



Universidad
Zaragoza

Trabajo Fin de Grado

Análisis y evaluación de los efectos producidos en el suelo y el agua por la aplicación de sustancias químicas para el deshielo en carreteras de la provincia de Huesca

Autor/es

Gonzalo Gil García

Director/es

Esther Asensio Casas

Escuela Politécnica Superior

2015

Agradecimientos

En primer lugar agradecer a mi Directora en este trabajo de fin de grado Esther Asensio, por haber aceptado llevar a cabo este trabajo y por toda la ayuda prestada durante el desarrollo del mismo.

A Clara Martí, por su asesoramiento durante este proyecto en materia de edafología.

Al Departamento de Química Analítica de la EPS, por cedernos los datos sobre las muestras de sal usadas en las carreteras.

A Ingrid Cercós por su ayuda en la elaboración de este trabajo, y por aguantar mis quebraderos de cabeza.

Y a mi familia que me ha apoyado durante todo el tiempo que he tardado en cursar mis estudios.

Gracias a todos.

Resumen

Durante la temporada invernal 13/14, se estima que se vieron afectados por las nevadas un 900 km de carreteras, sólo en la provincia de Huesca. Para paliar los efectos de las nevadas, se utilizan sustancias químicas que evitan la aparición de hielo sobre el asfalto. La principal sustancia empleada para ello es la sal, compuesta en más del 90% por cloruro sódico (NaCl).

En este trabajo fin de grado se ha estudiado cómo puede afectar el esparcimiento de esta sustancia al agua y el suelo, cercanos a las carreteras, que sufren dichas aplicaciones.

Para ello, se han realizado muestreos sistemáticos de agua y suelo con el fin de determinar los siguientes parámetros: pH, conductividad, cationes solubles e intercambiables (sodio, potasio, magnesio y calcio) y aniones (fluoruros, cloruros, nitratos y sulfatos). En el caso de los cationes solubles e intercambiables, en suelo, se ha seguido la metodología recomendada para su análisis, y en el caso de los aniones se ha optimizado el procedimiento para su extracción del suelo y posterior análisis mediante cromatografía de intercambio iónico.

Los resultados obtenidos se muestran en el presente trabajo, así como su discusión y el estudio de la posible correlación entre los mismos con la aplicación de sal para el deshielo de la carretera. En las muestras de suelo estudiadas se observa que en el periodo invernal a mayor altitud y en los puntos más cercanos a la carretera, el suelo presenta altas concentraciones de sodio y cloruros, mostrando en algunos puntos, en concreto, una variación de las características del suelo, con respecto a otras épocas del año. En los puntos donde mayor ha sido el aporte de sal para el deshielo, Rioseta y Canfranc pueblo, se aprecia que el sodio se acumula en la fracción intercambiable del suelo comprometiendo así sus cualidades inherentes.

Abstract

During the winter season 13/14, it is estimated that were affected by snowfall 900 km of road, only in the province of Huesca. To mitigate the effects of snowfall were used chemical substances that prevent the appearance of ice on the asphalt. The main substance used for this is salt, that is composed by more than 90% of sodium chloride (NaCl).

In this Final Project it has studied how it can affect the spread of this substance to water and soil near roads, suffering such applications.

To this end, there have been systematic sampling of water and soil in order to determine the following parameters: pH, conductivity, soluble and exchangeable cations (sodium, potassium, magnesium and calcium) and anions (fluorides, chlorides, nitrates and sulphates). In the case of soluble and exchangeable cations in soil, it has followed the recommended methodology for analysis, and in the case of anions is optimized the procedure for extraction of soil and subsequent analysis by ion exchange chromatography.

The results obtained are shown in this work as well as discussion and study of the possible correlation between them and applying deicing salt of the road. In soil samples studied shows that in the winter season at a higher altitude and the points more nearest to the road, the soil has high concentrations of sodium and chloride, showing at some points, specifically, a variation of the characteristics of ground compared to other periods of the year. At the points where most has been the contribution of salt for deicing, Rioseta and Canfranc pueblo shown that sodium accumulates in the soil exchangeable fraction thus compromising their inherent qualities.

Índice

1. Introducción	1
1.1. Utilización de cloruro sódico (sal) como agente para el deshielo en las carreteras	1
1.2. Efectos de la presencia de sal en el suelo	5
1.3. Efectos de la presencia de sal en el agua.....	8
1.4. Legislación internacional y alternativas.....	11
2. Objetivos	14
3. Experimental	16
3.1. Reactivos, materiales y equipos	16
3.2. Plan de muestreo.....	18
3.2.1. Selección zonas de muestreo de suelos.....	18
3.2.2. Selección zonas de muestreo de agua	22
3.3. Toma de muestra de suelos y agua.....	23
3.3.1. Toma de muestra de suelos.....	23
3.3.2. Toma de muestra de aguas	26
3.4. Caracterización de muestras de sal para el deshielo.....	26
3.5. Parámetros físico-químicos a determinar en el suelo y agua.....	26
3.5.1. Medida de pH en muestras de suelo y agua.....	26
3.5.2. Medida de la conductividad en muestras de suelo y agua.....	28
3.5.3. Medida del contenido en cationes solubles en suelos y aguas.....	29
3.5.4. Medida del contenido en cationes intercambiables en suelos	32
3.5.5. Medida del contenido en aniones en suelos y aguas.....	33
3.5.5.1. Optimización y puesta de la separación cromatográfica de aniones.....	33
3.5.5.2. Optimización y puesta a punto del método de extracción de aniones para la determinación mediante cromatografía iónica en muestras de suelo	37
4. Resultados y discusión	41
4.1. Análisis de aguas.....	41
4.1.1. pH y conductividad en aguas	43
4.1.2. Cationes en aguas	44
4.1.3. Aniones en aguas	47
4.2. Análisis de suelos	50
4.2.1. pH en suelos	50
4.2.2. Conductividad en suelos	53
4.2.3. Cationes en suelos	57
4.2.3.1. Cationes solubles en suelos	57
4.2.3.2. Cationes intercambiables en suelos.....	63
4.2.3.3. Estudio de alcalinidad y salinidad en suelos	68
4.2.4. Aniones en suelos.....	76

5. Conclusiones	83
6. Bibliografía	85

Índice de tablas

Tabla 1. Productos de control de nieve y hielo en carreteras en los países que participaron en un estudio europeo de 2002 de las prácticas de mantenimiento de invierno	3
Tabla 2. Principales alternativas a las sales de cloruro	13
Tabla 3. Caracterización muestras de sal para el deshielo.	26
Tabla 4. Tabla valores % CV	27
Tabla 5. Estudio reproducibilidad para el parámetro pH en suelos.	28
Tabla 6. Estudio reproducibilidad para el parámetro conductividad en suelos	29
Tabla 7. Condiciones instrumentales de medida cationes solubles mediante EAA de Llama	29
Tabla 8. Curvas de calibración preparadas para la cuantificación de los cationes solubles	30
Tabla 9. Estudio reproducibilidad para los cationes solubles en suelos	31
Tabla 10. Estudio reproducibilidad para los cationes intercambiables en suelos	32
Tabla 11. Estudio para la selección de la fase móvil en cromatografía iónica.....	34
Tabla 12. Comparación fases móviles (1 mM y 0,75 mM) separación cromatografía iónica	36
Tabla 13. Curvas de calibración preparadas para la cuantificación de los aniones.....	36
Tabla 14. Ensayos para la extracción de aniones de muestras de suelo	37
Tabla 15. Estudio de reproducibilidad para los aniones en suelos	39
Tabla 16. Resultados análisis de muestras de agua estación de aforo de Canfranc pueblo.....	41
Tabla 17. Resultados análisis de muestras de agua estación de aforo de Jaca	42
Tabla 18. Resultados de los análisis de las aguas del trabajo de (Cooper, et al., 2014).....	42
Tabla 19. Resultados del pH actual en las muestras de suelo analizadas	50
Tabla 20. Resultados del pH potencial	53
Tabla 21. Resultado de conductividad en dS/m	53
Tabla 22. Resultados de conductividad (dS/m) del estudio de (Bäckström, et al., 2004).	56
Tabla 23. Resultados análisis cationes solubles (mg/L) en Rioseta.	57
Tabla 24. Resultados análisis cationes solubles (mg/L) en Canfranc Pueblo.....	59
Tabla 25. Resultados análisis cationes solubles (mg/L) en Villajuanita	60
Tabla 26. Resultados análisis cationes solubles (mg/L) en Jaca.....	61
Tabla 27. Resultados cationes solubles (mg/L) en el estudio de (Bäckström, et al., 2004)	62
Tabla 28. Resultados análisis cationes intercambiables (meq/100 g) en Rioseta	64
Tabla 29. Resultados análisis cationes intercambiables (meq/100 g) en Canfranc pueblo	65
Tabla 30. Resultados análisis cationes intercambiables (meq/100 g) en Villajuanita	66
Tabla 31. Resultados análisis cationes intercambiables (meq/100 g) en Jaca	67
Tabla 32. Valores calculados del RAS y del PSI de la zona de Rioseta	70
Tabla 33. Valores calculados del RAS y del PSI de la zona de Canfranc pueblo.....	72
Tabla 34. Valores calculados del RAS y del PSI de la zona de Villajuanita.....	73
Tabla 35. Valores calculados del RAS y del PSI de la zona de Jaca	75
Tabla 36. Resultados análisis aniones, expresados en mg/100 g suelo, en Rioseta	76

Tabla 37. Resultados análisis aniones, expresados en mg/100 g suelo, en Canfranc pueblo ...	78
Tabla 38. Resultados análisis aniones, expresados en mg/100 g suelo, en Villajuanita	79
Tabla 39. Resultados análisis aniones, expresados en mg/100 g suelo, en Jaca	80
Tabla 40. Resultados de los cloruros (mg/L) del estudio de (Bäckström, et al., 2004)	81

Índice de figuras

Figura 1. Quitanieves de empuje (Huesca).....	4
Figura 2. Tubo de escape corroído por la sal, de un coche de la zona. Elaboración propia	12
Figura 3. Mapa de la zona donde se han ubicado los puntos de muestreo	20
Figura 4. Punto de muestreo ubicado en Rioseta (tramo 1).....	21
Figura 5. Punto de muestreo ubicado en Canfranc pueblo (tramo 1).....	21
Figura 6. Punto de muestreo ubicado en Villajuanita (tramo 2).....	21
Figura 7. Punto de muestreo ubicado en las afueras Jaca (tramo 3).....	22
Figura 8. Estaciones de aforo de Canfranc pueblo y Jaca	22
Figura 9. Máquina quitanieves con esparcidor de sal en la N-330.....	24
Figura 10. Agujeros de distintas tomas de muestra en Canfranc pueblo (para preparación de muestra compuesta)	24
Figura 11. Barrena extrayendo suelo de aproximadamente 20 cm.....	25
Figura 12. Bolsas con muestra de suelo en el punto de muestreo de Rioseta.....	25
Figura 13. Preparación pasta saturada	28
Figura 14. Cromatogramas de los patrones estudiados inyectados con dos fases móviles.....	35
Figura 15. Cromatograma multipatrón fluoruros (40 mg/L), cloruros (70 mg/L), nitratos (40 mg/L) y sulfatos (50 mg/L)	36
Figura 16. Resultados ensayos de extracción aniones en muestras de suelo	37
Figura 17. Cromatograma del extracto de suelo Rioseta a 3 m tomada el 3 de febrero	39
Figura 18. Representación gráfica evolución pH y caudal en las dos zonas de muestreo	43
Figura 19. Representación gráfica evolución conductividad y caudal en zonas de muestreo....	44
Figura 20 a. Representación gráfica evolución sodio (mg/L) en zonas de muestreo	45
b. Representación gráfica evolución sodio (mg/h) en zonas de muestreo.....	45
Figura 21. Representación gráfica evolución potasio (mg/L y mg/h) en zonas de muestreo	46
Figura 22. Representación gráfica evolución magnesio (mg/L y mg/h) en zonas de muestreo .	46
Figura 23. Representación gráfica evolución calcio (mg/L y mg/h) en zonas de muestreo.....	47
Figura 24 a. Representación gráfica evolución cloruros (mg/L) en zonas de muestreo	47
b. Representación gráfica evolución cloruros (mg/h) en zonas de muestreo.....	48
Figura 25. Representación gráfica evolución fluoruros (mg/L y mg/h) en zonas de muestreo ...	48
Figura 26. Representación gráfica evolución sulfatos (mg/L y mg/h) en zonas de muestreo....	49
Figura 27. Evolución pH actual según fecha y distancia a la carretera en Rioseta	51
Figura 28. Evolución pH actual según fecha y distancia a la carretera en Canfranc.....	51
Figura 29. Evolución pH actual según fecha y distancia a la carretera en Villajuanita	51
Figura 30. Evolución pH actual según fecha y distancia a la carretera en Jaca.....	52
Figura 31. Evolución conductividad según fecha y distancia a la carretera en Rioseta	54
Figura 32. Evolución conductividad según fecha y distancia a la carretera Canfranc pueblo. ...	55
Figura 33. Evolución conductividad según fecha y distancia a la carretera en Villajuanita	55

Figura 34. Evolución conductividad según fecha y distancia a la carretera en Jaca.....	56
Figura 35. Evolución contenido sodio soluble en muestras de Rioseta	58
Figura 36. Evolución contenido sodio soluble en muestras de Canfranc pueblo	59
Figura 37. Evolución contenido sodio soluble en muestras de Villajuanita	61
Figura 38. Evolución contenido sodio soluble en muestras de Jaca	62
Figura 39. Evolución contenido sodio intercambiable en muestras de Rioseta.....	64
Figura 40. Evolución contenido sodio intercambiable en muestras de Canfranc pueblo.....	65
Figura 41. Evolución contenido sodio intercambiable en muestras de Villajuanita	67
Figura 42. Evolución contenido sodio intercambiable en muestras de Jaca	68
Figura 43. Clasificación suelos de Rioseta según el RAS y la conductividad eléctrica	70
Figura 44. Clasificación suelos de Rioseta según el PSI y la conductividad eléctrica.....	71
Figura 45. Clasificación suelos de Canfranc pueblo según el RAS y la conductividad eléctrica	72
Figura 46. Clasificación suelos de Canfranc pueblo según el PSI y la conductividad eléctrica..	73
Figura 47. Clasificación suelos de Villajuanita según el RAS y la conductividad eléctrica	74
Figura 48. Clasificación suelos de Villajuanita según el PSI y la conductividad eléctrica.....	74
Figura 49. Clasificación suelos de Jaca según el RAS y la conductividad eléctrica.....	75
Figura 50. Clasificación suelos de Jaca según el PSI y la conductividad eléctrica	76
Figura 51. Evolución del contenido en cloruros muestras de Rioseta.....	77
Figura 52. Evolución del contenido en cloruros muestras de Canfranc pueblo.....	78
Figura 53. Evolución del contenido en cloruros muestras de Villajuanita	80
Figura 54. Evolución del contenido en cloruros muestras de Jaca	81

1. Introducción

1.1. Utilización de cloruro sódico (sal) como agente para el deshielo en las carreteras

La utilización de **cloruro sódico (NaCl)**, llamado comúnmente sal, es un método barato y efectivo contra las nevadas. El efecto que produce en la nieve es el de impedir que se formen placas de hielo, muy peligrosas para el tráfico rodado y de peatones. Es decir, la sal “derrite” la nieve ayudando a despejar el asfalto de eventuales accidentes y resbalones (Fernández-Muerza, 2012).

La sal (cloruro sódico) no disminuye el punto de congelación del agua, la mezcla sal/agua forma una disolución que tiene su punto de congelación inferior al del agua pura (0 °C). En una disolución óptima de sal y agua (23% de cloruro sódico y 77% de agua) el punto de fusión sería de -21 °C. De manera que, teóricamente se puede impedir la formación de hielo hasta los -21 °C echando sal al agua (hielo/nieve), aunque en la práctica será una temperatura superior dado que no se puede dosificar la cantidad de sal adecuada a cada situación. Cuando el cristal de cloruro sódico se une con el hielo, los átomos de cloro y de sodio atraen a las moléculas de agua, rompiendo los enlaces de puentes de hidrogeno. Los iones de sodio (Na^+) al ser más pequeños que los cloruros (Cl^-) pueden penetrar dentro de la estructura del agua. La carga positiva de los iones sodio atrae a la carga negativa del oxígeno, rompiendo el puente de hidrogeno de la molécula de agua. Finalmente, se disuelven los iones cloruro y sodio entre las moléculas de agua, que han roto todos los puentes de hidrogeno, y por tanto la disolución se vuelve líquida (mezcla sal/agua, anteriormente comentada). Los iones cloruro y sodio se interponen entre las moléculas de agua y evitan que se vuelvan a establecer los enlaces por puentes de hidrogeno, de manera que la disolución se mantiene líquida por debajo del punto de fusión del hielo puro, que son 0 °C (Paul, 2009).

Hay dos tipos principales de productos químicos de deshielo, orgánicos e inorgánicos. Dentro de los inorgánicos, los más empleados, los principales son los **cloruros de sodio (NaCl)**, de calcio (CaCl_2), de magnesio (MgCl_2), y de potasio (KCl); siendo el primero el más utilizado. Debido a su composición química, generalmente se les llama "**sales de deshielo**". Las ventajas de este tipo de sustancias químicas es el bajo costo, que es casi una décima parte de lo que cuestan las sustancias orgánicas; pero por otro lado, las consecuencias en el medio son bastante graves (Dai, et al., 2012). Dentro de los orgánicos, uno de los más usados es el acetato de potasio (CH_3COOK). Es eficaz y casi no corrosivo, pero el coste es demasiado alto para aplicarlo ampliamente, por lo que su uso, por lo general, es sólo en aeropuertos.

El deshielo de los caminos y carreteras ha sido practicado extensamente en Europa y Norte América desde los años 60, intentando minimizar los retrasos y accidentes de tráfico asociados al pavimento resbaladizo (Pedersen, et al., 2000). El cloruro sódico fue empleado por primera vez, para evitar el hielo en una carretera, en el año 1938 como un experimento en New

Hampshire (EE.UU.). Para el invierno de 1941/42 ya se empleaban 5.000 toneladas de sal en las carreteras de EE.UU. Desde entonces, la utilización de sal se ha extendido de forma masiva, alcanzándose actualmente los 18 millones de toneladas de cloruro de sodio al año en EE.UU. El volumen de sal repartida sobre nuestras carreteras es mayor cada año que pasa. A ello contribuye, sin duda, el hecho de que es relativamente barata y de que puede encontrarse bastante cerca del lugar donde es requerida (Richardson, 2012).

En Suecia, la sustancia más frecuente utilizada para el deshielo de las carreteras es el cloruro sódico (NaCl). La Administración Sueca de carreteras (Swedish Road Administration, SRA) usa de 200.000 a 250.000 toneladas de NaCl al año con el fin de deshelar las carreteras nacionales, con un ratio de aplicación de entre 5 y 15 toneladas/km de carretera (Lundmark & Olafsson, 2007). En Canadá, anualmente se utilizan aproximadamente de 9 a 10 millones de toneladas de NaCl, alrededor de 0,3 millones de toneladas de cloruro de calcio (CaCl₂) y unos 11 millones de toneladas de áridos. Se estima que la tasa de sal en cada aplicación es aproximadamente de 400-800 lb/mi (aprox. 100-250 kg/km), estimando así que en las carreteras con mayor actuación se aplican más de 50 t/mi (aprox. 31 toneladas/km) anualmente (Ramakrishna & Viraraghavan, 2005). El Instituto de la Sal de Norte América sugirió en 2007 tasas de aplicación de NaCl desde los 300 a los 800 lb/mi (aprox. 85-225 kg/km) por carril de material sólido y de ese NaCl, entre 1/3 y 1/4 destinado para la elaboración de salmuera al 23%. En Milwaukee (EE.UU.) una tasa de aplicación de 85 kg/km (300 lb/mi) de NaCl sobre un espesor de hielo de 0,5 cm; dio como resultado una solución de sal inicial de 69.000 a 200.000 mg/L durante el grueso del deshielo. El escurrimiento de suelo circundante y el agua resultante tras este tipo de aplicaciones pueden tener una concentración de sal del orden de miles de miligramos por litro (Fay & Shi, 2012).

En **Europa**, la nieve y el hielo en las carreteras es un gran problema, dado que por su situación geográfica durante los inviernos la nieve y las bajas temperaturas son frecuentes. Por lo que es habitual el uso de sustancias químicas para paliar estos efectos. La Tabla 1 muestra un listado de países europeos con las sustancias que se usaron en 2002 en sus carreteras, para el deshielo y las cantidades aplicadas.

En **España**, el Ministerio de Fomento dispone para la temporada 2014/2015, en la Red de Carreteras del Estado, de 1.330 máquinas quitanieves y 236.300 toneladas de fundentes, principalmente sal, distribuidas en 367 almacenes y 510 silos (Moncloa, 2015). Durante la campaña 2013/14, el Ministerio de Fomento, que gestiona los más de 26.000 km de la red de carreteras del Estado, distribuyó más de 150.000 toneladas de sal y fluoruro cálcico, y 115 millones de litros de salmuera (RadioHuesca, 2014).

