los convertidores catalíticos en la Ciudad de México en 1991, por lo que encontrar un aumento en los anillos de crecimiento en años posteriores, permite asociarlo al aumento en dicha fuente, descartando la movilidad radial de éstos.

Por lo expuesto anteriormente se puede decir que *T. mucronatum* Ten no presenta movilidad radial de los metales, por lo que posee un buen potencial en estudios dendroquímicos.

8.3. Posibles fuentes de emisión antropogénicas.

Se ha reportado que metales correlacionados en distintas matrices vegetales muestreadas en ambientes urbanos provienen una fuente antropogénica común (Karim *et al.*, 2014 y Zereini *et al.*, 1997). Las correlaciones estadísticamente significativas entre los diferentes metales de un mismo árbol sugieren que éstos provienen de una misma fuente. Se obtuvieron correlaciones estadísticamente significativas entre los distintos metales estudiados dentro de un mismo árbol en la zona de Chapultepec (apartado 7.2.4), donde la fuente principal de aporte antropogénico de éstos es el tráfico vehicular, para metales como el Zn, Sb, Cu, Ni, Mo y Pb, que son emitidos a través de los gases de los escapes producidos por la combustión de combustible, desgaste de los neumáticos, desgaste de distintas piezas de los automóviles durante la conducción, uso de estos elementos en aditivos o lubricantes (ejemplo el Zn, Cd y Mo), derrames de baterías y radiadores (Karim *et al.*, 2014; Odukoya *et al.*, 2000; Morcelli *et al.* 2005; Hirner y Hippler 2011; y Manchado *et al.*, 2008). Por lo que se sugiere que los distintos metales encontrados son esencialmente emitidos por el tráfico vehicular presente en la zona.

Para la zona de Amealco solo se encontraron correlaciones significativas para Ni-Zn, lo que sugiere que si bien el tráfico vehicular contribuye a una parte de los metales en los anillos de crecimiento de *T. mucronatum* Ten, ésta no es una fuente significativa de éstos en esta zona, por lo que es válido considerarla como zona control.

Los EGP en ambas zonas muestran las correlaciones más altas entre ellos (Pt, Pd y Rh), lo que igualmente sugiere una fuente en común. Es bien conocido que los convertidores catalíticos utilizados en los automóviles son la fuente antropogénica principal de éstos elementos, por lo cual no es extraño que se hayan correlacionado con otros metales (ejemplo, Mo, Zn y Cu) que son igualmente asociados a las emisiones del tráfico vehicular. Bencs *et al.*, 2011 reporta correlaciones de los EGP con metales asociados al tráfico vehicular como Cu, Zn y Pb.

Los factores de enriquecimiento, los cuales indican la magnitud del impacto antropogénico de un determinado elemento, muestran de manera generalizada que para los metales ha habido un importante aporte antropogénico para la zona de Chapultepec en comparación a la zona control, principalmente a partir de la década de los 90's, haciéndose más marcada en los años posteriores al 2000.

Para el caso de los EGP, los FE confirman que es a partir del uso generalizado de los convertidores catalíticos en la Ciudad de México, que éstos elementos han tenido a lo largo del tiempo un importante aporte antropogénico.

Los metales analizados en el presente estudio, son considerados como contaminantes encontrados comúnmente en áreas con alta presión antropogénica, por lo que se han monitoreado utilizando anillos de crecimiento de distintas especies, algunos ejemplos son:

En 2014 Xiaogang Xu, y colaboradores midieron Pb y Zn en anillos de crecimiento de *Kalopanax septemlobus* de dos sitios alrededor de un área contaminada por una mina en China y un sitio control, de 1960 a 2007 (segmentos de dos años). Reportan concentraciones menores de ambos elementos en las muestras del sitio control, el Pb en los anillos del área cercana a la mina presentó diversas fluctuaciones, que fueron atribuidas a perturbaciones no mineras ocasionadas por actividades humanas, relacionadas principalmente al aumento de emisiones de los vehículos de motor. Concluyen que *Kalopanax septemlobus* es un buen bioindicador para estos elementos ya que los acumula y no presenta movilidad radial.

En 2013 Beramendi-Orosco y colaboradores midieron Zn, Cu y Pb en anillos de crecimiento (segmentos de 5 años) de *Prosopis juliflora* de una área urbana contaminada por una fundidora de Cu en San Luis Potosí, México. Reportan concentraciones por arriba de 10, 9.6 y 1.4 mg/Kg para Zn, Cu y Pb, respectivamente. Al evaluar las correlaciones entre los metales infieren que las dos principales fuentes de éstos son el tráfico vehicular y las emisiones de la fundidora, concluyen además que la especie estudiada parece ser un buen bioindicador debido a que asimila los elementos sin presentar movilidad radial, proporcionando información sobre la cronología y las fuentes de emisión en zonas urbanas e industriales.

En 1999 Watmough y Hutchinson midieron Pb, Zn y Cd en anillos de *Abies religiosa* del parque Desierto de los Leones en la Ciudad de México desde 1897 y desde 1927 para sitio control (segmentos de 5 años). Encontrando que Cd y Pb incrementan a partir de los años de la década de 1960, reflejando el crecimiento considerable en la densidad del tráfico y la urbanización en el área durante este periodo. Concluyen que debido a que el Pb parece acumularse en el duramen, el uso de esta especie en estudios dendroquímicos se restringe severamente.

Es difícil realizar una comparación de los resultados obtenidos en este trabajo, con los mencionados anteriormente o con los obtenidos en anillos de crecimiento de otras especies, ya que la absorción y la concentración de metales que son translocados por los árboles hacia sus anillos de crecimiento, son parte de un sistema complejo en el cual influyen factores, a parte de los mencionados anteriormente (características del suelo), tales como: la fracción disponible de cada metal en la solución del suelo; el comportamiento individual de cada elemento en el suelo, especie de árbol utilizada, estado de salud y fisiología de la especie, especiación de los metales en el suelo y en el árbol, tipos y cantidades de emisiones de los contaminantes, entre otras. Sin embargo cada estudio aporta información general sobre

el uso de los anillos de crecimiento como bioindicadores de impacto antropogénico, así como el comportamiento a través del tiempo de distintos metales, en diversos ambientes.

En el caso de *T. mucronatum* Ten, aún no hay reportes relacionados con la evaluación dendroquímica de sus anillos de crecimiento o en alguna otra parte del árbol.

La importancia de este tipo de trabajos radica en tener organismos vivos que puedan brindarnos información a través de un periodo largo de tiempo de la calidad del ambiente en donde están creciendo. Para el caso de los metales, es importante conocer la tasa de aumento y su disponibilidad debido a que es bien conocido su riesgo a la salud de los organismos expuestos a éstos elementos.

Por último pero no menos importante, se debe señalar que la técnica ICP-MS utilizada en el presente trabajo, permitió una obtención de datos confiables para el cumplimiento de los objetivos planteados. Una de las principales ventajas que se tiene al utilizar esta técnica es la capacidad que posee de realizar un análisis multielemental y su bajo límite de detección, lo cual la convierte en una de las mejores opciones para este tipo de estudios.

9. CONCLUSIONES

- * La especie *T. mucronatum* Ten asimila además de micronutrientes, elementos de procedencia antropogénica como el Pb, Ni, Sb, Cd y EGP incorporándolos a los anillos de crecimiento.
- * La concentración de metales como Zn, Pb, Ni, Sb, Cu, Cd, Pd y Rh cuyo origen en el suelo se presume por influencia de actividad antropogénica (principalmente el alto tráfico vehicular) fue mayor en los suelos del Bosque de Chapultepec en comparación con las concentraciones de los suelos de Barranca de Amealco (zona control) donde la influencia antropogénica es menor. Algunas propiedades de los suelos como el contenido de materia orgánica, la textura y el pH influyen en la biodisponibilidad de estos metales.
- * La concentración de Cd, Mo, Pb, Pt, Pd y Rh en anillos de crecimiento presentan concentraciones mayores en árboles de la zona del Bosque de Chapultepec con respecto a las concentraciones encontradas en los árboles de la zona de Amealco.
- * La concentración de EGP fue mayor en los anillos de crecimiento que en el suelo por lo además de la absorción radical, no se descartan otras vías de incorporación como la foliar o vía corteza.
- * Los patrones de variación de las concentraciones de los elementos estudiados en las secuencias de anillos de crecimiento de *T. mucronatum* Ten y las correlaciones encontradas entre éstos, indican que la especie transloca dichos elementos a la madera del tronco sin presentar una movilidad radial.
- * El que no se presente movilidad radial sugiere que las variaciones de las concentraciones en los anillos de crecimiento y las tendencias al aumento de algunos metales (Sb, Zn, Mo, Ni, Cu y los EGP) son consecuencia de cambios en las concentraciones en el ambiente, de dichos metales, permitiendo establecer cronologías de impacto antropogénico. Esto es más evidente para los EGP que presenta un claro aumento a partir del año de introducción de los convertidores catalíticos.
- * La técnica ICP-MS permitió obtener datos confiables, por lo cual es una herramienta adecuada para el análisis de metales y elementos del grupo del platino en anillos de crecimiento de árbol y suelos, presentando buena exactitud, un bajo límite de detección y reproducibilidad.

Se puede concluir entonces que se alcanzaron los objetivos y se comprobó la hipótesis de la investigación, que la especie *Taxodium mucronatum* Ten tiene potencial dendroquímico ya que registra las variaciones ambientales, en términos de contaminación por metales, de la zona en la que crece permitiendo establecer cronologías de impacto antropogénico en zonas urbanas, por lo que es un buen bioindicador para los elementos estudiados.

