



Universidad
Zaragoza

Trabajo Fin de Grado

Titulación: Grado en Ciencias Ambientales

Título del trabajo:

Determinación de cambios de crecimiento y vitalidad mediante dendrocronología en dos poblaciones de abeto rojo (*Picea abies*) en Canfranc-Estación (Huesca)

English title:

Determination of changes in growth and vitality by means of dendrochronology in two populations of Norway Spruce (*Picea abies*) in Canfranc-Estación (Huesca)

Autor

Ignacio Piedrafita Latasa

Director

Jesús Julio Camarero Martínez

Ponente

José Manuel Nicolau Ibarra

ESCUELA POLITÉCNICA SUPERIOR

Año 2023

Índice

I. Índice de figuras.....	4
II. Índice de tablas.....	6
III. Resumen	7
IV. Abstract	8
1. Introducción	9
1.1 Picea abies	9
1.2 Dendrocronología.....	11
1.3 Espectroscopía de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente ICP-OES.....	12
2. Justificación	12
3. Objetivos.....	15
4. Material y métodos.....	15
4.1 Área de estudio	15
4.1.1 Antecedentes	16
4.1.2 Climatología	17
4.2 Búsqueda bibliográfica	18
4.3 Toma de muestras en campo.....	18
4.4 Dendrocronología.....	19
4.4.1 Preparación de las muestras. Lijado y escaneado.....	19
4.4.2 Datación cruzada y verificación mediante Cofecha.....	20
4.4.3 Estandarización de las series de crecimiento	20
4.5 Análisis de elementos químicos en la madera.....	21
4.5.1 Preparación y tratamiento de las muestras.....	21
4.5.2 Procedimientos.....	22
4.6 Análisis estadísticos	22
4.6.1 Clima y dendrocronología.....	23

4.6.2 Elementos químicos.....	23
4.6.2.1 Carbono y nitrógeno.....	23
4.6.2.2 Resto de elementos químicos	24
4.6.3 ANOVA de múltiples factores.....	25
4.6.4 Test de Kruskal-Wallis	25
5. Resultados	26
5.1 Tendencias climáticas	26
5.2 Dendrocronología	26
5.3 Relación crecimiento-clima	27
5.4 Análisis carbono y nitrógeno.....	28
5.5 Análisis de elementos químicos en la madera	29
5.5.1 Elementos químicos con diferencias significativas	30
6. Discusión.....	32
6.1 Tendencias climáticas	32
6.2 Relaciones crecimiento-clima	33
6.3 Patrones de concentración de los elementos químicos	34
6.3.1 Macronutrientes	34
6.3.2 Marcadores potenciales asociados a la polución por tráfico.....	36
7. Conclusiones.....	39
8. Bibliografía	40
9. Anexos	48

I. Índice de figuras

Figura 1: Distribución natural e introducida del género *Picea*.

Figura 2: Mapa de presencia natural e introducida del abeto rojo (*Picea abies*) en Europa.

Figura 3: Impactos observados del cambio climático en los ecosistemas del planeta.

Figura 4: Escenarios hipotéticos propuestos para el caso de estudio.

Figura 5: Localización del área de estudio.

Figura 6: Entorno de la población de cerca (1).

Figura 7: Entorno de la población de lejos (2).

Figura 8: Climograma de Canfranc-Estación durante el periodo (1916-2020).

Figura 9: Datación del testigo CFPA14A con Coorecorder 9.5.

Figura 10: Temperaturas medias máximas, mínimas y precipitación media anual durante el periodo 1920-2020.

Figura 11: Incremento del área basimétrica de ambas poblaciones en función de la precipitación media de junio y julio entre 1950-2020.

Figura 12: Relaciones crecimiento-clima.

Figura 13: Concentración media de nitrógeno.

Figura 14: Concentración media de cobalto.

Figura 15: Concentración media de potasio.

Figura 16: Concentración media de sodio.

Figura 17: Concentración media de fósforo.

Figura 18: Concentración media de azufre.

Figura 19: Temperaturas medias máximas y mínimas y precipitación media en los meses de junio y julio durante el periodo 1920-2020.

Figura 20: Índice de anchura media del anillo durante el periodo 1940-2020.

Figura 21: Índice residual de crecimiento sin tendencias y precipitación de junio y julio entre 1940-2020.

Figura 22: Incremento de área basimétrica.

Figura 23: Concentración media de aluminio.

Figura 24: Concentración media de cromo.

Figura 25: Concentración media de cobre.

Figura 26: Concentración media de hierro.

Figura 27: Concentración media de molibdeno.

Figura 28: Concentración media de rubidio.

Figura 29: Concentración media de silicio.

Figura 30: Concentración media de estroncio.

II. Índice de tablas

Tabla 1: Estadísticos del análisis de la prueba ANOVA de múltiples factores de carbono y nitrógeno.

Tabla 2: Valores medios de concentración y desviación estándar de carbono y nitrógeno.

Tabla 3: Estadísticos de la prueba ANOVA de múltiples factores sobre los elementos químicos.

Tabla 4: Estadísticos del test Kruskal-Wallis de los elementos químicos.

Tabla 5: Valores medios de concentración y desviación estándar de los elementos químicos.

Tabla 6: Estadillo de identificación y diámetro de los ejemplares estudiados.

III. Resumen

Este trabajo estudia la concentración de elementos químicos en la madera de abeto rojo (*Picea abies*), en dos poblaciones situadas cerca y lejos de un foco de contaminación, la carretera nacional N-330, durante dos periodos temporales diferenciados con una mayor (1986-2003) y menor (2004-2021) intensidad de tráfico en Canfranc-Estación (Huesca). La hipótesis del estudio propone que existirá una mayor concentración de elementos asociados a la contaminación por tráfico en la población cercana a la carretera respecto a la alejada, pero esta concentración mostrará un descenso en el periodo más reciente (2004-2021) debido a la desviación del tráfico urbano hacia el túnel de Somport a partir de su apertura en 2003.

Se han analizado las variables climáticas, la relación crecimiento-clima y datos dendroquímicos en los anillos de crecimiento para cuantificar cambios en la concentración de elementos químicos.

Los resultados indican que el nitrógeno mostró una concentración baja durante el periodo 1986-2003 en los árboles próximos a la carretera, lo que pudo influir en las concentraciones de otros macronutrientes como el potasio y el fósforo. A nivel de indicadores de contaminación, se han observado diferencias significativas en la concentración de cobalto, confirmando la hipótesis inicial.

El análisis retrospectivo mediante métodos dendroquímicos permite reconstruir cambios en la contaminación atmosférica si se aplica considerando bosques o periodos de control adecuados, sometidos a escasa intensidad de contaminación.

Palabras clave: dendrocronología, anillos de crecimiento, *Picea abies*, abeto rojo, contaminación, tráfico, dendroquímica, crecimiento radial, clima, espectroscopía, ICP-EOS.

IV. Abstract

The aim of this paper is to study the concentration of chemical elements in Norway spruce (*Picea abies*) wood in two different populations, near and far from the national road N-330 during two time periods, (1986-2003) and (2004-2021) in Canfranc-Estación (Huesca). The hypothesis is that there will a higher wood concentration of chemical elements related to pollution in the nearby stand compared to the remote one and a decrease in the concentration of elements in the recent period (2004-2021) due to the variation in urban traffic because of the opening of the Somport tunnel in 2003.

Climatic variables, climate-growth relationship and dendrochemical analysis were used to study changes in growth and elements concentration in tree rings and to relate them to modifications of urban traffic.

Nitrogen showed low wood concentration during the period 1986-2003 and this probably impacted on other macronutrients such as potassium and phosphorus. In terms of pollution indicators, significant differences were observed in the concentration of cobalt, confirming the hypothesis of the study

The retrospective analysis using dendrochemistry allow reconstructing changes in atmospheric pollution if adequate control stands or periods, subjected to low pollution, are used.

Key words: dendrochronology, tree-rings, *Picea abies*, Norway spruce, atmospheric pollution, traffic, dendrochemistry, radial growth, climate, spectroscopy, ICP-EOS.

1. Introducción

1.1 *Picea abies*

El género *Picea* A. Dietr. abarca 44 especies aceptadas según la World Flora Online (WFO) aunque otras fuentes como Plants of the World Online (POWO) de Kew Gardens citan 37 especies aceptadas. Estos árboles perennifolios se distribuyen de forma natural por el hemisferio norte del planeta, en la región templada.

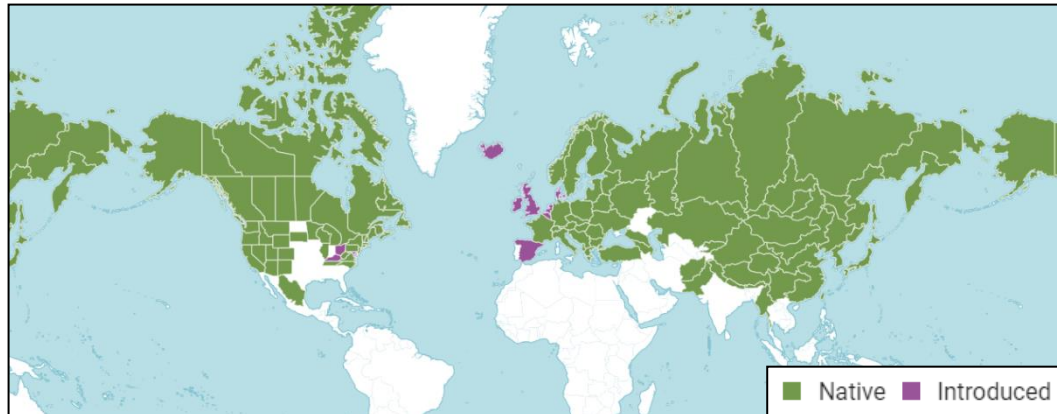


Figura 1: Distribución natural e introducida del género *Picea*. Fuente: *Plants of the World*.

Según Castroviejo et al. (1986) el género *Picea* se caracteriza por ser parte de la familia taxonómica *Pinaceae* y contener árboles perennifolios, con ramificación verticilada y regular. Además, cuentan con ramillas con apófisis decurrente y prominente como características principales del género. Es decir, contiene en las escamas del estróbilo una protuberancia que sobresale en forma piramidal.

Respecto a la especie en estudio, el abeto rojo o píce, *Picea abies* (L.) H. Karst. es un gran árbol de aproximadamente 40-50 m de altura, de silueta cónica y similar al abeto común (*Abies alba*). En cuanto a su morfología, tiene la corteza de color pardo-rojizo lo que le confiere parte de su denominación común, delimitada por pequeñas placas (Centro de Ciencia y Tecnología Forestal de Cataluña, CTFC, 2023). Las hojas se disponen de forma libre y concéntrica a lo largo de las ramillas sobre un pequeño saliente, con una longitud aproximada de 1-2,5 cm con sección cuadrangular o romboidal (Árboles ibéricos, 2023). Las hojas aciculares poseen estomas a lo largo de toda la superficie y el ápice puntiagudo. Los estróbilos o piñas tienen una longitud de 12-16 cm, son rígidas, coriáceas con escamas prominentes y colgantes, característica que lo diferencia del abeto común. (Conifers, 2023).

La distribución natural del abeto rojo se localiza en el centro y noreste de Europa, siendo la especie principal de los bosques de coníferas en esta zona debido a su interés maderero, figura 2. Debido a ello, se ha naturalizado y plantado masivamente desde el

siglo XVIII en otros países fuera de su hábitat natural como España, Bélgica, Holanda, Dinamarca o el Reino Unido además de la zona este de Estados Unidos o Canadá (Euforgen, 2013) y Caudullo et al. (2016). Su rango altitudinal va desde el nivel del mar en el norte de Europa hasta los 2.400 m de altura en los Alpes donde su crecimiento tiene porte achaparrado.

Al margen de bosques puros, comparte hábitat en los bosques boreales con abedules (*Betula spp.*), el álamo temblón (*Populus tremula*) y diversos sauces (*Salix spp.*) junto a arroyos, manantiales y lagos. En los Alpes se distribuye junto a alerces europeos (*Larix decidua*) o el pino cembra (*Pinus cembra*) en altitudes elevadas y se mezcla junto con la haya común (*Fagus sylvatica*) y el abeto europeo (*Abies alba*) en alturas intermedias Caudullo et al. (2016)

En cuanto a su ecología, el abeto rojo es una especie adaptada a vivir en condiciones de sombra durante décadas pudiendo crecer rápidamente en un rango de 5 a 10 años. Es una especie que se adapta a todo tipo de terrenos, aunque prefiere los suelos ácidos, profundos y frescos siendo sensible a la sequía estival, vientos salinos y a condiciones encharcadas. El sistema radicular es poco profundo debido a distribuirse en zonas con altas precipitaciones anuales.

Respecto a patologías, el abeto rojo es sensible a plagas forestales como escolítidos (*Ips typographus* L.) siendo muy susceptible en ejemplares afectados por estrés hídrico estival Netherer et al. (2022).

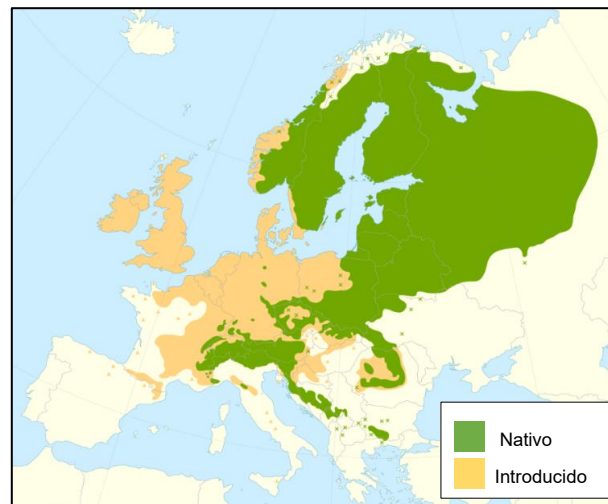


Figura 2: Mapa de presencia natural e introducida del abeto rojo (*Picea abies*) en Europa. Fuente: Caudullo et al. (2017).

1.2 Dendrocronología

La palabra dendrocronología deriva desde el punto de vista etimológico de la incorporación de tres palabras de origen griego: dendro- (δένδρον, dendron: árbol, madera); -crono- (χρόνος, cronos: tiempo); -logía (λόγος, logos: estudio o ciencia). Por lo tanto, dendrocronología es la ciencia que estudia los anillos de crecimiento en los árboles y otras plantas leñosas e interpreta y cuantifica los fenómenos ambientales que les afectan (Fritts, 1976). El estudio de los anillos de crecimiento en la madera de troncos, ramas y raíces permite la datación y evaluación de los fenómenos naturales o antrópicos que afectaron a árboles o arbustos durante su ciclo vital (Génova y Díez Herrero, 2022).

Según Fritts (1976) y Gutiérrez (2009) esta ciencia consiste en datar los anillos de crecimiento anuales a través de un conjunto de principios, técnicas y métodos que permiten extraer, separar e interpretar la información que contienen respecto a los diferentes factores que han influido en el crecimiento radial de plantas leñosas. El objetivo principal es establecer cronologías o series maestras para reconstruir cambios de crecimiento, funcionamiento o vitalidad. Para ello, hace falta en primer lugar identificar y datar los anillos asignando a cada uno de ellos el año de calendario exacto en el cual se formó.

Las plantas son organismos sésiles, fijados al suelo y no se pueden desplazar, por lo tanto, no se pueden evadir de las condiciones ambientales en las cuales viven. En latitudes templadas los árboles y arbustos crecen estacionalmente en épocas favorables teniendo una época de parada vegetativa o de crecimiento. Estas paradas de crecimiento se deben a episodios de frío por bajas temperaturas en invierno o a condiciones de estrés hídrico por escasez de agua en el verano (Fritts 1976).

Este patrón anual de crecimiento y reposo queda marcado en la estructura de la madera en forma de capas concéntricas anuales en sección transversal. El crecimiento de la madera no es lineal, sino que es más rápido en primavera y a medida que avanza el tiempo descende su velocidad hasta que se detiene cuando las temperaturas son bajas en otoño. Estas diferencias de velocidad en el crecimiento quedan reflejadas en los anillos de la madera. La madera temprana formada en primavera es más clara debido a contener las células menos pared celular y la madera tardía o de verano es más oscura al incluir paredes celulares más gruesas (Gutiérrez, 2009).

1.3 Espectroscopía de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente ICP-OES

La espectroscopía de emisión óptica con plasma de acoplamiento inductivo denominada en inglés (*Inductively coupled plasma optical emission spectrometry*: ICP-OES) es un método para la determinación de metales totales a nivel de traza en alimentos, suelos, materia orgánica, lixiviados de residuos o material vegetal como anillos de crecimiento de la madera.