Tabla 1. Productos de control de nieve y hielo en carreteras en los países que participaron en un estudio europeo de 2002 de las prácticas de mantenimiento de invierno (Houska, 2002).

País	Productos usados para el deshielo	Toneladas métricas	Periodo de uso
Austria	NaCl, CaCl ₂	*	Nov. – Marzo
Alemania	NaCl, CaCl ₂ , MgCl ₂	2.000	Nov. – Marzo
Bélgica	NaCl, CaCl ₂	113	Oct. – Abril
Croacia	NaCl	*	*
Dinamarca	NaCl	115	Oct. – Abril
Eslovenia	NaCl, CaCl ₂ , MgCl ₂	*	*
España	NaCl, CaCl₂	80	Oct. – Abril
Finlandia	NaCl	*	Oct. – Abril
Francia	NaCl, CaCl ₂	400 – 1.400	Nov. – Marzo
Gran Bretaña	NaCl, CaCl ₂	2.200	*
Hungría	NaCl, CaCl ₂	*	Nov. – Marzo
Irlanda	NaCl	30 – 70	Nov. – Abril
Islandia	NaCl, CaCl ₂	*	Oct. – Abril
Noruega	NaCl	83	Oct. – Abril
Países Bajos	NaCl, CaCl ₂	135	Oct. – Abril
Polonia	*	*	*
Republica Checa	NaCl, CaCl ₂ , MgCl ₂	215	Nov. – Abril
Rumania	NaCl	108	Nov. – Marzo
Suecia	NaCl	300	Oct. – Abril
Suiza	NaCl, CaCl ₂	*	Oct. – Abril

* Dato no disponible

Con respecto a **Aragón**, el Ministerio de Fomento dispone para la comunidad de 123 máquinas quitanieves, de las cuales 119 son de empuje y 4 son dinámicas. Además, dispone de 30 almacenes de fundentes, distribuidos por toda la comunidad, con una capacidad de 13.650 toneladas. También cuenta con 76 silos de almacenamiento con capacidad total de 6.950 toneladas, 20 plantas y 32 depósitos de salmuera con capacidad de 713.000 L y 11 cañones antialudes, repartidos estratégicamente por la comunidad para que los temporales de frío y nieve afecten lo mínimo posible a las carreteras aragonesas.

La subdelegación del gobierno de **Huesca**, cuenta con un plan de emergencias de nevadas sobre la red de carreteras de la provincia. En la temporada 2013-2014 se estima que las nevadas pudieron afectar a más de 900 km de autovías y carreteras, sólo en la provincia de Huesca. Dentro de este plan, la subdelegación del gobierno cuenta con diversos medios materiales: 38 quitanieves (34 de empuje y 4 dinámicas) (Figura 1); 5 almacenes y 23 silos de fundentes con capacidad para 4.760 toneladas; 6 plantas de salmuera con una capacidad de 235.000 L; 9 estaciones meteorológicas, 11 cañones antialudes en la N-330 y N-330a y un

centro de información 24 h. Además, se dispone de 41 puntos de concentración de vehículos, por si fuera necesario detener a los vehículos pesados (Europa, 2013). Con respecto a la campaña 2014/2015, los medios apenas han variado con respecto a la anterior, para la provincia de Huesca (Diario Aragones, 2014).



Figura 1. Quitanieves de empuje (Huesca). Foto de archivo (Diario Aragones, 2014).

A pesar de sus beneficios, que ya se han comentado, utilizar sales de deshielo de forma masiva e indiscriminada conlleva **negativas consecuencias ecológicas**, económicas y sanitarias. En un informe del año 2000, el Ministerio de Medio Ambiente Canadiense señalaba que la utilización de sal para el deshielo llega a producir daños graves en plantas y árboles ubicados a 200 m de las carreteras tratadas con sal. Diversos expertos explican, además, que en concentraciones elevadas, la sal puede incrementar la acidez del agua y provocar efectos similares a los de la lluvia ácida. Así como, otros efectos en los ecosistemas, como la inhibición de la capacidad de absorber agua en plantas y árboles, **salinización del suelo y del agua superficial** o subterránea (acuíferos) o transformación de las propiedades de ciertos minerales.

Según los distintos sistemas de difusión de la sal en la carretera, su distribución en el medio que le rodea varía, teniendo en cuenta que los diferentes mecanismos empleados (aplicación de sal o de salmuera) que son capaces de llevar la sal a diferentes distancias de la carretera. El método más frecuente de esparcimiento es directamente sobre la superficie del asfalto, la sal que se encuentra en esta situación suele ser arrastrada por la escorrentía e infiltrada en el suelo próximo a la superficie de asfalto, también puede terminar en zanjas o sistemas de drenaje, o incluso podrá ser transportada directamente a las aguas subterráneas. Otra opción es la propagación aérea, se puede producir en el esparcimiento normal debido al aerosol desprendido de la sal, a la “salpicadura” que arrastra el viento cuando se usan salmueras o incluso al uso de quitanieves dinámicos, que pueden transportar la sal a diferentes distancias antes de que se deposite sobre el suelo o la vegetación, e incluso en los casos con viento moderado pueden producirse transportes a largas distancias. La distancia de transporte está influenciada por varios factores tales como el tipo de carreteras y tráfico que circule por ellas, el tipo y características de las precipitaciones, el viento, las condiciones ambientales, la orografía

del terreno, la presencia o no de vegetación que actué como barrera u obstáculo, etc. (Lundmark & Olafsson, 2007).

1.2. Efectos de la presencia de sal en el suelo

Las sales de cloruros son los productos químicos más utilizados para el deshielo de las carreteras, como ya se ha comentado en el apartado anterior, sirven como depresores del punto de congelación del agua de la carretera durante el invierno. El aumento de la salinidad en el agua y en el suelo, así como la degradación del medio ambiente a lo largo del borde de la carretera, junto con la infiltración de cationes (principalmente Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} y K^+) y del anión cloruro (Cl^-) en los suelos y el agua, son las mayores preocupaciones asociadas con el uso de sales de cloruros (Fay & Shi, 2012).

Las partículas del suelo están cargadas negativamente, adhieren y retienen cationes del agua (por ejemplo, el Na^+), mientras facilitan el transporte de aniones (por ejemplo, el Cl^-). Elevadas concentraciones de cationes sodio (Na^+) en el suelo tienden a desplazar a los cationes de origen natural (Ca^{2+} y Mg^{2+} , principalmente) y dispersan las partículas orgánicas e inorgánicas de los poros del suelo, reduciendo la permeabilidad y la aireación y aumentando el flujo superficial, la escorrentía y con ello la erosión (Public Sector Consultants, 1993) (Ramakrishna & Viraraghavan, 2005). Se ha demostrado que los aniones cloruro (Cl^-) movilizan metales pesados desde el suelo al agua subterránea (Sucoff, 1975) (TRB, 1991). Mientras que los cationes sodio (Na^+) pueden desplazar metales en el suelo, cuyo efecto puede verse agravado por el alto contenido de arcilla y una proporción elevada de sodio intercambiable (Environment Canada, 2010).

El catión sodio es altamente soluble en agua y puede disgregar las partículas de arcilla y evitar su unión, produciendo la pérdida de la estructura del suelo y con ello la pérdida de sus propiedades inherentes. En cambio, los cationes de calcio (Ca^{2+}) y magnesio (Mg^{2+}) aumentan la estabilidad, la permeabilidad y la aireación del suelo, a través de las partículas orgánicas e inorgánicas (Defourny, 2000) (Fay & Shi, 2012). La acumulación de sodio en el suelo puede causar aumento de la densidad del mismo, reducción de la permeabilidad, mayor alcalinidad, retención de humedad y pérdida de fertilidad, lo que conlleva reducción en el crecimiento de las plantas y aumento de la erosionabilidad (TRB, 1991). La migración del cloruro sódico a través de los suelos puede causar "hinchazón" del mismo, aumento de la conductividad eléctrica, pérdida de la estabilidad del suelo por la sequía y humectación a ciclos, causando con ello estrés osmótico y movilización de nutrientes y metales que afectan de manera localizada al medio ambiente (Ramakrishna & Viraraghavan, 2005) (Environment Canada, 2010). Los cambios en la microestructura del suelo, inducidos por la contaminación producida por la aplicación de la sal, ha demostrado que causa el transporte de nutrientes y metales pesados desde el borde de la carretera a las aguas receptoras (Defourny, 2000) (Fay & Shi, 2012).

De todos los efectos que produce la aplicación de sal en el suelo, comentados en el párrafo anterior, cabe destacar los tres principales: (1) efecto osmótico, (2) efecto iónico específico y (3) efecto del sodio intercambiable. No solo por su efecto directo en el suelo, sino porque afecta a una de las principales características del mismo, su capacidad para albergar vegetación.

1) Efecto osmótico: la presencia de sales en la solución del suelo reduce la disponibilidad hídrica para la planta al aumentar la presión osmótica, dado que las raíces de las plantas son una membrana semi-permeable que permite el paso de agua por osmosis, para equilibrar los gradientes. Puede llegar un momento en que la cantidad de sales sea tal, que a pesar de que el suelo contenga agua, la planta no pueda extraerla, ya que la solución del suelo tenga mayor cantidad de sales que la propia planta y la osmosis se producirá en sentido contrario (la planta cede agua al suelo) sufriendo con ello estrés hídrico (sequía fisiológica).

2) Efecto iónico específico: al efecto osmótico, hay que añadir la acción tóxica de determinados iones. Este efecto puede ser debido a la toxicidad directa causada por la acumulación de un determinado ion, por la formación de productos tóxicos para la planta o bien por la interacción en el equilibrio nutritivo de la misma. Los principales elementos con efecto iónico específico son: el sodio (Na^+), el cloruro (Cl^-) y el boro (B^{3+}) pero su efecto varía entre las diferentes especies vegetales. Los iones sodio y cloruro se ha demostrado que provocan fenómenos de competencia a nivel de absorción con el potasio (K^+) y los nitratos (NO_3^-), respectivamente, nutrientes esenciales para las plantas.

3) Efecto del sodio intercambiable: la abundancia de sodio frente al calcio y magnesio absorbido en las arcillas del suelo puede determinar la individualización y dispersión de estas partículas (suelo alcalino o sódico). Bajo estas condiciones, la aireación puede ser deficiente, lo que puede llevar a problemas de germinación o podredumbres en las plantas. Según la teoría de la doble capa de Gouy-Chapman (Poljakoff-Mayber & Gale, 1975), las partículas de arcilla compensan sus cargas negativas rodeándose de cationes, los cuales se ven sometidos a dos tendencias opuestas que son, por una parte una fuerza electrostática de atracción (entre las partículas de arcilla y los cationes) y por otra parte, una fuerza de difusión (de los cationes entre sí). Dependiendo de la interacción entre estas dos fuerzas, las arcillas se encuentran más comprimidas o difusas. La intensidad de dichas fuerzas viene dada por la carga de los cationes presentes y por la concentración electrónica del suelo. Esto quiere decir, que ante la presencia de sodio, un catión monovalente que desplaza al calcio en el suelo y en bajas concentraciones de electrones en el suelo, las arcillas se dispersan, pierden su floculación (su capacidad para formar agregados) produciéndose su individualización, deja de haber interacción entre las partículas de arcilla, lo que provoca que aumente su movimiento y que colapse la porosidad del suelo al no dejar espacio entre ellas. Con ello se desmoronan los agregados del suelo, la porosidad se vuelve ineficaz, degradándose la estructura edáfica. A nivel superficial, se puede producir un encostramiento que condiciona una baja infiltración hídrica. Esto a su vez, provoca escorrentía, erosión, ineficacia en el uso del agua y daños al cultivo por encharcamiento

temporal (Poljakoff-Mayber & Gale, 1975); además una vez seca la costra puede ser lo suficientemente dura como para no poder ser atravesada por la plántula recién germinada (Agassi, et al., 1981) (Badía, 1992).

Muchos autores han hecho hincapié en el efecto negativo de los agentes para el deshielo usados en la carretera sobre la vegetación cercana a ella (Viskari & Kärenlampi, 2000) (Kayama, et al., 2003) (Trahan & Peterson, 2007). Las altas concentraciones de sodio y cloruros inhiben las funciones de la membrana celular, provocando estrés osmótico, plasmólisis celular y disminución de los niveles de clorofila, dando lugar a trastornos en la fotosíntesis. La influencia del NaCl en las plantas puede ser tanto directa (alta absorción y acumulación de iones sodio y cloruro) como indirecta (influencia sobre las propiedades del suelo y biodisponibilidad de los nutrientes de las plantas). La respuesta más frecuente de las plantas al alto contenido de NaCl en el suelo es la clorosis foliar y en casos más graves la necrosis. La influencia negativa de las sustancias químicas usadas para el deshielo viene agravada por unos aditivos químicos, llamados “agentes anti-aglomerantes”, añadidos para mejorar la efectividad de la sal. Estos agentes están formados por complejos de cianuro (ferrocianuro de sodio o hierro), cromatos y fosfatos, todas ellas sustancias altamente contaminantes por su toxicidad (Galuszka, et al., 2011).

(Pedersen, et al., 2000) estudiaron el patrón de deposición de la sal aplicada y las concentraciones resultantes en el suelo, determinadas en las medianas plantadas de dos importantes vías de acceso a Copenhague (Dinamarca) con limitación de velocidad de 70 km/h. El objetivo del estudio fue evaluar el efecto de la distancia desde el borde de la carretera, con el objeto de probar diferentes medidas de protección con esteras de paja. Se observó, que la concentración en el suelo tras la deposición del cloruro sódico aplicado, se redujo significativamente en los primeros 2 m desde el borde de la carretera, en comparación con las zonas más alejadas. Esteras de paja montadas como una falda alrededor del tronco del árbol no constituían una protección adecuada contra la niebla salina o salpicaduras y se obtuvieron altas concentraciones de cloruro sódico en el agua del suelo. Por el contrario, la protección con esteras de paja en todos los lados de los árboles se tradujo en un efecto pequeño pero mensurable. Las mayores concentraciones de cloruro sódico en el suelo se observaron durante el invierno. Concluyendo que la plantación de medianas a una distancia de más de 2 m del borde de la carretera es más eficaz que el uso de esteras de paja en la reducción de los efectos indeseables de la deposición de niebla salina en los árboles, así como la concentración de sal en el suelo.

En el invierno de 2002, hubo grandes nevadas en la ciudad de Pekín (China), para la viabilidad de la ciudad se usaron químicos para derretir la nieve en la calle. Esa primavera murieron 370.000 cercas vegetales, así como 10.000 árboles y arbustos; y 30.000 m² de pastizales fueron dañados. Después de analizar la nieve de las carreteras principales y el suelo, de alrededor de las plantas heridas o muertas, se encontró que el contenido de sal en el suelo

era 392 veces mayor que el valor normal. Mientras que el contenido de Cl⁻ fue aún mayor, de unas 1000 veces más que el nivel normal. Especialistas señalaron que la nieve con alto contenido de químicos infiltrados y acumulados alrededor raíces de las plantas, es lo que lleva a la sal a causar graves daños o matar las plantas cercanas (Zhang & Gao, 2008) (Cong, et al., 2005) (Dai, et al., 2012).

(Lundmark & Olafsson, 2007) hicieron una comparación de la capacidad, de tres métodos diferentes, para describir la deposición y distribución del cloruro sódico utilizado para el deshielo en el entorno de la carretera donde se ha llevado a cabo la aplicación. Adoptando un modelo matemático que incluye dos mecanismos de transporte (salpicadura y rociado), estimaron que el importe total de la deposición en el aire sobre el terreno desde los 0 m hasta los 100 m de la carretera, es aproximadamente un 45% de la sal aplicada. La mayor parte del cloruro sódico se transporta por el aire y el resto termina dentro de los 10 m más cercanos a la carretera.

1.3. Efectos de la presencia de sal en el agua

El incremento de los niveles de sodio en el agua potable, por la aplicación excesiva de NaCl en las carreteras, puede suponer riesgos para la salud. Hay abundantes pruebas que demuestran que las sales de cloruro tienden a acumularse en los sistemas acuáticos (Mason, et al., 1999) (Kaushal, et al., 2005). Además, la presencia de sales de cloruro pueden liberar el mercurio y otros metales pesados de los sedimentos de los lagos o del suelo, a través de procesos de intercambio iónico (Jones, et al., 1992) (Fay & Shi, 2012). Los cloruros también pueden afectar a la función de los ecosistemas acuáticos, por la inhibición de las actividades microbianas, tales como la desnitrificación (Groffman, et al., 1995) (Cooper, et al., 2014).

A pesar de aumentar la conciencia de los riesgos potenciales para la calidad del agua debido a la aplicación de sal a la carretera, todavía se desconoce la dinámica, en el agua de escorrentía, de los iones sodio y cloruro así como de otros componentes de las sales de la carretera. Por otro lado, existen pocos estudios de investigación sobre el destino y el transporte de la sal de carretera en las aguas subterráneas o la importancia de la interacción de las aguas superficiales con las subterráneas para la salinización de los ecosistemas fluviales (Cooper, et al., 2014).

El cloruro sódico, a diferencia de los solutos orgánicos, no puede ser consumido por la fauna acuática, por lo cuál las formas que se tienen para disminuir su concentración son la absorción por parte de las plantas, que es mínima, o su dilución dentro de la masa de agua. Las entradas de cloruro sódico en los medios acuáticos se producen de forma errática, ya que depende de la forma en la que se transporte hasta ese medio. Estas entradas y diluciones de la sal en el medio acuático se producen en varias escalas temporales, desde el agua superficial rápida donde la salinidad puede ser elevada sólo por minutos u horas, hasta los flujos de agua subterránea que se mueven en escalas de semanas a años. Por lo tanto, es difícil realizar un

seguimiento de las fuentes de sal y el destino final de esta, así como la predicción de la salinización de los cuerpos de agua río abajo y de los reservorios de agua potable (Cooper, et al., 2014).

La mayoría de los estudios realizados con el objetivo de evaluar los efectos de la presencia de sal en el medio acuático tienen un punto en común, un pico de concentración de cloruro en la época invernal y una relativa estabilidad durante el resto del año. Pero en algunos casos, era apreciable también un pico durante el verano. Una de las principales razones de la existencia de altos niveles de cloruro durante el verano es el flujo base, el volumen de agua de la cuenca es el mínimo, por lo que las concentraciones aumentan. Todo lo anterior se suma a la acción del humus que mediante el intercambio catiónico atrapa el sodio y deja pasar el cloruro a las aguas subterráneas, donde permanece como reservorio que descarga durante el verano. Las concentraciones de cloruro son menos acusadas en las grandes cuencas, en comparación con las masas de agua más pequeñas, dado que a mayor volumen de agua más diluida está la concentración de cloruro. Por lo tanto, las aguas superficiales de grandes cuencas son generalmente consideradas como de bajo riesgo en relación con la contaminación debida a la sal de la carretera (Ramakrishna & Viraraghavan, 2005).

Los impactos más comunes en las aguas superficiales causados por la sal son:

- Cambio en el gradiente de densidad y estratificación: la escorrentía contaminada por la sal altera las características físicas y ecológicas de los lagos. Si la escorrentía contiene grandes cantidades de sal, la densidad del flujo de entrada de agua aumenta, provocando la estratificación de los lagos. La mezcla estacional de las aguas de los lagos es esencial para mantener la vida animal y vegetal, ya que distribuye el oxígeno y los nutrientes (Jones, et al., 1992). Una mezcla incompleta de los iones de sal que entran en los lagos, crean capas de diferentes densidades y puede causar el agotamiento de oxígeno. La estratificación de los lagos, inducida por la sal de las carreteras se observó en varios lagos estadounidenses, en el First Sister Lake y el Ann Arbor, en Michigan (Judd & Stegall, 1982), y en el Irondequoit Bay, en Rochester, Nueva York (Diment, et al., 1973). Los primeros observaron una baja demanda de oxígeno en las aguas más profundas del First Sister Lake para un período prolongado de tiempo, causando cambios perjudiciales en la vida animal y vegetal en el lago. Se percataron de que zonas más profundas del lago carecían de oxígeno durante unos diez meses al año, y que por debajo de los tres metros de profundidad la demanda de oxígeno era prácticamente depresiva durante cerca de ocho meses. Algunos investigadores señalan que si el uso actual de sales de deshielo continúa, puede ocurrir un cambio en las especies acuáticas, hacia las que son más tolerantes a la salinidad en algunos lagos.