10. LITERATURA CITADA

1. Alcalá Jorge, Sosa M, Moreno M, Rodríguez J. C, Loredó C, Lara J. L. y Tapia J. 2009. Concentraciones de Fe, Mn y Mg en material foliar de cinco especies arbóreas indicadoras de la contaminación urbana en la ciudad de Chihuahua, México. *Multequina*. 18, 37-51.
2. Atabadi Mitra, Mehran Hoodaji, Payam Najafi y Fuad Adib. 2010. Evaluation of airborne heavy metal contamination by plants growing under industrial emissions. *Environmental engineering and management journal*. Vol. 9, No. 7, 903-908.
3. Balouet, J.C., Oudijk, G., Smith, K.T., Petrisor, I., Grudd, H., Stocklassa, B. 2007. Applied dendroecology and environmental forensics. Characterizing and age dating environmental releases: fundamentals and case studies. *Environmental Forensics*, 8, 1–17.
4. Baumgardner D, Varela S, Escobedo J.F, Chacalo A y Ochoa C. 2012. The role of peri-urban forest on air quality improvement in the Mexico City megalopolis. *Environmental pollution* 163, 174-183.
5. Bencs L, Ravindra k y Van Grieken. 2011. *Platinum: Environmental Pollution and Health Effects*. Elsevier B.V. 580- 595
6. Beramendi-Orosco L.E, Rodríguez-Estrada M.L, Morton-Bermea O, Romero F.M, González-Hernández G y Hernández- Álvarez E. 2013. Correlations between metals in tree-rings of *Prosopis juliflor* as indicators of sources of heavy metal contamination. *Applied Geochemistry*. 39, 78-84
7. Bonanno Giuseppe. 2014. *Ricinus communis* as an element biomonitor of atmospheric pollution in urban areas. *Water Air Soil Pollut*, 225:1852.
8. Campuzano Ávila G.R. 2008. Factores ambientales que influyen en la formación de anillos de crecimiento con anomalías en *Abies religiosa* de los parques nacionales Izta-popo y DDLL. Tesis para obtener el título de Biólogo. Facultad de estudios superiores Zaragoza. UNAM.
9. Chojnacka K, Chojnacki A, Górecka H y Górecki H. 2005. Bioavailability of heavy metals from polluted soils to plants. *Science of the environment*. 337, 175-182
10. Clemens Reimann y De Caritat Patrice. 2000. Intrinsic flaws of element enrichment factors (EFs) in environmental geochemistry. *Environmental Science & Technol*. 34, 5084-5091.
11. Constante García V, Villanueva Díaz J, Cerano Paredes J, Cornejo Oviedo E.H y Valencia Manzano S .2009. Dendrocronología de *Pinus cembroides* Zucc y reconstrucción de precipitación estacional para el sureste de Coahuila. *Revista Ciencia Forestal en México*. Vol. 34. Núm. 106. Julio-Diciembre, 18-39
12. Conti M.E y Cecchetti G. 2001. Biological monitoring: lichens as bioindicators of air pollution assessment. *A review: Environmental Pollution* 114, 471-492
13. Del Águila Juárez Pedro, Lugo de la Fuente Jorge y Vaca Paulín Rocío.2005. Determinación de factores de enriquecimiento y geoacumulación de Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, y Zn en suelos de la cuenca alta del río Lerma. *Ciencia Ergo Sum*. Disponible en: www.redalyc.org ISSN 1405-0269 *Ciencia Ergo Sum*, vol. 12, núm. 2, Julio-Octubre, 155-161, Universidad Autónoma del Estado de México.
14. Dris R, Abdelaziz F.H y Jain S. M. 2002. *Plant nutrition: Growth and diagnosis*. Science publishers, Inc. pp. 313.
15. Enríquez Santillán C.A. 2012. Tesis para obtener el título de ingeniero geomático, titulada “El bosque de Chapultepec y la transformación de su entorno”. Facultad de ingeniería UNAM, Ciudad Universitaria, México.
16. EPA.1992. Behavior of Metals in Soil. *Ground Water Issue*. EPA/540/S-92/018. Pp. 25.
17. Ferreyra Aranda S. 2010. Dendrocronología y estructura de *Pinus hartwegii* en la cuenca del río Magdalena México D.F. Tesis que para obtener el título de biólogo. Facultad de ciencias, universidad autónoma de México.

18. Fritts H.C y Swetnam T.W. 1989. Dendroecology: A tool for evaluating variations in past and present forest environments. *Advances in ecological research*. vol. 19, 111-118.
19. García Dauguer R.R (coordinador). 2001. Uso del suelo y vegetación de la zona sur del Estado de Querétaro. Reporte técnico 3, del Centro queretano de Recursos Naturales. Disponible en www.concyteq.edu.mx
20. Gagnon Zofia E, Catherine Newkirk y Steven Hicks.2006. Impact of platinum group metals on the environment: A toxicological, genotoxic and analytical chemistry study. *Journal of environmental Science and health, Part A: toxic/hazardous substances and environmental engineering*. 41:3, 397-414
21. Gené C, Espelta J.M, Gracia M y Retana J. 1993. Identificación de los anillos anuales de crecimiento de la encina (*Quercus ilex* L.) *Orsis* 8: 127-139.
22. Giraldo Jiménez J. A. 2010. Colombia forestal. Dendrocronología en el trópico: aplicaciones actuales y potenciales. Vol. 14 (1): 97-111/ enero- junio.
23. Grissino-Mayer, 1994 en: www.web.utk.edu
24. Guala S.D, Vega F.A y Covelo E.F. 2010. Heavy metal concentrations in plants and different harvestable parts: A soil-plant equilibrium model. *Environmental Pollution* 158, 2659-2663
25. Gutiérrez Merino E. 2008. La dendrocronología: métodos y aplicaciones. En *Arqueología náutica mediterránea*. P.p 303-315.
26. Guzmán-Morales J, Morton-Bermea O, Hernández- Álvarez E, Rodríguez-Salazar M.T, García-Arreola M.E y Tapia-Cruz V. 2011. Assessment of atmospheric Metal Pollution in the urban area of Mexico City, using *Ficus benjamina* as biomonitor. *Bulletin Environment Contamination and Toxicology*, 86:495-500
27. Hernández-Tapia R. 2007. Tesis de licenciatura: Dendroquímica y dendroecología de árboles Pino-Oyamel en una zona de transición del Parque Nacional Zoquiapan. México. UNAM. Facultad de Estudios Superiores Zaragoza.
28. Hirner A.V y Hippler J. 2011. Trace metal (loid) s (As, Cd, Cu, Hg, Pb, PGE, Sb, and Their species. Elsevier, 31- 57.
29. Hoffman E, Stephanowitz H y Skole J. 1996. Investigations of the migration of elements in tree rings by laser-ICP-MS. *Fresenius Journal of analytical chemistry*. 355, 690-693.
30. Hojdová M, Navrátil T, Rohovec J, Karel Z, Vaněk A, Vladislav C, Bacě R y Svoboda M. 2011. Changes in mercury deposition in a mining and smelting region as recorded in tree rings. *Water, air, soil pollution*. 216:73-82.
31. Hristovski S y Melosvski L. 2010. Radial Patterns of 13 elements in the tree rings of beech trees from Mavrovo National Park, Fyrom. *Arch. Biol. Scie., Belgrade*, 62 (2), 351-361.
32. INEGI.2001.Cuaderno Estadístico Municipal. San Juan del Río, Querétaro de Arteaga.P.p: 30. Disponible en: www.inegi.org.mx.
33. INEGI. 2008. Cuaderno Estadístico Delegacional de Miguel Hidalgo, Distrito Federal, edición, 2008.Mapas. Disponible en www.inegi.org
34. INEGI. 2014. Datos estadísticos poblacionales, disponibles en www.inegi.org
35. INEGI. 2015. Panorama Sociodemográfico de México, Encuesta Intercensal (2015) Disponible en: www.inegi.org.mx.
36. Kalavrouziotis I.K y Koukoulakis P.H. 2009. The environmental impact of the Platinum group elements (Pt, Pd, Rh) emitted by automobile catalyst converts. *Water Air Soil Pollution* 402. Pp. 196-393.
37. Karim Zahida, Bilal ASLAM Qureshi, Majid Mumtaz and Salaman Qureshi. 2014. Heavy metal content in urban soils as an indicator of antropogenic and natural influences on landscape of Karachi- A multivariate spatio-temporal analysis. *Ecological Indicator*, 42: 20-31.
38. Kabata-Pendias Alina. Trace elements in soils and plants. 2001. 3rd ed. Boca Raton: CRC Press. Pp: 413.

39. Ke-Fu Yu, Balz S. Kamber, Michael G. Lawrence, Alan Greig y Jian-Xin Zhao. 2007. High-precision analysis on annual variations of heavy metals, lead isotopes and rare earth elements in mangrove tree rings by inductively coupled plasma mass spectrometry. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 255, 399-408.
40. Kincaid W.B y Nahs III T.H. 1988. Detection of a sulfur dioxide signal in a tree ring record: a case study from trail, British Columbia, Canada. *GeoJournal*, 17.2. 189-192.
41. Kristine H. EK, Gregory M. Morrison y Sebastien Rauch. 2004. Environmental routes for platinum group elements to biological materials- a review. *Science of the total environment*, 334-335, 21 -28
42. Levin Ingeborg, Hammer Samuel, Kromer Bernd y Frank Meinhardt. 2008. Radiocarbon observations in atmospheric CO₂: Determining fossil fuel CO₂ over Europe using Jungfraujoch observations as background. *Science Total environment*. 391:211-216.
43. Li Xiangdong, Siu –Ian Lee, Wong Sze-chung, Shi Wenzhong y Thornton Ian. 2004. The study of metal contamination in urban soils of Hong Kong using a GIS-based approach. *Environmental Pollution*, 129, 113-124.
44. López- Ayala J. L, Valdez-Hernández J .I, Terrazas Teresa y Valdez-Lazalde R. 2006. Anillos de crecimiento y su periodicidad en tres especies tropicales del estado de Colima, México. *Agrociencia*, Julio-Agosto, 40: 533-544.
45. Luo Xiao-San, Shen Yu, Yong-Guan Zhu y Xiang-Dong Li. 2012. Trace metal contamination in urban soils of China. *Science of the Total Environment*, 421-422, 17-38.
46. Manchado A, García N, García C, Acosta L, Córdova A, Linares M, Giraldoth D y Velásquez H. 2008. Contaminación por metales (Pb, Zn, Ni y Cr) en aire, sedimentos viales y suelos en una zona de alto tráfico vehicular. *Revista Int. Contam. Ambienta* 24(4), paginas 171-182.
47. Markert B, Wuenschmann S, Fraenzle S, Graciana F.A.M, P. Ribeiro A y Wang Meie. 2011. Bioindication of atmospheric trace metals- Whit special references to megacities. *Environmental Pollution*, 159, 1991-1995.
48. Markert Bernd. 2007. Definitions and principles for bioindication and biomonitoring of trace metals in the environment. Third International Festem Symposium. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology* 21 S1, 77-82.
49. Market B, Wappelhorts O, Weckert V, Herpin U, Siewers, Friese K y Breulmann G. 1999. The use of bioindicators for monitoring the heavy-metal status of the environment. *Journal of Radioanalytical and nuclear chemistry*, Vol. 240, No. 2, 425-429.
50. Market Bernd (Editor). 1993. *Plants as Biomonitors: indicators for heavy metals in the terrestrial environment*. VCH editorial. Londres. Pp 644.
51. Martin M. H y Coughtrey P.J. 1982. *Biological monitoring of heavy metal pollution, Land and air*. Applied Science Publishers. London. Pp. 475.
52. Meuser Helmut. 2010. *Contaminated Urban Soils*. *Environmental Pollution Volume 18*. Springer. Pp: 318.
53. Mihaljevič Martin, Vojtěch Ettler, Ondřej Šebek, Ondra Sracek, Bohdan Kříbek, Tomáš Kyncl, Vladimír Majer y František Veselovský. 2011. Lead isotopic and metallic pollution record in tree rings from the copperbelt mining –smelting area, Zambia. *Water air soil pollut.* 216. Pp. 657-668.
54. Mingxing Cui, Xingyuan He, Nicole Davi, Zhenju Chen, Xianliang Zhang, Junjie Peng y Wei Chen. 2013. Evidence of century-scale environmental changes: Trace element in tree-ring from Fuling mausoleum Shenyang, China. *Dendrochronologia*, 31, 1-8.
55. Monaci F, Moni F, Lanciotti E, Grechi D y Bargagli R. 2000. Biomonitoring of airborne metals in urban environments: new tracers of vehicle emission, in place of lead. *Environmental Pollution*. 107, 321-327.