Esta técnica es capaz de determinar y cuantificar la mayoría de los elementos químicos de la tabla periódica en concentraciones que van desde % hasta partes por billón, ppb en ($\mu\text{g/L}$) (CSIC, 2019)

Según Jiménez et al. (2020) entre los beneficios de su utilización se encuentra una menor interferencia entre los elementos con unas mismas condiciones de excitación, por lo tanto, el registro de los espectros de las especies es simultáneo para docenas de elementos. Respecto a sus desventajas, se cita que es una técnica muy costosa en su adquisición y posterior mantenimiento, requiere de un tratamiento previo de las muestras a analizar y además necesita de capacitación específica para su empleo.

La técnica consiste en descomponer y atomizar la muestra sólida a altas temperaturas para su transformación a fase gaseosa. A continuación, la técnica consiste en separar y medir la radiación electromagnética que emiten los átomos e iones de los elementos químicos excitados por un plasma de argón.

2. Justificación

Según el sexto informe de evaluación del Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático, Grupo I: Base de ciencia física (IPCC, 2021), las actividades humanas están causando un cambio climático, haciendo que los eventos extremos, como las sequías, sean más frecuentes y severas. Según este informe, la temperatura media global de la superficie terrestre seguirá aumentando hasta al menos mediados de siglo XXI, particularmente en algunas regiones como la cuenca mediterránea.

En el informe del Grupo II: Impactos, adaptación y vulnerabilidad (IPCC, 2022) se advierte que el cambio climático está causando impactos generalizados sobre los ecosistemas y las sociedades humanas que, en algunas ocasiones, han alcanzado su límite de adaptación, convirtiendo muchos daños en irreversibles. En la figura 3 se puede observar que el cambio climático ya ha alterado los ecosistemas terrestres en todo el mundo provocando múltiples impactos evidentes a escala regional y local, que afectan a la

estructura de los ecosistemas, la distribución geográfica de las especies y al ritmo de los ciclos fenológicos.

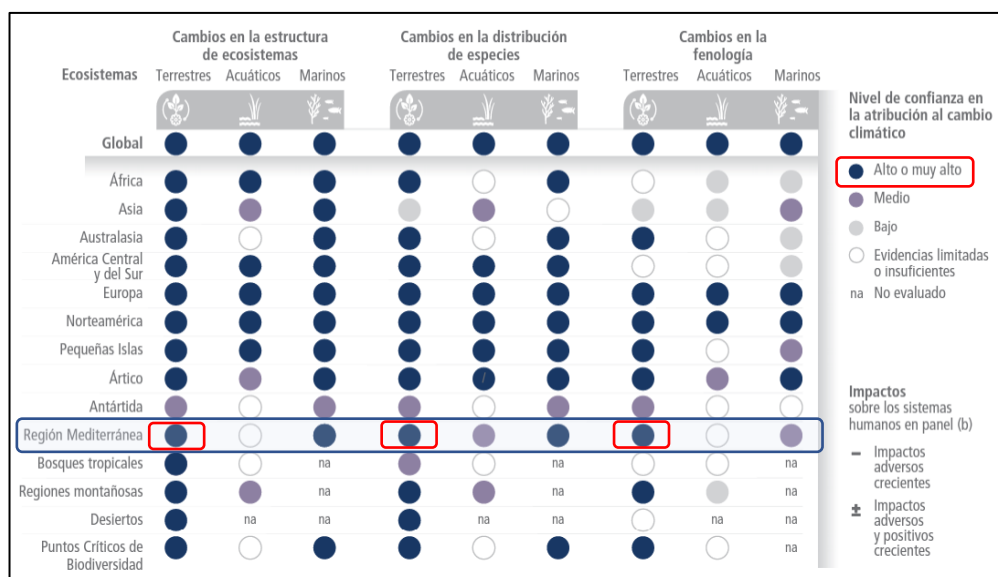


Figura 3: Impactos observados del cambio climático en los ecosistemas del planeta. Fuente: Informe Grupo de Trabajo II del IPCC (2022).

El abeto rojo, *Picea abies* es la especie principal de los bosques de coníferas boreales y subalpinos europeos. En el presente contexto climático, se asume como principal amenaza su baja resiliencia a sequías, altas temperaturas estivales, incendios y patógenos como algunos escarabajos escolítidos. Algunos trabajos recientes en en Francia (Ols y Bontemps, 2021) demuestran que esta especie muestra una tendencia negativa de crecimiento durante las últimas décadas. Según Hájek et al. (2021) la sequía y la contaminación atmosférica serían algunos de los principales factores limitantes del crecimiento radial del abeto rojo. La actual situación de sequía estival de las masas introducidas de abeto rojo, *Picea abies* y su decaimiento en el sur de Europa recomienda una investigación sobre la posible relación crecimiento-clima.

Uno de los problemas más importantes de la actualidad es la contaminación atmosférica por metales pesados, (Koç, 2021), (Key y Kulaç, 2022), Sevik et al. (2019). Estos elementos no se disuelven fácilmente en la naturaleza, tienden a acumularse en los organismos vivos y tienen un efecto tóxico en bajas concentraciones. Por esta razón, es indispensable monitorear su concentración. Un método eficiente para observar el cambio de las concentraciones de elementos químicos en el tiempo es el uso de los anillos de crecimiento de los árboles mediante la dendrocronología y la dendroquímica como claros indicadores biológicos Austry et al. (2019), (Key y Kulaç, 2022), Hirsch et al. (2023), Battipaglia et al. (2010), Cherubini et al. (2021) y Turkyilmaz et al. (2019).

Por lo tanto, se pretende analizar cambios en la concentración de elementos químicos embebidos en la madera mediante la comparación de dos poblaciones de árboles durante dos periodos temporales distintos a través de la técnica de espectroscopía de emisión óptica con plasma de acoplamiento inductivo ICP-EOS.

Se formula la siguiente hipótesis sobre la posible evolución de la concentración de los elementos químicos en la zona de estudio, expuesta en el capítulo 4.1. Se plantea que la concentración de los elementos químicos será más alta en la población cercana a la carretera que en la población alejada o control durante la época anterior a la apertura del túnel de Somport por la contaminación derivada del paso de tráfico urbano. Posteriormente, debido a la apertura del túnel, el desvío de la mayoría del volumen del tráfico reducirá los niveles de contaminación y disminuirá la concentración de los elementos químicos en la población cercana y se mantendrá equilibrada en la población alejada.

Los patrones que se esperan encontrar son los esquematizados en la figura 4.

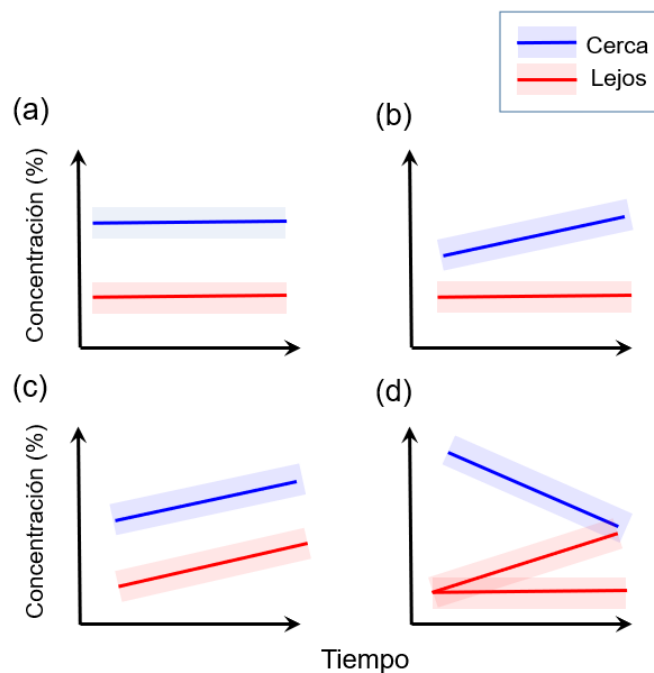


Figura 4: Escenarios propuestos de cambios de las concentraciones de elementos químicos en la madera en poblaciones de árboles situadas cerca y lejos de una fuente de contaminación atmosférica por tráfico urbano. La figura (a) indica valores más altos en la población cercana a lo largo del periodo estudiado. La figura (b) muestra valores crecientes de concentración en la población cercana y mayores que la población alejada. La figura (c) muestra aumento de las concentraciones en ambas poblaciones y siempre mayores en la población cercana. La figura (d) muestra concentraciones decrecientes en la población cercana, pero siempre mayores que en la alejada, y crecientes o estables en la población alejada. Las líneas muestran valores medios y las áreas muestran desviaciones. Fuente: Elaboración propia.

El Trabajo Fin de Grado (TFG) persigue entre sus fines ser un trabajo de investigación original y que pueda aportar conocimiento científico novedoso. Además, pretende estar alineado con la agenda 2030 sobre el desarrollo sostenible realizada por Naciones Unidas (ONU) en 2015. Por ello, esta investigación se alinea con los siguientes Objetivos de Desarrollo Sostenible (ODS):

En referencia al objetivo nº 11: Ciudades y comunidades sostenibles, el estudio procura contribuir a la meta 11.6 promoviendo el conocimiento para prestar especial atención a la calidad del aire de las comunidades.

Con relación al objetivo nº 13: Acción por el clima, el trabajo pretende comprender las debilidades ecológicas del abeto rojo frente al posible impacto actual del cambio climático puede proveer conocimiento para implementar soluciones que mejoren su resiliencia ecológica en los bosques europeos del futuro.

3. Objetivos

El objetivo general del trabajo es:

- Analizar los cambios en el crecimiento y la concentración de elementos químicos de las dos poblaciones de *Picea abies* en Canfranc-Estación (Huesca).

Como objetivos específicos se consideran los siguientes:

- Determinar y reconstruir los cambios en el crecimiento radial de ejemplares del abeto rojo en dos repoblaciones mediante dendrocronología.
- Analizar cómo esos cambios corresponden a cambios en temperatura y precipitación.
- Estudiar las variaciones en la concentración de elementos químicos en la madera en relación con cambios de polución atmosférica asociados a la modificación de intensidad de tráfico en el sitio de estudio (Canfranc-Estación).

4. Material y métodos

4.1 Área de estudio

El área de estudio se sitúa en el Pirineo aragonés, concretamente en el municipio de Canfranc-Estación, (Huesca).

La localización de los ejemplares del estudio se divide en dos poblaciones correspondientes a repoblaciones (figuras 5, 6 y 7). La población 1 (cerca), con coordenadas: 42.7493 N, 0.5157W contiene una muestra de 16 ejemplares de *Picea abies*

de 25 m de altura, con DBH medio de $53,3 \text{ cm} \pm 16,58$. La población se sitúa en un entorno urbano, muy cercana a la carretera nacional N-330 a una altitud de 1192 m.s.n.m y con una pendiente de 11° en orientación este.

La población 2, con coordenadas 42.75234 N, 0.5154 W, contiene una muestra de 4 ejemplares de abeto rojo de 20 metros de altura, con DBH medio de $56,2 \text{ cm} \pm 14,39$. La población se localiza en una zona naturalizada con masas mixtas de *Larix decidua* y *Pinus sylvestris* que se aleja de la carretera nacional a una altitud de 1215 m.s.n.m. en una zona llana.

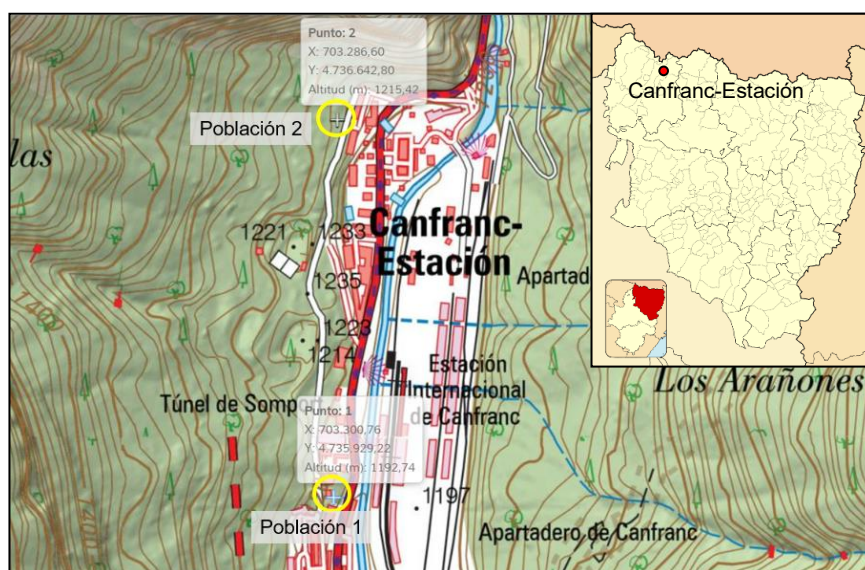


Figura 5: Localización del área de estudio. Fuente: IGN. Iberpix 5.0

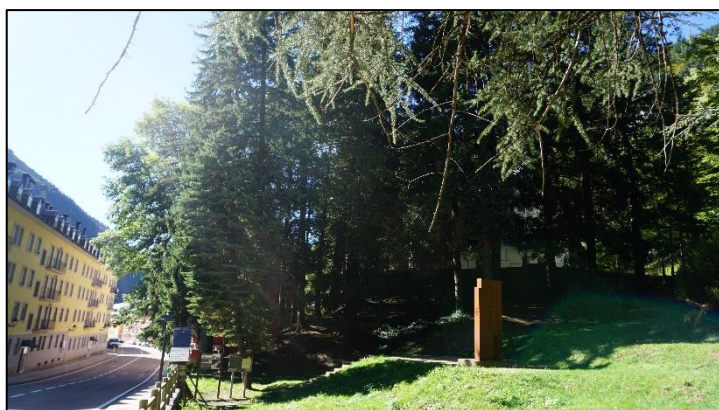


Figura 6: Entorno de la población 1. Fuente: Elaboración propia



Figura 7: Entorno de la población 2. Fuente: Elaboración propia

4.1.1 Antecedentes

Uno de los objetivos específicos de este trabajo es analizar cambios en la concentración de elementos químicos en la madera mediante la comparación de dos periodos en las dos poblaciones consideradas de abeto rojo.

Desde la construcción del pueblo, aproximadamente en 1920, durante varios años la población cercana estuvo expuesta a la polución derivada del tráfico de la carretera nacional N-330 hasta la construcción y apertura del túnel del Somport, inaugurado a comienzos de 2003. Por otro lado, la población más alejada se encuentra en un entorno más naturalizado y alejada del foco de emisión de contaminación por tráfico.

4.1.2 Climatología

El registro de las variables climatológicas se realiza en la estación de observación meteorológica de la Agencia Estatal de Meteorología (AEMET) situada en Canfranc-Estación situada a menos de 500 m de distancia del área de estudio. La serie histórica de datos que se obtienen para el TFG es de las más largas establecidas en Aragón. Los datos de temperaturas se han recabado desde 1910 hasta 2020 y los datos de precipitaciones desde 1916 hasta 2020.

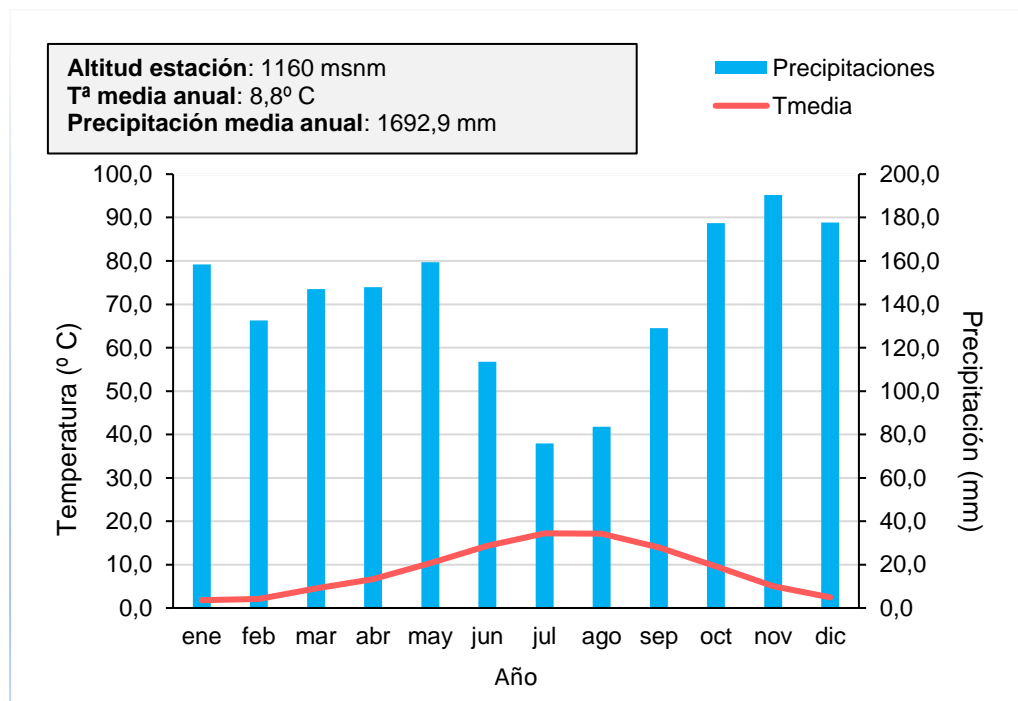


Figura 8: Climograma de Canfranc-Estación durante el periodo 1916-2020. Fuente: Elaboración propia

El climograma de precipitaciones y temperaturas medias de Canfranc-Estación indica que no hay periodo de déficit hídrico estacional, aunque se pueden dar perturbaciones en forma de sequía temporal.