- La sal estimula el crecimiento de las algas: (Briggins & Walsh, 1989) descubrieron que el sodio podía aumentar el crecimiento de algas verde-azules (*Cyanobacterias*), estimulando así la proliferación molesta de las mismas. Las concentraciones de sodio superiores a los 40 mg/L pueden activar el crecimiento indebido de algas verde-azules, causando eutrofización. Por

ejemplo, se requieren tan solo 5 mg/L de sodio para proporcionar una óptimo crecimiento de la *Anabaena cylindrica*, un tipo de alga verde-azul. Esto demuestra la posible relación que puede existir entre la eutrofización y la sal de las carreteras (EPA, 1971).

- Liberación de metales por el NaCl: la concentración elevada de NaCl en los cuerpos de agua influye en el intercambio iónico, liberando metales tóxicos (por ejemplo, mercurio) que están presentes en los sedimentos (Gales & Vandermuelen, 1992). El cloruro presente en el agua, en grandes concentraciones, puede atraer a los cationes de los sedimentos (como el Hg^{2+}) y disolverlos en el agua (Ramakrishna & Viraraghavan, 2005).

A diferencia de las aguas superficiales que tienen el poder casi ilimitado de dilución debido a su caudal y al volumen implicado, una masa de agua subterránea tiene un volumen más definido y con menor posibilidad de variación. Además, entra en juego el hecho de que la mayoría de las aguas subterráneas son prácticamente estancas, no fluyen, por lo que es mucho más fácil la acumulación de elementos. Las soluciones salinas pueden filtrarse a través de las capas superiores del suelo, pero la cantidad de iones retenido depende de la naturaleza del suelo, su capacidad de permeabilidad, de intercambio iónico, la cubierta vegetal existente, el tipo de ion, el nivel de humedad en el suelo, y la profundidad de la masa de agua. Las variaciones estacionales en la composición iónica de la masa de agua no son muy pronunciadas debido a la lenta entrada y salida de agua (Ramakrishna & Viraraghavan, 2005).

El impacto más significativo de la sal de deshielo de las carreteras en las aguas subterráneas, es la contaminación del suministro de agua para el consumo, principalmente la alteración de las características organolépticas (sabor salado) del agua para beber. (Pollock & Toler, 1973) estudiaron el efecto de las sales de deshielo en los suministros de agua subterránea en Massachusetts. Las muestras fueron recolectadas en 10 sitios diferentes de los pozos instalados a varias profundidades. Encontraron que en algunas localidades, la concentración de cloruro había aumentado más allá de los 250 mg/L, que es el límite recomendado por la USEPA (Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos) para el suministro de agua potable. Resultados similares fueron encontrados en los pozos de carretera del condado de Manistee en Michigan y en otros estados como Wisconsin, Illinois, Nuevo Hampshire, Maine, Ohio y Connecticut (EPA, 1971) (Ramakrishna & Viraraghavan, 2005).

La contaminación de los sistemas acuáticos también afecta a la fauna que reside en ellos. (Karraker, et al., 2008) estudiaron, mediante experimentos en charcas, como afecta la salinidad a la capacidad reproductiva de los anfibios. Demostraron experimentalmente que anfibios como *Ambystoma maculatum* (salamandra moteada) y *Lithobates sylvaticus* (rana de bosque o rana de madera) veían reducida su supervivencia en zonas donde la concentración de NaCl era elevada. Igualmente observaron descensos en la supervivencia de los embriones y larvas de *Ambystoma maculatum* en aguas con conductividades de 500 μ S (145 mg/L de Cl^-), mientras que la *Lithobates sylvaticus* mostró ser más tolerante a la presencia del NaCl, ya que

no declina su supervivencia larval de manera significativa hasta el rango de conductividades de entre 500 μS y 2000 μS (aprox. de 145 a 628 mg/L de Cl⁻).

(Mayer, et al., 1999) analizaron los impactos generados, a partir de las sales de la carretera, en los ecosistemas bentónicos y acuáticos en Canadá; y encontraron que los estanques y corrientes de drenaje de las zonas urbanas, eran más susceptibles a las sales de la carretera. Además, encontraron que los estanques de aguas pluviales eran una fuente de conductividad elevada y de cloruros a las aguas subterráneas (Cooper, et al., 2014).

Estudios realizados por (Rodrigues, et al., 2010) presentan un análisis preliminar de la variación en la calidad del agua, en el parque natural Serra da Estrela (Portugal), como consecuencia de la aplicación de sales de deshielo, que muestra un aumento de la conductividad total a finales de la primavera y una disminución al final del verano en zonas donde se ha aplicado sal para el deshielo. El análisis factorial realizado apoya los resultados anteriores y demuestra que la variación de la concentración de cloruro sódico es la fuente principal de la varianza de los datos a lo largo del año. Concluyen afirmando que la difusión de la sal durante el invierno crea un impacto local y de temporada en la calidad del agua.

1.4. Legislación internacional y alternativas

La legislación relacionada con el tratamiento de las carreteras con sustancias químicas de deshielo para la vialidad invernal, es prácticamente inexistente, tanto a nivel nacional como internacional. Únicamente existen pequeños esbozos de manuales de buenas prácticas en el tratamiento y dispersión de las sustancias. Una evaluación científica de cinco años del Ministerio de Medio Ambiente de Canadá determinó que en las concentraciones suficientes para mantener la vialidad de forma segura, la sal de la carretera supone un riesgo para las plantas, los animales y el medio ambiente acuático. Posteriormente, se desarrolló una estrategia de gestión de la sal de las carreteras con el fin de minimizar los riesgos ambientales asociados.

En virtud de la Ley de Protección Ambiental de 1999, del 3 de abril de 2004, el Gobierno de Canadá publicó un Código de Buenas Prácticas para la gestión ambiental de la sal de las carreteras. El Código está diseñado para ayudar a los municipios y otras autoridades viales, a gestionar mejor su uso de sales en las carreteras de forma que se reduce su impacto en el medio ambiente, manteniendo la seguridad vial (Environment Canada, 2010).

En el ámbito Europeo la Directiva del Parlamento Europeo y del Consejo 2000/60/CE (Parlamento Europeo, 2000) establece un marco comunitario de actuación en el ámbito de la política de aguas, indicando que es necesario tener en cuenta las actividades humanas dentro de la cuenca de un río con el fin de prevenir y reducir la propagación de contaminantes y lograr buenos status (Thunqvist, 2004). Las sustancias químicas de deshielo serían una de las causas que deterioran el medio acuático, pero no hay ninguna política en concreto que regule su uso en Europa, por lo que esta directiva es la única que podría establecer algo al respecto.

En los últimos años, han aparecido nuevas sustancias anticongelantes para su uso en carreteras, alternativas a los cloruros, con el fin de minimizar su influencia negativa sobre el medio ambiente, los materiales de construcción y la corrosión del metal (Figura 2). Una variedad de compuestos orgánicos se están estudiando como posibles sustancias alternativas. Es el caso del acetato de calcio y magnesio, acetato de potasio, formiato de sodio, calcio formiato, glicol de etileno y urea. Recientemente, se está estudiando un nuevo agente de deshielo, las sales del ácido levulínico producidas del sorgo (Galuszka, et al., 2011).



Figura 2. Tubo de escape corroído por la sal, de un coche de la zona. Elaboración propia.

En la actualidad, los principales anticongelantes usados en los aeropuertos norteamericanos son acetatos y glicoles; para pavimento y aviones, respectivamente. En general, los costes ocultos de la utilización de agentes anticongelantes (por ejemplo, la corrosión y los impactos ambientales que provocan) son mucho mayores que el coste directo de la salazón carretera (Shi, 2005). Por todo ello, se están utilizando formiato de sodio (HCOONa), formiato de potasio (CHKOO), y productos de base agrícola (por ejemplo, los procedentes de la fermentación y el procesamiento de jugo de remolacha, melaza, maíz, y otros productos agrícolas) que han surgido como alternativa potencial al uso de anticongelantes (Fay & Shi, 2012).

Estos productos químicos orgánicos, alternativos a la sal, tales como el acetato de calcio y magnesio ($\text{Ca}_3\text{Mg}_7(\text{CH}_3\text{COO})_{20}$) o el formiato de potasio, generan otros problemas debido al oxígeno que se consume en su descomposición, que altera las condiciones redox y por lo tanto la química del suelo (Amrhein, et al., 1992) (Ostendorf, et al., 1993). El formiato de potasio tiene un menor contenido de carbono y el consumo de oxígeno en su descomposición será más bajo, por lo que se puede esperar que tenga un menor impacto en las condiciones del suelo que los químicos basados en acetato. Los experimentos de laboratorio demuestran que el formiato de potasio tiende a ser menos susceptible a llegar a las aguas subterráneas y acuíferos, que los acetatos (Hellstén & Nystén, 2001), y se ha optado por realizar pruebas de campo en Finlandia al ser una alternativa potencial del NaCl . El comportamiento y los efectos del formiato de potasio en el suelo todavía son desconocidos, siendo vital el conocer su impacto en la química del suelo, en especial sobre la solubilidad y la biodisponibilidad de las sustancias en los bordes de las carreteras (Rasa, et al., 2006).

Todos los componentes de los anticongelantes y abrasivos pueden contribuir a la carga antropogénica de contaminantes sobre el medio ambiente. La variedad de sustancias activas (por ejemplo, depresores del punto de congelación) y aditivos (por ejemplo, inhibidores de la corrosión) que componen los anticongelantes permiten formulaciones únicas que posibilitan adaptarse a una amplia gama de condiciones, promoviendo una preocupación ambiental asociada con cada sustancia. Además, algunas sales de carretera tienen aditivos de base de ferrocianuro como agentes anti-apelmazamiento, aportando una carga de cianuro en los entornos adyacentes (Ramakrishna & Viraraghavan, 2005).

En la Tabla 2 se muestra un resumen de las principales alternativas a la utilización de las sales de cloruro, con sus aplicaciones, coste y principales afecciones al medio, a partir de los autores (Ramakrishna & Viraraghavan, 2005) (Fay & Shi, 2012) (Salt Intitute, 2004).

Tabla 2. Principales alternativas a las sales de cloruro. Elaboración propia.

Alternativa	Efecto	Coste*	Afección en el suelo	Afección en el agua
Abrasivos (arenas y gravas)	Fricción temporal entre la capa de hielo o nieve y el pavimento	Barato, pero se necesitan mayores cantidades	Colapso porosidad suelo y acumulación a largas distancias, (transporte por aire)	Aumento de la turbidez y obstrucción de arroyos y drenajes
Acetatos y formiatos (sodio, potasio, calcio y magnesio)	Baja punto de congelación del agua. Menor efectividad que NaCl	x 17-35 veces	Reduce oxígeno disponible. Moviliza metales pesados y aumenta el pH	Reduce oxígeno disponible, y aumenta la turbidez y la dureza
Glicol	Baja punto de congelación agua	x 28 veces	Se degrada con facilidad. Puede inhibir crecimiento de las plantas	Se degrada con facilidad, pero sus aditivos pueden ser tóxicos
Urea	Baja punto de congelación agua	x 7 veces	Se degrada con facilidad. Aumento nitratos	Se degrada con facilidad, Eutrofización
Derivados de la agricultura	Aditivo de otras sustancias anticongelantes	Barato Subproducto procesos agroalimentarios	Causa situaciones de anoxia por agotamiento oxígeno	Eutrofización

*El coste está calculado en base a la cantidad de veces que es mayor el precio de la sustancia con respecto al precio del NaCl

2. Objetivos

Para la realización de este Trabajo Fin de Grado en Ciencias Ambientales, se ha fijado como **Objetivo general**:

- Determinar la concentración de aniones, cationes y los valores de pH y conductividad en muestras de suelo tomadas al lado de la carretera y en muestras de agua tomadas en el curso del río Aragón, durante la campaña 2013-2014, con objeto de evaluar la influencia de la aplicación de la sal de deshielo.

Y como objetivos específicos a alcanzar:

- Diseñar un plan de muestreo de suelo y agua, a lo largo de la temporada 2013-2014 adecuado para el seguimiento de la influencia de la adición de sustancias químicas para el deshielo en las carreteras seleccionadas para este trabajo fin de grado.

- Poner a punto el procedimiento óptimo para una correcta toma de muestra, tanto de muestras de suelo como muestras de agua.

- Determinar el valor de pH y conductividad en las muestras de suelo y agua. Análisis de los cationes solubles e intercambiables presentes en las muestras de suelo analizadas tras poner a punto la metodología analítica adecuada para su análisis.

- Seleccionar y optimizar el procedimiento para la determinación de los aniones presentes en las muestras de suelo y agua. Optimización del procedimiento de extracción de los aniones del suelo. Optimización del análisis mediante cromatografía iónica de los aniones presentes.

- Interpretación de los resultados obtenidos tras el análisis de todas las muestras de suelo y agua estudiadas.

3. Experimental

3.1. Reactivos, materiales y equipos

En el desarrollo de este trabajo fin de grado se utilizaron los siguientes **reactivos**:

- Acetato de amonio ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$) 96% de pureza (Panreac).
- Bromuro de sodio (NaBr) 98% de pureza (Panreac).
- Biftalato de potasio ($\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_4\text{K}$) % pureza (marca)
- Carbonato de calcio (CaCO_3) al 98% de pureza (Panreac).
- Cloruro de potasio (KCl) 99,5% de pureza (Panreac).
- Cloruro de sodio (NaCl) 99,5% de pureza (Carlo Erba).
- Disolución estándar de Calcio (Ca^{2+}) de 1000 g/L (Panreac).
- Disolución estándar de Magnesio (Mg^{2+}) de 1000 g/L (Panreac).
- Fluoruro de sodio (NaF) 98,5% de pureza (Panreac).
- Hidrogeno fosfato de sodio dodecahidratado ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$) 99% de pureza (Panreac).
- Nitrito de sodio (NaNO_2) 96% de pureza (Probus).
- Nitrato de potasio (KNO_3) 99% de pureza (Panreac).
- Sulfato de potasio (K_2SO_4) 99% de pureza (Panreac).

Además, se prepararon las siguientes **disoluciones**:

- Disolución de acetato de amonio ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$) 1 M. Se pesan 40,146 g de $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ en balanza analítica, se disuelven en agua destilada y trasvasan a un matraz aforado de 500 mL.
- Disolución de cloruro de potasio (KCl) 0,1 M. Se pesan 3,747 g de KCl en balanza analítica, se disuelven en agua destilada y se trasvasan a un matraz aforado de 500 mL.
- Disolución patrón de 1000 mg/L bromuros (Br^-). Se pesan 0,0321 g de NaBr en balanza analítica, se disuelven en agua destilada y se trasvasan a un matraz aforado de 25 mL.
- Disolución patrón de 1000 mg/L cloruros (Cl^-). Se pesan 0,052 g de KCl en balanza analítica, se disuelven en agua destilada y se trasvasan a un matraz aforado de 25 mL.
- Disolución patrón de 1000 mg/L fluoruros (F^-). Se pesan 0,0553 g de NaF en balanza analítica, se disuelven en agua destilada y se trasvasan a un matraz aforado de 25 mL.
- Disolución patrón de 1000 mg/L fosfatos (PO_4^{3-}). Se pesan 0,0943 g de $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ en balanza analítica, se disuelven en agua destilada y se trasvasan a matraz aforado de 25 mL.
- Disolución patrón de 1000 mg/L nitratos (NO_3^-). Se pesan 0,041 g de KNO_3 en balanza analítica, se disuelven en agua destilada y se trasvasan a un matraz aforado de 25 mL.
- Disolución patrón de 1000 mg/L nitritos (NO_2^-). Se pesan 0,0375 g de NaNO_2 en balanza analítica, se disuelven en agua destilada y se trasvasan a un matraz aforado de 25 mL.
- Disolución patrón de 1000 mg/L potasio (K). Se pesan 1,005 g de KCl en balanza analítica, se disuelven en agua destilada y se trasvasan a un matraz aforado de 1 L.
- Disolución patrón de 1000 mg/L sodio (Na). Se pesan 1,005 g de NaCl en balanza analítica, se disuelven en agua destilada y se trasvasan a un matraz aforado de 1 L.

- Disolución patrón de 1000 mg/L sulfatos (SO_4^{2-}). Se pesan 0,0453 g de K_2SO_4 en balanza analítica, se disuelven en agua destilada y se trasvasan a un matraz aforado de 25 mL.

Para el análisis de las muestras de suelo y agua del presente trabajo fin de grado además del material básico de laboratorio, como son las pipetas, probetas, matraces aforados, vasos de precipitado, tubos de ensayo, embudos de decantación y buretas, se utilizaron los siguientes **equipos e instrumentos de laboratorio** (Área Química Analítica, laboratorios 2 y 3):

- pH-metro, Orion model 920A.
- Conductímetro, Analytical control model 120 Microprocessor conductivity meter.
- Espectrofotómetro absorción atómica de llama (EAA), Varian-Epson SpectrAA 10 LX 800.
- Cromatógrafo de líquidos de alta resolución (HPLC-UV/VIS), Hewlett Packart, PC Net Serie 1050. Columna cromatográfica de intercambio iónico Waters, IC-Pak HC Anion (4,6 mm x 150 mm x 10 μm).
- Centrifugadora, Orto Alresaunicen.
- Baño de ultrasonidos, Fungilab Ultrasonic Cleaner.
- Placa calefactora/agitador, Cobos HS100.
- Bolsas de plástico.
- Barrena de muestreo.
- Kitasato.
- Embudos Buchner.
- Bombas de vacío, Teistar, modelo G-6.
- Papel de filtros, CHM, F-2040.
- Filtros de disco para jeringas de teflón \varnothing 0,45 μm , Kinesis.
- Jeringas
- Imanes.
- Tamiz, 2 mm de luz.
- Microondas, Orbegazo.
- Granatario, Sartorius modelo 3716.
- Balanza analítica, Sartorius modelo BP61.

3.2. Plan de muestreo

3.2.1. Selección zonas de muestreo de suelos

Lo primero a concretar en la realización de este trabajo ha sido la selección de la zona de muestreo. Si bien, resulta interesante hacer un seguimiento del aporte de sal para el deshielo en las carreteras de la provincia de Huesca, como ya se ha mencionado en la introducción, los kilómetros a controlar son elevados y no es el alcance de este trabajo fin de grado.

Por ello, lo primero que se hizo fue seleccionar una zona concreta del Pirineo Aragonés, con acceso a la misma y relativamente cerca de la EPSH donde se han realizado los análisis. La zona elegida para ello ha sido el **valle del río Aragón**, siguiendo el curso de dicho río, que

discurre prácticamente en paralelo a la carretera N-330 desde Astún hasta Jaca y a la N-240 desde Jaca dirección Pamplona. Con objeto de planificar la toma de muestra en esta zona, se ha dividido el territorio en cuatro tramos, manteniendo más o menos una distancia parecida entre los mismos (aprox. 10 km). Partiendo desde la cabecera del río (Astún), en donde la aplicación de NaCl es mayor (dada la altura a la que se encuentra) y descendiendo en altura (Santa Cilia de Jaca), y por tanto en probabilidad de nevadas y de cantidad de sal aplicada. Los cuatro tramos seleccionados inicialmente han sido:

- **Tramo 1:** Astún – Canfranc (tramo de 9,4 km).
- **Tramo 2:** Canfranc – Villanúa (tramo de 8,7 km).
- **Tramo 3:** Villanúa – Jaca (tramo de 13,7 km).
- **Tramo 4:** Jaca – Santa Cilia de Jaca (tramo de 14,9 km).

Dentro de cada una de estos tramos, se ha ido estudiando cuales podrían ser las posibles zonas de muestreo, debiendo cumplir unas determinadas características para que la toma de muestra fuera lo más representativa posible del problema que se trata. Es decir, la zona elegida debería estar colindando con la carretera, sin barreras, quitamiedos u otros obstáculos que pudieran evitar que se esparciera la sal; lo más llana y homogénea posible, y en caso de que tuviera pendiente que fuera bajando en dirección contraria a la carretera, para que no frenase la dispersión de la sal; que fuera una zona amplia (el último punto de muestreo se encuentra a 30 m de la carretera) y que no tuviera alteración antrópica reciente.

Teniendo en cuenta todas estas características se han barajado distintas opciones, y dentro de cada tramo se han estudiado *in situ* las posibles ubicaciones de los puntos de muestreo atendiendo a las características antes mencionadas. Se han seleccionado cuatro zonas concretas, divididas en tres tramos (de unos 15 km aproximadamente). Se han situado dos zonas de muestreo en el nuevo tramo 1, ya que es el de mayor interés para el estudio. Y el último tramo (tramo 3) se ha ubicado pasado Jaca, siendo este tramo una zona con escasa dosificación de sal y en ocasiones, según la temporada invernal, con un aporte mínimo.

- Tramo 1: Candanchú–Villanúa (tramo de 14,9 km):

Rioseta. Coordenadas UTM: Huso 30 X: 7013,53 m; Y: 4738572,32 m; Z: 1399 m

Canfranc pueblo. Coordenadas UTM: Huso 30 X: 702476,7 m; Y: 4730979,37 m; Z: 1004 m

- Tramo 2: Villanúa–Jaca (tramo de 13,8 km):

Villajuanita. Coordenadas UTM: Huso 30 X: 700127,46; Y: 4725426,96 m; Z: 922 m

- Tramo 3: Jaca–Santa Cilia de Jaca (tramo de 14,9 km)

Jaca. Coordenadas UTM: Huso 30 X: 696368,79 m; Y: 4714147,81 m; Z: 724 m

La selección de los puntos de muestreo se ha distribuido según se muestra en la Figura 3.