56. Morton Ofelia, Puchelt Harald, Hernández Elizabeth y Lounejeva Elena. 2001. Traffic- related platinum group elements (PEG) in soils from México City. *Journal of Geochemical Exploration*, 72, 223-227.
57. Morton-Bermea O, Hernández-Álvarez E, Gonzales-Hernández G, Romero F, Lozano R y Beramendi-Orosco L.E. 2009. Assessment of heavy metal pollution in urban topsoils from the metropolitan area of Mexico City. *Journal of Geochemical Exploration*. 101:218-224.
58. Morcelli C.P.R, Figueiredo A.MG, Sarkis J.E.S, Enzweiler J, Kakazu M and Sigolo J.B. 2005. PEGs and other traffic-related elemnts in roadside soils from São Paulo, Brazil. *Science of Total Environment*, 325, 81-91.
59. Murguía –Flores Fabiola.2008. Tesis de licenciatura: Transferencia de metales pesados del suelo a plantas de lechuga (*Lactuca sativa*), en la zona chinampera de Xochimilco D.F. UNAM, Facultad de Ciencias.
60. Murray W. N. 2006. Introducción a la botánica. Pearson. España. Pp: 115-535.
61. Nabais C, Freitas H y Hagemeyer J. 1999. Dendroanalysis: a tool for biomonitoring environmental pollution? *The Science of total Environment*, 23, 33-37.
62. Novak M, Mikova J, Krachler M, Kosler J, Erbanova L, Prechova E, Jackova I, y Fottova D. 2013. Radial distribution of lead and lead isotopes in stem Wood of Norway spruce: A reliable archive of pollution trends in Central Europe. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 74, 4207-4218.
63. Odukoya O.O, Arowolo T.A and Bamgbose O. 2000.Pb, Zn, and Cu levels in tree barks as indicator of atmospheric pollution. *Environment International*, 26, 11-16.
64. Pacheco Martínez Iván L. 2008. “Variaciones climáticas registradas en anillos de crecimiento *Pinus paulta* como indicadores del calentamiento global en el Parque Nacional desierto de los Leones”. Tesis para obtener el título de Biólogo. Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM) Facultad de estudios superiores Zaragoza.
65. Padilla K. L y Anderson K. A. 2002. Trace element concentration in tree-rings biomonitoring centuries of environmental change. *Chemosphere*, 49, 547-585.
66. Patrick G.J y Farmer J.G. 2006. A stable lead isotopic investigation of use of sycamore tree rings as a historical biomonitor of environmental lead contamination. *Science of the Total Environment*. 362, 278-291.
67. Pearson Charlotte L, Manning Sturt W, Coleman Max y Jarvis Kym. 2006. A dendrochemical study of *Pinus sylvestris* from Siljansfors experimental forest, central Sweden. *Applied Geochemistry*. 21, 1681-1691.
68. Pillay K.K.S. 1976. Activation analysis and dendrochronology for estimating pollution histories. *Journal of radioanalytical chemistry*. Vol, 31, 151-171.
69. Pompa-García Marín, Cerano-Paredes Julián y Z. Fulé Peter. 2013. Variation in radial growth of *Pinus cooperi* in response to climatic signals across an elevational gradient. *Dendrochronologia*. Vol 31, Issue 3, 198-204.
70. Ponce de León Hill C.A, Vanegas Pérez C, Hernández Quiroz M y Silke Cram H.2012. Conceptos y procedimientos para el análisis de muestras ambientales. Departamento de Ecología y Recursos Naturales, Facultad de Ciencias UNAM. P.p 64-69.
71. Prohaska T, Stadlbauer C, Wimmer R, Stingeder G, Latkoczy Ch, Hoffmann E y Stephanowitz H. 1998. Investigation of element variability in tree rings of Young Norway spruce by laser-ablation-ICPMS. *The science of the total environment*. 219, 29-39
72. Qian J, Xiao-Quan Shan, Zi-jian Wang y Qiang Tu. 1996. Distribution and plant availability of heavy metals in different particle-size fractions of soil. *The Science of the total environment* 187, 131-141.
73. Rascio N y Navari- Izzo F. 2011. Heavy metal hyperaccumulating plants: How and why do they do it? And what makes them so interesting? *Plants Science* 180,169-181.

74. Rauch S, Peucker-Ehrenbrink B, Molina T. L, Molina J. M, Ramos R y Hemond H.F. 2006. Platinum group elements in airborne particles in Mexico City. *Environment Science Technology*. 40(24) ,7554-7560.
75. Ravindra Khaiwal, Bencs Lászlò y Van Grieken Renè. 2003. Platinum group elements in the environment and their health risk. *The science of total environment*, 318. Pp. 1-43.
76. Razo-Ángel G. 2005. Tesis de licenciatura: Registros de los metales pesados con PIXE en anillos de crecimiento de árboles de los parques Nacionales Desierto de los leones y el Chico, Hgo. UNAM. Facultad de estudios superiores Zaragoza.
77. Recursos Naturales y Servicios ambientales 2. INEGI. 2002. Estadísticas del Medio Ambiente del Distrito Federal y Zona Metropolitana. Disponible en: http://www.inegi.gob.mx/prod_serv/contenidos/espanol/bvinegi/productos/integracion/sociodemografico/medioambdf/2002/archivo3.pdf
78. Riley W.J, Husueh D.Y, Randerson J.T, Fischer M.L, Hatch J.G, Pataki D.E, Wang W y Goulden. M.L. 2008. Where do fossil fuel carbon dioxide emissions from California go? An analysis based on radiocarbon observations and atmospheric transport model. *Journal of Geophysical Research*, vol. 113, G004002, doi: 10.1029/2007JG000625.
79. Robitaille Gilles. 1981. Heavy metal accumulation in the annual rings of balsam fir *Abies balsamea (l.) mill.* *Environmental Pollution (series B)*, 193-202.
80. Rodríguez-Salazar M.T, Morton-Bermea O, Hernández-Alvarez E, Rufino Lozano y Tapia-Cruz V.2011. The study of metal contamination in urban topsoils of Mexico City using GIS. *Environmental Earth Sciences*, 62(5).Pp899-905.
81. Rossini Olivia S y Fernández Espinosa A.J. 2007. Monitoring of heavy metals in topsoils, atmospheric particles and plant leaves to identify possible contamination sources. *Microchemical Journal*.
82. Rzedowski G.C. y de, J. Rzedowski y colaboradores. 2001. Flora fanerogámica del Valle de México. 2ª. Ed., 1ª reimp., Instituto de Ecología, A.C. y Comisión Nacional para el Conocimiento y Uso de la Biodiversidad, Pátzcuaro (Michoacán), 1406pp.
83. Sawidis T, Breuste J, Mitrov M,Pavlovic P y Tsigaridas K. 2011. Trees as bioindicator of heavy metal pollution in three european cities. *Environmental pollution* 159. Pp 3660-3570
84. Shcherbenko T.A, Koptsik G.N, Groenenberg B.J, Lukina N.V y Yu Livantsova S. 2008. Uptake of nutrients and heavy metals by pine trees under atmospheric pollution. *Moscow University soil science bulletin*. Vol. 63, Pp. 51.59.
85. Sheppard P.R., Ort M.H, Anderson K.C, Elson M.D, Vázquez-Selem L, Clemens A.W, Little N.C and Speakman R.J. 2008. Multiple dendrochronological signals indicate the eruption of Parícutin volcano, Michoacán, Mexico. *Tree Ring Research*. 64, 97-108.
86. Sheppard P.R, Ort MH, Anderson KC, Clynne M,A and May EM. 2009. Multiple dendrochronological responses the eruption of Cinder Cone, Lassen Volcanic National Park, California. *Dendrochronologia*, 27: 213-221.
87. Sírto de Vives A.E, Moreira S, Maria Boscolo Brienza M, Medeiros J.G.S, Tomazello Filho M, Orghêa Luiza Araújo, Domingues Zucchi, Virgilio Franco do Nascimento Filho y Regina Cely Barroso. 2007. Species arboreal as a bioindicator of the environmental pollution: Analysis by SR-TXRF. *Nuclear instruments and methods in physics research*, A579. Pp.594-498.
88. Siebe C, Reinhold Jahn y Karl Stahr. 2006. Manual para la descripción y evaluación ecológica de suelos en el campo. Instituto de Geología UNAM. Pp51.
89. Siwik Eden I.H, Campbell Linda M, Mierle Gregory. 2010. Distribution and trends of mercury in deciduous tree cores. *Environmental Pollution* 158. Pp 2067-2073.