El clima en Canfranc-Estación es según el Atlas Climático de Aragón, López, Cabrera, y Millet, Cuadrat (2007) de transición Mediterráneo-Oceánico debido a la

influencia oceánica que penetra por el valle del río Aragón haciendo que de forma progresiva vaya ganando en importancia en dirección oeste la precipitación invernal. Esto se debe a la mayor facilidad que encuentran las borrascas atlánticas en esos meses para alcanzar esta zona occidental del tercio septentrional aragonés.

Como datos interesantes la precipitación media anual de esta serie histórica son 1692 mm y la temperatura media anual es de 8,8° C. Realizando una comparativa con la actualización del Atlas Climático de Aragón de 2023, Saz, de Luis y Serrano-Notivoli (2023) en su versión digital, donde se recoge el promedio de las precipitaciones en una serie histórica más corta (1991-2020) la media de las precipitaciones en el municipio de Canfranc-Estación es de 1380 mm, siendo 312 mm menor en proporción con la serie climática de referencia.

4.2 Búsqueda bibliográfica

La estrategia de búsqueda bibliográfica se ha basado en el acceso a diferentes bases de datos a través de la Biblioteca de la Universidad de Zaragoza como:

- Alcorze
- Science direct
- Scopus
- Web of Science (WOS)

4.3 Toma de muestras en campo

La toma de muestras en campo pretende analizar los cambios de crecimiento radial de dos poblaciones de *Picea abies* en el municipio de Canfranc-Estación usando técnicas dendrocronológicas y evaluando la sensibilidad de la especie frente a sequías y cambios en polución atmosférica vinculados a cambios en la intensidad del tráfico urbano.

El trabajo de campo se realiza el día 8 de octubre del 2021, en el municipio de Canfranc-Estación, (Huesca). Las extracciones de testigos de madera mediante la técnica de la dendrocronología se desarrollan en dos localizaciones:

- Avenida de los Arañones, nº 24, donde se encuentra la población de cerca: 1, con 13 ejemplares muestreados de abeto rojo.
- Paseo de los Ayerbe s/n, descrito como población de lejos: 2, con 4 ejemplares muestreados de la misma especie.

4.4 Dendrocronología

La dendrocronología es un conjunto de métodos y técnicas que analizan la información que contienen los anillos de crecimiento de cualquier planta con tejidos leñosos. La primera fase seguida en este protocolo consiste en la utilización de una barrena de Pressler, instrumento dasométrico compuesto por acero y utilizado para averiguar el crecimiento de los árboles de una masa arbolada concreta durante una época temporal determinada.

La barrena de Pressler se compone de una empuñadura que permite girar la barrena para introducirla en el interior de la madera del ejemplar. Además, contiene una barrena hueca o funda que penetra en el tronco. Por último, hay una varilla extractora interna que permite extraer por el orificio central de la empuñadura un testigo de madera llamado *core* en inglés (Instituto de tecnologías educativas, 2023). La muestra tiene una sección de 5 mm y una longitud variable dependiendo del radio del ejemplar, tomado desde la corteza hasta la médula.

La barrena se introduce a la altura del pecho para poder ejercer la máxima presión en la empuñadura durante la extracción de los testigos de madera. La altura estandarizada de extracción es de 1,30 metros desde el suelo. En cada ejemplar se realizan dos extracciones en localización opuesta una de la otra, en 180° en el mismo plano, debido a la posibilidad que alguna extracción no sea dirigida correctamente hacia la médula del ejemplar o zonas internas de la madera estén en procesos de degradación que no permitan a posteriori una identificación correcta de los anillos de crecimiento.

4.4.1 Preparación de las muestras. Lijado y escaneado

A continuación, se clasifican y se etiquetan las muestras con el siguiente código CFPA01A y CFPA01B de forma correlativa, diferenciando las dos extracciones por ejemplar en función del número de árboles muestreados. Una vez clasificados y etiquetados los testigos de madera se dejan secar al aire entre 2-3 días y seguidamente se pegan en soportes de madera acanalados. Posteriormente se procede a su lijado progresivo mediante papel de lija de granulometría más gruesa a más fina. El lijado se desarrolla para mejorar la capacidad de observación y datación de los anillos de crecimiento.

Las muestras son escaneadas a una resolución de 1200 dpi para su digitalización obteniendo imágenes de alta resolución gracias al escáner de medición LINTAB-TSAP

(Rinntech, Heidelberg, Alemania). A continuación, se realiza la sincronización y la medición de los anillos de crecimiento de forma visual con una resolución de 0,001 mm con el apoyo del programa CooRecorder 9.5 (Larsson y Larsson, 2018) estableciendo los años a los que pertenece cada anillo y midiendo la anchura de los anillos (figura 9).

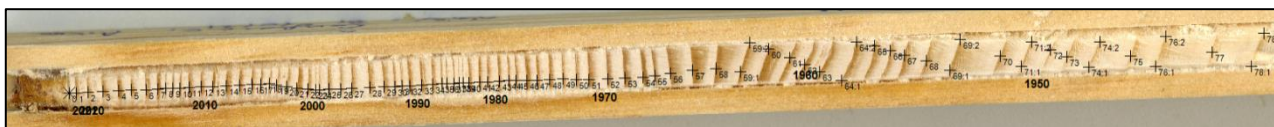


Figura 9: Datación del testigo CFP14A con CooRecorder 9.5. Fuente: Elaboración propia.

4.4.2 Datación cruzada y verificación mediante Cofecha

A continuación, mediante los programas CDendro (Larsson y Larsson, 2018) y Cofecha (Holmes, 1983) se verifica la datación calculando correlaciones móviles de Pearson entre las series de crecimiento y una cronología media de referencia lo que permite identificar secciones con errores potenciales en una serie de anillos Camisón et al. (2016).

4.4.3 Estandarización de las series de crecimiento

Una vez medidos los anillos, se calcula la anchura media de todas las series de crecimiento. Los árboles poseen una tendencia natural de crecimiento anual decreciente, es decir, acostumbran a anillos más anchos hacia la médula. En otras ocasiones pueden aparecer perturbaciones y/o episodios de liberación con la desaparición de competencia, la cual puede provocar cambios repentinos en los crecimientos (Fritts, 1976). Por lo tanto, estas series de crecimiento de la anchura de los anillos se deben de estandarizar.

La exclusión de las tendencias biológicas proporciona un nuevo índice de anchura de anillo estandarizado. Este índice elimina las variaciones biológicas del crecimiento de los árboles a lo largo de su vida, pero aún conserva persistencia temporal a escala corta. Este hecho determina la necesidad de eliminar la autocorrelación temporal de orden 1, generando un índice residual. El promedio de estos índices para cada sitio constituye una serie media o cronología residual que se compara con los datos climáticos mensuales para establecer las relaciones clima-crecimiento. Este proceso se realiza con el paquete dplR de R Bunn et al, (2020).

Por último, para reflejar mejor las tendencias de crecimiento de los abetos rojos y su cuantificación más precisa en la creación de madera anual, se convirtieron las series individuales de anchura de anillo en incrementos de área basimétrica asumiendo un

crecimiento concéntrico de las secciones de los ejemplares y teniendo en cuenta el grosor de la corteza Michelot et al, (2012).

4.5 Análisis de elementos químicos en la madera

Según Jiménez et al. (2020) la espectroscopía de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente (ICP-EOS) es una de las técnicas más usadas en todo el mundo para determinar trazas de elementos en una gran variedad de matrices. Mediante un espectrómetro de emisión atómica (ICP-EOS) es posible determinar de forma cuantitativa la mayoría de los elementos de la tabla periódica a nivel de traza y/o ultra-traza, utilizando las muestras en disolución acuosa previamente digeridas. (CSIC, 2019). Esta técnica espectroscópica se basa en un plasma de alta energía y neutro que se compone de iones, electrones y partículas neutras, normalmente de argón, que reciben la energía de un campo electromagnético de alta frecuencia que puede llegar a alcanzar una temperatura de hasta 8000° K.

4.5.1 Preparación y tratamiento de las muestras

Algunos elementos químicos ligados a los procesos de conductividad hídrica en la albura suelen estar ligados a estos anillos más modernos y, por ende, su concentración es distinta en anillos más viejos, duramen, debido a que en las capas funcionales del árbol hay más concentración de agua y azúcares lo que puede alterar la capacidad de acumular elementos químicos, González de Andrés et al. (2022).

Por lo tanto, se toman exclusivamente como muestras para el análisis mediante ICP-EOS los anillos más recientes de los ejemplares, es decir, la albura que comprende los periodos entre 1986-2003 cuando el tráfico confluía por la carretera nacional N-330 y el periodo 2004-2021 cuando la mayoría del tráfico se desvía por el túnel del Somport.

Para cada periodo se diferencian dos grupos: la población 1 más cercana a la carretera y la población 2 alejada de la vía de comunicación. El listado de elementos químicos a detectar mediante ICP-EOS es el siguiente: (Al, As, Be, Bi, B, C, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, La, Li, Mg, Mn, Mo, N, Na, Ni, Pb, P, Rb, Sb, Se, Si, S, Sr, Ti, Tl, V y Zn). La espectroscopía de emisión óptica por plasma acoplado inductivamente que se utilizó para la detección de cambios en la concentración de elementos químicos en la madera, se realizó en el Servicio de Ionómica del Laboratorio del Centro de Edafología y Biología aplicada del Segura (CEBAS, CSIC) en Murcia.

La técnica mediante ICP-OES está diseñada para analizar las muestras en forma líquida. Por lo tanto, una vez diferenciadas las muestras a estudiar, se muelen mediante un molino de bolas (Retsch ZM1, Hann, Alemania) para la obtención de partículas finas homogeneizadas. A continuación, se realiza una digestión ácida de la muestra con ácido nítrico (HNO_3) y agua oxigenada (H_2O_2) en proporción (4:1) asistida con un microondas, González de Andrés et al. (2022).

4.5.2 Procedimientos

Por definición, un plasma es una mezcla de gases que conduce la electricidad, la cual contiene una concentración significativa de cationes y electrones. En el caso que nos ocupa el argón (Ar) es la principal especie conductora. El plasma necesita el suministro de una energía en forma de campo eléctrico para ionizar las partículas del gas y mantener el plasma estabilizado a la vez que se transmite parte de esa energía a la muestra para proceder a su atomización, ionización y excitación.

El plasma se genera utilizando el espectrómetro ICP, que consta de una antorcha de plasma, el citado argón y un generador de radiofrecuencia para acoplar energía al plasma. El argón se introduce en la antorcha donde es ionizado y calentado para formar el plasma.

Conocidas las características del plasma, se procede a la introducción de la muestra en el plasma de la antorcha mediante una nebulización en un aerosol y excitada por el plasma de argón. A continuación, la muestra se descompone en átomos e iones individuales excitados debido a la alta temperatura del plasma, aproximadamente 6800°K . Al volver a su estado fundamental, los átomos e iones excitados emiten radiación electromagnética (REM) en la longitud de onda característica de cada elemento. Esta REM pasa a través de un sistema óptico que separa la radiación según su longitud de onda. Por último, el detector mide la intensidad de las distintas radiaciones relacionando cada REM con la concentración de cada elemento de la muestra.

4.6 Análisis estadísticos

En este capítulo se desarrolla la metodología del tratamiento estadístico para cada uno de los objetivos de este TFG: relación del crecimiento de los anillos y el clima además del análisis de la concentración de elementos químicos en la madera para detectar cambios en la polución vinculados a modificación en el tráfico.

4.6.1 Clima y dendrocronología

El tratamiento estadístico de estos datos se realiza en el programa Microsoft Excel (Simonyie, 1981) y el software estadístico Past, Hammer, Harper, y Ryan, (2001). El tratamiento estadístico de los datos dendrocronológicos se realiza utilizando la variable RES: índice residual en el periodo (1940-2021) que elimina las tendencias de crecimiento a nivel biológico y climático. Respecto a las variables climáticas, se toman como datos las temperaturas medias máximas y mínimas ponderadas para el periodo (1939-2020) de septiembre hasta diciembre debido a que los ejemplares tienen una relación con variables climáticas los meses anteriores a la estación de crecimiento y el periodo (1940-2020) para los meses de enero a agosto en el año de crecimiento. La variable de precipitación se toma de forma idéntica.

En primer lugar, se realiza una prueba de normalidad de los datos que resulta con un valor de ($p > 0,05$), lo que permite aceptar la normalidad de las variables a ese nivel de significación. A continuación, se realizan test de correlación de Pearson para conocer la correlación entre el crecimiento y las distintas variables climáticas.

4.6.2 Elementos químicos

En este apartado se desarrolla la metodología del tratamiento de datos de la concentración de elementos químicos en la madera analizados por ICP-EOS mediante el programa estadístico R (R Core Team, 2014).

Los datos de partida derivados del análisis de la espectroscopía de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente muestran 4 series de datos reflejados en dos grupos bien diferenciados: población 1 o de cerca, que se encuentra justo al lado de la carretera que contiene dos series temporales: (1986-2003) y (2004-2021) y la población 2 o lejana, que se encuentra en una zona más naturalizada y alejada de la vía de comunicación con otras dos series temporales iguales que la anterior.

4.6.2.1 Carbono y nitrógeno

Los elementos químicos del carbono y el nitrógeno se tratan a parte del resto de elementos químicos en el software estadístico R (R Core Team, 2014). En primer lugar, se realiza una prueba de normalidad Shapiro-Wilk para cada elemento. Ambas pruebas refrendan la normalidad de los datos con valor ($p > 0,05$). A continuación, se realiza una prueba de ANOVA de múltiples factores para conocer si hay diferencias significativas de

cada elemento respecto a la variable periodo (1986-2003) y (2004-2021) y a la variable población (población 1; cerca) y (población 2; lejos).

4.6.2.2 Resto de elementos químicos

Los 31 elementos químicos restantes analizados son los siguientes: Al, As, Be, Bi, B, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, La, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, P, Rb, Sb, Se, Si, S, Sr, Ti, Tl, V y Zn. De todo el listado, algunos elementos se descartan para realizar el tratamiento estadístico debido a estar por debajo del límite de detección del ICP-EOS que es 0,01 (mg/kg), según la concentración de cada elemento. Por lo tanto, se descartan 12 elementos químicos: (As, Be, Bi, B, La, Li, Pb, Sb, Se, Tl y V). Además, se descarta el manganeso (Mn) debido a que hay muy pocos datos que superen el límite de detección ($>0,01$) de ICP-EOS.

Más adelante, se analiza la normalidad de los 19 elementos químicos mediante la prueba de Shapiro-Wilk. Se elige nivel de significación 0,05. El resultado no es satisfactorio debido a que la mayoría de los elementos químicos dan un resultado con valor ($p < 0,05$) lo que indica que la muestra no procede de una población normal.

Uno de los métodos más extendidos de proceder ante una muestra de datos no normal es transformarlos estadísticamente para tratar de aproximarse a una distribución normal. Para ello, se utiliza la técnica de transformación logarítmica que reduce la asimetría y acerca los datos a una distribución normal. En este caso, se aplican logaritmos decimales a todos los datos y a continuación, se vuelve a realizar una prueba de normalidad: Shapiro Wilk. En esta ocasión, 14 elementos: (Al, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mo, Ni, Rb, Si, Ti y Zn) aparecen con un valor de ($p > 0,05$) transformándose en normales, pero no ocurre así con los elementos (Cd, Na, P, S y Sr) que se consideran no normales. Aun así, los elementos Cd, Na y S, se tratarán como normales, ya que al menos una población tiene un valor de ($p > 0,05$) y la otra población se acerca al nivel de significancia de 0,05. Esta consideración se determina para intentar tratar estadísticamente con las mismas pruebas el mayor número de elementos químicos.

Para cada uno de estos dos grupos de elementos se realiza una prueba estadística diferente. Para los elementos químicos normales se aplica una prueba estadística ANOVA de múltiples factores y para los elementos químicos no normales se ejecuta un test no paramétrico: test de Kruskal-Wallis.

4.6.3 ANOVA de múltiples factores

El análisis de la varianza consiste en una extensión de la prueba t para más de dos medias, dentro de un único factor (ANOVA de un factor) o de varios (ANOVA de múltiples factores). Se utiliza para detectar posibles diferencias entre las medias de distintos niveles de los factores. De esta forma, se procede a conocer si la diferencia entra las medias es significativa para cada uno de los elementos químicos tratados en el estudio (García, 2008). Los factores son:

Periodo:

- 1986-2003: El tráfico fluctuaba por la carretera nacional N-330 más de cerca de las dos poblaciones de estudio en Canfranc-Estación.
- 2004-2021: (apertura del túnel de Somport). Gran parte del tráfico rodado se deriva por el túnel disminuyendo el paso de vehículos por el municipio.