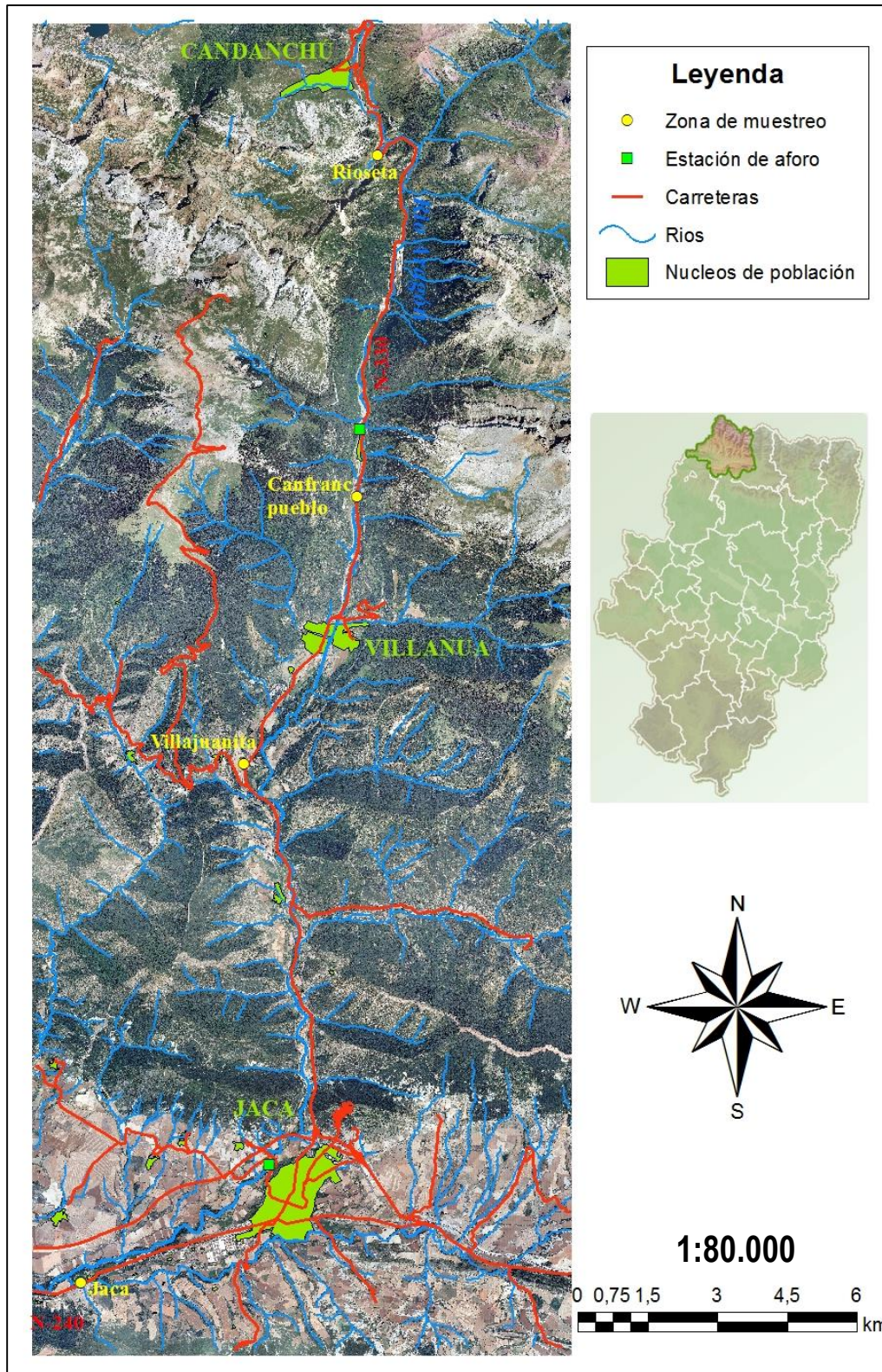


Figura 3. Mapa de la zona donde se han ubicado los puntos de muestreo. Elaboración propia.

A continuación, se muestra de manera detallada (Figuras 4 a 7) la ubicación de cada uno de los cuatro puntos fijados para este trabajo: Rioseta (RS), Canfranc pueblo (CP), Villajuanita (VJ) y Jaca (JC).



Figura 4. Punto de muestreo ubicado en Rioseta (tramo 1). Elaboración propia.



Figura 5. Punto de muestreo ubicado en Canfranc pueblo (tramo 1). Elaboración propia.



Figura 6. Punto de muestreo ubicado en Villajuanita (tramo 2). Elaboración propia.

En el caso de Villajuanita la zona de muestreo tiene un talud de unos tres metros, que no es una característica favorable, pero dada la inclinación del talud se ha estimado que su influencia no sería excesiva. Pese a este factor, de todas las zonas disponibles, era la más acorde a las características antes citadas.



Figura 7. Punto de muestreo ubicado en las afueras Jaca (tramo 3). Elaboración propia.

3.2.2. Selección zonas de muestreo de agua

Para el muestreo de agua, y con objeto de poder relacionar o cuando menos comparar los datos del análisis de suelos con los del análisis de las aguas, se ha elegido la misma zona del valle del río Aragón, por lo que se ha muestreado agua de dicho río. Dada la enorme influencia que existe entre la concentración medida en una muestra de agua y el caudal al que ha sido tomada, para poder tener en cuenta los caudales de la masa de agua muestreada, se ha decidido realizar la toma de muestras en las dos estaciones de aforo de la Confederación Hidrográfica del Ebro (CHE) que se encuentran en la zona. Estas dos estaciones se encuentran ubicadas en:

- Tramo 1: punto de muestreo 1: **Canfranc pueblo**
- Tramo 3: punto de muestreo 2: **Jaca**

En la Figura 8 se muestran los dos puntos donde se ha realizado la toma de muestra de agua del río Aragón.



Figura 8. Estaciones de aforo de Canfranc pueblo y Jaca. Elaboración propia.

3.3. Toma de muestra de suelo y agua

En el caso de los **suelos**, una vez seleccionadas las zonas de muestreo, se ha decidido llevar a cabo la toma de muestras en tres épocas del año 2014: durante la campaña invernal cuando es más importante la aplicación de sal para el deshielo en las carreteras (enero y febrero), durante la primavera (abril y junio) cuando tiene lugar el deshielo y la movilización de la sal con el agua y por último, a finales del verano (septiembre) como vuelta a la “normalidad” o punto de referencia. En las dos primeras épocas se han tomado dos veces muestra para cada una, y en la tercera considerada de control, se ha considerado que al no ser ya condiciones tan cambiantes con un muestreo ha sido suficiente. A continuación, se especifican las fechas concretas en las que se tomaron muestras:

- Invierno (aplicación sal deshielo): **11 de enero** y el **3 de febrero** de 2014.
- Primavera (época deshielo): **6 de abril** y **1 de junio** de 2014.
- Finales verano (control): **9 de septiembre** de 2014.

Una vez comenzado el estudio se ha constatado que la zona de muestreo de Jaca era un campo privado en barbecho, por lo que durante la realización del presente trabajo, en dicho campo se realizaron acciones de laboreo y su posterior siembra, así que no se ha podido realizar las dos últimas recogidas de muestra (1 de junio y 9 de septiembre), ya que el suelo había sido alterado.

En el caso del **agua**, la toma de muestra se ha decidido realizarla únicamente en dos periodos: durante la campaña invernal (aplicación de sal en las carreteras) y durante el deshielo, es decir, en la primavera. La toma de muestra se ha realizado en periodos de tiempo más cortos que en el caso del muestreo del suelo, y dependiendo de la posibilidad de acceso a la zona de muestreo por parte del alumno, siendo más intensa la toma de muestra durante el invierno que en la época de deshielo. En este caso al ser el agua un medio mucho “más móvil” que el suelo y por tanto la permanencia de la sal en el mismo es mucho menor, no se ha considerado necesario tomar más muestras tras el verano, ya que durante el periodo estival no ha sido posible realizar el muestreo de manera consecutiva y realizar los análisis pertinentes. En el caso del agua, las fechas de muestreo en las dos estaciones de aforo han sido:

- Invierno: **12 y 19 de enero**, **3 y 16 de febrero** y **9 de marzo** de 2014.
- Primavera: **6 de abril**, **11 de mayo** y **2 de junio** de 2014.

3.3.1. Toma de muestra de suelos

El plan de muestreo de suelo seguido en este proyecto se ha basado en el que realizaron (Bäckström, et al., 2004) y (Lundmark & Olafsson, 2007), el cual consiste en recoger muestra a distintas distancias de la carretera (3 m, 5 m, 10 m y 30 m), para ver si existe relación entre la presencia de NaCl en el suelo y la cercanía a la carretera. Las distancias se han elegido en base a las distintas formas por las cuales se puede desplazar el NaCl mecánicamente en su

aplicación y el resto de acciones para la viabilidad invernal. A 3 metros el NaCl puede llegar por simple aplicación con los esparcidores, tal y como se muestra en la Figura 9.



Figura 9. Máquina quitanieves con esparcidor de sal en la N-330. Elaboración propia.

A 5 metros el NaCl puede llegar arrastrado por las quitanieves de empuje. A 10 metros puede llegar debido a la acción de las quitanieves dinámicas, que lanzan la nieve junto con la sal. Esta distancia sería más o menos un límite teórico hasta donde se esparciría el NaCl de forma mecánica. Y por último, a la distancia de 30 metros teóricamente no debería llegar el NaCl por las acciones mecánicas, por lo que esta distancia sirve de control.

A cada una de las cuatro distancias fijadas se han tomado las muestras de forma compuesta, es decir, recogiendo los primeros 20 cm aprox. de suelo (cantidad que toma la barrena) en cinco puntos en paralelo a la carretera, con una distancia de un metro entre ellos, y a la distancia correspondiente de la carretera (Figura 10), de este modo se han recogido alrededor de unos tres kilos de suelo húmedo, a cada distancia y en cada punto de muestreo.



Figura 10. Agujeros de distintas tomas de muestra en Canfranc pueblo (para preparación de muestra compuesta). Elaboración propia.

La profundidad de muestreo se ha fijado en 20 cm, ya que como muestran (Amrhein & Strong, 1990) raramente por debajo de esta profundidad aumenta la concentración de iones que

se añaden en superficie, sin que haya procesos mecánicos de por medio. Para la toma de muestra se ha usado una barrena que alcanza dicha profundidad y que se encontraba disponible en el laboratorio de Química Analítica de la EPSH (Figura 11).



Figura 11. Barrena extrayendo suelo de aproximadamente 20 cm. Elaboración propia.

Una vez tomadas las muestras, el transporte y almacenamiento hasta el laboratorio se ha realizado en bolsas de plástico cerradas y debidamente marcadas, tal y como se muestra en la Figura 12.



Figura 12. Bolsas con muestra de suelo en el punto de muestreo de Rioseta. Elaboración propia.

Tras la toma de muestra en bolsas de plástico, éstas se han trasladado al laboratorio de la EPSH (laboratorio 3, área Química Analítica) donde se han dejado secar al aire, sobre papel de periódico, durante aproximadamente una semana. Una vez secas las muestras y tras eliminar manualmente las piedras presentes, se tamizaron manualmente a un grosor máximo de 2 mm y se guardaron en botes cerrados de plástico a temperatura ambiente, hasta su análisis.

3.3.2. Toma de muestra de aguas

Las muestras de agua se han tomado en botellas de plástico, previamente lavadas, de 1,5 L de capacidad. Una vez tomadas se trasladaron al laboratorio de la EPSH, donde se almacenaron hasta su análisis, refrigeradas en una primera instancia y; tras la medición del pH y la conductividad, congeladas hasta su posterior análisis.

En las primeras muestras tomadas de agua (12 y 19 de enero de 2014) se ha medido el pH y la conductividad, antes y después de ser filtradas. Al no variar los resultados, se ha decidido no filtrar las muestras para la realización de los análisis.

3.4. Caracterización de muestras de sal para el deshielo

Durante la realización de este proyecto, se ha ofrecido al departamento de Química Analítica de la EPSH la posibilidad de analizar ocho (8) muestras de sal para la aplicación en carretera, por parte de una de las empresas proveedoras de la misma. Si bien el análisis no se ha realizado dentro de este trabajo fin de grado, se considera de interés mostrar los resultados obtenidos que ponen de manifiesto, que la sal que se utiliza para el deshielo está constituida en más del 90% por cloruro sódico y tiene un pequeño % de otras sales inorgánicas, tal y como se muestra en la Tabla 3.

Tabla 3. Caracterización muestras de sal para el deshielo (Dpto. Química Analítica, EPSH).

Muestra	% humedad	% NaCl	% Na ₂ SO ₄	% residuo seco
1	0,3	92,15	3,48	6,08
2	4,5	93,22	0,79	2,62
3	0,6	92,19	2,72	6,64
4	0,3	94,34	1,72	4,28
5	0,3	94,34	1,60	5,82
6	4,1	96,33	0,87	1,65
7	0,5	94,94	1,61	9,30
8	1,1	92,86	2,14	5,30

Destacar que todas las muestras analizadas tienen > 90% de cloruro sódico (NaCl), y también presentan entre un 1-3,5% de sulfato sódico (Na₂SO₄) por lo que cabría esperar encontrar aporte de sulfatos en los suelos.

3.5. Parámetros físico-químicos a determinar en el suelo y agua

3.5.1. Medida de pH en muestras de suelo y agua

Para la determinación del pH en **suelos** se realizan dos medidas del mismo: el pH actual y el pH potencial; o lo que es lo mismo el pH(H₂O) y el pH(KCl).

Para preparar las muestras de suelo para medir el pH actual se pesan 10 g de suelo seco en un vaso de precipitados, se adicionan 25 mL de agua destilada (relación 1:2,5); y se

coloca en agitación durante 30-40 min en una placa agitadora. Terminado el tiempo de agitación, se introduce el electrodo del pHmetro (previamente lavado y calibrado) y se realiza la medida. En el caso del pH potencial, se realiza el mismo procedimiento que para el pH actual, pero en lugar de adicionar agua destilada, se adicionan 25 mL de KCl 0,1 M.

Para la determinación del pH en las muestras de **agua**, el procedimiento consiste en tomar 25 mL de agua en un vaso de precipitados y tras dejar que alcance la temperatura ambiente, se realiza la medida directamente mediante la introducción del electrodo del pHmetro (previamente lavado y calibrado).

Dado el gran número de muestras (4 puntos de muestreo x 4 distancias x 5 fechas) y de parámetros físico-químico a determinar (pH, conductividad, cationes solubles, cationes intercambiables y aniones), se ha decidido que NO era factible realizar todos los análisis por triplicado. Con objeto de controlar la precisión de los análisis ha realizar, se ha decidido estudiar la reproducibilidad de cada análisis, para los cuatros suelos a una distancia y en una fecha. En concreto, se ha llevado a cabo cada análisis por triplicado para el punto a 3 m de la carretera, en cada uno de los suelos (Rioseta, Canfranc pueblo, Villajuanita y Jaca) en las muestras tomadas el 6 de abril de 2014.

Con el estudio de reproducibilidad, se calcula el %CV (coeficiente de variación) que se considerará referencia para todos los análisis. La Decisión 2002/657/CE (Parlamento Europeo, 2002), que se muestra en la Tabla 4, fija valores de referencia del %CV para considerar aptos los análisis en función del rango de concentración en el que se encuentre el analito en la muestra.

Tabla 4. Tabla valores %CV (Decisión 2002/657/CE).

Rango	CV asumible
$\geq 1000 \mu\text{g/g}$	$\leq 10\%$
100-1000 $\mu\text{g/g}$	$\leq 15\%$
$\leq 100 \mu\text{g/g}$	$\leq 20\%$

En Estadística, cuando se desea hacer referencia a la relación entre el tamaño de la media y la variabilidad de la variable, se utiliza el coeficiente de variación. Su fórmula expresa la desviación estándar como porcentaje de la media aritmética, mostrando una mejor interpretación porcentual del grado de variabilidad que la desviación típica o estándar (Gómez del Río & Gómez del Río, 2007). A continuación, se muestra la ecuación para el cálculo del coeficiente de variación (expresado en %):

$$\%CV = \frac{\sigma}{|\bar{x}|} \times 100$$

Siendo σ la desviación típica y \bar{x} la media aritmética.

En el caso de la medida del pH en suelos, actual y potencial, en la Tabla 5 se muestra el estudio de reproducibilidad llevado a cabo por triplicado para las muestras de suelos.

Tabla 5. Estudio reproducibilidad para el parámetro pH en suelos.

	pH (H ₂ O)			pH (KCl)		
	\bar{x}	σ	%CV	\bar{x}	σ	%CV
Rioseta	9,08	0,05	0,56	7,75	0,01	0,13
Canfranc pueblo	8,42	0,04	0,47	7,57	0,02	0,30
Villajuanita	7,69	0,06	0,75	7,33	0,02	0,24
Jaca	8,00	0,08	1,05	7,52	0,02	0,30

A partir de los resultados que se muestran en la Tabla 5 se puede decir que los coeficientes de variación obtenidos en la medida del pH en muestras de suelo están dentro del rango de aceptación (< 10%).

3.5.2. Medida de la conductividad en muestras de suelo y agua

Para la medida de la conductividad en las muestras de **suelo**, es necesario preparar previamente lo que se conoce como pasta saturada. Para ello, se pesan 250 g de suelo seco y tamizado y se humedecen mediante la adición de agua destilada (controlada gravimétricamente) hasta su punto de saturación (Figura 13). Se deja reposar 2 h a temperatura ambiente y se filtra a vacío, para finalmente sobre el extracto líquido recogido medir directamente la conductividad. La medida de la conductividad se lleva a cabo mediante la utilización de un conductímetro, previamente calibrado. Es importante destacar que la preparación de la pasta saturada de un suelo sirve además, para la determinación de los cationes solubles sobre el extracto líquido obtenido, tal y como se describe más adelante.

**Figura 13.** Preparación pasta saturada. Elaboración propia.

Al igual que en el caso del pH se ha realizado el estudio de reproducibilidad para las mismas muestras, y los resultados se muestran en la Tabla 6.

Tabla 6. Estudio reproducibilidad para el parámetro conductividad en suelos.

	Conductividad (dS/m)		
	\bar{x}	σ	%CV
Rioseta	1,23	0,09	7,17
Canfranc pueblo	0,85	0,02	2,42
Villajuanita	0,86	0,02	1,83
Jaca	0,81	0,06	7,18

A partir de los resultados que se muestran en la Tabla 6 se puede decir que los coeficientes de variación obtenidos en la medida de la conductividad en muestras de suelo están dentro del rango de aceptación (< 10%).

Para la medida de la conductividad en muestras de agua, se toman 25 mL de agua en un vaso de precipitados y tras dejar que tomen la temperatura ambiente, se realiza la medida directamente de la conductividad con el conductímetro previamente lavado y calibrado

3.5.3. Medida del contenido en cationes solubles en suelos y aguas

Los cationes solubles están presentes de manera natural en el **suelo**, intervienen en el intercambio catiónico que tiene lugar entre el suelo y las plantas; y su contenido debería verse afectado por el aporte de NaCl como sal de deshielo.

Para la extracción de los denominados “cationes solubles” en muestras de suelo: sodio (Na^+), potasio (K^+), calcio (Ca^{2+}) y magnesio (Mg^{2+}), tal y como se ha comentado anteriormente, es necesario preparar la denominada pasta saturada (procedimiento ya descrito en el apartado correspondiente a la medida de la conductividad), con objeto de obtener el extracto líquido sobre el que se mide el contenido en estos cationes mediante Espectrofotometría de Absorción Atómica de Llama (EAA). Las condiciones espectroscópicas para la determinación de cada catión se describen en la Tabla 7.

Tabla 7. Condiciones instrumentales de medida cationes solubles mediante EAA de Llama.

Catión	Absorción/Emisión	Longitud de onda	Anchura rendija
Sodio (Na^+)	Emisión	330,2 nm	0,5 nm
Potasio (K^+)	Emisión	769,9 nm	1,0 nm
Magnesio (Mg^{2+})	Absorción	202,6 nm	1,0 nm
Calcio (Ca^{2+})	Emisión	422,7 nm	0,5 nm

Al igual, que en los parámetros anteriores, las muestras de agua se midieron en estas mismas condiciones, directamente de las muestras tomadas, tras haberlas dejado alcanzar temperatura ambiente. Para la cuantificación de los cationes solubles presentes en las muestras, de suelo y agua, es necesaria la preparación de las correspondientes curvas de calibración. Para ello, se prepararon curvas de diferentes concentraciones (rangos), según el catión a determinar. Todas ellas se prepararon y midieron en las diferentes fechas correspondientes a los muestreos

realizados. En la Tabla 8 se muestran los rangos de concentración de cada una de las curvas de calibración preparadas, así como las rectas de calibrado obtenidas en cada fecha de medida.