90. Sobrova Pavlina, Zehnalek Josef, Adam Vojtech, Beklova Miroslava y Kizek Rene. 2012. The effects on soil/water/ plants/ animal systems by platinum group elements. Cent, Eur J Chem. 10 (5) Pp. 1369-1382.
91. Solis C, Mireles A y Andrade e. 2007. Environmental applications of PIXE at the institute of physics, UNAM. Revista mexicana de física S53. 3. Pp 33-37
92. Stahle D.W, Burnette D.J, Villanueva J, Cerano J, Fye f.k, Griffin R.D, Cleaveland M.K, Stahle K.D. Edmondson J.R y Wolff K.P. 2012. Tree ring analysis of ancient balcypress trees and subfossil Wood. Quaternary science reviews 34, 1-15.
93. St-Laurent Julien, Saint-Laurent Diane, Duplessis Patricia, Hähni Marlies y Bégin Christian. 2009. Application of Dendrochronological and Dendrochemical Methods for dating contamination events of the Saint-François and Massawippi Riverbanks (Québec, Canada). Soil and sediment Contamination, 18, 642-668.
94. Thawale P.R, Satheesh S.B, Wakode R.R, Kumar S.S, Kumar S. y Juwarkar A.A. 2011. Biochemical changes in plant leaves as a biomarker of pollution due to anthropogenic activity. Environ monit assess. 177. Pp. 527-532.
95. Therrell Matthew D, Stahle David W y Cleaveland Malcolm K. 2002. Warm season tree growth and precipitation over Mexico. Journal of Geophysical research, Vol.107, Nom. D14, 4205, ACL 6-1 a ACL 6-7.
96. Villanueva Díaz J, Constante García V, Cerano Paredes J, Tostado M.M, Estrada Ávalos J y Sthale D.W. 2011. Árboles longevos de sabino (*Taxodium mucronatum* Ten) en el río San Pedro Mezquital. Folleto Técnico, Núm. 23. CENID-RASPA. INIFAP.
97. Villanueva- Díaz J, Fulé Peter Z, Cerano Paredes J, Estrada Ávalos J y Sánchez Cohen I. 2009. Reconstrucción de la precipitación estacional para el barlovento de la Sierra Madre Occidental con anillos de crecimiento de *Pseudotsuga menziesii* (Mirb.) Franco. Revista Ciencia Forestal en México. Vol. 34. Núm. 105. Enero-Junio, 39-71.
98. Villanueva Díaz J, Ing. Julián Cerano Paredes, Dr. D.W Sthale, Dr. M.D Therrell, Dr. M.K Cleavelan y Dr. Ignacio Sánchez Cohen. 2004. "Elementos básicos de la dendrocronología y sus aplicaciones en México" CENID-RASPA. INIFAP. Centro Nacional de Investigaciones Disciplinarias en relación agua-suelo-planta-atmosferas. Laboratorio de dendrocronología. Gómez Palacio Durango. Folleto técnico # 2. ISBN: 968-80-574-6.
99. Villanueva-Díaz J, Cerano Paredes J, Sthale W.D, Constante García V y Estrada Ávalos J. 2010. Estandarización y desarrollo de series dendrocronológica en México.
100. Villanueva-Díaz J, Hernández Reyna A, García Sánchez F, Cornejo Oviedo E.H, Sthale D.W, Therrell M.D y Cleaveland M.K. 2005. Análisis estructural de un rodal de Sabino (*Taxodium mucronatum* Ten.) en los Peroles San Luis Potosí, México. Revista Ciencia Forestal en México. Vol. 28. Núm.94. Julio-Diciembre, 57-79.
101. Villanueva-Díaz J, Stahle W.D, Matthew D,T, Malcom K. C, Camacho Morfin F, Núñez Díaz de la Fuente P, Gómez Chávez S, Sánchez Sesma J, Ramírez García J.A. 2003. Registro climático de los ahuehuetes de Chapultepec en los últimos 450 años. Boletín del Archivo Histórico del Agua. 34- 43.
102. Watmough S.A. 1999. Monitoring historical changes in soil and atmospheric trace metal levels by dendrochemical analysis. Environmental Pollution 106, 391-403.
103. Watmough S.A y Huitchinson T.C. 1999. Change in the dendrochemistry of sacred fir close to Mexico City over the past 100 years. Environmental Pollution 104 79-88.
104. Wimmer Rupert. 2002. Wood anatomical features in tree-rings as indicators of environmental change. Dendrochronologia, 20/1-2, 21-31.

105. Wiseman Clare L.S y Zereini Fathi. 2010. Airborne particulate matter, platinum group elements and human health. *Environmental science and engineering*. Springer-Verlag berlin Heidelberg. Pp. 553- 571.
106. Witte Kerstin.M, Richard B. Wanty y W.Ian Ridley. 2004. Engelmann Spruce (*Picea engelmannii*) as a biological monitor of changes in soil metal loading related to past mining activity. *Applied Geochemistry*. Vol. 19, Issue 9, September, 1367-1376.
107. Wong C.S.C, Xiangdong L y Thornton I. 2006. Urban environmental geochemistry of trace metals. *Environmental Pollution*, 142. 1-16.
108. Xiaogang Xu, Tong Lili y Stohlgreen J. Thoma. 2014. Tree ring bases Pb and Zn contamination history reconstructing in east china: a case study of *kalpanax septemlobus*. *Environ earth sci*. 71:99-106.
109. Yang Xiaoe, Ying Feng, Zhenli He and Peter J. Stoffella. 2005. Molecular mechanisms of heavy metal hyperaccumulation and phytoremediation. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*. Vol 18: 339-353.
110. Yujun Yin, Impellitteri A.Christopher, You Sun-Jae y Allen Herbert E. 2002. The importance of importance of organic matter distribution and extract soil: solution ratio on the desorption of heavy metals from soils. *The Science of the Total Environment*, 287. Páginas 107-119.
111. Zereini Fathi, Bernd Skerstupp, Friedrich Alt, Eckard Helmers and Hands Urban. 1997. Geochemical behaviour of platinum-group elements (PGE) in particulate emissions by automobile exhaust catalysts: experimental results and environmental investigations. *The Science of the Total Environment*, 206: 137-146.
112. Zereini Fathi, Heiko Alsenz, Clare L.S. Wiseman, Wilhelm Püttman, Eberhard Reimer, Ruprecht Schleyer. Elke Beiber y Markus Wallasch. 2012. Platinum group elements (Pt, Pd, Rh) in airborne particulate matter in rural vs. urban areas of Germany: Concentrations and spatial patterns of distribution. *Science of total environment*. 416. Pp.261-268

Recursos electrónicos:

1. www.queretaro.gob.mx
2. www.inafed.gob.mx
3. www.conabio.inaturalist.org
4. www.dbi.conabio.gob.mx
5. www.inegi.org.mx
6. www.concyteq.edu.mx
7. www.sma.df.gob.mx
8. www.conafor.gob.mx
9. www.Nrcs.usda.org

11. ANEXOS

Anexo 1. Tabla de parámetros de operación del iCAP-Q

Performance Report: 2013-09-04 10:51

Instrument: iCAP Q
 Operator: Thermo-PC\Thermo
 Template: KED
 Serial Number: SN02377R
 Last Autotune: Autotune-SourceTune High Matrix-20130904-103717422.xml
 Solution: 1 ppb Tune B in 2% HNO3 and 0.5% HCl.

TuneSettings

Parameter	Value
CCT Entry Lens	-110.00
Angular Deflection	-370.00
Deflection Entry Lens	-35.00
Extraction Lens 1 Polarity	0.00
Extraction Lens 1 Negative	0.00
Extraction Lens 1 Positive	0.00
Spray Chamber Temperature	2.70
Peristaltic Pump Speed	40.00
Cool Flow	14.00
Sampling Depth	5.00
Plasma Power	1550.00
Auxilliary Flow	0.80
Nebulizer Flow	0.92
Torch Horizontal Position	-0.39
Torch Vertical Position	0.93
Extraction Lens 2	-141.33
CCT Focus Lens	-0.12
Additional Gas Flow 2	0.00
Additional Gas Flow 3	0.00
CCT Bias	-21.00
CCT Exit Lens	-40.00
Focus Lens	-9.50
D1 Lens	-349.40
D2 Lens	-158.00
Quad Entry Lens	-56.00
Pole Bias	-18.00
CCT1 Flow	4.83
CCT2 Flow	0.00
CCT1 Shut-Off Valve	1.00
CCT2 Shut-Off Valve	0.00
Virtual CCT Mass to Dac Factor	60.00
Virtual CCT Mass to Dac Offset	0.00
Virtual CCT Mass parameter b	1.00
Virtual CCT Mass Maximum Dac Limit Set	4095.00
Additional Gas Flow 1	0.00

Vacuum

Parameter	Value
Analyzer Pressure Readback	7.24E-07
Interface Pressure Readback	1.38E+00

Detector Voltages

Counting 925.0

Anexo 2.

Valores obtenidos mediante i CAP-Q para todos los elementos analizados en el presente trabajo, así como los valores de las muestras que se analizaron por duplicado.