Población:

- 1: Cerca: Población de abeto rojo más cercana a la carretera. Mayor nº de ejemplares en la muestra (13). Cada ejemplar tiene dos testigos de madera.
- 2: Lejos: Población de abeto rojo más alejada de la carretera. Menor nº de ejemplares por muestra (4). Cada ejemplar tiene dos *cores*.

4.6.4 Test de Kruskal-Wallis

Este test no paramétrica se utiliza cuando las muestras muestran distribuciones que no son normales. Se utiliza para determinar si existen diferencias significativas entre dos o más grupos de una sola variable, (García, 2008).

En este caso, como se indica antes, sólo se puede escoger una única variable para cada elemento químico. Por lo tanto, se deben de hacer dos pruebas de Kruskal-Wallis, para cada variable, periodo y población.

5. Resultados

5.1 Tendencias climáticas

En la figura 10 se puede observar que las temperaturas medias máximas y mínimas han aumentado. Respecto a las precipitaciones, se observa una tendencia ascendente en los últimos años. En relación con las precipitaciones se observan sequías esporádicas entre las décadas de los años 30 hasta finales de los 50 y se advierten menores precipitaciones anuales en la última década del 2010 en adelante.

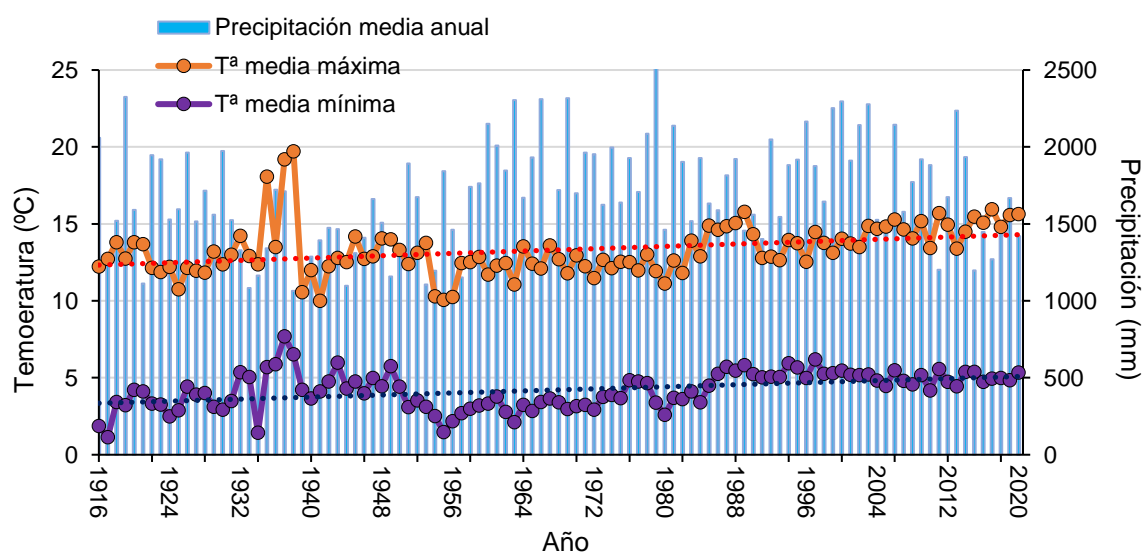


Figura 10: Temperaturas medias máximas y mínimas y precipitación media anual durante el periodo 1920-2020.
Fuente: Elaboración propia.

5.2 Dendrocronología

El índice utilizado para comparar el crecimiento de los árboles eliminando las tendencias biológicas y climáticas es el incremento de área basimétrica (figura 11). Se observa que las series de ambas poblaciones divergen desde 1970 hasta 2020, siendo el crecimiento mayor en la población situada lejos de la carretera. En general, el crecimiento aumenta en verano húmedos.

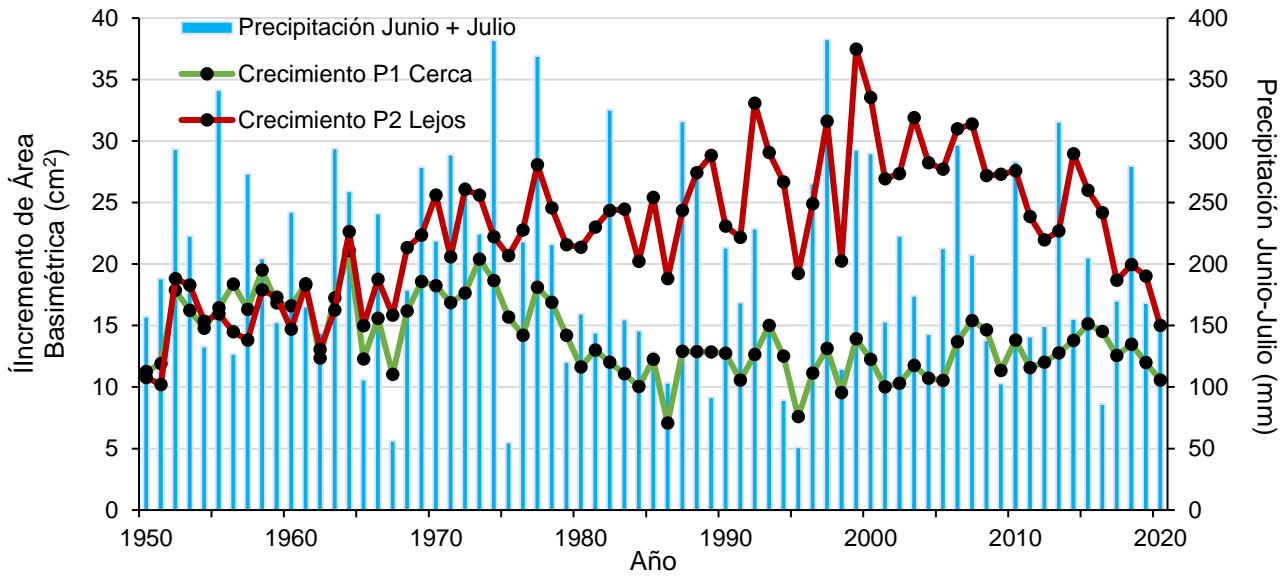


Figura 11: Incremento del área basimétrica en ambas poblaciones en función de la precipitación media de junio y julio entre 1950-2020. Fuente: Elaboración propia.

5.3 Relación crecimiento-clima

Las relaciones crecimiento clima muestran que el crecimiento aumenta en respuesta a veranos húmedos y frescos y a condiciones frías en el septiembre previo (figura 12).

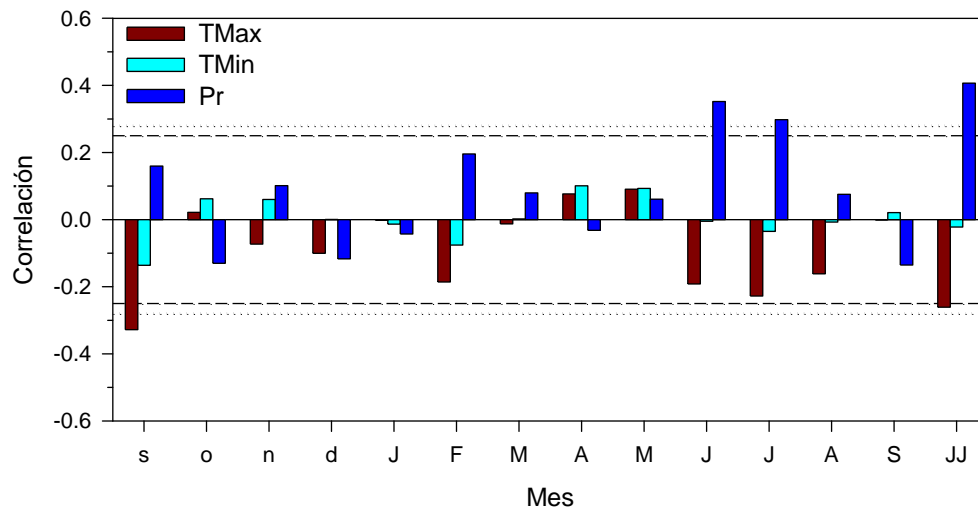


Figura 12: Relaciones crecimiento-clima. Las barras muestran correlaciones entre los índices de crecimiento y variables climáticas mensuales (TMax, temperatura media de las máximas; TMin, temperatura media de las mínimas; Pr, precipitación). Las líneas horizontales rayada y punteada indican los niveles de significación del 0,05 y 0,01, respectivamente. Los meses abreviados por minúsculas y mayúsculas corresponden al año previo al de crecimiento y al año de crecimiento, respectivamente. Elaboración propia.

5.4 Análisis carbono y nitrógeno

Respecto al carbono y nitrógeno, se han calculado las siguientes concentraciones medias, la desviación estándar el tratamiento estadístico para investigar si hay diferencias significativas entre poblaciones y periodos.

Elemento químico	ANOVA de múltiples factores					
	Periodo (1986-2003) / (2004-2021)		Población (Cerca-Lejos)		Interacción Periodo-Población	
	<i>F</i>	<i>p</i>	<i>F</i>	<i>p</i>	<i>F</i>	<i>p</i>
Carbono (C)	0,8929	0,3523	3,5171	0,0705	0,1211	0,7302
Nitrógeno (N)	5,3527	0,0277	0,4403	0,5120	1,3442	0,2554

Tabla 1: Estadísticos del análisis de la prueba ANOVA de múltiples factores de carbono y nitrógeno. Los valores en negrita indican diferencias significativas ($p < 0,05$). Fuente: Elaboración propia.

Elementos químicos y concentraciones medias	Periodo 1986-2003		Periodo 2004-2021	
	Población 1-Cerca	Población 2-Lejos	Población 1-Cerca	Población 2-Lejos
Carbono (C) (%)	48,48 ± 0,02	49,10 ± 0,03	48,30 ± 0,01	48,73 ± 0,02
Nitrógeno (N) (%)	0,0485 ± 0,0062 A	0,0725 ± 0,0017 B	0,0815 ± 0,0045 A	0,0750 ± 0,0050 B

Tabla 2: Valores medios de concentración y desviación estándar de carbono y nitrógeno. Las letras mayúsculas indican diferencias significativas ($p < 0,05$) entre periodos. Fuente: Elaboración propia

Tanto en la tabla 1 como en la figura 13 se aprecia un crecimiento significativo de la concentración de nitrógeno en la población más cercana de la carretera durante el periodo 2004-2021 y valores bajos en el primer periodo.

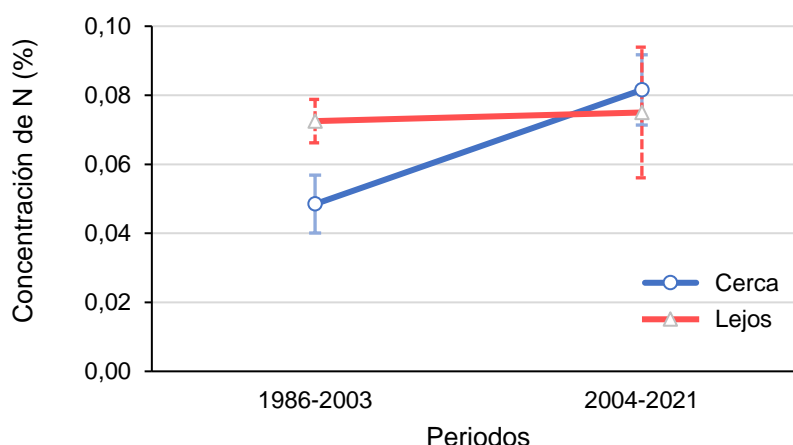


Figura 13: Concentración media de nitrógeno. Fuente: Elaboración propia.

5.5 Análisis de elementos químicos en la madera

En las tablas 3-4, se muestran las diferencias significativas derivadas de las pruebas de ANOVA y del test de Kruskal-Wallis. En la tabla 5, se muestra la concentración media de cada elemento y su desviación para las poblaciones y periodos analizados.

Elemento químico	ANOVA de múltiples factores					
	Periodo (1986-2003) / (2004-2021)		Población (Cerca-Lejos)		Interacción Periodo-Población	
	<i>F</i>	<i>p</i>	<i>F</i>	<i>p</i>	<i>F</i>	<i>p</i>
Aluminio (Al)	3,9119	0,0591	7,2006	0,0127	2,2676	0,1446
Calcio (Ca)	2,3534	0,1355	1,9340	0,1746	0,1241	0,7271
Cadmio (Cd)	0,0734	0,7885	1,7198	0,2004	0,2291	0,6359
Cobalto (Co)	0,2208	0,6421	4,9719	0,0340	3,6436	0,0666
Cromo (Cr)	1,2969	0,2641	4,5659	0,0412	0,0538	0,8182
Cobre (Cu)	3,3963	0,0753	7,3537	0,0110	0,0930	0,7625
Hierro (Fe)	1,2844	0,2661	4,8399	0,0360	0,5823	0,4514
Potasio (K)	0,6776	0,4169	9,4831	0,0044	0,0689	0,7947
Magnesio (Mg)	0,9956	0,3264	3,1431	0,0864	0,7458	0,3947
Molibdeno (Mo)	0,0057	0,9403	6,9011	0,0138	0,0744	0,7870
Sodio (Na)	0,0283	0,8675	10,1921	0,0033	0,1198	0,7316
Níquel (Ni)	1,0901	0,3048	2,5394	0,1215	0,0218	0,8835
Rubidio (Rb)	0,1418	0,7091	4,5569	0,0411	0,0478	0,8285
Silicio (Si)	1,3023	0,2628	6,0161	0,0202	0,1920	0,0664
Azufre (S)	1,7719	0,1932	9,7904	0,0039	0,4670	0,4996
Titanio (Ti)	1,2260	0,2770	2,2739	0,1420	0,2396	0,6280
Zinc (Zn)	1,1829	0,2854	2,0069	0,1669	0,2211	0,6416

Tabla 3: Estadísticos del análisis de ANOVA de los elementos químicos. Los valores en negrita indican diferencias significativas ($p < 0,05$). Fuente: Elaboración propia.

Elemento químico	Kruskal-Wallis			
	Periodo (1986-2003) / (2004-2021)		Población (Cerca-Lejos)	
	X ² chi cuadrado	p. valor	X ² chi cuadrado	p. valor
Fósforo (P)	10,655	0,0011	7,0789	0,0078
Estroncio (Sr)	1,9459	0,1630	11,6310	0,0007

Tabla 4: Estadísticos del test de Kruskal-Wallis de los elementos químicos. Los valores en negrita indican diferencias significativas ($p < 0,05$). Fuente: Elaboración propia.

Elementos químicos y concentraciones medias	Periodo 1986-2003		Periodo 2004-2021	
	Población 1-Cerca	Población 2-Lejos	Población 1-Cerca	Población 2-Lejos
Aluminio (Al) (mg/kg)	26,64 ± 1,27 a	4,058 ± 1,57 b	30,515 ± 1,01 a	20,550 ± 1,37 b
Calcio (Ca) (%)	0,151 ± 0,31	0,120 ± 0,33	0,126 ± 0,38	0,106 ± 0,30
Cadmio (Cd) (mg/kg)	0,174 ± 2,76	0,033 ± 0,29	0,060 ± 0,87	0,023 ± 0,43
Cobalto (Co) (mg/kg)	0,635 ± 0,82 a	0,137 ± 0,15 b	0,417 ± 0,63 a	0,325 ± 0,49 b
Cromo (Cr) (mg/kg)	3,699 ± 0,75 a	2,315 ± 1,21 b	5,068 ± 0,72 a	2,858 ± 0,87 b
Cobre (Cu) (mg/kg)	1,302 ± 0,65 a	0,768 ± 0,40 b	1,655 ± 0,55 a	0,885 ± 0,08 b
Hierro (Fe) (mg/kg)	105,7 ± 0,62 a	40,608 ± 0,41 b	139,582 ± 0,86 a	76,825 ± 0,53 b
Potasio (K) (%)	0,066 ± 0,50 a	0,042 ± 0,57 b	0,076 ± 0,47 a	0,040 ± 0,41 b
Magnesio (Mg) (%)	0,007 ± 0,30	0,009 ± 0,31	0,007 ± 0,20	0,007 ± 0,21
Molibdeno (Mo) (mg/kg)	0,916 ± 1,86 a	0,233 ± 1,01 b	0,540 ± 1,05 a	0,210 ± 0,60 b
Sodio (Na) (%)	0,010 ± 0,71 a	0,004 ± 0,41 b	0,010 ± 0,70 a	0,005 ± 0,40 b
Níquel (Ni) (mg/kg)	2,055 ± 0,81	1,258 ± 1,02	1,525 ± 1,16	0,708 ± 0,60
Fósforo (P) (%)	0,006 ± 0,53 a A	0,001 ± 0 b B	0,011 ± 0,33 a A	0,006 ± 0,73 b B
Rubidio (Rb) (mg/kg)	7,567 ± 0,96 a	3,270 ± 0,24 b	6,931 ± 0,79 a	3,268 ± 0,23 b
Silicio (Si) (mg/kg)	94,18 ± 0,94 a	39,865 ± 0,63 b	103,314 ± 0,60 a	66,865 ± 0,75 b
Azufre (S) (%)	0,008 ± 0,41 a	0,006 ± 0,23 b	0,009 ± 0,32 a	0,006 ± 0,18 b
Estroncio (Sr) (mg/kg)	15,46 ± 0,30 a	6,905 ± 0,14 b	13,270 ± 0,31 a	6,903 ± 0,10 b
Titanio (Ti) (mg/kg)	1,755 ± 0,77	0,958 ± 0,70	2,115 ± 0,78	1,668 ± 0,76
Zinc (Zn) (mg/kg)	10,21 ± 0,61	6,613 ± 0,29	8,227 ± 0,52	6,245 ± 0,19

Tabla 5: Valores medios de concentración y desviación estándar de los elementos químicos analizados en la madera. Las letras minúsculas distintas indican diferencias significativas ($p < 0,05$) entre poblaciones. Las letras mayúsculas indican diferencias significativas ($p < 0,05$) entre periodos Fuente: Elaboración propia

Se observa que 14 elementos químicos presentan diferencias significativas en sus concentraciones entre ambas poblaciones (Al, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mb, N, Na, P, Rb, S, Si y Sr), mientras que el fósforo muestra diferencias significativas entre poblaciones y periodos (tablas 3 y 4). En general, se ha detectado concentraciones mayores en la población cercana que en la alejada. No hay ninguna interacción entre los factores población y periodo, excepto en el Co que muestra una interacción casi significativa ($p = 0,067$).