Tabla 8. Curvas de calibración preparadas para la cuantificación de los cationes solubles.

Sodio (bajas concentraciones)	fecha	pendiente	ordenada	R²
5-20 mg/L	11-feb	0,0148	0,1559	0,9705
1-20 mg/L	13-mar	0,0178	0,0751	0,9721
2-20 mg/L	15-may	0,0167	0,0935	0,9720
	22-may	0,0151	0,1099	0,9796
	12-jun	0,0157	0,1089	0,9786
	25-sep	0,0163	0,1084	0,9789
Sodio (altas concentraciones)	fecha	pendiente	ordenada	R²
20-100 mg/L	11-feb	0,0062	0,3508	0,9807
20-120 mg/L	13-mar	0,0056	0,3299	0,9869
	15-may	0,0058	0,3262	0,9889
	22-may	0,0056	0,3133	0,9904
	12-jun	0,0054	0,3375	0,9820
	25-sep	0,0055	0,3426	0,9847
Potasio	fecha	pendiente	ordenada	R²
0,5-20 mg/L	11-feb	0,0497	0,0056	0,9938
	13-mar	0,0497	0,0122	0,9941
	15-may	0,0464	0,0152	0,9952
	22-may	0,0460	-0,0043	0,9977
	12-jun	0,0475	0,0018	0,9963
	25-sep	0,0471	-0,0047	0,9970
Magnesio	fecha	pendiente	ordenada	R²
0,5-15 mg/L	11-feb	0,0231	-0,0039	0,9997
	13-mar	0,0258	-0,0033	0,9974
	15-may	0,0279	-0,0099	0,9989
	22-may	0,0270	0,0045	0,9942
	12-jun	0,0213	-0,0026	0,9999
	25-sep	0,0228	-0,0021	1,0000

Calcio	fecha	pendiente	ordenada	R ²
25-125 mg/L	11-feb	0,0060	0,3061	0,9819
	13-mar	0,0052	0,3091	0,9840
	15-may	0,0053	0,3088	0,9881
	22-may	0,0053	0,2869	0,9850
	12-jun	0,0060	0,2081	0,9765
	25-sep	0,0056	0,2371	0,9760

Para la determinación de los cationes solubles se ha llevado a cabo el estudio de reproducibilidad para las muestras de suelo, y los resultados de este estudio se muestran en la Tabla 9.

Tabla 9. Estudio reproducibilidad para los cationes solubles en suelos.

Cación	Zona	Concentración (mg/L)		
		\bar{x}	σ	%CV
Sodio	Rioseta	70,10	6,55	9,35
	Canfranc pueblo	71,86	2,78	3,87
	Villajuanita	47,83	4,79	10,01
	Jaca	39,78	1,36	3,42
Potasio	Rioseta	3,64	0,77	21,06*
	Canfranc pueblo	5,61	0,48	8,58
	Villajuanita	10,73	0,52	4,85
	Jaca	11,53	0,52	4,51
Magnesio	Rioseta	1,80	0,18	10,2
	Canfranc pueblo	2,02	0,13	6,57
	Villajuanita	2,28	0,14	6,03
	Jaca	1,67	0,12	7,38
Calcio	Rioseta	-	-	-
	Canfranc pueblo	6,51	0,40	6,21
	Villajuanita	32,60	3,03	9,30
	Jaca	34,84	1,74	5,00

En el caso de los cationes solubles, todos ellos se encuentran en concentraciones < 100 µg/g o mg/L (ppm), por lo que se considera aceptable un %CV ≤ 20%. Tal y como puede apreciarse en la Tabla 9, en todos los casos se obtienen valores incluso menores al 10%, salvo en el caso particular del potasio en Rioseta donde está rozando el 20%. A pesar de ello, y dado que ese suelo para los demás cationes estudiados muestra una buena reproducibilidad, se considera aceptable el procedimiento para la determinación de los cationes solubles en muestras de suelo.

3.5.4. Medida del contenido en cationes intercambiables en suelos

Para la extracción de los cationes intercambiables del suelo (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} y Mg^{2+}), que son los mismos que los solubles, es necesario realizar una triple extracción secuencial con acetato de amonio ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$) 1 M a pH 7 como extractante, para asegurar la extracción total de los mismos.

Se pesan 5 g de suelo, seco y tamizado, en un tubo de centrifuga y se adicionan 33 mL de acetato amónico 1 M, se tapa y se agita durante 5 min en un placa agitadora. Posteriormente, se centrifuga durante 5 min a 2.000 rpm aproximadamente. Una vez separada la fase sólida de la líquida se decanta el sobrenadante, y se filtra por gravedad, trasvasándolo a un matraz aforado de 100 mL. Este mismo proceso se repite otras dos veces, y tras juntar todos los extractos en el mismo matraz se afora. Sobre el extracto obtenido se miden los cationes intercambiables en el Espectrofotómetro de absorción atómica de llama, en las mismas condiciones que se han citado en el apartado anterior (para el caso de los cationes solubles). Las curvas de calibrado utilizadas han sido las mismas que se muestran en el apartado anterior.

En la determinación de los cationes intercambiables se ha llevado a cabo el estudio de reproducibilidad para las muestras de suelo y los resultados de este estudio se muestran en la Tabla 10.

Tabla 10. Estudio reproducibilidad para los cationes intercambiables en suelos.

		Concentración (mg/L)		
Catión	Zona	\bar{x}	σ	%CV
Sodio	Rioseta	1174,95	40,22	3,42
	Canfranc pueblo	490,72	3,51	0,72
	Villajuanita	311,41	21,00	6,74
	Jaca	284,67	44,58	15,66
Potasio	Rioseta	78,80	3,26	4,13
	Canfranc pueblo	116,32	9,88	8,49
	Villajuanita	262,28	8,10	3,09
	Jaca	232,18	5,45	2,35
Magnesio	Rioseta	12,08	0,27	2,26
	Canfranc pueblo	11,57	0,35	2,99
	Villajuanita	16,31	1,06	6,53
	Jaca	21,52	1,29	6,00
Calcio	Rioseta	1698,91	33,32	1,96
	Canfranc pueblo	1777,96	12,98	0,78
	Villajuanita	1560,45	54,18	3,47
	Jaca	2138,18	37,43	1,75

En el caso del sodio y el potasio, las muestras analizadas presentan concentraciones comprendidas entre 100-1000 $\mu\text{g/g}$ por lo que son aceptables coeficientes de variación $\leq 15\%$ y en todos los casos estudiados se cumple. En el caso del magnesio, su concentración es inferior a los 100 $\mu\text{g/g}$ por lo que se aceptan coeficientes de variación $\leq 20\%$, y en este caso son todos inferiores al 10%. Por último, y tal y como cabía esperar, en el caso del calcio las muestras de suelo presentan valores de concentración superiores a los 1000 $\mu\text{g/g}$ por lo que se aceptan coeficientes de variación $\leq 10\%$, y se cumple en todos los casos.

3.5.5. Medida del contenido en aniones en suelos y aguas

3.5.5.1. Optimización y puesta a punto de la separación cromatográfica de aniones

Para la determinación del contenido en aniones se ha decidido trabajar con una técnica no habitual en estos casos, pero que desde el punto de vista analítico supone una ventaja, que es el análisis conjunto de los aniones presentes. En concreto, se ha trabajado con la **cromatografía líquida de intercambio iónico**, para la determinación de los cloruros presentes en el suelo debido al aporte de la sal de deshielo, así como otros posibles aniones de interés en suelos (fluoruros, nitratos, sulfatos, etc.). Aunque existen metodologías potenciométricas, valoraciones redox, etc., para la determinación de los aniones de forma individual, la cromatografía iónica ofrece la posibilidad de determinar de forma rápida, fiable, robusta y simultánea los diferentes aniones de una muestra. Por ello, se ha descartado el procedimiento habitual para la determinación de aniones, que es el análisis mediante volumetría, ya que dada la cantidad de muestras que había y el desconocimiento sobre la presencia de otros aniones, el proceso podía resultar demasiado largo.

El intercambio iónico es un proceso mediante el cual los iones, retenidos en un sólido poroso, son intercambiados por los iones de una disolución que se pone en contacto con el sólido. En la cromatografía de intercambio iónico se utilizan columnas cromatográficas rellenas de una resina de intercambio aniónico (aniones) o catiónico (cationes), según lo que se quiera separar e identificar. En general, cuando se trabaja con cromatografía de intercambio iónico se acopla a un detector de conductividad (Skoog, et al., 2005).

En el laboratorio del Dpto. de Química Analítica, donde se ha realizado este trabajo fin de grado, hay disponibles varios equipos de cromatografía líquida, pero todos ellos equipados con un detector UV/Visible dada su alta versatilidad. Hasta ahora no se ha utilizado la cromatografía iónica porque la detección UV directa no permite el análisis directo de iones no absorbentes, tales como cloruros o sulfatos; y sería necesaria una inversión económica en la adquisición del detector de conductividad.

Tras una revisión bibliográfica de esta técnica instrumental, se ha encontrado que (Pérez, et al., 2012) llevaron a cabo un trabajo donde se optimiza un método con cromatografía iónica y detección UV indirecta para la separación de aniones, utilizando como fase móvil biftalato potásico. La detección ultravioleta indirecta está indicada para iones que no absorben en

el rango UV/Vis (cloruro, sulfato, fosfato, fluoruro), aunque también permite el análisis de aniones absorbentes. Se fundamenta en el uso de eluyentes que presentan una absorción constante e intensa en el UV. De esta forma, durante el proceso cromatográfico, el detector UV mide la disminución en la absorción de fondo causada por los analitos no absorbentes. Este tipo de detección permite utilizar la misma instrumentación que la detección directa y tan solo requiere la modificación de la fase móvil. Dicho trabajo, se ha tomado como referencia para la puesta a punto de la separación e identificación de los aniones de interés en las muestras de suelo de este estudio.

Para el presente trabajo se ha utilizado una columna cromatográfica de intercambio iónico Waters, IC-Pak HC Anion (4,6 mm x 150 mm x 10 µm). En unas condiciones de flujo de fase móvil de 0,9 mL/min, inyección de 20 µL y una longitud de onda de medida en el detector UV/Vis de 260 nm; las fases móviles utilizadas han sido:

- **Fase móvil 1:** biftalato potásico 2 mM con 8% acetonitrilo a pH = 6,5
- **Fase móvil 2:** biftalato potásico 1 mM con 8% acetonitrilo a pH = 6,2

En ambos casos, el pH se ajusta en último lugar con disoluciones 1 M y 0,5 M de hidróxido potásico. Según (Pérez, et al., 2012); la fase móvil 1 es menos sensible si bien los aniones presentan menores tiempos de retención, mientras que con la fase móvil 2 aumentan ligeramente los tiempos de retención y es mayor la sensibilidad.

Para la selección de la fase móvil más adecuada, se prepararon unas disoluciones de aproximadamente 100 mg/L de cloruro (Cl⁻), nitrato (NO₃⁻), nitrito (NO₂⁻) y sulfato (SO₄²⁻) y se inyectaron bajo las condiciones cromatográficas anteriores y con las dos fases móviles a estudiar. En la Tabla 11 se muestran los datos de área obtenidos para los cuatro aniones seleccionados.

Tabla 11. Estudio para la selección de la fase móvil en cromatografía iónica.

Aniones	Fase móvil 1: biftalato potásico 2 mM con 8% ACN		Fase móvil 2: biftalato potásico 1 mM con 8% ACN	
	Área	t _r (min)	Área	t _r (min)
Cloruros (Cl ⁻)	0,166	4,4	0,487	5,9
Nitritos (NO ₂ ⁻)	0,089	5,1	0,319	7,4
Nitratos (NO ₃ ⁻)	0,065	7,4	0,233	10,6
Sulfatos (SO ₄ ²⁻)	0,079	8,8	0,309	17,2

En la Figura 14 se representan los cromatogramas de los cuatro patrones inyectados (cloruros, nitritos, nitratos y sulfatos) bajo las condiciones de las dos fases móviles (1 mM y 2 mM de biftalato potásico).

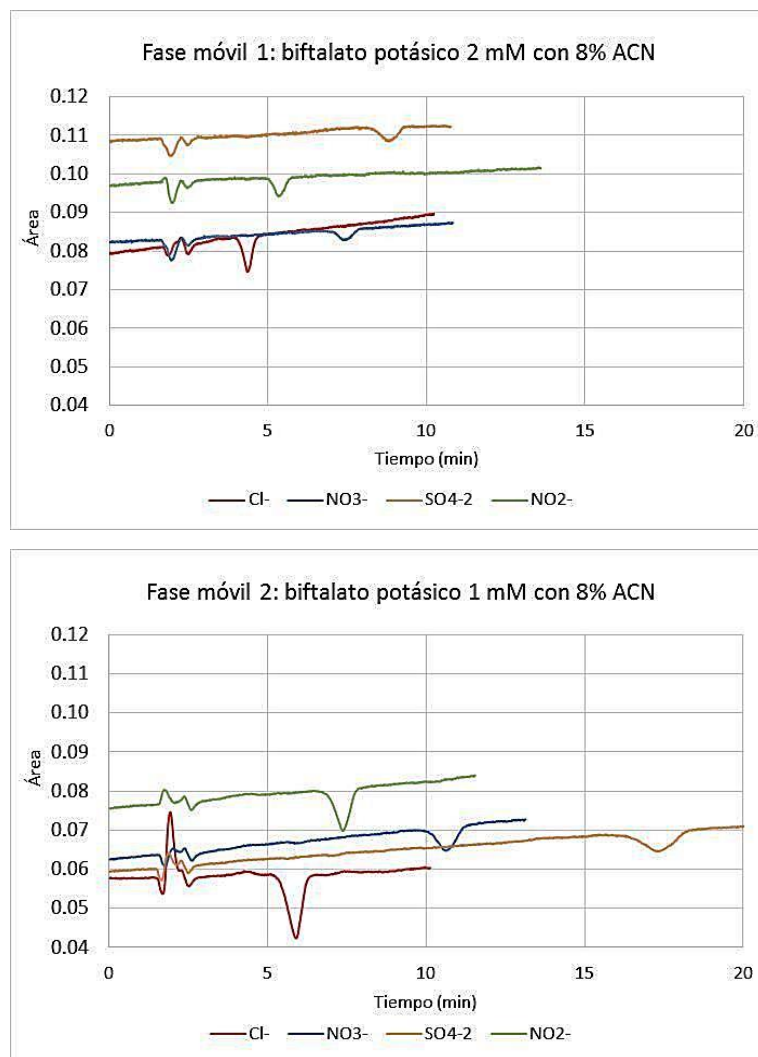


Figura 14. Cromatogramas de los patrones estudiados inyectados con dos fases móviles.

Los resultados que se muestran en la Figura 14 presentan el mismo comportamiento comentado por (Pérez, et al., 2012). Para la misma concentración (aprox. 100 mg/L), los datos de área obtenidos con la fase móvil 1 son mucho más pequeños (menor sensibilidad) que con la fase móvil 2, pero los tiempos de retención son ligeramente más pequeños, separando todos los aniones en 9 min y 18 min, respectivamente. Dado que la concentración esperada para los aniones a estudiar en las muestras de suelo puede ser inferior a los 100 mg/L, se ha considerado que la fase móvil más adecuada para este trabajo es la que tiene mayor sensibilidad, es decir, aquella que da mayores áreas para la misma concentración (1 mM biftalato potásico/8% ACN).

Con la intención de poder aumentar un poco más la sensibilidad de la fase móvil, se ha llevado a cabo un ensayo adicional con una nueva fase móvil: biftalato potásico 0,75 mM con 8% acetonitrilo a pH 6,2. Además, se inyectaron también disoluciones de 100 mg/L de fluoruros y bromuros. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 12.

Tabla 12. Comparación fases móviles (1 mM y 0,75 mM) separación cromatografía iónica.

Aniones	Biftalato potásico 1 mM con 8% ACN		Biftalato potásico 0,75 mM con 8% ACN	
	Área	t _r (min)	Área	t _r (min)
Fluoruros (F ⁻)	0,955	4,0	0,339	4,1
Cloruros (Cl ⁻)	0,487	5,9	0,375	6,3
Bromuros (Br ⁻)	0,266	7,2	0,219	7,7
Nitritos (NO ₂ ⁻)	0,321	7,4	0,323	9,2
Nitratos (NO ₃ ⁻)	0,233	10,6	0,157	10,6
Sulfatos (SO ₄ ²⁻)	0,305	17,2	0,147	21,0

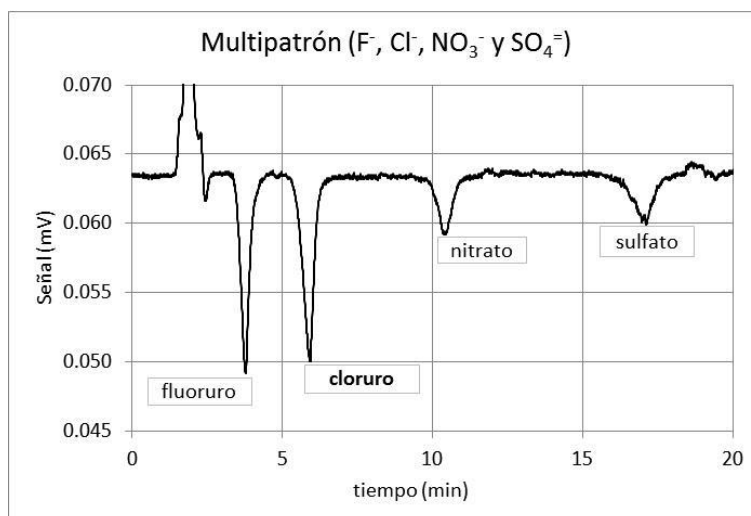
Tal y como puede apreciarse en los resultados la utilización de la fase móvil con biftalato potásico 0,75 mM no resulta ser más sensible que la 1 mM, y alarga los tiempos de retención. Por todo ello, se ha seleccionado como fase móvil biftalato potásico 1 mM con 8% acetonitrilo y pH 6,2 en las condiciones cromatográficas anteriormente descritas.

Una vez seleccionadas las condiciones cromatográficas óptimas para la separación e identificación de los aniones de interés, se prepararon las correspondientes curvas de calibración tal y como se muestran en la Tabla 13.

Tabla 13. Curvas de calibración preparadas para la cuantificación de los aniones.

Anión	Rango (mg/L)	pendiente	ordenada	R ²
Fluoruros (F ⁻)	5-40	0,0079	-0,0282	0,9934
Cloruros (Cl ⁻)	5-70	0,0052	-0,0174	0,9998
Nitratos (NO ₃ ⁻)	10-30	0,0048	-0,0320	0,9993
Sulfatos (SO ₄ ²⁻)	15-50	0,0035	-0,0310	0,9962

En la Figura 15 se muestra el cromatograma obtenido tras la inyección de la disolución multipatrón correspondiente a un punto de la curva de calibración preparada.

**Figura 15.** Cromatograma multipatrón fluoruros (40 mg/L), cloruros (70 mg/L), nitratos (40 mg/L) y sulfatos (50 mg/L).

3.5.5.2. Optimización y puesta a punto del método de extracción de aniones para determinación mediante cromatografía iónica en muestras de suelo

Para llevar a cabo la determinación de los aniones presentes en el suelo, es necesario primero llevar a cabo la **extracción** de los mismos. La optimización y puesta a punto del procedimiento de extracción de los aniones se ha basado en trabajos llevados a cabo por (Bommarito, et al., 2007) y (Stanišić, et al., 2011), donde aplican diferentes técnicas de extracción: baño de ultrasonidos, agitación magnética y calentamiento en microondas.

La optimización del procedimiento de extracción de los aniones presentes en las muestras de suelo de este estudio, se ha llevado a cabo con suelo de Rioseta tomado a 3 metros de la carretera el 3 de febrero de 2014, cuando en principio, mayor ha sido el aporte de sal. En la Tabla 14 se muestran las condiciones experimentales de los ensayos llevados a cabo para el estudio de la extracción de los aniones. Todos los experimentos se realizaron utilizando como agente extractante agua destilada.