Año	TX-V	Duplicado TX-V	TX-VI	Duplicado TX-VI	TX-VII	Duplicado TX-VII	TX-VIII	Duplicado TX-VIII	Segundo duplicado TX-VIII	TX-II-BA
Cd (mg/Kg)										
1966-1962	0.02086724	0	0.00417958	0	0.00964132	0.01016253	0	0	0	0.00950797
1971-1967	0.01430098	0	0.00546998	0	0.01239038	0	0.00517174	0.00593018	0.00633295	0.00886232
1976-1972	0.01859871	0.01189425	0.00562523	0.03408693	0.00962974	0	0.00484559	0.0048485	0	0.00538411
1981-1977	0.00746978	0.00726635	0.00569055	0	0.01252619	0	0.00484365	0	0	0.00441404
1986-1982	0.08326347	0	0.02018397	0	0.00723968	0.00514307	0.00759295	0	0	0.00246671
1991-1987	0.04097973	0	1.34203608	0	0.01956819	0	0.00743743	0	0	0.00303489
1996-1992	0.04082089	0	0.02660238	0	0.01790227	0	0.00872595	0	0	0.00511129
2001-1997	0.01176093	0	0.02376729	0	0.01860906	0	0.01820283	0	0	0.0062894
2006-2002	0.00889304	0	0.02540263	0	0.01289965	0	0.03896188	0	0	0.01094439
2011-2007	0.00774637	0	0.01604306	0	0.01443383	0	0.01696195	0	0	0.0059715
Cu (mg/Kg)										
1966-1962	0.9376381	0	0.86303885	0	0.94491649	0.91840784	0	0	0	1.95157979
1971-1967	3.71978687	0	1.03647597	0	0.82859417	0	1.17395765	1.20987955	1.24423635	4.06308282
1976-1972	1.01638815	1.07693883	0.92646089	1.16828488	1.06083351	0	0.85262748	0.74397652	0	1.41161151
1981-1977	1.01531195	0.98184592	0.75160548	0	0.99763896	0	0.83274728	0	0	1.18839509
1986-1982	2.63951562	0	0.98930803	0	1.05094381	0.77368879	0.93403149	0	0	1.07003069
1991-1987	1.35099811	0	2.41534154	0	1.17102236	0	1.1796789	0	0	1.49972447
1996-1992	1.46062495	0	1.80639379	0	1.95876617	0	1.29256226	0	0	1.29479479
2001-1997	1.54544474	0	2.71286651	0	2.81157797	0	1.79751251	0	0	1.8802553
2006-2002	2.89842428	0	2.92360685	0	2.21188991	0	2.22937249	0	0	1.55713402

2011-2007	3.92031907	0	4.06689494	0	3.36133589	0	2.64896041	0	0	1.83696409
Mo (mg/Kg)										
1966-1962	0.01667805	0	0.0081334	0	0.00969363	0.01540298	0	0	0	0.02655509
1971-1967	0.02503977	0	0.01299255	0	0.01033349	0	0.01096018	0.023086	0.01589036	0.02815593
1976-1972	0.02411043	0.17362149	0.02001666	0.01336869	0.01093127	0	0.00793739	0.00540067	0	0.02759351
1981-1977	0.02598396	0.01530403	0.01461541	0	0.01046908	0	0.01840737	0	0	0.07922379
1986-1982	0.03192571	0	0.02176918	0	0.01127064	0.01860924	0.03000934	0	0	0.02592953
1991-1987	0.1052814	0	0.10127211	0	0.08604596	0	0.05454227	0	0	0.03289106
1996-1992	0.09839821	0	0.17009582	0	0.14540379	0	0.13807675	0	0	0.04217843
2001-1997	0.09798772	0	0.32349671	0	0.17271265	0	0.27871413	0	0	0.09466597
2006-2002	0.15421497	0	0.4126204	0	0.26706864	0	0.22529566	0	0	0.15033692
2011-2007	0.3190007	0	0.36173128	0	0.28122384	0	0.2060517	0	0	0.18814405
Ni (mg/Kg)										
1966-1962	0.40559763	0	0.22389932	0	0.27766435	0.38885225	0	0	0	4.08977934
1971-1967	0.52573246	0	0.40462458	0	0.28584524	0	0.49313172	0.60896924	1.80637356	1.59645952
1976-1972	0.41329587	0.40788938	0.3506596	0.22785538	0.3998438	0	0.28632326	0.61139335	0	0.55007527
1981-1977	0.7472349	0.41325312	0.25950091	0	0.31835979	0	0.39439965	0	0	1.54777629
1986-1982	5.57341104	0	0.31687455	0	0.31328238	0.31037494	0.50498068	0	0	1.0017889
1991-1987	2.37678237	0	2.17991583	0	0.26979776	0	0.46271817	0	0	0.62359222
1996-1992	1.9000709	0	0.4263	0	0.71193865	0	0.3801584	0	0	1.18896734
2001-1997	1.32283687	0	1.07066825	0	0.78903139	0	0.58083425	0	0	1.04163394
2006-2002	2.38862219	0	0.72069075	0	0.89820359	0	0.70628593	0	0	1.01449535
2011-2007	3.78331505	0	1.94748037	0	0.77425422	0	0.42498128	0	0	1.08730952
Pb (mg/Kg)										
1961-1957	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1966-1962	0.22690269	0	0.19554316	0	0.22360638	0.23644545	0	0	0	0.27075417
1971-1967	0.50219355	0	0.35881117	0	0.24429166		0.23137186	0.21949607	0.25230398	0.27432851
1976-1972	0.27764743	0.27108868	0.25349393	0.24171497	0.33966291		0.19703543	0.1886792	0	0.20958773
1981-1977	0.27664177	0.24196562	0.18643693	0	0.27802699		0.28385383	0	0	0.72283601

1986-1982	0.18523533	0	0.33398045	0	0.2255724	0.15362241	0.38839575	0	0	0.12742382
1991-1987	0.17012673	0	0.36716871	0	0.16585648		0.36395353	0	0	0.14326226
1996-1992	0.20114519	0	0.1772161	0	0.26821502		0.2831666	0	0	0.17904088
2001-1997	0.14520922	0	0.43876221	0	0.40039934		0.43677044	0	0	0.22822141
2006-2002	0.24809796	0	0.26323104	0	0.31438339		0.63898853	0	0	0.23016
2011-2007	0.28846573	0	0.33039965	0	0.49732446		0.29836829	0	0	0.26130161
Zn (mg/Kg)										
1966-1962	3.8584544	0	2.53695018	0	2.2867394	3.18430062	0	0	0	10.5134835
1971-1967	6.55128439	0	5.66305307	0	1.97099028	0	2.65119843	3.551579	4.1882997	8.26541239
1976-1972	3.83342848	3.52461361	2.89688408	1.46639009	2.26869113	0	1.9717787	2.54405073	0	5.68050744
1981-1977	4.83317396	4.4521539	2.26929326	0	2.02631592	0	4.17159755	0	0	7.96957073
1986-1982	3.98239769	0	2.27816129	0	1.9663442	2.6772209	4.2070835	0	0	3.93673371
1991-1987	3.39529312	0	7.10832194	0	2.32570206	0	5.64269092	0	0	3.87520524
1996-1992	8.70713447	0	7.77254956	0	5.2337809	0	4.14947656	0	0	6.30933183
2001-1997	3.66555479	0	7.5317471	0	7.31882483	0	4.43623209	0	0	4.72444257
2006-2002	5.38446486	0	5.62977669	0	4.62002631	0	5.48489305	0	0	3.54047349
2011-2007	9.75444295	0	16.2995945	0	6.54155712	0	3.33828264	0	0	3.08157878
Pd (µg/Kg)										
1966-1962	4.49050941	0	11.0415126	0	3.19201343	2.9286962	0	0	0	
1971-1967	4.07506086	0	5.56197195	0	3.41313582	0	1.38412808	5.84983991	1.73943649	
1976-1972	121.603498	8.46272567	2.47055912	7.28093923	16.2979618	0	1.72912159	0.86508005	0	
1981-1977	17.0416513	2.48600042	3.34485757	0	1.51149807	0	4.1482302	0	0	
1986-1982	8.67818994	0	14.1610066	0	2.93770271	2.68845274	18.6782518	0	0	
1991-1987	6.73196391	0	4.96114104	0	7.92506834	0	1.22492428	0	0	
1996-1992	7.81262019	0	1.13316799	0	2.76906546	0	0.93414106	0	0	
2001-1997	13.0723391	0	13.3861322	0	9.12091726	0	0.61536997	0	0	
2006-2002	21.8332537	0	28.8419543	0	6.54602496	0	2.30300303	0	0	
2011-2007	40.5521507	0	87.9800987	0	15.3884796	0	1.94183565	0	0	
Pt (µg/Kg)										

1966-1962	0.51052909	0	0.1579982	0	0.19085332	0.29316381	0	0	0	
1971-1967	0.4238794	0	0.35210388	0	0.25852921	0	0	0	0	
1976-1972	2.05164096	0.3570795	0.11426944	0.16623813	0.44855468	0	0	0	0.17831455	
1981-1977	0.77613263	0.29799595	0.44081276	0	0.35206798	0	0	0	0	
1986-1982	0.40468826	0	0.53952682	0	0.21055956	0.12778867	0.52163926	0	0	
1991-1987	0.31159176	0	0.35560749	0	0.25545587	0	0	0	0	
1996-1992	0.34106133	0	0.43519275	0	0.16576489	0	0	0	0	
2001-1997	0.47230248	0	1.87568289	0	0.58731929	0	0	0	0	
2006-2002	0.78071117	0	0.97280587	0	0.42730665	0	0	0	0	
2011-2007	1.30178734	0	7.20946162	0	0.94386221	0	0	0	0	
Rh (µg/Kg)										
1966-1962	1.6575823	0	0.33576965	0	0.32950076	1.26598112	0	0	0	
1971-1967	1.67297993	0	0.65376815	0	0.43775238	0	0	0.8616635	0	
1976-1972	2.02304612	2.02304612	1.0129493	0.99382687	0.6765731	0	0.33363948	0	0	
1981-1977	3.00414096	0.684275	0.89735624	0	0.27786821	0	1.1672706	0	0	
1986-1982	34.9944722	0	1.37263159	0	0.39905303	0.27825133	0.66741254	0	0	
1991-1987	1.47217494	0	0.86222958	0	0.68709751	0	0.59088252	0	0	
1996-1992	2.02627306	0	0.8697232	0	1.1566413	0	0.36049094	0	0	
2001-1997	1.96483611	0	5.39268014	0	0.95120241	0	0	0	0	
2006-2002	3.55798597	0	4.21018803	0	6.16955393	0	0.74061952	0	0	
2011-2007	17.2762204	0	36.8115014	0	9.92733226	0	0.56633235	0	0	

Anexo 3.

Artículo: “Increase in platinum group elements in Mexico City as revealed from growth rings of *Taxodium mucronatum* ten” publicado en la revista *Environmental Geochemistry and Health*. Revisado el 22 de Octubre 2014, aceptado el 15 de Abril 2015. (DOI: 10.1007/s10653-015-9703-2).