5.5.1 Elementos químicos con diferencias significativas

En este apartado se ilustran gráficamente una selección de elementos químicos que muestran diferencias significativas según localización y periodo comparado. En las figuras 14, 15, 16 y 17 se muestran concentraciones más elevadas en la población más cercana a la carretera que en la más alejada en el caso de potasio, sodio, fósforo y azufre.

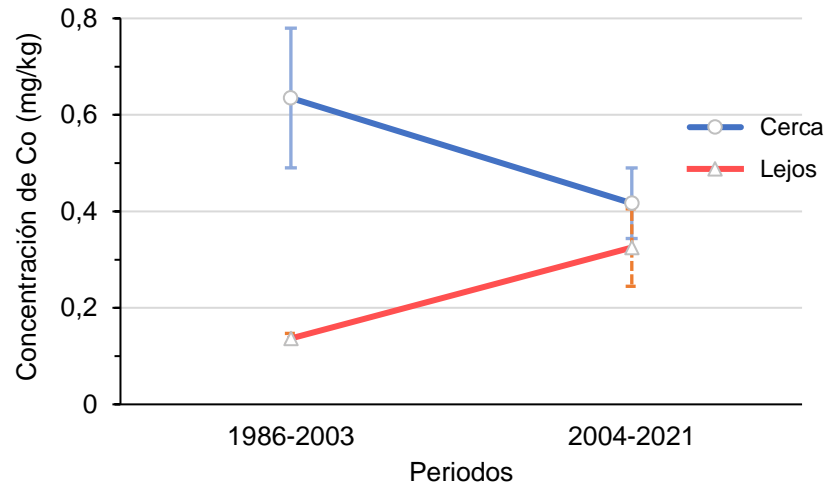


Figura 14: Concentración media de cobalto. Fuente: Elaboración propia.

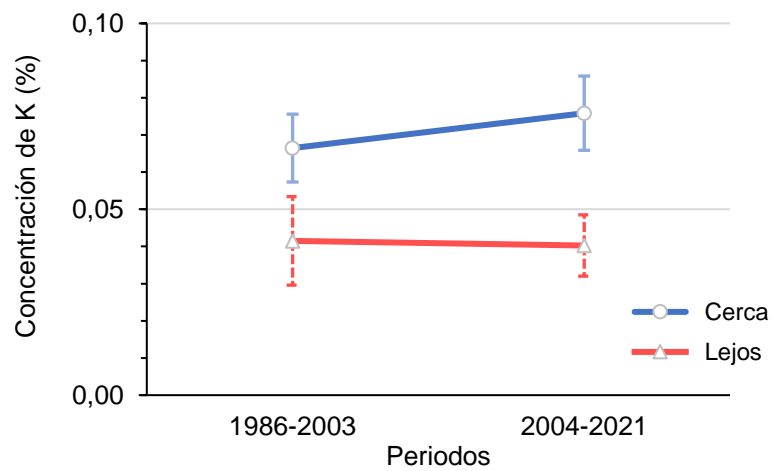


Figura 15: Concentración media de potasio. Fuente: Elaboración propia.

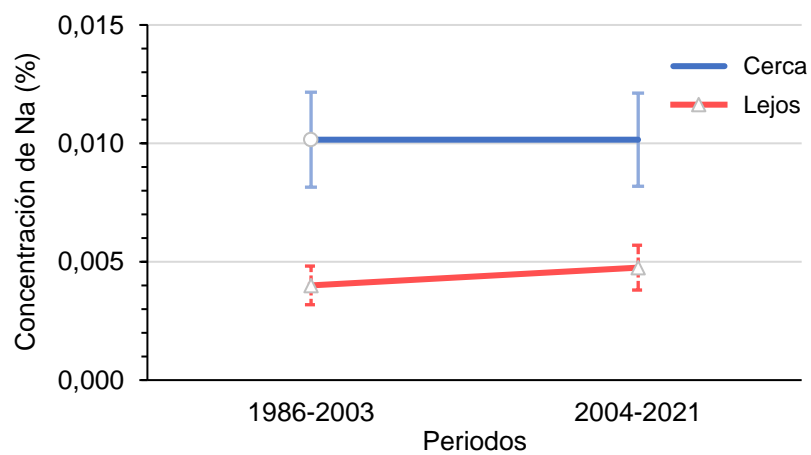


Figura 16: Concentración media de sodio. Fuente: Elaboración propia.

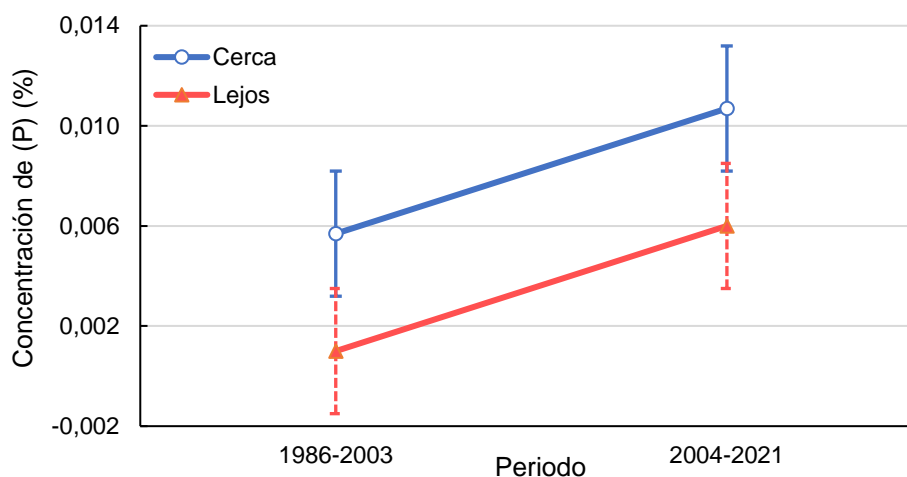


Figura 17: Concentración media de fósforo. Fuente: Elaboración propia

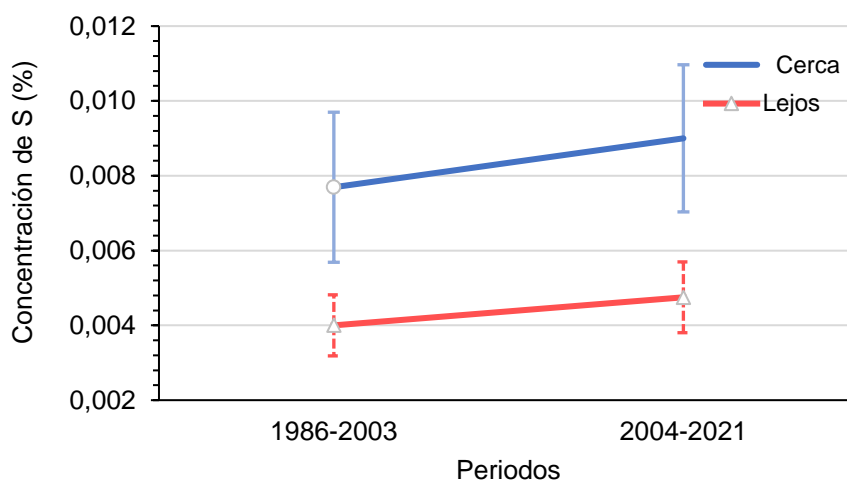


Figura 18: Concentración media de azufre. Fuente: Elaboración propia.

6. Discusión

Los principales resultados obtenidos y comentados en el apartado anterior se sintetizan en los siguientes puntos.

6.1 Tendencias climáticas

Según los datos climatológicos, en Canfranc-Estación, las temperaturas aumentaron desde 1910 hasta 2020 unos 2° C aproximadamente. Estos datos coinciden parcialmente con los de informes climáticos como el del Observatorio Pirenaico de Cambio Climático: (OPCC, 2019) que cita un aumento de las temperaturas entre 1959-2015 de 0,28° C por década.

Durante los meses estivales, en concreto en junio y julio, las temperaturas máximas se han incrementado en torno a 1,8° C y las mínimas han aumentado más, unos 2° C aproximadamente.

En el apartado de precipitaciones se advierte un patrón de tendencia positiva, algo no muy común en las lluvias. Esta tendencia no concuerda con las conclusiones de otros estudios sobre patrones espacio-temporales de precipitaciones en el Pirineo español como Vicente-Serrano, López-Moreno y Beguería (2007) que indican un descenso de las precipitaciones a lo largo de la segunda mitad del siglo XX. Aunque en algunos trabajos se advierte cierta cautela a la hora de interpretar series de precipitación para algunas zonas pirenaicas como consecuencia de su diversidad topográfica y heterogeneidad climática espacial (Villar, 1982), Vicente-Serrano et al. (2007), (OPCC, 2019). Además, podría haber problemas de heterogeneidad en la serie de precipitaciones que no se han considerado.

6.2 Relaciones crecimiento-clima

Numerosos estudios aluden a la sensibilidad del crecimiento radial del abeto rojo a las sequías estivales Lebourgeois, Rathgeber y Ulrich (2010), Desplanque, Rolland, y Schweingruber (1999), Rehschuh, Mette, Menzel, y Buras (2017), Caudullo et al. (2016) y en general al impacto del cambio climático Hlásny et al. (2017), Hájek et al. (2021).

Los análisis de relaciones entre crecimiento y clima indican que veranos húmedos y frescos favorecen el crecimiento de los abetos rojos estudiados, (figura 12). El efecto negativo de las temperaturas máximas de septiembre del año previo al de crecimiento puede reflejar un estrés hídrico acumulado al final del verano lo que explicaría efectos de legado tras sequía observados en otras especies de árboles y bosques Anderegg et al. (2015), Camarero et al. (2018).

A partir de esta afirmación, comparando el crecimiento de ambas poblaciones se observa que el crecimiento de la población contigua a la carretera se ha comportado peor desde aproximadamente 1965. Esta diferencia de crecimiento puede deberse a la distinta topografía de la localización de ambas poblaciones. Esta población se sitúa en una pendiente muy pronunciada con probablemente suelos poco profundos que pueden tener más dificultades de acumular las precipitaciones, más aún, en episodios de sequía acrecentada Rehschuh et al. (2017) Čermák Kolář, Zid, Trnka y Rybníček, (2019). Si a este factor se le añade la correlación negativa de temperaturas más altas en el verano que aumentan el estrés hídrico a finales de verano, se reduce el crecimiento, Rolland et al. (2000), Ols y Bontemps, (2021), Hájek et al. (2021).

Mientras, la población más separada de la carretera se sitúa en una zona más naturalizada, llana y con probablemente suelos más profundos. Sin embargo, en los últimos años la población alejada ha tenido un descenso significativo en su crecimiento a partir de principios del 2001 que ha producido a posteriori una convergencia de los valores de crecimiento de las dos poblaciones a partir de 2017, (figura 11). De todas formas, las relaciones crecimiento-clima pueden estar afectadas por otras variables de tipo abiótico, biológico (desequilibrios nutricionales, plagas) y antrópico (contaminación atmosférica) que influyen en el desarrollo de los anillos de crecimiento de los árboles, Sagát et al. (2021).

Según Cailleret et al. (2017) las gimnospermas tienen un largo proceso de decaimiento caracterizado por bajas tasas de crecimiento radial previos a la muerte. Sin embargo, muchos de estos episodios de decaimiento pueden estar precedidos por disequilibrios nutricionales, González de Andrés et al. (2022). La escasez de nutrientes, es decir la incapacidad de absorción, movilización y retención, Gessler et al. (2017) podrían explicar el decaimiento y el declive en el crecimiento en algunos bosques. La sequía estival en episodios muy determinados podría limitar la disponibilidad de estos elementos al reducir la conductividad hidráulica de las raíces, la absorción y transporte de minerales desde el suelo a las hojas, St Clair et al. (2008).

6.3 Patrones de concentración de los elementos químicos

El análisis dendroquímico de la madera ha generado resultados con diferencias significativas para 14 elementos de los 33 evaluados: Al, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mb, N, Na, P, Rb, S, Si y Sr. Se observa una mayor concentración en la población cercana a la carretera en todos los casos a excepción del nitrógeno.

6.3.1 Macronutrientes

El nitrógeno es un macronutriente básico para regular el crecimiento y la productividad de las plantas debido a su papel clave en muchas funciones celulares de metabolismo de los vegetales, como la fotosíntesis, Crous et al. (2019).

Respecto a sus valores, se han detectado concentraciones menores en la población cercana que en la alejada a la carretera entre (1986-2003) y un aumento significativo en el periodo más moderno (2004-2021). Se podría interpretar una deficiencia de nitrógeno relacionada con las menores tasas de crecimiento de la población cercana a la carretera, (figura 10). Según, Barrón et al. (2020), la radiación solar ultravioleta puede activar minerales del suelo y generar especies reactivas de oxígeno, radicales libres, que pueden transformar los gases NO_x en nitratos NO₃⁻ y viceversa. Ante este hecho, se interpreta que

las mayores emisiones en el periodo (1986-2003) pueden generar por este proceso, más nitratos en el suelo provenientes de los gases NO_x del tráfico. Entre los periodos estudiados, se observa la diferencia de precipitaciones, siendo el periodo antiguo más lluvioso que el moderno, (figura 10). Además, los nitratos NO₃⁻, aniones, se lixivian con facilidad si hay lluvias importantes, Yang et al (2023). Si a estas observaciones se añade como factor la topografía de la localización de la población más cercana a la carretera puede aumentar el efecto de escorrentía y que gran parte del nitrógeno en forma de NO₃⁻ se lixiviará reduciendo la concentración de nitrógeno. En el periodo más reciente, la reducción de ese régimen de precipitaciones acumularía más cantidad de nitratos y explicaría su incremento.

El incremento en el periodo moderno según, González de Andrés et al. (2022), Sevik et al. (2019) y (Meerts, 2002) podría indicar una acumulación de más elementos químicos en la albura reciente. Por ejemplo, se ha observado que la concentración de fósforo puede aumentar entre un 20-100% en la albura de abetos y pinos, yendo desde la médula hasta la corteza, Hevia et al. (2019). Otro ejemplo, demuestra que las concentraciones de algunos macronutrientes como N, P y K en el duramen son un (92%, 75% y 75%) respectivamente, más bajas que en la albura, lo que confirma que los nutrientes son reabsorbidos activamente y muestran cierta movilidad entre anillos de crecimiento (Meerts, 2002), Penninckx et al. (2000).

Aun así, no se conoce exactamente cuál puede ser la causa de la baja concentración de N en el periodo previo, pero puede ser el resultado de la reducción de la masa microbiana de suelo y alterar la relación C:N generando más lixiviados nitrogenados (Ochoa-Hueso, 2017) y restringiendo la disponibilidad de otros cationes como Ca, Mg y K, Gessler et al. (2017). Para evaluar bien esta hipótesis sería conveniente tener datos de la concentración del nitrógeno en el suelo de las dos poblaciones y en otros tejidos (acículas). Otra propuesta sería analizar los isótopos estables de N, para conocer si hay déficit de este nutriente.