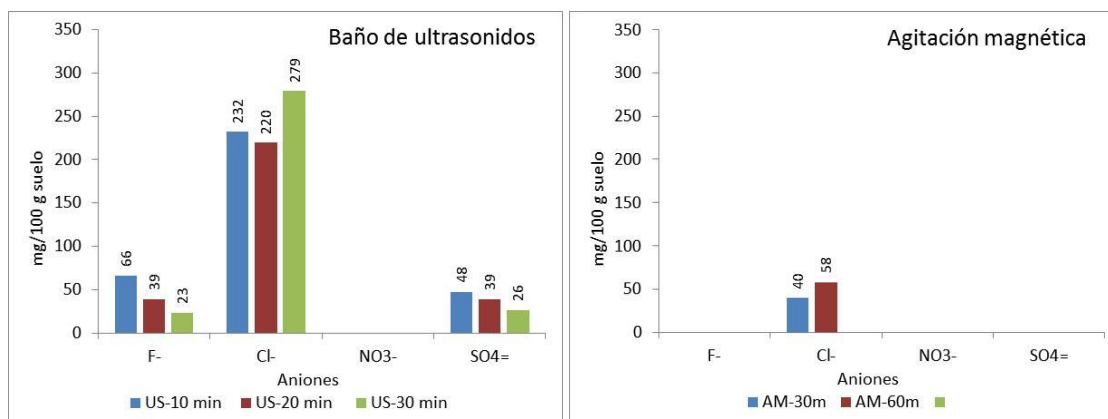
Tabla 14. Ensayos para la extracción de aniones de muestras de suelo.

Condiciones extracción	Tiempo (min)	Relación suelo/agua	Peso suelo (g)
Baño ultrasonidos	10 – 20 – 30	1:10	5
Agitación magnética	30 – 60	1:10	5
Microondas	2 – 4 – 6	1:10	2
Microondas (2 ciclos)*	2 – 4 – 6	1:10	2

* Calentar el tiempo indicado, enfriar y volver a calentar.

En todos los ensayos realizados, para llevar a cabo posteriormente la inyección de los extractos en el HPLC-UV/Vis se filtraron a vacío con bomba de agua y papel de filtro de 125 mm ϕ y luego con jeringa y filtro de teflón de 0,45 μm . Las condiciones cromatográficas utilizadas fueron las optimizadas en el apartado anterior, así como las curvas de calibración empleadas para la cuantificación de los aniones identificados.

Los resultados obtenidos, expresados en mg/100 g suelo, se muestran en la Figura 16.



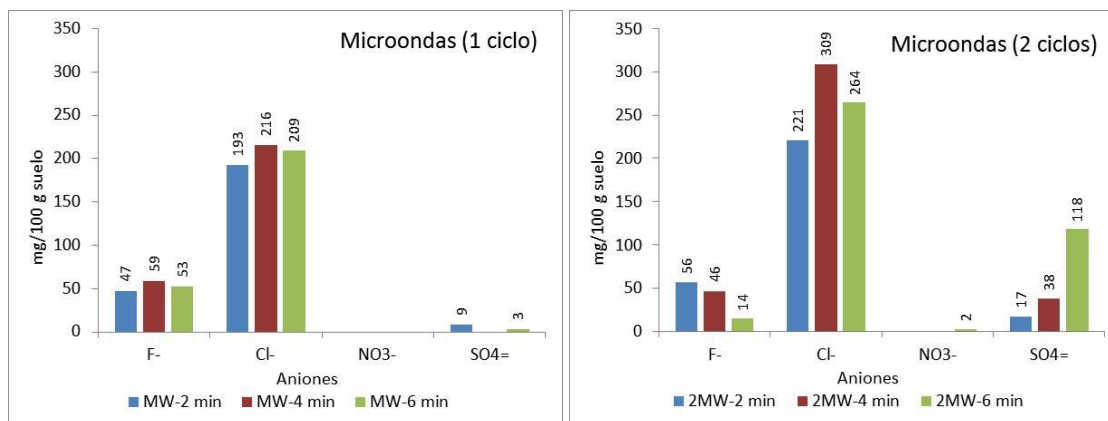


Figura 16. Resultados ensayos de extracción aniones en muestras de suelo.

Al analizar los resultados, lo primero que se observa es que la agitación magnética únicamente extrae cloruros y en muy bajas concentraciones, frente a las otras técnicas. En el caso de los fluoruros, las concentraciones extraídas son similares con el baño de ultrasonidos y el microondas, si bien es mayor en el baño de ultrasonidos durante 10 min y el microondas durante 4 min en un ciclo. Mientras que en el caso de los sulfatos, la única técnica que extrae mayor cantidad, y con mayores diferencias frente a las otras dos técnicas, es el microondas durante 6 min en dos ciclos.

En el caso del analito de mayor interés medioambiental en este estudio, que son los cloruros, el procedimiento de extracción más eficiente es con microondas durante 4 min en dos ciclos (309 mg/100 g) frente a los 6 min en dos ciclos (264 mg/100 g) y el baño de ultrasonidos durante 30 min (279 mg/100 g). Este último, da buenos resultados sólo para los cloruros, por lo que se descarta por ser demasiado largo.

La extracción con microondas durante 6 min en dos ciclos es capaz de extraer gran cantidad de cloruros, se consigue la mayor extracción de los sulfatos, en detrimento de los fluoruros, que aun así resultan detectables y cuantificables, y es la única que es capaz de extraer los nitratos. Dado que se ha seleccionado la cromatografía de intercambio iónico por su capacidad para el análisis simultáneo, y la finalidad de este estudio es controlar el aporte de sal de deshielo a los suelos, y esta está formada en más de un 90% por NaCl, pero también puede presentar pequeños % de sulfatos, se ha decidido seleccionar como método de extracción aquel que permite una buena extracción de los cloruros así como el de otros aniones presentes.

En la Figura 17 se muestra el cromatograma obtenido de una muestra real de suelo extraída en las condiciones optimizadas (Rioseta a 3 m del 3 de febrero de 2014).

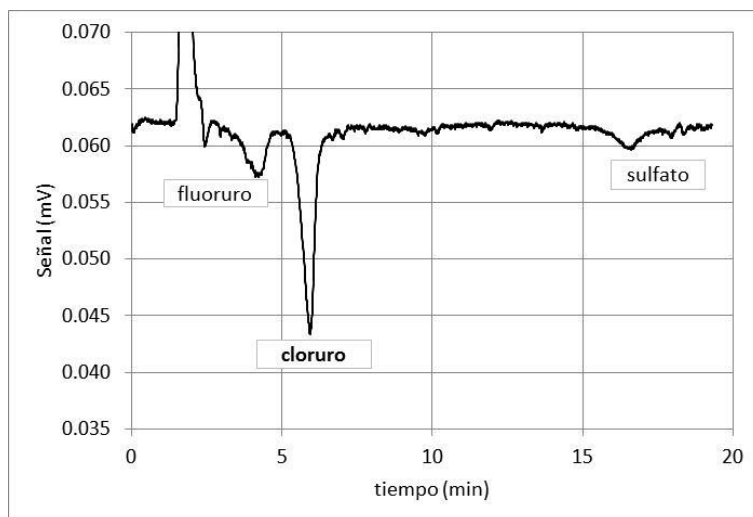


Figura 17. Cromatograma del extracto de suelo Rioseta a 3 m tomada el 3 de febrero.

Al igual que en los parámetros anteriores, se ha realizado el estudio de reproducibilidad del procedimiento seguido para la extracción y análisis cromatográfico para la determinación de aniones en muestras de suelo, y los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 15.

Tabla 15. Estudio de reproducibilidad para los aniones en suelos.

Anión	Zona	Concentración ($\mu\text{g/g}$)		
		\bar{x}	σ	%CV
Fluoruros (F^-)	Rioseta	198,78	14,19	7,14
	Canfranc pueblo	135,90	3,78	2,78
	Villajuanita	95,09	3,45	3,63
	Jaca	111,13	1,97	1,78
Cloruros (Cl^-)	Rioseta	113,69	6,06	5,33
	Canfranc pueblo	93,95	5,02	5,34
	Villajuanita	123,79	5,81	4,69
	Jaca	97,19	6,09	6,26
Sulfatos (SO_4^{2-})	Rioseta	245,64	12,23	4,98
	Canfranc pueblo	192,82	18,16	9,42
	Villajuanita	-	-	-
	Jaca	-	-	-

En el caso de los aniones, las muestras analizadas presentan concentraciones comprendidas en el rango de 100-1000 $\mu\text{g/g}$, por lo que son aceptables coeficientes de variación $\leq 15\%$ y en todos los casos estudiados se cumple

4. Resultados y discusión

4.1. Análisis de aguas

A continuación, se muestran los resultados obtenidos de todos los análisis llevados a cabo sobre las muestras de agua tomadas en los dos puntos de muestreo establecidos (Canfranc pueblo y Jaca) en el periodo comprendido entre el 12 de enero y el 2 de junio de 2014.

En las Tablas 16 y 17 se muestran los resultados de los parámetros controlados en las muestras de agua: **pH**, **conductividad**, **cationes** (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} y Mg^{2+}) y **aniones** (F^- , Cl^- , NO_3^- y SO_4^{2-}). Además, se muestra el caudal obtenido del punto de aforo donde se han tomado las muestras (dato obtenido del Sistema Automático de Información Hidrológica de la Cuenca Hidrográfica del Ebro, SAIH 2014).

Los datos de los resultados de cationes y aniones se expresan en mg/h, normalizados al caudal medido en cada uno de los días de muestreo.

Tabla 16. Resultados análisis de muestras de agua estación de aforo de Canfranc pueblo.

Elemento	12-ene	19-ene	03-feb	16-feb	09-mar	06-abr	11-may	02-jun
Caudal (m^3/s)	1,340	1,240	1,340	2,540	1,970	10,060	9,120	2,540
pH	7,270	7,460	8,016	8,046	7,877	7,771	6,966	7,553
Conductividad (dS/m)	0,196	0,241	0,311	0,286	0,271	0,219	0,224	0,179
Na^+ (mg/h)	8,438	10,065	6,960	8,285	6,204	30,259	2,835	1,087
K^+ (mg/h)	0,279	0,203	0,117	0,194	0,109	1,376	0,735	0,183
Mg^{+2} (mg/h)	1,976	1,669	1,541	2,154	4,213	24,980	6,941	3,676
Ca^{2+} (mg/h)	ND	7,492	6,162	9,915	23,518	33,333	30,029	12,903
F^- (mg/h)	*	8,378	6,699	25,643	23,627	101,562	24,439	10,913
Cl^- (mg/h)	*	6,720	7,474	43,474	23,604	85,929	12,738	4,354
SO_4^{2-} (mg/h)	*	ND	ND	16,350	11,290	37,126	ND	ND

* Por motivos ajenos a este proyecto, estas muestras se perdieron antes de realizar el análisis de los aniones. ND = no detectado.

Tabla 17. Resultados análisis de muestras de agua estación de aforo de Jaca.

Elemento	12-ene	19-ene	03-feb	16-feb	09-mar	06-abr	11-may	02-jun
Caudal (m ³ /s)	1,790	1,090	1,160	2,540	3,150	13,980	12,370	13,980
pH	7,320	7,530	8,135	7,985	7,949	8,026	6,699	8,064
Conductividad (dS/m)	0,220	0,308	0,391	0,325	0,354	0,240	0,100	0,166
Na ⁺ (mg/h)	12,187	11,411	5,571	8,722	6,127	31,730	6,011	1,204
K ⁺ (mg/h)	0,421	0,366	0,230	0,475	0,731	1,165	0,962	0,505
Mg ⁺² (mg/h)	3,118	2,024	2,068	3,566	9,829	37,707	11,202	12,038
Ca ²⁺ (mg/h)	ND	9,106	5,457	11,360	49,129	52,732	57,668	45,619
F ⁻ (mg/h)	*	8,323	9,469	14,573	51,397	228,104	32,279	55,642
Cl ⁻ (mg/h)	*	4,176	7,821	20,620	14,069	95,736	17,932	17,306
SO ₄ ²⁻ (mg/h)	*	ND	ND	10,968	19,288	84,504	ND	ND

* Por motivos ajenos a este proyecto, estas muestras se perdieron antes de realizar el análisis de los aniones. ND = no detectado.

Existen muy pocos trabajos, tal y como ya se ha comentado en la introducción, donde se estudie el efecto producido por la aplicación de productos para el deshielo a sistemas acuáticos, por lo que se dispone de muy pocos datos que poder comparar con los resultados obtenidos. Además de que, principalmente, los lugares donde se han llevado a cabo estudios no presentan las mismas características climáticas que este estudio, pero sirven para discutir sobre si los resultados obtenidos presentan comportamientos similares.

En la Tabla 18 se muestran los resultados medios obtenidos en un estudio de similares características, realizado en Maryland (EEUU), si bien con un clima ligeramente más frío que el de este estudio. Los datos se han tomado en dos tramos distintos a lo largo del río Minebank Run (Cooper, et al., 2014).

Tabla 18. Resultados de los análisis de las aguas del trabajo de (Cooper, et al., 2014).

Parámetro	Tramo 1	Tramo 2
Conductividad (dS/m)	0,644	0,946
Na ⁺ (mg/L)	25	49
Mg ²⁺ (mg/L)	19	24
Ca ²⁺ (mg/L)	44	67
Cl ⁻ (mg/L)	63	129

Si se comparan los resultados con los obtenidos en este estudio, en concreto para el periodo de aplicación de sal (enero-febrero) se observa que en el caso del sodio los resultados obtenidos en el río Aragón muestran valores entre 18-40 mg/L, ligeramente inferiores a los del estudio de (Cooper, et al., 2014), pero dentro del mismo rango. Donde sí se observan diferencias

es en el caso de los cloruros, ya que en este trabajo los valores se encuentran entre 14-62 mg/L, por debajo del rango determinado en río Minebank Run. Esto es lógico, ya que como se ha dicho anteriormente el clima de dicha zona es más frío, y es probable que el esparcimiento de sal sea mayor. Si se comparan las conductividades, en el río Aragón van de 0,100-0,391 dS/m, mientras que en el río Minebank Run van de 0,644-0,946 dS/m, lo cual pone de manifiesto un mayor aporte de iones en estas muestras de agua.

Con el fin de llevar a cabo la discusión de los resultados obtenidos en este estudio, se va a proceder a analizarlos de manera individual.

4.1.1. pH y conductividad en aguas

Dado que no es posible hacer una relación matemática entre estos dos parámetros, pH y conductividad, la representación gráfica es la forma más sencilla de realizar una comparativa.

En la Figura 18 se muestran de manera gráfica los resultados obtenidos para los valores de pH, correlacionados con el caudal medido, en los dos puntos de muestreo.

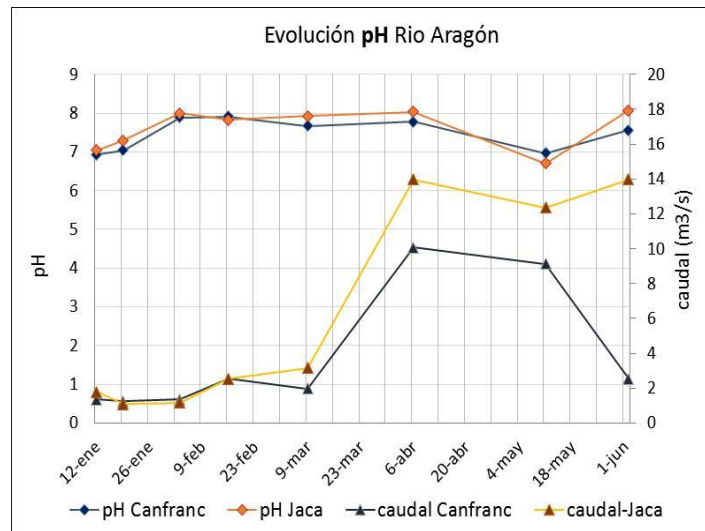


Figura 18. Representación gráfica evolución pH y caudal en las dos zonas de muestreo.

Con respecto al pH no se observa ningún patrón destacable, ni frente al paso del tiempo ni al caudal de la masa de agua. Únicamente, señalar que en el muestreo llevado a cabo el 11 de mayo de 2014, el pH disminuye ligeramente frente al del resto de muestreos, esto puede ser debido a que hubo que congelar la muestra antes de realizar la medición de pH.

Para el estudio de la conductividad, en la Figura 19 se representa la conductividad, correlacionada con el caudal medido, en los dos puntos de muestreo.

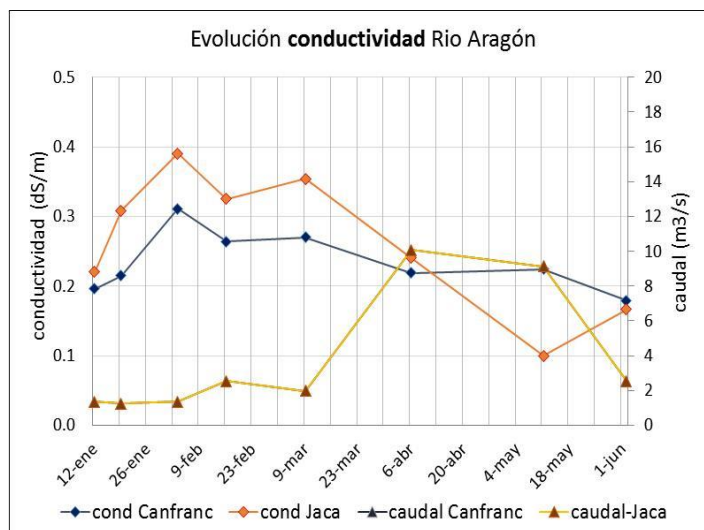


Figura 19. Representación gráfica evolución conductividad y caudal en zonas de muestreo.

En la Figura 19 se observa que los mayores valores de conductividad corresponden a los meses donde menor es el caudal (de enero a abril) y además mayor es el aporte de sal a la carretera. Mientras que la conductividad decae de manera apreciable cuando aumenta el caudal en primavera con el deshielo (de abril a mayo) ya que el contenido en sales se diluye.

La conductividad en el agua indica la concentración de iones que son capaces de transportar la corriente eléctrica. Tal y como se ha comentado, al comienzo de la primavera (en el deshielo, meses de abril y mayo) hay un aumento significativo del caudal (unas 10 veces más), la concentración de iones en el agua baja, y con ello la conductividad. Pero, en valores absolutos, es probable que haya mayor cantidad de iones en el agua durante la época de deshielo que durante el invierno.

4.1.2. Cationes en aguas

El análisis de los cationes presentes en las muestras de agua comprende la determinación del sodio, potasio, magnesio y calcio (Na^+ , K^+ , Mg^{2+} y Ca^{2+}). De estos cuatro cationes, el que tiene mayor importancia para este trabajo de fin de grado es el sodio, ya que la sustancia de deshielo que más se utiliza es la sal y esta se compone en más de un 90% de NaCl. Al igual que en el caso anterior, con objeto de discutir la presencia de los cationes en las muestras de agua estudiadas se va a llevar a cabo representaciones gráficas.

Desde el punto de vista medioambiental el catión más destacable, y cuya evolución puede darnos información importante, es el **sodio**. En la Figura 20a se muestran las concentraciones de sodio, expresadas en mg/L y en la Figura 20b se muestran los mismos resultados pero normalizados al caudal, y por tanto expresadas en mg/h en las dos estaciones de aforo en las que se muestrearon.

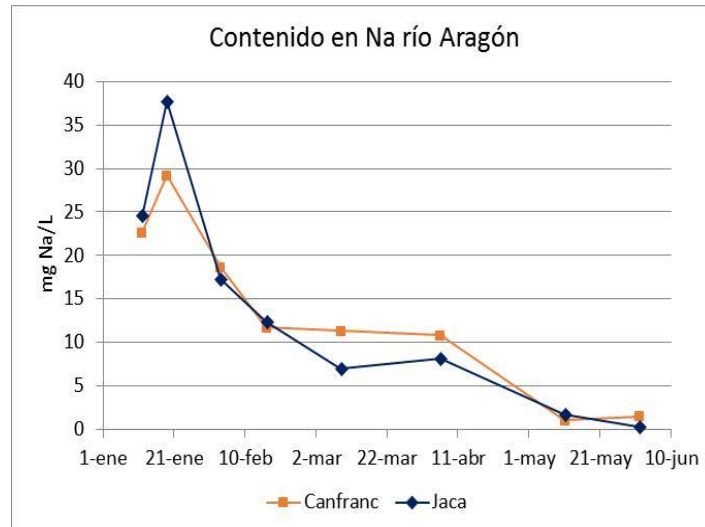


Figura 20a. Representación gráfica evolución sodio (mg/L) en zonas de muestreo.

A simple vista, con los resultados absolutos (mg/L), se puede ver que durante el periodo invernadero existe una mayor concentración de sodio en el agua, que va disminuyendo con respecto a cuando finaliza la época de deshielo y se acerca el verano. Por lo que, puede intuirse una relación entre la concentración de sodio en las aguas del río Aragón y el esparcimiento de sal para el deshielo de las carreteras.