Increase in platinum group elements in Mexico City as revealed from growth rings of *Taxodium mucronatum ten*

Ofelia Morton-Bermea · Laura Beramendi-Orosco · Ángeles Martínez-Reyes · Elizabeth Hernández-Álvarez · Galia González-Hernández

Received: 22 October 2014 / Accepted: 15 April 2015
© Springer Science+Business Media Dordrecht 2015

Abstract Tree rings may be used as indicators of contamination events providing information on the chronology and the elemental composition of the contamination. In this framework, we report PGEs enrichment in growth rings of *Taxodium mucronatum ten* for trees growing in the central area of Mexico City as compared to trees growing in a non-urban environment. Concentrations of PGE were determined by ICP-MS analysis on microwave-digested tree rings. The element found in higher concentrations was Pd (1.13–87.98 $\mu\text{g kg}^{-1}$), followed by Rh (0.28–36.81 $\mu\text{g kg}^{-1}$) and Pt (0.106–7.21 $\mu\text{g kg}^{-1}$). The concentration trends of PGEs in the tree-ring

sequences from the urban area presented significant correlation values when comparing between trees (r between 0.618 and 0.98, $P < 0.025$) and between elements within individual trees (r between 0.76 and 0.994, $P < 0.01$). Furthermore, a clear increase was observed for rings after 1997, with enrichment of up to 60 times the mean concentration found for the sequence from the non-urban area and up to 40 times the mean concentration for the pre-1991 period in the urban trees. These results also demonstrate the feasibility of applying *T. mucronatum ten* to be used as a bioindicator of the increase in PGE in urban environments.

Keywords Platinum group elements · Biomonitoring · Dendrochronology · Mexico City

O. Morton-Bermea (✉) · E. Hernández-Álvarez · G. González-Hernández
Instituto de Geofísica, Universidad Nacional Autónoma de México, 04510 Mexico, DF, Mexico
e-mail: omorton@geofisica.unam.mx

E. Hernández-Álvarez
e-mail: aeliza@geofisica.unam.mx

G. González-Hernández
e-mail: galia@geofisica.unam.mx

L. Beramendi-Orosco
Instituto de Geología, Universidad Nacional Autónoma de México, 04510 Mexico, DF, Mexico
e-mail: laurab@geologia.unam.mx

Á. Martínez-Reyes
Posgrado en Ciencias Biológicas, Universidad Nacional Autónoma de México, 04510 Mexico, DF, Mexico
e-mail: angeles_bio@hotmail.com

Introduction

The increased use of catalytic converters in motor vehicle exhaust systems has resulted in a rising trend of Pt, Pd and Rh (PGEs) concentration in urban environments. After deposition, the PGEs are subject to various physical and chemical transformations, potentially resulting in migration into other environmental compartments such as the biota. A great number of studies have reported the accumulation of metals in such environmental compartments; however, to obtain a clearer understanding of the effects of heavy metals with time, it is important to generate information relating to the absolute quantity of heavy metals

deposited within a specified system. Biomonitoring is a common approach to achieve this, specially using vegetal specimens. Candidate plant species to be used as biomonitors and bioindicators of contamination events must show a simple relationship with the concentration of the pollutant in the environment. Moreover, it must be widespread and abundant in the studied area and tolerant to a wide range of environmental conditions, and it should provide sufficient tissue for contaminant analysis.

Despite the potential of plants to be used as biomonitors, and the ability of some species to absorb or to accumulate PGE (Schäfer and Puchelt 1998; Djingova et al. 2003), there is a lack of information regarding PGE biomonitoring. Platinum concentrations in tree bark assessing the airborne contamination of this element were reported by Ma et al. (2001). The presence of PGE in the urban area of Palermo was reported by Dongarra et al. (2003) evaluated in needles of *Pinus pinea* L.

On the other hand, dendrochemical techniques have been widely used in studies involving identification and chronology of heavy metal pollution in urban and industrial areas. Although there is only little understanding of the mechanisms by which metals are translocated into the tree trunk after incorporation by roots, leaves or bark, there is sufficient evidence of their potential to record temporal environmental changes in the atmosphere. Tree rings have been used for the evaluation of long-term impacts in contaminated areas and to reconstruct historical trends. This ability has already been assessed for different species (Watmough and Hutchinson 1996; Nabais et al. 1999; Bellis et al. 2002; Orlandi et al. 2002; Witte et al. 2004; Vives et al. 2005; Aznar et al. 2008; Lagueard et al. 2008; Beramendi-Orosco et al. 2013; Cui et al. 2013; Geraldo et al. 2014); however, given some contrasting conclusions, each dendrochemical study (in terms of species and element trends) needs individual assessment (Sheppard et al. 2008).

Montezuma bald cypress (*Taxodium mucronatum*) is a long-lived deciduous tree. Its natural distribution extends from the southeastern USA, across Mexico, where it is common even in urban areas. This species produces clear and anatomically annual growth rings that can be dated to the exact calendar year of formation with dendrochronology. This feature has been used to develop a network of centuries to millennium long tree-ring chronologies for the southeastern USA, Mexico and western Guatemala

(Villanueva Díaz et al. 2003; Stahle et al. 2011). However, to our knowledge, the dendrochemical potential for this species has not been evaluated.

At present, about four million vehicles use catalytic converters in Mexico City, a fact that suggests the impact of PGEs in the valley may be significant since their introduction in 1991. However, the investigation of Pt abundances in urban environments is still not enough. Nowadays, there are only few reports regarding Pt concentration in the environment of the metropolitan area of Mexico City. Morton et al. (2001) report PGE concentration in urban topsoils. Afterward, Rauch et al. 2006 reported data related to de Pt, Pd and Rh concentration in PM₁₀ collected in representative sites in Mexico City. Morton-Bermea et al. 2014 present a spatial and temporal distribution of Pt in PM_{2.5} collected in Mexico City.

The main goal of this research is to investigate the potential of *T. mucronatum* as biomonitoring to estimate the long-term impact of pollution of use of catalysts evaluated in the metropolitan area of Mexico City.

Experimental

Study area

This research was conducted in the metropolitan area of Mexico City. With more than 20 million inhabitants, the city is highly urbanized and industrialized with high traffic density and with most land area devoted to building, road surfaces and paving. The mean annual temperature is 16 °C, and the average annual rainfall is 660 mm (INEGI 2011).

The selected trees were sampled at Bosque de Chapultepec, the largest public park in the urban area of Mexico City. This park is located in the northwest of the metropolitan area (between 99°10'40"–99°14'15"W and 19°23'40"–19°25'45"N), in the downtown district (Fig. 1). The abundance of *T. mucronatum* in this park and the previously reported master dendrochronology for this species (Villanueva Díaz et al. 2003) were the reason for selecting this sampling site. Furthermore, previous studies in this area show that vehicular traffic represents the main pollution source (Morton-Bermea et al. 2009; Rodríguez-Salazar et al. 2011).

Three specimens of *T. mucronatum* (trees A, B and C) growing under similar conditions, closed to the

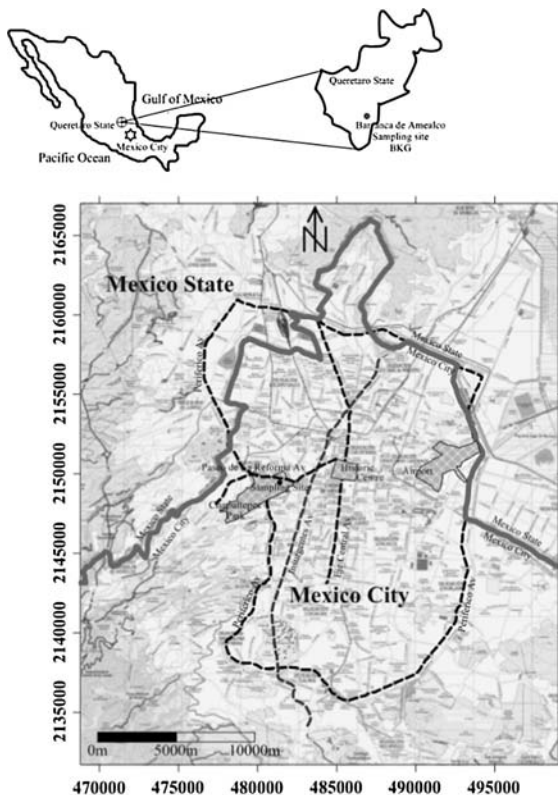


Fig. 1 Map showing the location of Mexico City Metropolitan Area and Barranca de Amealco (background site) (*top*). Sampling site in MCMA (*bottom*)

road (about 10 m) and clearly exposed to high traffic density of one of the main avenues in the district, were sampled during May 2012. The mean distance between selected trees is 8 m.

As a background sample, one specimen of *T. mucronatum* (tree D) was taken from an uncontaminated area, away from the influence of the pollution source at Barranca de Amealco during March 2013. The criteria for selecting this site were the existence of a *T. mucronatum* master dendrochronology reported by Stahle et al. 2011, which was used for accurately establishing the chronology for the sampled tree. To avoid differences in the trees' response to metals presence associated with age, all sampled trees have approximately the same diameter at breast height, suggesting a similar age.

Sampling procedure and analysis

From each selected tree, three ring cores were taken at about 1.5 m height, using a 12-mm Pressler

incremental borer. The obtained cores were placed into glass tubes and were transported to the laboratory.

Samples were dried for 48 h 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, generated dust was removed with brush and vacuum. The annual rings were counted under stereoscopic microscopes, and the chronology was established by comparison with the master dendrochronology reported for each sampling site. Individual cores were divided into 5-year segments using a stainless steel chisel, in a way that the divided segments correspond to the same years for all cores. Given the narrow rings characteristic of *T. mucronatum*, it was not possible to perform analysis with annual resolution, making it necessary to take 5-year segments to assure enough material for the digestion and analysis procedures. This approach would also attenuate the possible effect of the lateral mobility of metals among individual rings (Smith and Shortle 1996; Wright et al. 2014). Dried wood samples were ground into a fine powder with an agate ball micro-mill.

For the digestion procedure, about 0.5 g wood was placed in Teflon vessels where 10 ml HNO₃ was added. After 3 h, 3 ml H₂O₂ was added and the mixture was left to stand overnight. The mixture was subjected to microwave-assisted digestion procedure using an ETHOS ONE (Millipore) microwave oven equipped with a rotor system for 10 Teflon vessels (PRO-24). The digestion temperature ranged from room temperature to 180 °C in 25 min and then maintained for 15 min. After cooling, the resulting solution was transferred to a volume of 100 mL with 2 % HNO₃ (v/v).