Respecto al fósforo, los resultados indican concentraciones mayores en la población cercana a la carretera respecto a la población más alejada en ambos periodos. El fósforo se relaciona con la nutrición de los árboles siendo un elemento básico en procesos relacionados con el metabolismo energético, el transporte de energía, la respiración celular o la fotosíntesis además de promover la síntesis radicular, Fischer et al. (1967). El crecimiento vegetativo está a menudo co-limitado por el nitrógeno y el fósforo, Peñuelas et al. (2013). Las plantas pueden usar un elemento para adquirir otro, es decir, intercambiar N por P y P por N, Schleuss et al. (2020). Un descenso en la concentración

de nitrógeno puede generar un desequilibrio nutricional en la planta, Vitousek et al. (2010). Se puede interpretar que la concentración de fósforo se mantenga elevada en la población cercana por mostrar menores tasas de crecimiento, lo que implicaría un efecto de dilución en la población más alejada al ser el fósforo un elemento químico móvil en los anillos de crecimiento de la albura, (Meerts, 2002), Penninckx et al. (2000).

Respecto al potasio y el sodio, se detectaron concentraciones mayores en la población cercana a la carretera en ambos periodos vinculados al mayor tráfico en la primera. El potasio es un nutriente básico para el metabolismo de los árboles, siendo indispensable para la actividad cambial y el desarrollo del xilema, (Fromm, 2010). El sodio es otro nutriente importante para la conductividad hidráulica en los árboles ya que es útil en apertura y cierre de estomas. Además, tiene la capacidad de ser beneficioso para las plantas en déficit de potasio, (Maathuis, 2014) aunque no se considera esencial.

La interrelación N:K es muy importante en las plantas debido a que ambos elementos pueden influir en la absorción, transporte y utilización del otro elemento de forma sinérgica o antagónica. Esta relación puede disminuir el nivel de absorción del K^+ por la inhibición del amonio NH_4^+ o por el contrario ser sinérgica y positiva estimulando el NO_3^- la absorción de potasio y este activando enzimas que posibiliten la asimilación de nitratos, Coskun, Britto y Kronzucker, (2017). Se puede interpretar que el menor aumento del potasio comparativamente con el nitrógeno en el periodo posterior (2004-2021) puede ser resultado de esa esa relación antagónica, (Meerts, 2002), Penninckx et al. (2000), (Fromm, 2010).

La concentración de azufre sigue el mismo patrón que la mayoría de los elementos siendo mayor en la población de cerca debido al impacto del tráfico rodado en el periodo (1986-2003). Además, hay un incremento en el periodo más moderno respecto al anterior, observándose un desacoplamiento entre las dos poblaciones, que podría estar relacionado con posibles legados de deposición debidos al primer periodo cuando el tráfico y la polución fueron más intensos, Rennenberg et al. (2007).

6.3.2 Marcadores potenciales asociados a la polución por tráfico

De los potenciales elementos indicadores de contaminación asociada al tráfico se encuentran con diferencias significativas y valores mayores en la población cercana para los siguientes elementos químicos: Co, Cr y Cu. Cabe destacar el caso del cobalto, porque su patrón sigue lo propuesto en la hipótesis, donde la concentración en el periodo más moderno disminuye comparativamente con el periodo anterior. El cobalto es un micronutriente importante en la fisiología vegetal porque es esencial para que las bacterias

puedan fijar el nitrógeno atmosférico, (Taiz y Zeiger, 2003). Su comportamiento es sinérgico junto al Mn y el Fe. Suele ser absorbido con facilidad por las hojas a través de las cutículas. En concentraciones altas, el Co puede ser tóxico para los árboles (Kabata-Pendias y Pendias, 2000).

Esta disminución del cobalto podría estar ligada con el descenso del volumen de tráfico urbano debido a la apertura del túnel de Somport. El cobalto es un elemento indicador de polución atmosférica por tráfico rodado, (Koç, 2021). Se utiliza mucho para formar aleaciones por su capacidad para resistir abrasiones, desgaste y corrosión (ATSDSR, 2004). Se encuentra en las llantas, cojinetes y rodamientos de los vehículos, Zafra et al. (2013). Según Sevik et al. (2019) se observa que la concentración de cobalto es más superior en la corteza que en la madera. Esto indica la relación de metales pesados con materia particulada suspendida en el ambiente. Por lo tanto, podría indicar que los niveles de cobalto encontrados en la madera para el periodo (1986-2003) fueran menores de los reales si se hubiera realizado el estudio en aquella época. Otros estudios también afirman que los metales pesados se incorporan a los árboles a través de la deposición de partículas Popoola, et al. (2018) y (Shrivastav, 2001) en hojas y raíces. La concentración de los metales pesados en los árboles puede variar hasta 13 veces si las partículas no se han lavado previamente por lluvias, (Buachoon, 2014), (Mossi, 2018), Fontenele, Fornaro y Pedrotti, (2009). Se puede interpretar que la concentración de Co y otros metales pesados asociados al tráfico fuera mayor que la analizada en los anillos de crecimiento dada la humedad del sitio de estudio que facilitará el lavado de partículas contaminantes depositadas en corteza y hojas. En cuanto a la población control más separada de la carretera tiene un aumento reciente de la concentración de Co que podría estar relacionado con los niveles altos de N y una mayor fijación bacteriana.

El cromo tiene una concentración superior en la población cercana que en la apartada y ambas muestran un aumento reciente. El cromo está asociado a la contaminación atmosférica por tráfico urbano, Kischner et al. (2008) por estar incluido en las pastillas de freno y en el laminado metálico de los vehículos, aunque su fuente principal de contaminación son las emisiones industriales (MITECO, 2023). Fisiológicamente es absorbido en medios ácidos y es móvil en estos ambientes, aunque su potencial de absorción es bajo. (Kabata-Pendias, 2000). En altas concentraciones puede ser tóxico para los árboles, (Mengel y Kirkby, 2000). No se conoce su movilidad en anillos de crecimiento y distintas zonas de la madera, por lo tanto, no se puede concretar una hipótesis sólida sobre su aumento en ambas poblaciones para el periodo (2004-2021). Se confirma la hipótesis que el paso de tráfico rodado por Canfranc-Estación en la época más antigua ha

generado una mayor concentración de este elemento en la población cercana a la carretera.

Análogamente, la concentración de cobre también se observa por encima en la población más cercana debido al tráfico. El cobre es un constituyente de la polución asociada a los vehículos por la quema de combustibles fósiles (ATSDR, 2022), Drapper et al. (2000). El cobre se considera un micronutriente esencial para las plantas (Kabata-Pendias y Pendias, 2000) debido a que es importante para la lignificación de la madera. En concentraciones altas es tóxico y puede ralentizar la fotosíntesis y el crecimiento de los árboles.

En el resto de los elementos químicos con diferencias significativas entre poblaciones (Al, Fe, Mo, Rb y Si) no se asocian a la polución ambiental derivada del tráfico. El aluminio es uno de los elementos más abundantes en el planeta. Su alta concentración es tóxica para las plantas y se muestra como disponible en terrenos ácidos, (Kabata-Pendias y Pendias, 2000). El hierro, es un micronutriente indispensable para la nutrición de las plantas por la síntesis de la clorofila y otros procesos metabólicos. Un hándicap de este elemento es que es desplazado con relativa facilidad por metales pesados como Mn, Cu o Zn, siendo estos dos últimos elementos asociados al tráfico. (Mengel y Kirkby, 2000). El molibdeno es un micronutriente calificado como esencial debido a que es el activador de varias enzimas que permiten la absorción del nitrógeno. El rubidio es un elemento metálico que tiene la característica de poder sustituir al K, pero no en los procesos metabólicos, lo que hace que altas concentraciones sean tóxicas para los árboles. Está más disponible en suelos ácidos, (Kabata-Pendias y Pendias, 2000). Por último, el silicio es un elemento muy abundante en la naturaleza, asociado a menudo a procesos de lignificación o refuerzo de paredes celulares (Kabata-Pendias y Pendias, 2000).

Por último, se ha de indicar que se han tenido problemas de detección en algunos elementos químicos en la ICP-EOS que suelen estar en concentraciones muy bajas a nivel de traza como el manganeso, el plomo o el arsénico, y que son algunos de ellos, buenos indicadores de contaminación atmosférica por tráfico. La madera tiene concentraciones muy bajas en todos los elementos y por ese aspecto se suelen realizar estos análisis en hojas o raíces.

7. Conclusiones

En la zona de estudio la temperatura aumentó unos 2° C a lo largo del siglo XX y la precipitación también mostró una tendencia positiva. En general, los abetos rojos en Canfranc-Estación crecen más en respuesta a veranos húmedos y frescos. El descenso en el crecimiento en la población más alejada de la carretera a lo largo del siglo XXI podría explicarse por el aumento de temperaturas estivales que inducen una mayor evapotranspiración y déficit hídrico.

En general, las concentraciones en la madera de casi todos los elementos químicos son más elevadas en la población cercana que en la alejada de la carretera, de acuerdo con la hipótesis formulada. Respecto a los nutrientes principales, en el caso de nitrógeno se observa una menor concentración en la población cercana, que podría estar relacionada con una mayor polución por tráfico. Las concentraciones de cobalto muestran valores mayores en la población cercana en el primer periodo y descienden hacia el presente conforme la intensidad de tráfico disminuía. Otros elementos indicadores de polución como cobre y cromo muestran valores más altos en la población cercana tanto en el periodo previo como en el posterior.

El análisis dendroquímico es una herramienta robusta para reconstruir cambios en la contaminación si se consideran árboles o períodos adecuados de control. Sin embargo, los resultados presentados indican la necesidad de análisis más integradores en los que se combinen además de estos análisis, estudios de nutrientes en suelos y en otros tejidos de los árboles como hojas, raíces usando también isótopos estables (C, O, N). Esta aproximación integradora permitiría entender mejor los mecanismos de los patrones observados.

8. Bibliografía

- AEMET y OECC 2021. *Cambio climático: Bases Físicas. Guía resumida del sexto informe de evaluación del IPCC. Grupo de trabajo I*. Madrid. Ministerio para la Transición Ecológica y Reto Demográfico.
- Agencia para sustancias tóxicas y el registro de enfermedades. (ATSDR). (2004). *Reseña toxicológica del cobalto*. Recuperado de:
https://www.atsdr.cdc.gov/es/phs/es_phs33.html
- Agencia para sustancias tóxicas y el registro de enfermedades. (ATSDR). (2022). *Reseña toxicológica del cobre*. Recuperado de:
https://www.atsdr.cdc.gov/es/toxfaqs/es_tfacts132.html
- Anderegg, W, R, L., Schwalm, C., Biondi, F., Camarero, J, J., Koch, G., Litvak, M., et al. (2015). Pervasive drought legacies in forest ecosystems and their implications for carbon cycle models. *Science*, 349, (6247), 528–532.
<https://doi.org/10.1126%2Fscience.aab1833>
- Arias, P.A. et al. 2021. *Technical Summary in Climate Change 2021: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change* (eds.). Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, pp. 33–144. DOI:10.1017/9781009157896.002
- Barrón, V., Méndez, JM., Balbuena, J., Cruz-Yusta, M., Sánchez, L., Giménez, C., Sacristán, D., González-Guzmán, A., Sánchez-Rodríguez, AR., Skiba, UM., Inda, AV., Marques, J., Recio, JM., Delgado, A., del Campillo, MC., Torrent, J. (2020) Photochemical emission and fixation of NOx gases in soils. *Science of the Total Environment*, 702, (134982), 9. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134982>
- Buachoon, N. (2014). Heavy metal contamination in soil and plant samples by inductively coupled plasma-optical emission spectrometry. *International Journal of Chemical, Environmental & Biological Sciences*, 2(4), 197-200.
- Bunn, A., Korpela, M., Biondi, F., Campelo, F., Mérian, P., Qeadan, F., Zang, C. 2020. *dplR: Biblioteca del programa de dendrocronología en R*; Versión del paquete R 1.7.1; Paquete R: Viena, Austria.
- Camarero, J, J., Gazol, A., Sangüesa-Barreda, G., Cantero-Fariña, A., Sánchez-Salguero, R., Sánchez-Miranda, A., Granda, E., Serra-Maluquer, X., Ibáñez, R. (2018). Forest growth responses to drought at short- and long-term scales in Spain: squeezing the stress memory from tree rings. *Frontiers in ecology and evolution*, 6(9), 1-11. <https://doi.org/10.3389/fevo.2018.00009>

- Castroviejo, S et al. (1986). *Flora Ibérica. Plantas vasculares de la Península Ibérica e Islas Baleares*. Vol. I. Lycopodiaceae-Papaveraceae. Madrid. Real Jardín Botánico, C.S.I.C.
- Charles Simonyie (1981). Microsoft Excel 365 (Versión 2104) [Software ordenador]. Recuperado de <https://www.microsoft.com/es-es/microsoft-365/excel>
- Centro de Ciencia y Tecnología Forestal de Cataluña (CTFC). 2023. <https://www.ctfc.cat/es/>
- Cailleret, M., Jansen, S., Robert, E.M.R., Desoto, L., Aakala, T., Antos, J.A., Beikircher, B., Bigler, C., Bugmann, H., Caccianiga, M., Čada, V., Camarero, J.J., Cherubini, P., Cochard, H., Coyea, M.R., Čufar, K., Das, A.J., Davi, H., Delzon, S., Dorman, M., Gea-Izquierdo, G., Gillner, S., Haavik, L.J., Hartmann, H., Hereş, A.-M., Hultine, K.R., Janda, P., Kane, J.M., Kharuk, V.I., Kitzberger, T., Klein, T., Kramer, K., Lens, F., Levanic, T., Linares Calderon, J.C., Lloret, F., Lobo-Do-Vale, R., Lombardi, F., López Rodríguez, R., Mäkinen, H., Mayr, S., Mészáros, I., Metsaranta, J.M., Minunno, F., Oberhuber, W., Papadopoulos, A., Peltoniemi, M., Petritan, A.M., Rohner, B., Sangüesa-Barreda, G., Sarris, D., Smith, J.M., Stan, A.B., Sterck, F., Stojanović, D.B., Suarez, M.L., Svoboda, M., Tognetti, R., Torres-Ruiz, J.M., Trotsiuk, V., Villalba, R., Vodde, F., Westwood, A.R., Wyckoff, P.H., Zafirov, N. and Martínez-Vilalta, J. (2017). A synthesis of radial growth patterns preceding tree mortality. *Global Change Biology*, 23, 1675-1690. <https://doi.org/10.1111/gcb.13535>
- Camisón, Á., Silla, F., Camarero, J. J. 2016. Influences of the atmospheric patterns on unstable climate-growth associations of western Mediterranean forests. *Dendrochronologia*, 40, 130–142. <https://doi.org/10.1016/j.dendro.2016.09.004>
- Caudullo G., Welk E., San-Miguel-Ayanz J. 2017. Chorological maps for the main European woody species. *Data in Brief*, 12, 662-666. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.dib.2017.05.007>
- Caudullo, G., Tinner, W., de Rigo, D. 2016. *Picea abies* in Europe: distribution, habitat, usage and threats. In: San-Miguel-Ayanz, J.; de Rigo, D.; Caudullo, G.; Houston Durrant, T.; Mauri, A. (Eds.), *European Atlas of Forest Tree Species*. (pp. 114-116) Publ. Off. EU, Luxembourg. https://ies-ows.jrc.ec.europa.eu/efdac/download/Atlas/pdf/Picea_abies.pdf
- Čermák, P., Kolář, T., Žid, T., Trnka, M., Rybníček, M. (2019). Norway spruce responses to drought forcing in areas affected by forest decline. *Forest Systems*. 28, (3), e016. <https://doi.org/10.5424/fs/2019283-14868>

- CLYMPY: Caracterización de la evolución del clima y provisión de información para la adaptación en los Pirineos. Informe final. Resultados del proyecto. (2019). Universidad de Zaragoza-POCTEFA.
<https://www.opcc-ctp.org/sites/default/files/documentacion/opcc-informe-es-paginas.pdf>
- Coskun, D., Britto, D, T., Kronzucker, H, J. (2017). The nitrogen-potassium intersection: membranes, metabolism, and mechanism. *Plant, Cell & Environment*, 40(10), 2029-2041. <https://doi.org/10.1111/pce.12671>
- Crous, K, Y., Wujeska-Klause, A., Jiang, M., Medlyn, B, E., Ellsworth, D, S. (2019). Nitrogen and phosphorus retranslocation of leaves and stemwood in a mature eucalyptus forest exposed to 5 years of elevated CO₂. *Frontiers in plant science*, 10, 664. <https://doi.org/10.3389/fpls.2019.00664>
- Drapper, D., Tomlinson, R., Williams, P. (2000). Pollutant concentrations in road runoff: Southeast Queensland case study. *Journal of Environmental Engineering*, 126(4), 313-319. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)0733-9372\(2000\)126:4\(313\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0733-9372(2000)126:4(313))
- Desplanque, C., Rolland, C., Schweingruber, F, H., (1999). Influence of species and abiotic factors on extreme tree ring modulation: *Picea abies* and *Abies alba* in Tarentaise and Maurienne (French Alps). *Trees*, (13), 218–227.
<https://doi.org/10.1007/s004680050236>
- EUFORGEN. 2013. *Distribution map of Norway spruce (Picea abies)* www.euforgen.org.
- Fischer, H., Helder, R, J., Schumacher, W., Willenbrink, J. (1967). *Der Stofftransport in der Pflanze / Translocation in Plants*. Berlin. Springer.
- Fox, J. (2005). “The R Commander: A Basic Statistics Graphical User Interface to R.” *Journal of Statistical Software*, 14(9), 1-42.
<https://www.jstatsoft.org/article/view/v014i09>
- Fritts, H.C. 1976. *Tree Rings and Climate*. Academic Press, London.
- Fontenele, A.P.G., Fornaro, A., Pedrotti, J.J. (2009). Measurements of Heavy Metals in Dry and Wet Deposition in São Paulo City. In: Rauch, S., Morrison, G., Monzón, A. (eds) *Highway and Urban Environment*, 17, 105-113. https://doi.org/10.1007/978-90-481-3043-6_12
- Fromm, J. (2010) Wood formation of trees in relation to potassium and calcium nutrition. *Tree Physiology*, 30(9), 1140-1147.
<https://doi.org/10.1093/treephys/tpq024>
- García, A. (2008). *Estadística aplicada. Conceptos básicos*. (2ª edición). España. Editorial UNED.