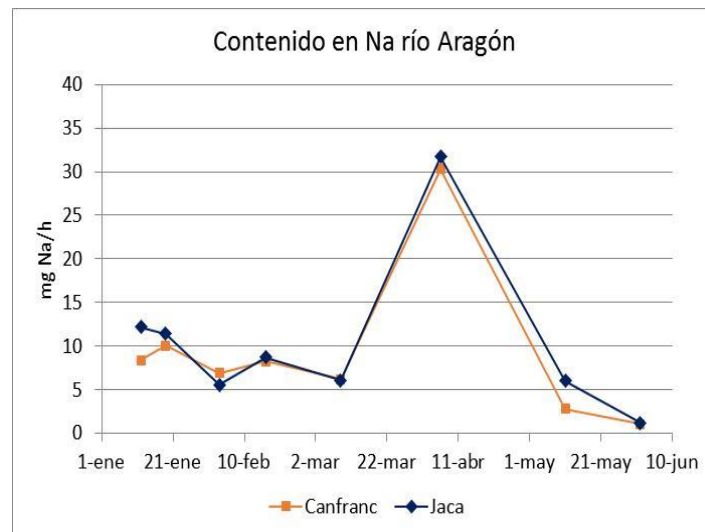


Figura 20b. Representación gráfica evolución sodio (mg/h) en zonas de muestreo.

En la gráfica 20b, donde se tiene en cuenta el caudal de agua en el que se ha medido dicha concentración, se puede ver que la tendencia no es la misma de la que se hablaba anteriormente. En este caso, se aprecia que durante el comienzo del invierno la concentración de sodio es ligeramente superior a la que se encuentra a finales del verano. Pero, lo que si se observa de manera muy clara, es que hay una importante concentración de sodio, en las aguas del río Aragón, que alcanza su máximo en la época de deshielo (6 de abril), en la que probablemente el agua procedente del deshielo de la nieve, en su camino hacia el río, vaya lavando el suelo y "cargándose" así de sodio, y de otros iones. La concentración medida es prácticamente la misma en las dos estaciones de aforo, Canfranc pueblo y Jaca.

Pese a que como se ha demostrado, la mayor cantidad de sodio se mide en la época de deshielo, las concentraciones más altas de este parámetro se producen en invierno, pudiendo ser estas “concentraciones pico” un problema para las especies del río, que no pudieran soportar dicha salinidad.

En el resto de cationes se aprecia la misma tendencia observada para el caso del sodio. Durante el deshielo se produce un lavado de los suelos, el agua de escorrentía arrastra con ella los cationes, por lo que es cuando mayores cantidades de cationes hay en el río. Esto se puede observar en las gráficas de los cationes potasio, magnesio y calcio, que se presentan en las Figuras 21 a 23.

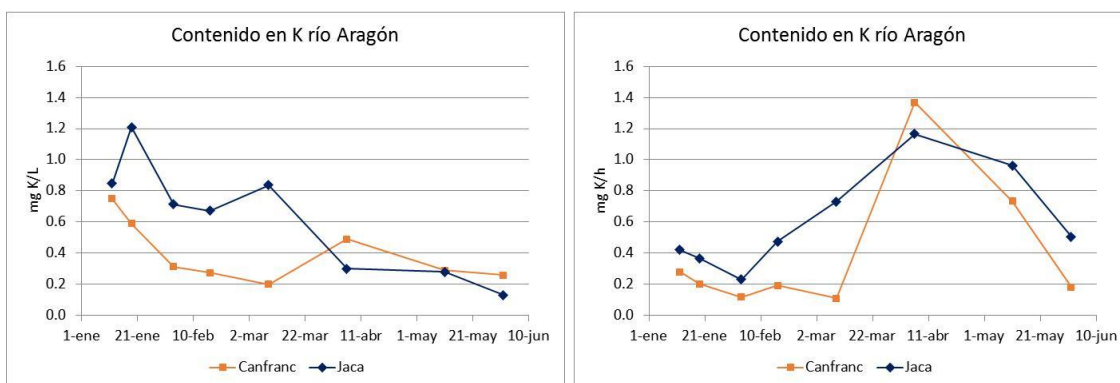


Figura 21. Representación gráfica evolución potasio (mg/L y mg/h) en zonas de muestreo.

En el caso del potasio se observa que la mayor concentración en las aguas del río Aragón se alcanza en la época del deshielo, a finales de la primavera, al igual que en el caso del sodio. Si bien, en general la concentración en Canfranc pueblo es ligeramente menor que en Jaca, en el caso del dato del 6 de abril muestra un valor ligeramente superior.

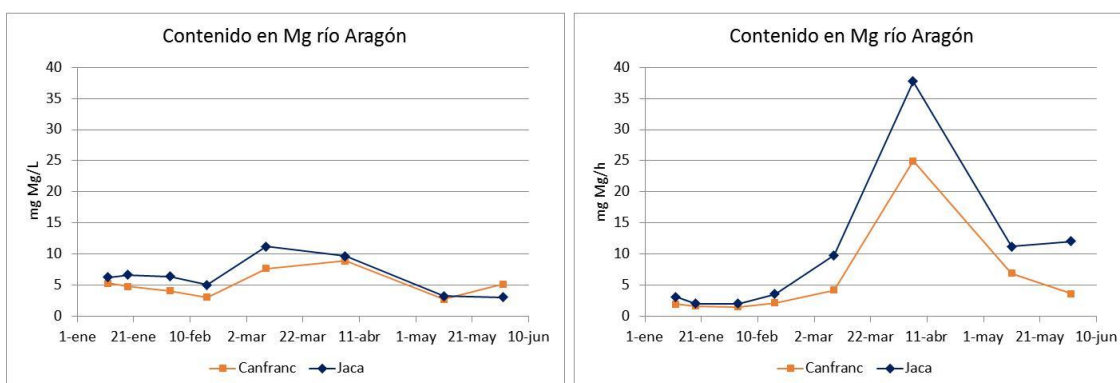


Figura 22. Representación gráfica evolución magnesio (mg/L y mg/h) en zonas de muestreo.

De nuevo, en el caso del magnesio se observa que la mayor concentración en las aguas del río Aragón se alcanza en la época del deshielo, a finales de la primavera, al igual que en el caso del sodio. En este caso las concentraciones medidas en Canfranc pueblo son ligeramente inferiores a las de Jaca.

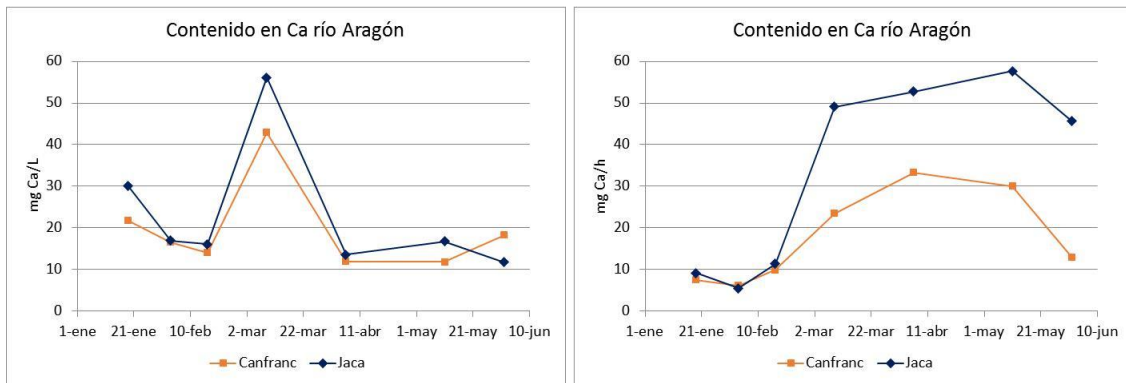


Figura 23. Representación gráfica evolución calcio (mg/L y mg/h) en zonas de muestreo.

El calcio es el único que no sigue la tendencia observada hasta ahora, dado que muestra una mayor concentración al principio de la primavera que se mantiene hasta finales del verano.

4.1.3. Aniones en aguas

En el análisis de las aguas del río Aragón sólo se han detectado y cuantificado, tres aniones: fluoruros, **cloruros** y sulfatos, este último solo presente en tres fechas de muestreo. Desde el punto de vista medioambiental el anión más destacable, y cuya evolución puede darnos información importante, es el cloruro. En la Figura 24a se muestran las concentraciones de cloruro, expresadas en mg/L y en la Figura 24b se muestran los mismos resultados pero normalizados al caudal, y por tanto expresadas en mg/h en las dos estaciones de aforo en las que se muestrearon.

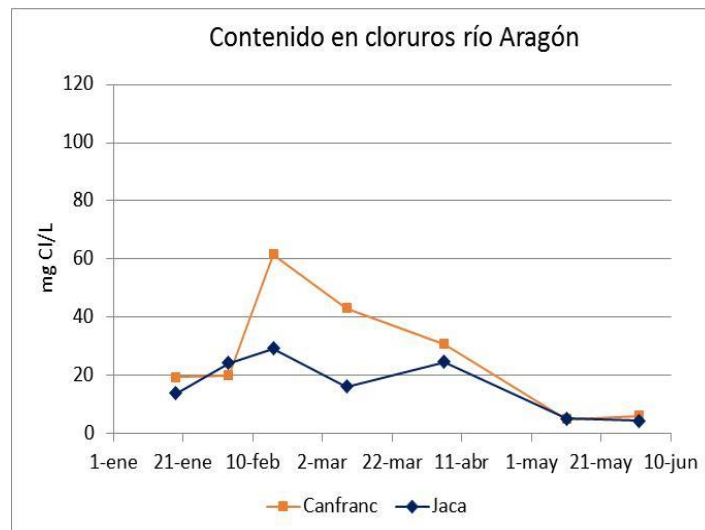


Figura 24a. Representación gráfica evolución cloruros (mg/L) en zonas de muestreo.

En el caso de los valores absolutos (mg/L) el punto de Canfranc pueblo muestra durante el invierno (del 03-feb al 09-mar) valores considerablemente más altos que en Jaca, lo cual es lógico porque esa zona está a más altura y por tanto recibe la aportación de mayor cantidad de sal para el deshielo.

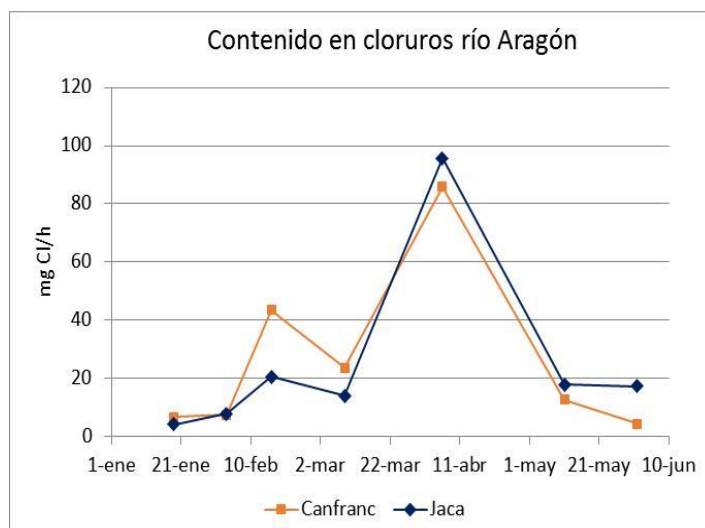


Figura 24b. Representación gráfica evolución cloruros (mg/h) en zonas de muestreo.

En el caso de los valores promediados al caudal, se puede ver que la tendencia es parecida a la que se da en el caso del sodio en aguas, un aumento en la época invernal, que presenta un máximo durante deshielo y cae cuando se acerca el verano. La similitud entre las tendencias de la evolución del contenido en sodio y cloruros en las muestras de agua del río Aragón, puede indicar que están relacionados al provenir, en su mayor parte, de un mismo origen, la aplicación de sal para el deshielo.

En el resto de aniones se aprecia la misma tendencia observada para el caso de los cloruros. Durante el deshielo se produce un lavado de los suelos, el agua de escorrentía arrastra con ella los aniones, por lo que es cuando mayores cantidades de aniones hay en el río. Esto se puede observar en las gráficas de los aniones fluoruro y sulfatos, que se presentan en las Figuras 25 y 26. Señalar que en el caso de los sulfatos, para una mejor apreciación visual de la evolución, en las fechas donde no se detectó la presencia de los mismos (< LD) se ha representado como cero.

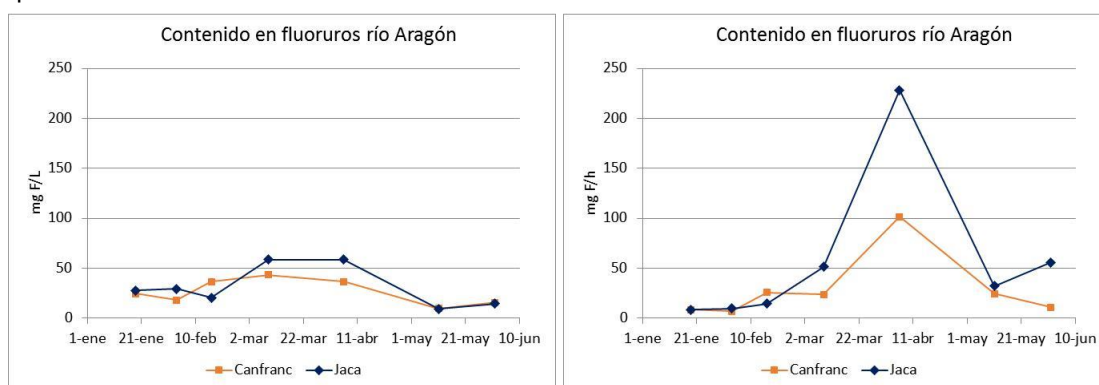


Figura 25. Representación gráfica evolución fluoruros (mg/L y mg/h) en zonas de muestreo.

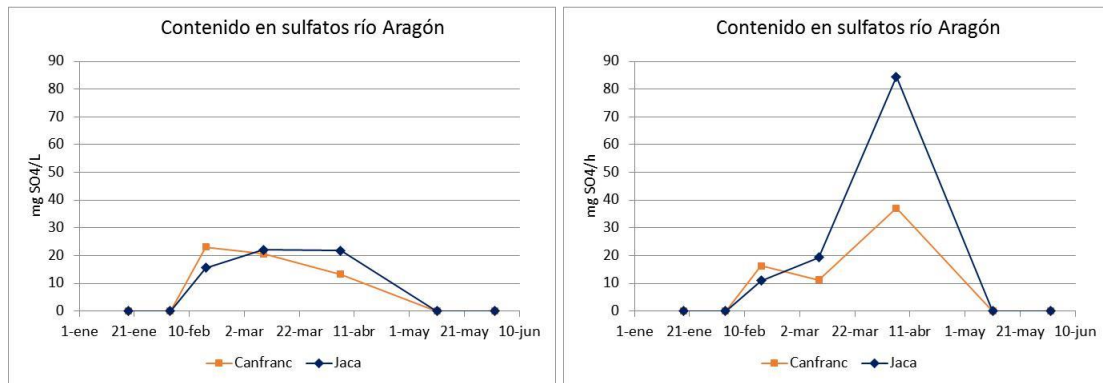


Figura 26. Representación gráfica evolución sulfatos (mg/L y mg/h) en zonas de muestreo.

A diferencia de los cloruros, y al igual que en el caso de los cationes que no son el sodio, las muestras de agua del río Aragón muestran mayores concentraciones en Jaca que en Canfranc pueblo. Este hecho es debido, principalmente, a que durante el recorrido del cauce hasta Jaca va produciéndose aporte de iones de las aguas de escorrentías.

4.2. Análisis del suelo

A continuación, se muestran los resultados obtenidos de todos los análisis llevados a cabo sobre las muestras de suelo tomadas en los cuatro puntos de muestreo establecidos, a las cuatro distancias de la carretera, en el periodo comprendido entre el 11 de enero y el 9 de septiembre de 2014.

Debido a la gran cantidad de datos obtenidos durante el estudio del suelo, el análisis de los resultados obtenidos se va a llevar a cabo de forma separada por zonas de muestreo, salvo para el análisis del pH y la conductividad.

4.2.1. pH en suelos

Como se ha expuesto ya en el apartado experimental, para los suelos se realizaron dos medidas de pH, el pH actual o pH(H₂O) y el pH potencial o pH(KCl). En la Tabla 19 se muestran los resultados del pH actual.

Tabla 19. Resultados del pH actual en las muestras de suelo analizadas.

	Distancia (m)	11-ene	03-feb	06-abr	01-jun	09-sep
Rioseta	3	7,452	8,195	9,082	8,003	8,007
	5	7,857	8,353	8,328	8,026	8,006
	10	7,956	7,584	7,846	7,765	7,601
	30	6,572	6,948	6,975	6,731	6,410
Canfranc pueblo	3	8,091	8,320	8,423	8,380	8,478
	5	7,740	7,754	8,249	7,958	8,085
	10	7,643	7,617	8,049	7,815	7,970
	30	7,648	7,700	8,137	7,865	8,260
Villajuanita	3	7,563	7,519	7,686	7,756	7,645
	5	7,546	7,660	7,691	7,674	7,914
	10	6,536	6,628	6,835	6,928	6,360
	30	6,195	6,463	6,763	7,255	6,817
Jaca	3	7,725	7,642	8,001	-	-
	5	7,758	7,801	7,784	-	-
	10	7,756	7,778	7,919	-	-
	30	7,726	7,746	7,904	-	-

En las Figuras 27 a 30 se muestran gráficamente los resultados del pH actual del suelo, para cada una de las zonas, distancias y fechas.

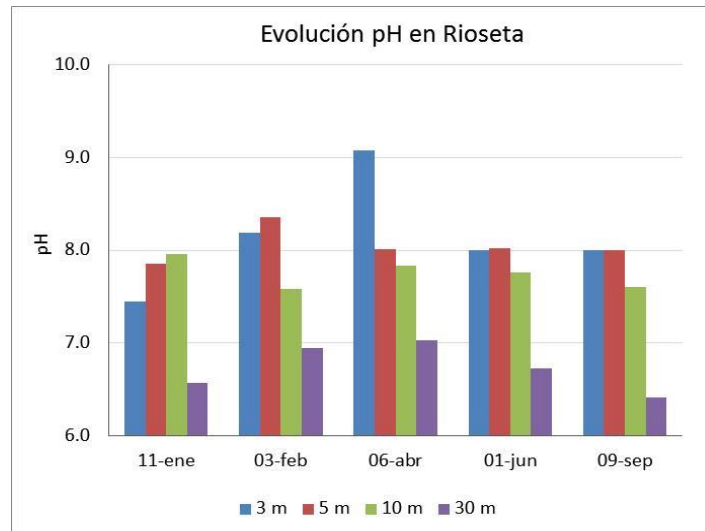


Figura 27. Evolución pH actual según fecha y distancia a la carretera en Rioseta.

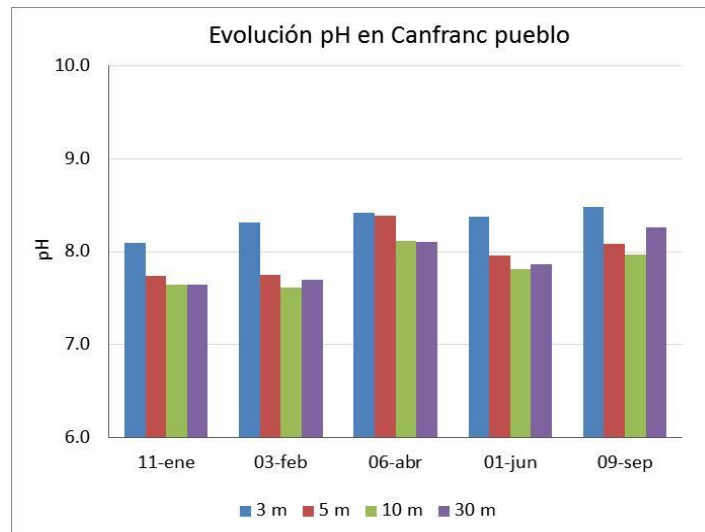


Figura 28. Evolución pH actual según fecha y distancia a la carretera en Canfranc.

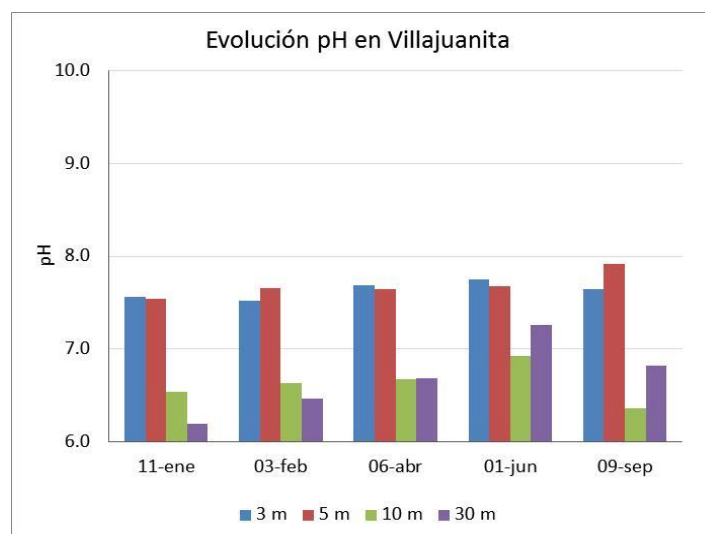


Figura 29. Evolución pH actual según fecha y distancia a la carretera en Villajuanita.