Metal concentration measurements were carried out using an ICP-MS (iCAP Q Thermo Scientific, Germany) at the Instituto de Geofísica, Universidad Nacional Autónoma de México. Detection limits were calculated as three times the standard deviation of ten replicates of the procedural blank for Pt, Pd and Rh. These were 0.22, 0.08 and 0.16 µg kg⁻¹, respectively. To assess the quality of the results, it is essential to check the analytical procedure applied. Although a reference material for PGE in wood samples is not available, the analytical performance was verified by means of recovery rates of PGE using a road dust reference material BCR-723 (Standards, Measurements and Testing Program, of the European Union),

prepared and analyzed in the same way as wood samples. Calculated recovery rates are 69.2, 124.4 and 83 % for Pt, Pd and Rh, respectively.

Results and discussion

The assessment of the results may provide information on the species' dendrochronological potential as a bioindicator of metals concentration, as well as information on PGE increase and sources in the studied area. As expected, sampled trees have similar age, thus avoiding differences in individual tree's response to metals associated with age. Tree A had 59 years; tree B 57 years; tree C 54 years; and tree D 62 years. To facilitate data comparison, analyzed cores cover the period between 1962 and 2011.

Concentration of Pt, Pd and Rh obtained in the analyzed ring samples is tabulated in Table 1 and shown in Fig. 2, to facilitate the comparison between data for urban trees and to the background tree. The tree-ring sequences record changes in Pt, Pd and Rh, indicating that *Taxodium mucronatum* does assimilate these elements. Palladium is the element with higher concentration ranging between 1.8 and 88.0 $\mu\text{g kg}^{-1}$ for urban trees and between 2.0 and 14.6 $\mu\text{g kg}^{-1}$ for the background tree. Rhodium concentration varies between 0.28 and 36.8 in tree rings from the urban area and between 0.4 and 2.0 $\mu\text{g kg}^{-1}$ for the background tree; whereas in the urban area, Pt in tree rings ranges between 0.1 and 7.2 and from 0.1 to 0.4 $\mu\text{g kg}^{-1}$ for the background tree. The significant increase in PGE concentration for the least years in samples from Chapultepec Park (Fig. 2) may be attributed to the use of catalytic converters, which were introduced in 1991.

In recent years, it has been reported that trees rings preserve a record of environmental contamination, mainly related to the increase in heavy metals (Watmough and Hutchinson 2003; Aznar et al. 2008; Beramendi-Orosco et al. 2013; Cui et al. 2013; Xu et al. 2014). However, the PGE behavior in tree sequences has not been published, in spite that in the last decade, the impact of these elements in urban areas has been demonstrated from different environmental samples (soils, dust, particulate matter, biological tissues). Previously reported data of PGE

Table 1 PGE concentration in five annual-ring segments for the analyzed trees

Years	Tree	Elements ($\mu\text{g kg}^{-1}$)		
		Pt	Pd	Rh
1962–1966	A	0.510	4.50	1.65
	B	0.158	11.04	0.33
	C	0.191	3.19	0.32
	D	0.148	2.31	0.37
1967–1971	A	0.42	4.07	1.67
	B	0.35	5.56	0.65
	C	0.26	3.41	0.43
	D	0.19	3.13	0.48
1972–1976	A	0.36	8.46	2.02
	B	0.17	2.47	0.99
	C	0.45	16.29	0.67
	D	0.22	4.52	0.62
1977–1981	A	0.30	2.48	0.68
	B	0.44	3.34	0.89
	C	0.35	1.51	0.27
	D	0.208	11.49	0.51
1982–1986	A	0.41	8.67	3.40
	B	0.54	14.16	1.37
	C	0.13	2.68	0.27
	D	0.203	2.45	0.56
1987–1991	A	0.31	6.73	1.47
	B	0.36	4.96	0.86
	C	0.26	7.93	0.69
	D	0.25	3.45	0.95
1992–1996	A	0.34	7.81	2.02
	B	0.44	1.13	0.87
	C	0.17	2.76	1.16
	D	0.21	5.80	0.59
1997–2001	A	0.47	13.07	1.96
	B	1.88	13.39	5.39
	C	0.59	9.12	0.95
	D	0.44	14.60	1.98
2002–2006	A	0.78	21.83	3.56
	B	0.97	28.84	4.21
	C	0.43	6.55	6.17
	D	0.19	3.65	0.76
2007–2011	A	1.30	40.55	17.28
	B	7.21	87.98	36.81
	C	0.94	15.39	9.93
	D	0.25	4.99	0.74

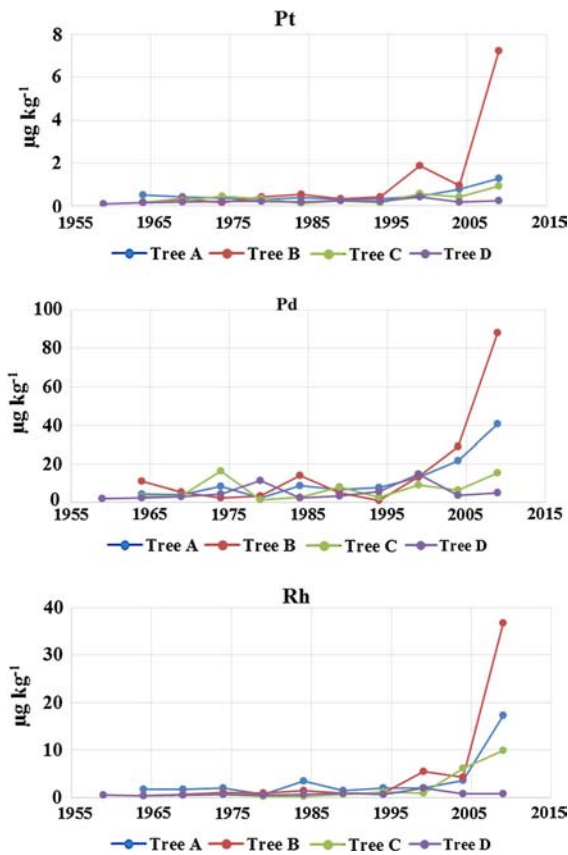


Fig. 2 PGE concentration trend in tree-ring sequences. Note the different scales for each concentration axis

concentrations in Mexico City in samples of urban and road dust, as well as particulate matter, PM, indicate a worrying increase in PGE since 1991 (Rauch et al. 2006; Morton-Bermea et al. 2014, 2015). The PGE concentration trends in tree-ring sequences from Chapultepec Park (trees A, B and C) appear to be in accordance with this enrichment, showing a sharp increase after the early 1990s, which is not observed in the tree-ring sequences from tree D (Amealco), growing in a remote area.

To assess whether this behavior is in fact a consequence of the environmental impact associated with the use of vehicles with catalytic converters, it is important to evaluate the dendrochronological potential by means of the correlation for each element between different trees of the same species (Beramendi-Orosco et al. 2013). In this research, significant correlations were found for the three elements (Pt, Pd and Rh) between the urban trees (A, B and C) and no correlation with the elements of the background tree D

(Table 2). These results suggest that the variability of PGE concentrations is related to temporal variations of the availability of these elements in the environment. Moreover, the differences in the concentration variability for the last rings between tree D and trees A, B and C may indicate that no radial transport occurs in the analyzed tree sequences or that it has been attenuated as a consequence of integrating 5 years per sample, revealing the good dendrochemical potential of *T. mucronatum*.

The degree of pollution in the urban area, expressed as enrichment factor (EF) for each element, was calculated as the ratio between the metal concentration in the tree-ring sample and the pre-1991 mean concentration found in the background tree. Enrichment factors show an increasing trend for the three elements, with tree B having the higher values, up to 20.9 for Pd, 38.3 for Pt and 63.4 for Rh (Fig. 3).

On the other hand, a significant correlation between different elements in an individual tree may provide information of the pollution source (Beramendi-Orosco et al. 2013; Xu et al. 2014). In this study, within-tree Pearson correlation coefficients between Pt, Pd and Rh are given in Table 3. For trees A, B and D, there are significant correlation coefficients between the three elements ($P < 0.005$), and for tree C, there are significant correlation coefficients between Pd and Pt, and Pt and Rh ($P < 0.01$). These results indicate a common source of PGE, and for the urban trees, the facts of finding enrichment after 1991

Table 2 Pearson correlation coefficients of PGEs between analyzed trees

		A	B	C	D
A	Pt	1			
	Pd	1			
	Rh	1			
B	Pt	0.907	1		
	Pd	0.958	1		
	Rh	0.985	1		
C	Pt	0.799	0.882	1	
	Pd	0.627	0.521	1	
	Rh	0.886	0.878	1	
D	Pt	0.070	0.303	0.487	1
	Pd	-0.031	-0.086	0.024	1
	Rh	-0.005	-0.110	0.038	1

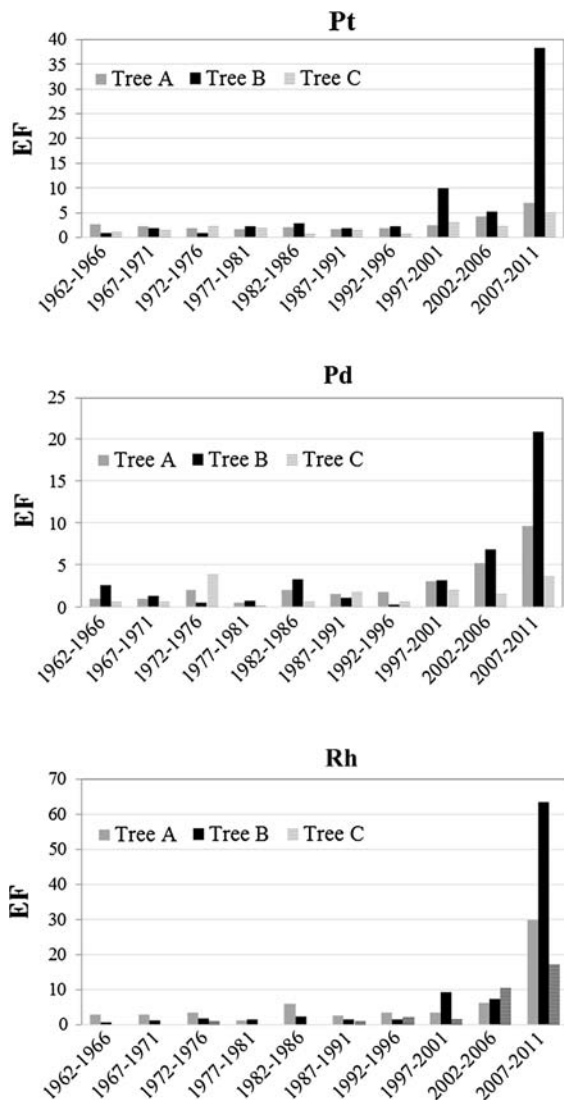


Fig. 3 PGE enrichment factors (EF) for each tree, calculated as the ratio between element concentration in the tree ring and the background concentration (tree D)

indicate catalytic converters as a common source of PGE in the urban area.