- Génova, M., Díez Herrero, A. 2022. Dendrocronología: datación de materiales, formas y eventos a través de los anillos de los árboles. *Cuaternario y Geomorfología*, 36, 45–58. <https://doi.org/10.17735/cyg.v36i3-4.93657>
- Gessler, A., Schaub, M., McDowell, N. G. (2017). The role of nutrients in drought-induced tree mortality and recovery. *New Phytologist*, 2(214), 513-520.
<https://doi.org/10.1111/nph.14340>
- González de Andrés, E., Gazol, A., Querejeta, J.I., Igual, J.M., Colangelo, M., Sánchez-Salguero, R., Linares, J.C., Camarero, J.J. 2022. The role of nutritional impairment in carbon-water balance of silver fir drought-induced dieback. *Global Change Biology*, 28(14), 4439-4458. <https://doi.org/10.1111/gcb.16170>
- Gutiérrez, E. 2009. La dendrocronología: métodos y aplicaciones. En Arqueología náutica mediterránea X. Nieto i M.A. Cau (eds.). *Monografies del CASC*. pp. 309-322. Barcelona. Generalitat de Catalunya.
- Hájek, V.; Vacek, S.; Vacek, Z.; Cukor, J.; Šimunek, V.; Šimková, M.; Proková, A.; Králíček, I.; Bulušek, D. 2021. Effect of climate change on the growth of endangered scree forests in Krkonoše National Park (Czech Republic). *Forests*, 12, 1127. <https://doi.org/10.3390/f12081127>
- Hammer, Ø., Harper, D. A. T., Ryan, P. D. (2001). PAST: Paleontological Statistics Software Package for Education and Data Analysis. *Palaeontologia Electronica*, 4(1),1-9.
http://palaeo-electronica.org/2001_1/past/issue1_01.htm
- Hlásny, T., Barka, I., Roessiger, J., Kulla, L., Trombik, J., Sarvasova, Z., Bucha, T., Kovalčík, M., Cihak, T. (2017). Conversion of Norway spruce forests in the face of climate change: a case study in Central Europe. *European Journal of Forest Research*, 136. <https://doi.org/10.1007/s10342-017-1028-5>
- Holmes, R. L. 1983. Computer-assisted quality control in the tree-ring dating and measurement. *Tree-Ring Bulletin* 43, 69-78.
- Kabata-Pendias, A., Pendias, H. (2000) *Trace elements in soils and plants*. (3^a Ed). Boca Raton. CRC Press. <http://dx.doi.org/10.1201/9781420039900>
- Kirchner, P., Biondi, F., Edwards, R., McConnell, J. R. (2008) Variability of trace metal concentrations in Jeffrey pine (*Pinus jeffreyi*) tree rings from the Tahoe Basin, California, USA. *Journal of Forest Research*, 13(6), 347- 356.
DOI: [10.1007/s10310-008-0093-5](https://doi.org/10.1007/s10310-008-0093-5)
- Larsson, L.A., Larsson, P. 2018. CDendro y Coorecorder (Versión 9.3.1) [Software] Cybis Elektronik: Saltsjöbaden, Suecia.

- Lebourgeois, F., Rathgeber, C, B, K., Ulrich, E. (2010). Sensitivity of French temperate coniferous forests to climate variability and extreme events (*Abies alba*, *Picea abies* and *Pinus sylvestris*). *Journal of Vegetation Science*, 21(2), 364–376.
<http://www.jstor.org/stable/40925494>
- López, F., Cabrera, M., Millet, Cuadrat, JM. (2007). *Atlas climático de Aragón*. Servicio de Información y Educación Ambiental, Dirección General de Calidad Ambiental y Cambio Climático. Zaragoza.
- Maathuis, J, M. (2014) Sodium in plants: perception, signalling, and regulation of sodium fluxes. *Journal of Experimental Botany*, 65(3), 849-858.
<https://doi.org/10.1093/jxb/ert326>
- Meerts, P. (2002). Mineral nutrient concentrations in sapwood and heartwood: a literature review. *Annals of forest science*, 59(7), 713-722.
DOI: <https://doi.org/10.1051/forest:2002059>
- Mengel, K., Kirkby, E, A. (2000). *Principios de nutrición vegetal*. Basilea: Instituto internacional del potasio.
- Michelot, A., Bréda, N., Damesin, C., Dufrêne, E. 2012. Differing growth responses to climatic variations and soil water deficits of *Fagus sylvatica*, *Quercus petraea* and *Pinus sylvestris* in a temperate forest. *Forest Ecology and Management* 265, 161-171. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foreco.2011.10.024>
- Ministerio para la transición ecológica y el reto demográfico, (MITECO). (2023). Metales. Recuperado de: <https://www.miteco.gob.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/temas/atmosfera-y-calidad-del-aire/calidad-del-aire/salud/metales.aspx>
- Mossi, M. M. M. (2018). Determination of heavy metal accumulation in the some of landscape plants for shrub forms. Kastamonu University. Institute of science. Department of Forest Engineering. PhD. Thesis.
- Netherer, S., Schebeck, M., Morgante, G., Rentsch, V., Kirisits, T. 2022. *European Spruce Bark Beetle, Ips typographus* (L.) Males Are Attracted to Bark Cores of Drought-Stressed Norway Spruce Trees with Impaired Defenses in Petri Dish Choice Experiments. *Forests*, 13, 537. <https://doi.org/10.3390/f13040537>
- OECC (2022). *Cambio Climático: Impactos, Adaptación y Vulnerabilidad. Guía Resumida del Sexto Informe de Evaluación del IPCC. Grupo de Trabajo II*. Oficina Española de Cambio Climático. Ministerio para la Transición Ecológica y el Reto Demográfico, Madrid.
https://www.miteco.gob.es/es/cambio-climatico/temas/impactos-vulnerabilidad-y-adaptacion/ipcc-guia-resumida-gt2-imp-adap-vuln-ar6_tcm30-548667.pdf

- Ochoa Hueso, R. (2017). Consecuencias de la deposición de nitrógeno sobre la biodiversidad y el funcionamiento de los ecosistemas terrestres: Una aproximación general desde la ecología de ecosistemas. *Ecosistemas*, 26(1), 25-36. <https://doi.org/10.7818/ECOS.2017.26-1.05>
- Ols, C., Bontemps, J. D. (2021). Pure and even-aged forestry of fast-growing conifers under climate change: on the need for a silvicultural paradigm shift. *Environmental Research Letters*, 16(2), 4030. <https://doi.org/10.1088/1748-9326%2Fabd6a7>
 - Ortega, M; Camarero, J.J. 2016. *La Memoria de los árboles. La información del territorio contenida en los anillos de crecimiento de la madera*. Naturaleza Aragonesa: revista de la Sociedad de Amigos del Museo Paleontológico de la Universidad de Zaragoza, 33, 46-52.
 - Penninckx, V., Glineur, S., Gruber, W., Herbauts, J., Meerts, P. (2001). Radial variations in wood mineral element concentrations: a comparison of beech and pedunculate oak from the Belgian Ardennes. *Annals of forest science*, 58(3) 253-260. DOI: <https://doi.org/10.1051/forest:2001124>
 - Peñuelas, J., Poulter, B., Sardans, J, Ciais, P., van der Velde, M., Bopp, L., Boucher, O., Godderis, Y., Hinsinger, P., Llusia, J., Nardin, E., Vicca, S., Obersteiner, M., Janssens, I, A. (2013). Human-induced nitrogen–phosphorus imbalances alter natural and managed ecosystems across the globe. *Natures Communications* 4, 2934. <https://doi.org/10.1038/ncomms3934>
 - Ponocná, T., Chuman, T., Rydval, M., Urban, G., Migala, K., Treml, V. (2018) Deviations of treeline Norway spruce radial growth from summer temperatures in East-Central Europe. *Agricultural and Forest Meteorology*, 253, 62–70. <https://doi.org/10.1016/j.agrformet.2018.02.001>
 - Popoola, L.T., Adebajo, S.A. & Adeoye, B.K. Assessment of atmospheric particulate matter and heavy metals: a critical review. (2018) *International Journal of Environmental Science and Technology*, 15, 935-948. <https://doi.org/10.1007/s13762-017-1454-4>
 - R Core Team. (2014). *R: A language and environment for statistical computing*. Viena: R Foundation for Statistical Computing. Obtenido de <https://www.r-project.org/>
 - Rehschuh, R., Mette, T., Menzel, A., Buras, A. (2017). Soil properties affect the drought susceptibility of Norway spruce. *Dendrochronologia*. (45), 81-89. <https://doi.org/10.1016/j.dendro.2017.07.003>

- Rennenberg, H., Herschbach, C., Haberer, K., Kopriva, S. (2007). Sulfur metabolism in plants: are trees different? *Plant biology*, 9(5), 620-637. <https://doi.org/10.1055/s-2007-965248>
- Rolland, C., Desplanque, C., Michalet, R., Schweingruber, F. H. (2000). Extreme Tree Rings in Spruce (*Picea abies* [L.] Karst.) and Fir (*Abies alba* Mill.) Stands in Relation to Climate, Site, and Space in the Southern French and Italian Alps. *Arctic, Antarctic, and Alpine Research*, 32(1), 1-13. <https://doi.org/10.2307/1552404>
- Šagát, V.; Ružek, I.; Šilhán, K.; Beracko, P. (2021). The impact of local climate change on radial *Picea abies* growth: A case study in Natural Mountain spruce stand and low-lying spruce monoculture. *Forests*, 12, 1118. <https://doi.org/10.3390/f12081118>
- Schleuss, P. M., Widdig, M., Heintz-Buschart, A., Kirkman, K., Spohn, M. (2020). Interactions of nitrogen and phosphorus cycling promote P acquisition and explain synergistic plant-growth responses. *Ecology* 101(5), e03003. <https://doi.org/10.1002/ecy.3003>
- Sevik, H., Cetin, M., Ozel, H. B., Akarsu, H., & Zeren Cetin, I. (2019). Analyzing of usability of tree-rings as biomonitors for monitoring heavy metal accumulation in the atmosphere in urban area: a case study of cedar tree (*Cedrus* sp.). *Environmental monitoring and assessment*, 192(1), 23. <https://doi.org/10.1007/s10661-019-8010-2>
- St.Clair, S. B., Sharpe, W. E. and Lynch, J. P. (2008). Key interactions between nutrient limitation and climatic factors in temperate forests: a synthesis of the sugar maple literature. *Canadian Journal of Forest Research*. 38(3) 401-414. <https://doi.org/10.1139/X07-161>
- Saz, M, A., de Luis, M., Serrano-Notivoli, R. (2023). *Atlas climático de Aragón*. Departamento de Geografía y Ordenación del Territorio de la Universidad de Zaragoza. Dirección General de Cambio Climático y Educación Ambiental del Departamento de Agricultura, Ganadería y Medio Ambiente del Gobierno de Aragón. Recuperado de: <https://idearagon.aragon.es/atlas/Clima>
- Shrivastav, R. (2001). Atmospheric heavy metal pollution. *Resonance*, 6, 62–68. <https://doi.org/10.1007/BF02994594>
- Taiz, L., Zeiger, E. (2003). *Plant physiology*. (3ª ed). Sunderland: Sinauer Associates.
- Turkyilmaz, A., Sevik, H., Isinkaralar, K., Cetin, M. (2019). Use of tree rings as a bioindicator to observe atmospheric heavy metal deposition. *Environmental Science*

and Pollution Research, 26(5), 5122-5130. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-3962-2>

- Vicente-Serrano, S. M., López-Moreno, J. J., Beguería, S. (2007) La precipitación en el Pirineo español: Diversidad espacial en las tendencias y escenarios futuros. *Pirineos*, 162, 43-69. <https://doi.org/10.3989/pirineos.2007.v162.12>
- Villar, L. (1982): Introducción bioclimática al Pirineo Centro-Occidental. *Geographicalia* (13-16), 3-39. https://doi.org/10.26754/ojs_geoph/geoph.198213-162682
- Vitousek, P. M., Porder, S., Houlton, B. Z., & Chadwick, O. A. (2010). Terrestrial phosphorus limitation: mechanisms, implications, and nitrogen–phosphorus interactions. *Ecological Applications*, 20(1), 5-15. <https://doi.org/10.1890/08-0127.1>
- Yang, X., Hu, Z., Xie, Z., Li, S., Sun, X., Ke, X., Tao, M. (2023). Low soil C:N ratio resulted in the accumulation and leaching of nitrite and nitrate in agricultural soil under heavy rainfall. *Pedosphere*, In press.
<https://doi.org/10.1016/j.pedsph.2023.03.010>
- Zafra Mejía, C. A., Luengas Pinzón, E. C., Temprano González, J. (2013). Influencia del tráfico en la acumulación de metales pesados sobre vías urbanas: Torrelavega (España)-Soacha (Colombia). *Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia*, 67, 146-160.

9. Anexos

Anexo 1. Medidas dendrométricas

Población 1. <i>Picea abies</i> . Cerca.								Población 2. <i>Picea abies</i> . Lejos	
Tree ID	DBH (cm)	Tree ID	DBH (cm)	Tree ID	DBH (cm)	Tree ID	DBH (cm)	Tree ID	DBH (cm)
1	102	5	41,7	9	52,5	13	45	17	38,7
2	71	6	32	10	52,9	14	54,6	18	67,6
3	42	7	58	11	34,2	15	53,5	19	50
4	53	8	40,4	12	61,2	16	59,2	20	68,3

Tabla 6: Estadillo de identificación y diámetro de los ejemplares. Fuente: Elaboración propia.

Anexo 2. Clima

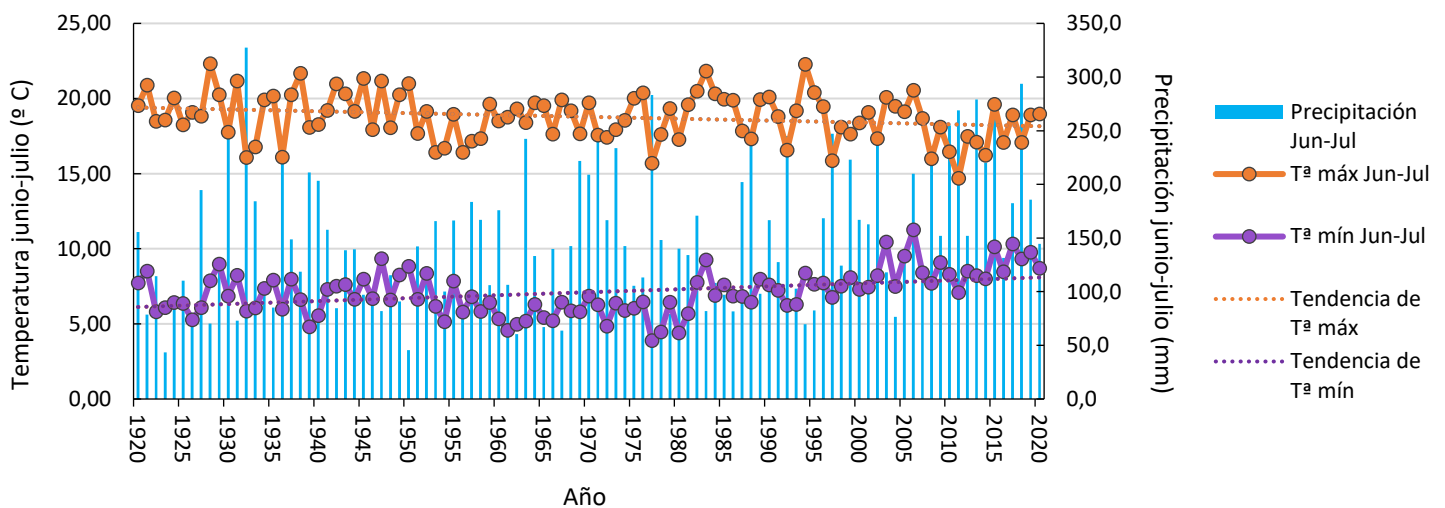


Figura 19: Temperaturas medias máximas y mínimas y precipitación media en los meses de junio y julio durante el periodo 1920-2020. Fuente: Elaboración propia.