Conclusion

This study shows the dendrochemical potential of tree rings of *T. mucronatum* as a PGE archive to evaluate the environmental impact associated with the use of catalytic converters containing PGE.

The concentration trends of PGE recorded by tree rings from Chapultepec Park since the introduction of

Table 3 Pearson correlation coefficients between PGE within each tree

	Tree	Pt	Pd	Rh
Pt	A	1		
	B	1		
	C	1		
	D	1		
Pd	A	0.958	1	
	B	0.959	1	
	C	0.759	1	
	D	0.775	1	
Rh	A	0.930	0.928	1
	B	0.994	0.927	1
	C	0.786	0.517	1
	D	0.949	0.710	1

catalytic converters in Mexico in 1991, as well as their significant correlation between trees growing at the same conditions (A, B and C), demonstrated the dendrochemical potential of *T. mucronatum* as a good bioindicator for these elements. On the other hand, the assessment of the correlation between PGE within each tree allowed the identification of a common source. This information, added to the increase in these elements after 1991 in terms of EF, makes it possible to attribute the enrichment to the use of catalytic converters.

This study makes evident the impact of the use of catalytic converters in the MAMC, as revealed by the worrying increase in PGE, evaluated for the last 15 years.

Acknowledgments We thank DGAPA (Dirección General de Asuntos del Personal Académico, UNAM) for the financial support of this study (Projects IN106113 and IN101612). Support from José Villanueva (Laboratorio Nacional de Dendrocronología, INIFAP), for helping with both dendrochronologies, is gratefully acknowledged. The authorities of Bosque de Chapultepec are thanked for granting sampling permission.

References

- Aznar, J. C., Richer-Lafleche, M., Bégin, C., & Rodríguez, R. (2008). Spatiotemporal reconstruction of lead contamination using tree rings and organic soil layers. *Science of the Total Environment*, 407, 233–241.
- Bellis, D. J., Satake, K., Noda, M., Nishimura, N., & McLeod, C. W. (2002). Evaluation of the historical records of lead

- pollution in the annual growth rings and bark pockets of a 250-year-old *Quercus crispula* in Nikko, Japan. *Science of the Total Environment*, 295, 91–100.
- Beramendi-Orosco, L. E., Rodríguez-Estrada, M. L., Morton-Bermea, O., Romero, F. M., Gonzalez-Hernandez, G., & Hernandez-Alvarez, E. (2013). Correlations between metals in tree-rings of *Prosopis juliflora* as indicators of sources of heavy metal contamination. *Applied Geochemistry*, 39, 78–84.
- Cui, M., He, X., Davi, N., Chen, Z., Zhang, X., Peng, J., & Chen, W. (2013). Evidence of century-scale environmental changes: Trace element in tree-ring from Fuling Mausoleum Shenyang, China. *Dendrochronologia*, 31(1), 1–8.
- Djingova, R., Heidenreich, H., Kovacheva, P., & Markert, B. (2003). On the determination of platinum group elements in environmental materials by inductively coupled plasma mass spectrometry and microwave digestion. *Analytica Chimica Acta*, 489(2), 245–251.
- Dongarra, G., Varrica, D., & Sabatino, G. (2003). Occurrence of platinum, palladium and gold in pine needles of *Pinus pinea* L. from the city of Palermo (Italy). *Applied Geochemistry*, 18(1), 109–116.
- Geraldo, S. M., Canteras, F. B., & Moreira, S. (2014). Biomonitoring of environmental pollution using growth tree rings of *Tipuana tipu*: Quantification by synchrotron radiation total reflection X-ray fluorescence. *Radiation Physics and Chemistry*, 95, 346–348.
- INEGI Instituto Nacional de Estadística y Geografía (2011). Cuaderno Estadístico de la Zona Metropolitana del Valle de México. <http://www.inegi.org.mx/est/contenidos/espanol/sistemas/cezm11/estatal/default.htm>. Accessed October 2014.
- Lageard, J. G. A., Howell, J. J., Rothwell, B., & Drew, I. B. (2008). The utility of *Pinus sylvestris* L. in dendrochemical investigations: Pollution impact of lead mining and smelting in Darley Dale, Derbyshire. *Environmental Pollution*, 153, 284–294.
- Ma, R., Staton, I., McLeod, C. W., Gomez, M. B., Gomez, M. M., & Palacios, M. A. (2001). Assessment of airborne platinum contamination via ICP-mass spectrometric analysis of tree bark. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 16(9), 1070–1075.
- Morton, O., Puchelt, H., Hernández, E., & Lounejeva, E. (2001). Traffic-related platinum group elements (PGE) in soils from Mexico City. *Journal of Geochemical Exploration*, 72(3), 223–227.
- Morton-Bermea, O., Amador-Muñoz, O., Martínez-Trejo, L., Hernández-Álvarez, E., Beramendi-Orosco, L., García-Arreola, M. E. (2014). Platinum in PM_{2.5} of the metropolitan area of Mexico City. *Environmental Geochemistry and Health*, 36(5), 987–994.
- Morton-Bermea, O., Hernández-Álvarez, E., González-Hernández, G., Romero, F., Lozano, R., & Beramendi-Orosco, L. E. (2009). Assessment of heavy metal pollution in urban topsoils from the metropolitan area of Mexico City. *Journal of Geochemical Exploration*, 101, 218–224.
- Morton-Bermea, O., Hernández-Álvarez, E., Ordóñez-Godínez, S., Beramendi-Orosco, L. E., Vega-Rodríguez, J., & Amador-Muñoz, O. (2015). Increase of the environmental Pt concentration in the metropolitan area of Mexico city associated to the use of automobile catalytic converters. In *Platinum metals in the environment* (pp. 257–264). Springer Berlin Heidelberg.
- Nabais, C., Freitas, H., & Hagemeyer, J. (1999). Dendro-analysis: A tool for biomonitoring environmental pollution? *Science of the Total Environment*, 232, 33–37.
- Orlandi, M., Pelfini, M., Pavan, M., Santilli, M., & Colombini, M. P. (2002). Heavy metals variations in some conifers in Valle d' Aosta (Western Italian Alps) from 1930 to 2000. *Microchemical Journal*, 73, 237–244.
- Rauch, S., Peucker-Ehrenbrink, B., Molina, L. T., Molina, M. J., Ramos, R., & Hemond, H. F. (2006). Platinum group elements in airborne particles in Mexico City. *Environmental Science and Technology*, 40(24), 7554–7560.
- Rodríguez-Salazar, M. T., Morton-Bermea, O., Hernández-Álvarez, E., Lozano, R., & Tapia-Cruz, V. (2011). The study of metal contamination in urban topsoils of Mexico City using GIS. *Environmental Earth Sciences*, 62(5), 899–905.
- Schäfer, J. & Puchelt, H. (1998). Platinum-Group-Metals (PGM) emitted from automobile catalytic converters and their distribution in roadside soils. *Journal of Geochemical Exploration*, 64(1), 307–314.
- Sheppard, P. R., Ort, M. H., Anderson, K. C., Elson, M. D., Vazquez-Selem, L., Clemens, A. W., et al. (2008). Multiple dendrochronological signals indicate the eruption of Parícutin volcano, Michoacán, Mexico. *Tree-Ring Research*, 64(2), 97–108.
- Smith, K. T., & Shortle, W. C. (1996). Tree biology and dendrochemistry. In J. S. Dean, D. M. Meko, & T. W. Swetnam (Eds.), *Tree rings, environment, and humanity* (pp. 629–635). Tucson, AZ: Radiocarbon.
- Stahle, D. W., Diaz, J. V., Burnette, D. J., Paredes, J., Heim, R. R., Fye, F. K., Acuna Soto, R., Therrell, M. D., Cleveland, M. K., Stahle, D. K. (2011). Major Mesoamerican droughts of the past millennium. *Geophysical Research Letters*, 38(5), L05703.
- Villanueva Díaz, J., Stahle, D. W., Therrel, M. D., Cleveland, M. K., Camacho, Morfín F., De, Núñez Díaz, et al. (2003). Registros climáticos de los ahuehuetes de Chapultepec en los últimos 450 años. *Boletín del Archivo Histórico del Agua*, 23, 34–43.
- Vives, A. E. S., Silva, R. M. C., Medeiros, J. G. S., Tomazello-Filho, M., Barroso, R. C., Zucchi, O. L. A. D., & Moreira, S. (2005). Accumulation of elements in annual tree rings measured by synchrotron X-ray fluorescence analysis. *X-Ray Spectrometry*, 34, 411–416.
- Watmough, S. A., & Hutchinson, T. C. (1996). Analysis of tree rings using inductively coupled plasma mass spectrometry to record fluctuations in a metal pollution episode. *Environmental Pollution*, 93, 93–102.
- Watmough, S. A., & Hutchinson, T. C. (2003). A comparison of temporal patterns in trace metal concentration in tree rings of four common European tree species adjacent to a Cu–Cd refinery. *Water, Air, and Soil pollution*, 146, 225–241.
- Witte, K. M., Wanty, R. B., & Ridley, W. I. (2004). Engelmann Spruce (*Picea engelmannii*) as a biological monitor of changes in soil metal loading related to past mining activity. *Applied Geochemistry*, 19, 1367–1376.

- Wright, G., Woodward, C., Peri, L., Weisberg, P. J., & Gustin, M. S. (2014). Application of tree rings [dendrochemistry] for detecting historical trends in air Hg concentrations across multiple scales. *Biogeochemistry*, *120*(1–3), 149–162.
- Xu, X., Tong, L., & Stohlgren, T. J. (2014). Tree ring based Pb and Zn contamination history reconstruction in East China: A case study of *Kalopanax septemlobus*. *Environmental Earth Sciences*, *71*(1), 99–106.