Anexo 2: Dendrocronología

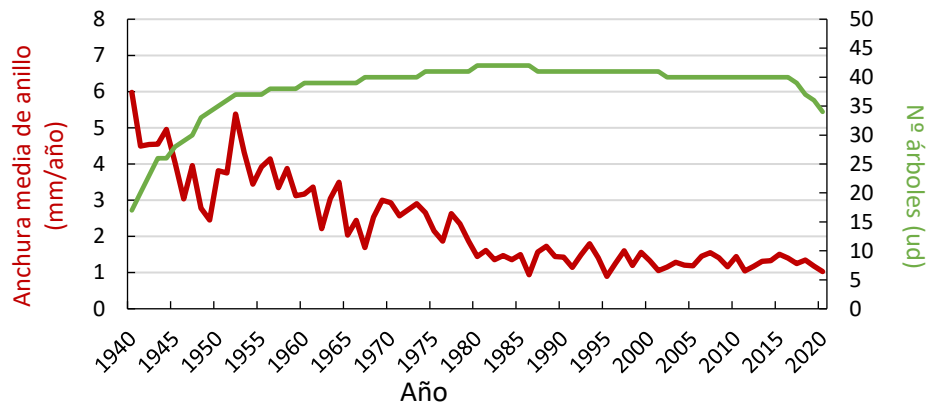


Figura 20: Índice de anchura media del anillo durante el periodo 1940-2020. Fuente: Elaboración propia.

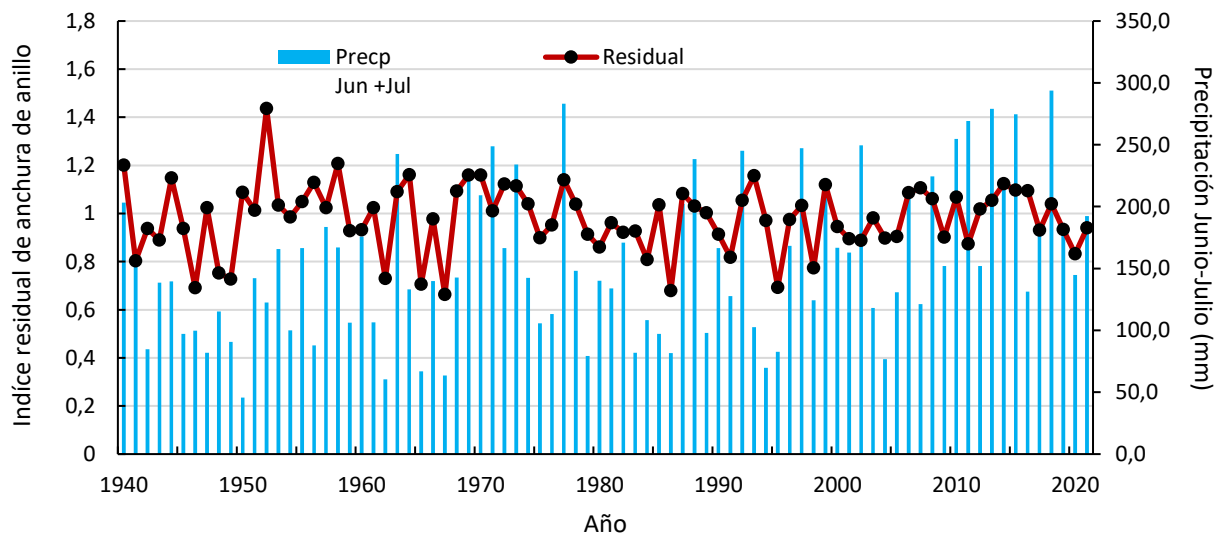


Figura 21: Índice residual de crecimiento y precipitación de junio y julio entre 1940-2020. Fuente: Elaboración propia.

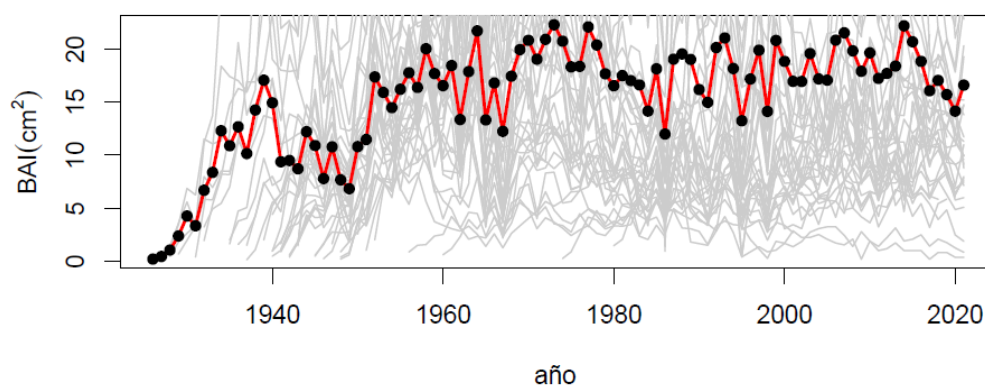


Figura 22: Incremento de área basimétrica.. La línea roja es el valor medio y las líneas grises son valores individuales Fuente: Elaboración propia.

Anexo 3: Elementos químicos restantes

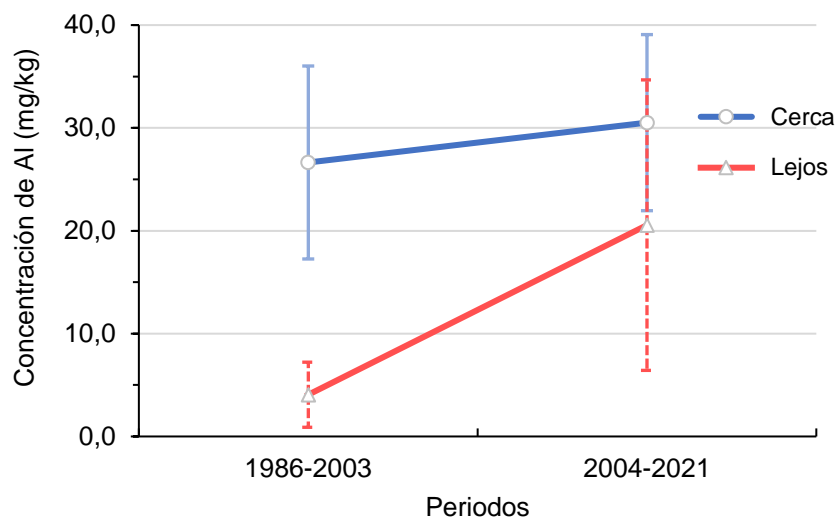


Figura 23: Concentración media de aluminio. Fuente: Elaboración propia.

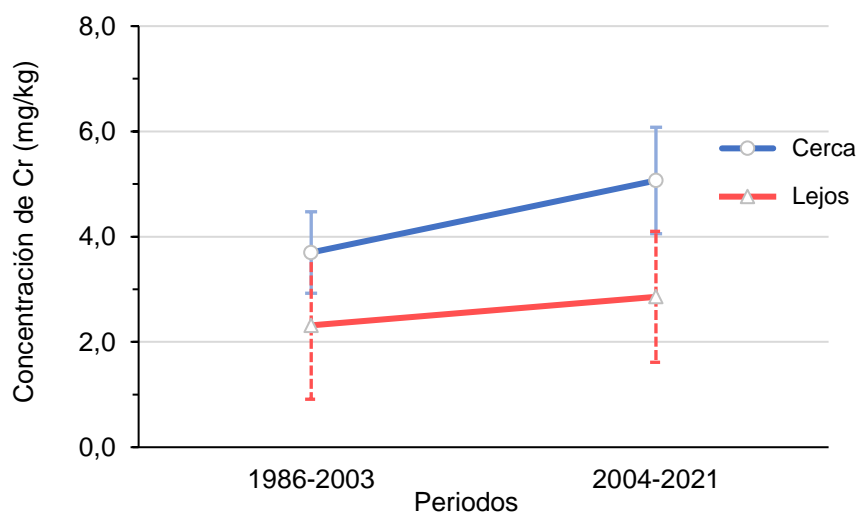


Figura 24: Concentración media de cromo. Fuente: Elaboración propia.

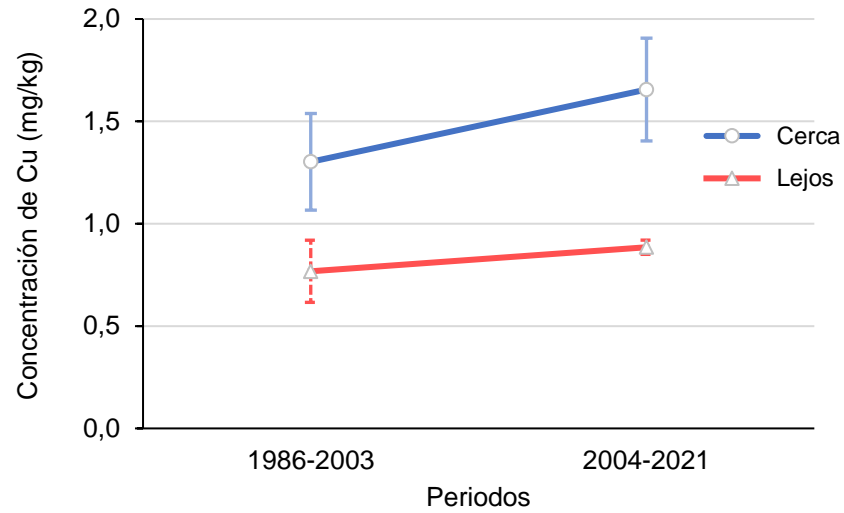


Figura 25: Concentración media de cobre. Fuente: Elaboración propia.

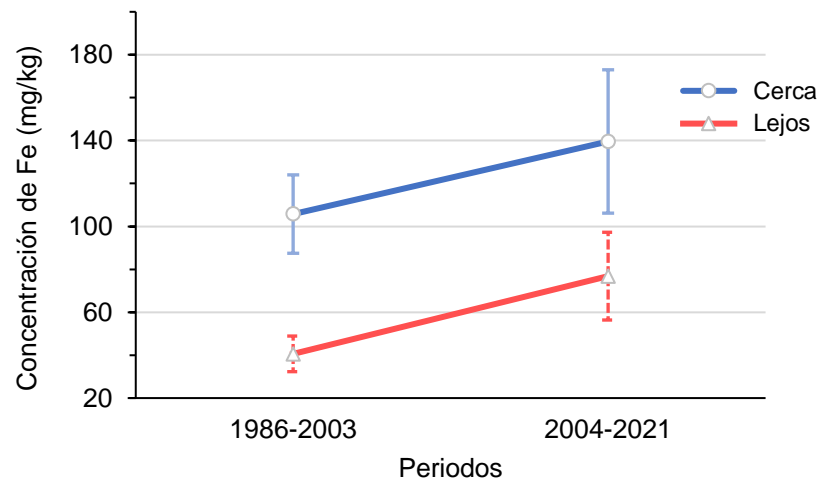


Figura 26: Concentración media de hierro. Fuente: Elaboración propia.

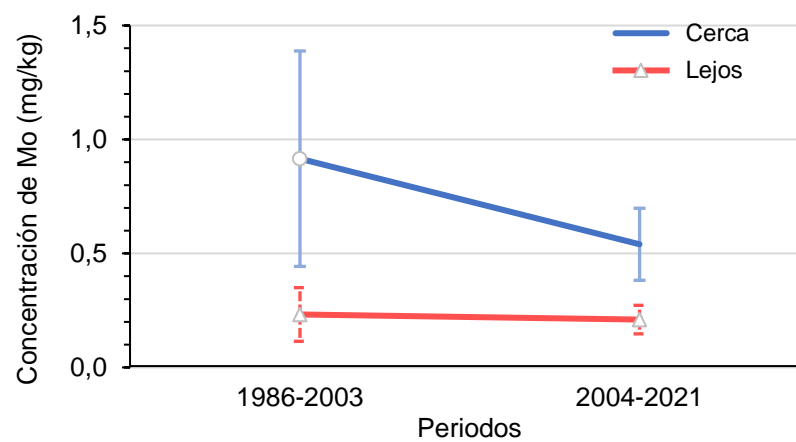


Figura 27: Concentración media de molibdeno. Fuente: Elaboración propia.

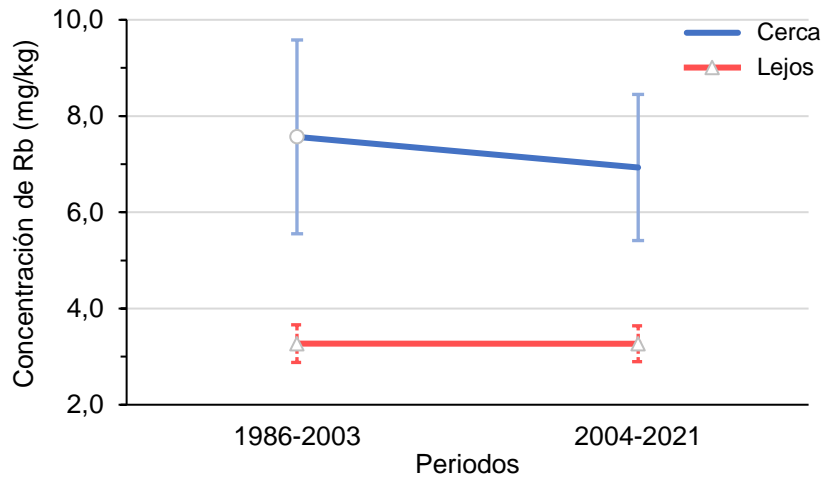


Figura 28: Concentración media de rubidio. Fuente: Elaboración propia.

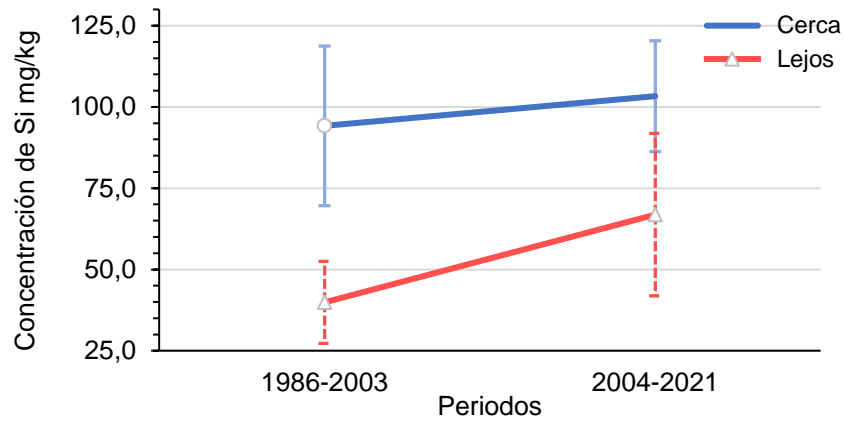


Figura 29: Concentración media de silicio. Fuente: Elaboración propia.

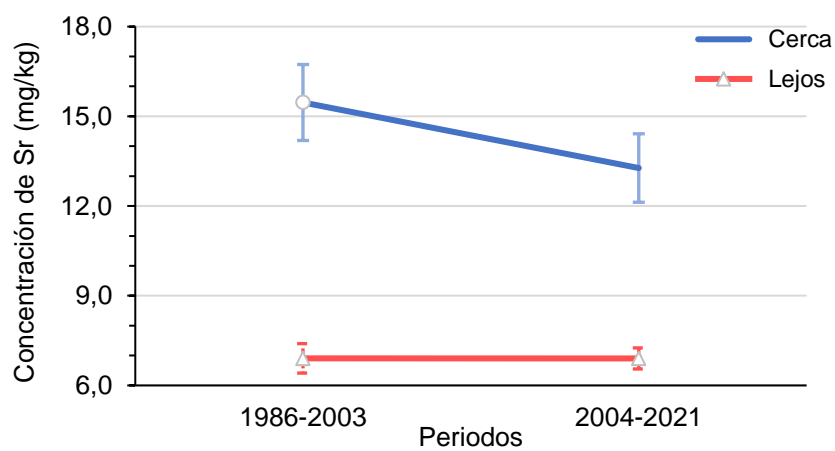


Figura 30: Concentración media de estroncio. Fuente: Elaboración propia.