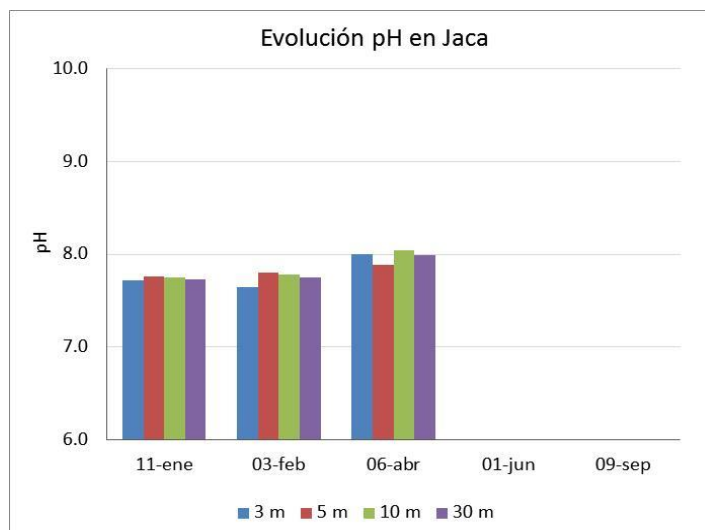


Figura 30. Evolución pH actual según fecha y distancia a la carretera en Jaca.

Según los resultados que se muestran en la Tabla 19 se puede decir que no hay grandes variaciones en los valores de pH medidos, si bien en el caso de Rioseta, el pH es mucho más básico en abril para prácticamente todas las distancias de la carretera, especialmente a los 3 m donde mayor ha sido el aporte de sal para el deshielo durante todo el periodo invernal.

En el caso de Canfranc pueblo, se observa igualmente que para el muestreo llevado a cabo en abril, se obtienen los mayores valores de pH (más básicos).

En el caso de Villajuanita, se observa que los pH más altos (básicos) se obtienen en el mes de junio, a diferencia del resto de puntos de muestreo, si bien los valores son bastante inferiores a los medidos en Rioseta y Canfranc.

Y en el caso de la población de Jaca, dado que no se pudieron tomar muestras en las dos últimas fechas de muestreo, los resultados que muestran mayor pH son los obtenidos en abril, al igual que en el caso de Rioseta y Canfranc. A raíz de los resultados obtenidos no se puede directamente relacionar el aporte de sal de deshielo con el pH del suelo medido.

Tal y como cabría esperar el pH potencial medido ha sido más bajo (más ácido) que el actual, pero con la misma tendencia observada. Los resultados se muestran en la Tabla 20.

Tabla 20. Resultados del pH potencial.

	Distancia	11-ene	03-feb	06-abr	01-jun	09-sep
Rioseta	3	6,694	7,678	7,751	7,326	7,459
	5	7,456	7,600	7,700	7,443	7,481
	10	7,261	7,302	7,452	7,354	7,333
	30	6,118	6,529	6,517	6,030	5,765
Canfranc pueblo	3	7,533	7,591	7,574	7,563	7,768
	5	7,430	7,457	7,572	7,390	7,572
	10	7,452	7,355	7,489	7,411	7,530
	30	7,321	7,376	7,474	7,366	7,560
Villajuanita	3	7,255	7,302	7,329	7,216	7,237
	5	7,216	7,100	7,233	7,176	7,171
	10	6,029	6,076	6,233	6,394	5,429
	30	5,783	5,904	6,271	6,681	5,993
Jaca	3	7,450	7,386	7,515	-	-
	5	7,405	7,561	7,406	-	-
	10	7,408	7,405	7,488	-	-
	30	7,369	7,400	7,516	-	-

4.2.2. Conductividad en suelos

La conductividad, como ya se ha dicho en el apartado anterior, expresa la cantidad de iones disueltos que hay en el suelo. Esto puede dar una idea previa sobre si existe impacto por la aplicación de sustancias para el deshielo en el suelo, que lógicamente se complementará con el estudio de los cationes y aniones (principalmente sodio y cloruros).

Al igual que en el caso del pH, los resultados de conductividad en el suelo para los distintos puntos de muestreo, distancia y fecha, se muestran en la Tabla 21 y gráficamente en las Figuras 31 a 34.

Tabla 21. Resultado de conductividad en dS/m.

	Distancia (m)	11-ene	03-feb	06-abr	01-jun	09-sep
Rioseta	3	1,406	9,240	1,232	0,995	0,761
	5	1,458	0,997	0,870	0,743	0,800
	10	1,081	0,912	0,826	0,582	1,182
	30	0,468	0,543	0,524	0,329	0,402
Canfranc pueblo	3	0,922	1,890	0,854	0,895	0,629
	5	0,631	1,131	0,883	0,921	0,464
	10	0,617	0,583	0,660	0,985	0,447
	30	0,502	0,504	0,585	0,613	0,391

Villajuanita	3	0,606	0,921	0,859	0,924	0,610
	5	0,704	0,729	0,709	0,548	0,469
	10	0,592	0,635	0,794	0,568	0,318
	30	0,562	0,479	1,023	0,570	0,344
Jaca	3	0,562	0,637	0,809	-	-
	5	0,670	0,439	0,876	-	-
	10	0,748	0,465	0,966	-	-
	30	0,322	0,411	0,873	-	-

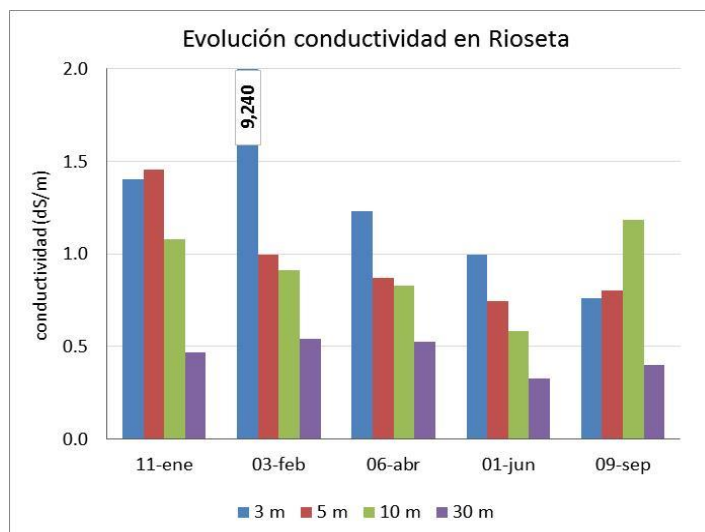


Figura 31. Evolución conductividad según fecha y distancia a la carretera en Rioseta.

En este caso, se puede apreciar claramente la influencia del aporte de sal para el deshielo en el periodo invernal, ya que los mayores valores de conductividad se obtienen para las fechas 11 de enero y 3 de febrero. En este último caso, la conductividad medida es tremendamente alta (9,240 dS/m) frente a los valores considerados normales, que no superan los 1,5 dS/m. En concreto, en esa fecha se observó la existencia de un muro de nieve de altura considerable, al lado de la carretera, de manera que toda la sal aportada quedó retenida en los 3 primeros metros al lado de la carretera, sin opción a llegar a más distancia.

En el caso de las muestras tomadas el 11 de enero, donde no existía ningún muro de nieve, si que se observa que la conductividad a 3 y 5 m es elevada, frente a los 10 y 30 m donde ya disminuye de manera apreciable. En el caso de los muestreos de abril, junio y septiembre (con la excepción de 10 m), si que se observa que conforme aumenta la distancia a la carretera disminuye la conductividad, es decir, el contenido en iones presentes en el suelo.

También se puede ver que en los puntos a 30 m (punto control) es donde la conductividad es menor y más parecida, independientemente de la fecha muestreada. Esto pone de manifiesto que la conductividad del suelo, por lo menos durante la aplicación de sal para el deshielo (invierno), está vinculada a la cercanía a la carretera. Con el análisis de los cationes solubles e intercambiables en el suelo se podrá razonar si la causa es de la sal usada para el deshielo.

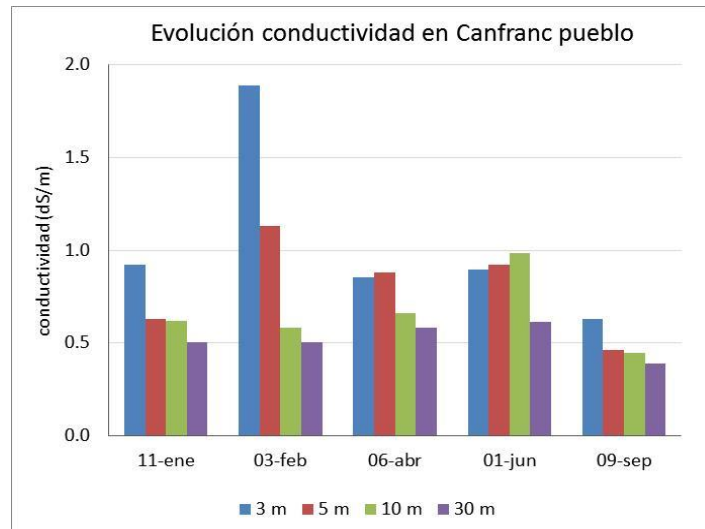


Figura 32. Evolución conductividad según fecha y distancia a la carretera en Canfranc pueblo.

En el caso de Canfranc pueblo se puede apreciar, al igual que en Rioseta, la influencia del aporte de sal para el deshielo en el periodo invernal, ya que los mayores valores de conductividad se obtienen para el 3 de febrero. Si bien, hasta esa fecha puede no haber habido un aporte importante de sal (se encuentra más bajo que Rioseta), en ese momento supera a los 3 m de la carretera los 1,5 dS/m. El mismo comportamiento, con una conductividad bastante menor, se observa en las muestras tomadas en abril. En el caso de los muestreos de junio (con la excepción de 10 m) y septiembre, se observa que conforme aumenta la distancia a la carretera disminuye ligeramente la conductividad.

En el caso de las gráficas correspondientes a Villajuanita y Jaca, no se observan grandes variaciones en la conductividad, que puedan estar relacionadas con el aporte de sal a la carretera, sino más bien con la composición y evolución estacional de los suelos.

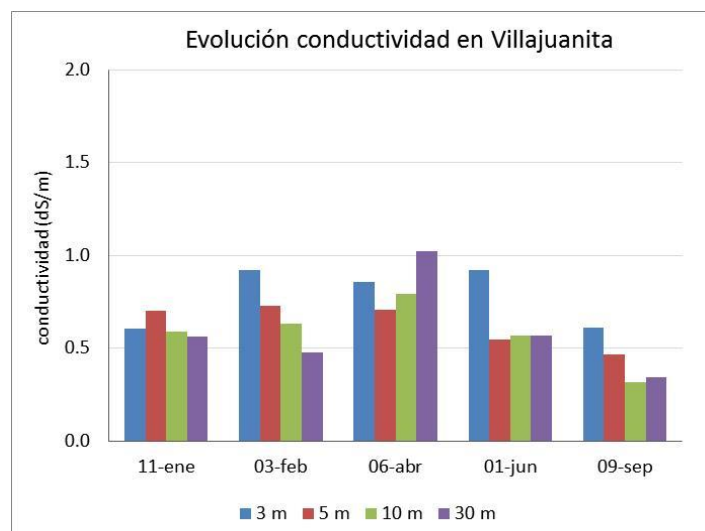


Figura 33. Evolución conductividad según fecha y distancia a la carretera en Villajuanita.

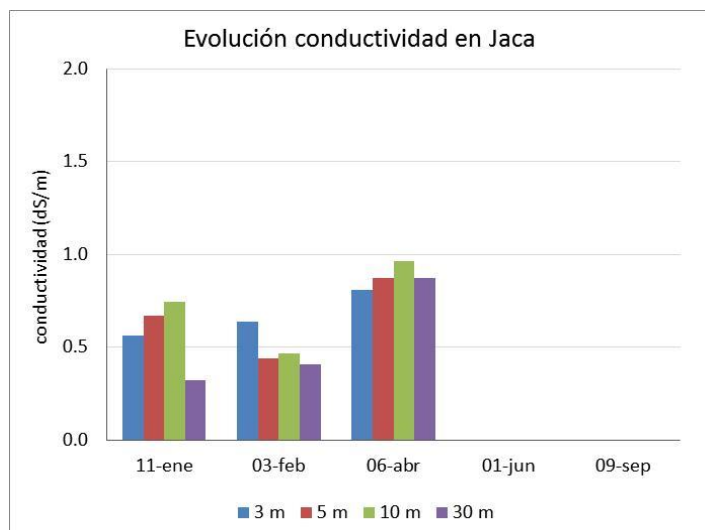


Figura 34. Evolución conductividad según fecha y distancia a la carretera en Jaca.

Al igual que en el caso del análisis de las aguas, se ha buscado información de otros estudios donde se haya llevado a cabo el análisis de los suelos durante el periodo de aporte de sal para el deshielo. De nuevo, existen muy pocos trabajos que puedan utilizarse para la comparación de resultados. De hecho, el único que presenta un estudio similar al realizado en este trabajo, y que tal y como se ha comentado en el apartado experimental, se ha tomado como referencia es el llevado a cabo por (Bäckström, et al., 2004).

Dicho trabajo se ha llevado a cabo en Suecia, en dos lugares cercanos a la carretera y los puntos de muestreo se han establecido a diferentes distancias de la carretera. En la Tabla 22 se muestran los valores de conductividad obtenidos en este estudio, durante un muestreo en periodo invernal, en dos tramos al lado de la carretera.

Tabla 22. Resultados de conductividad (dS/m) del estudio de (Bäckström, et al., 2004).

	Distancia (m)	Conductividad (dS/m)
Tramo 1	3	1,590
	4	2,690
	5	1,230
	7	1,520
	32	0,451
Tramo 2	3	4,520
	4	2,950
	5	4,820
	12	0,578
	30	0,428

Partiendo de que Suecia es un país con un clima más frío y donde el periodo de aplicación de sal para el deshielo, así como la cantidad a aplicar es muchísimo mayor que en España, tal y como cabría esperar los resultados de conductividad son más elevados.

Únicamente, en el caso particular del suelo a 3 m de la carretera ubicado en Rioseta el 3 de febrero donde el valor de conductividad se dispara a 9,240 dS/m, superior incluso a los valores del estudio en Suecia; el resto de puntos muestran conductividades inferiores. Si bien, se aprecia claramente que los resultados de la conductividad siguen la misma tendencia observada en este estudio, descendiendo conforme se aleja de la carretera.

Sí que es importante señalar, que los valores de conductividad, tanto de este estudio como del llevado a cabo por (Bäckström, et al., 2004), presentan a 30 m de la carretera valores muy similares (aprox. 0,400 dS/m), poniendo de manifiesto que a dicha distancia no llega la dispersión de la sal cuando es aplicada en la carretera. Corroborando, el hecho de poder considerar el punto de 30 m como un punto control, donde no llega la sal.

4.2.3. Cationes en suelos

A continuación, se va a proceder a mostrar y discutir los resultados obtenidos del análisis de cationes en los suelos muestreados. Como ya se ha mencionado en el apartado experimental, se han determinado los cationes solubles e intercambiables. Dada la cantidad de datos obtenidos durante todo el trabajo, los resultados de ahora en adelante, se presentarán por zona de muestreo para cada una de las fechas de toma de muestra y distancia a la carretera. El análisis de los resultados se va a centrar en la evolución del **catión sodio** (Na⁺) el de mayor interés medioambiental.

4.2.3.1. Cationes solubles en suelos

Los resultados se muestran por orden de altitud descendiente: Rioseta, Canfranc pueblo, Villajuanita y Jaca. En la Tabla 23 se muestran los resultados de los cationes solubles para la zona de Rioseta.

Rioseta

Tabla 23. Resultados análisis cationes solubles (mg/L) en Rioseta.

	Distancia (m)	11-ene	03-feb	06-abr	01-jun	09-sep
Sodio	3	106,42	767,23	70,10	68,20	54,11
	5	93,89	68,49	66,41	48,06	28,06
	10	70,41	28,25	12,12	10,43	19,13
	30	10,35	7,96	8,79	8,99	7,73
Potasio	3	2,04	4,45	3,64	2,45	3,22
	5	1,99	3,09	2,86	2,89	3,79
	10	3,58	5,70	5,56	3,54	7,17
	30	2,97	3,67	4,08	1,99	4,28

Magnesio	3	-	1,94	1,80	1,23	1,23
	5	-	1,45	1,37	1,12	2,39
	10	-	1,62	1,83	1,54	2,84
	30	0,74	1,95	1,84	1,24	1,60
Calcio	3	-	52,56	-	14,08	23,51
	5	24,54	10,40	11,41	20,42	45,09
	10	22,60	36,70	43,46	43,92	2,47
	30	28,30	27,69	24,70	15,53	22,73

* No detectado.

En la Figura 35 se muestran los resultados del sodio soluble en Rioseta.

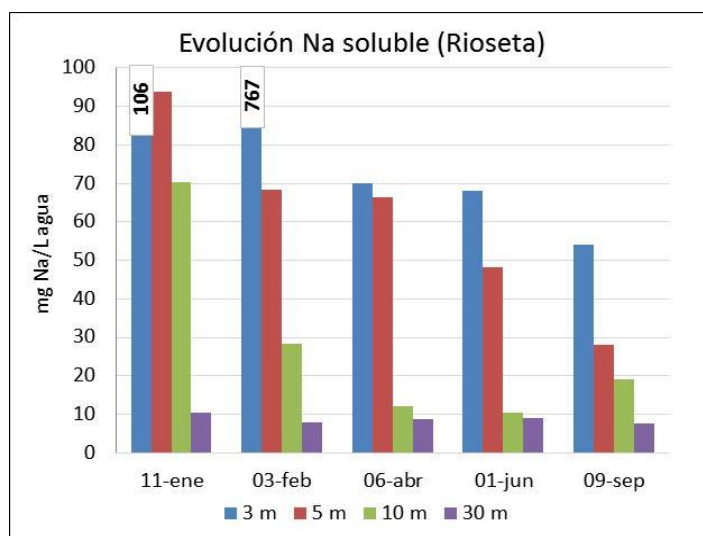


Figura 35. Evolución contenido sodio soluble en muestras de Rioseta.

A simple vista, la tendencia que se observa en la Figura 35 recuerda a la vista anteriormente en la conductividad. De nuevo, se observa que en las fechas invernales (enero y febrero) así como en los puntos más cercanos a la carretera (3 y 5 m) la cantidad de sodio soluble es considerablemente mayor (106 y 94 mg/L a los 3 m en enero; y 767 y 69 mg/L a los 3 m en febrero). El valor tan elevado obtenido a los 3 m en febrero, en relación al resto, corresponde al comportamiento observado en la conductividad y relacionado con la presencia de un muro de nieve al lado de la carretera. Además, pese a la finalización de la temporada invernal y cese del esparcimiento de sal, esta tendencia no llega a perderse.

Si bien se observa que a 30 m (punto de control) los valores permanecen bajos (< 10 mg/L) y estables. Por lo cual, se podría decir que hasta los 30 m existe cierta persistencia del sodio soluble incluso fuera de la temporada invernal, lo que supone que se está acumulando en el suelo.

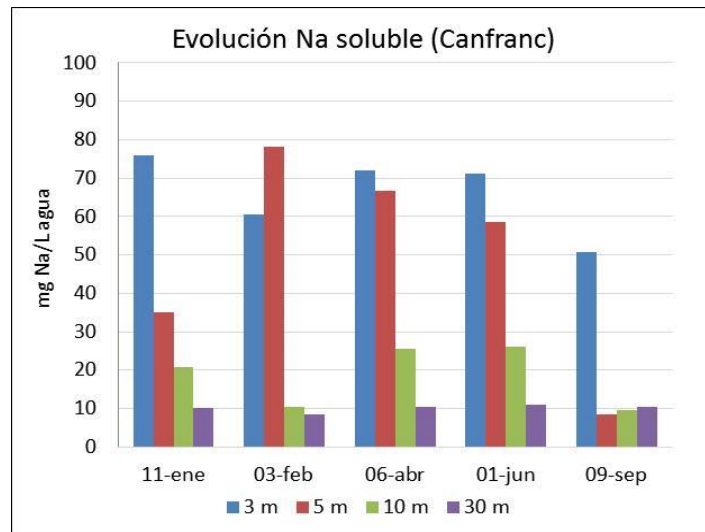
Canfranc Pueblo

En la Tabla 24 se muestran los resultados de los cationes solubles para la zona de Canfranc y en la Figura 36 los resultados del sodio soluble gráficamente.

Tabla 24. Resultados análisis cationes solubles (mg/L) en Canfranc Pueblo.

	Distancia (m)	11-ene	03-feb	06-abr	01-jun	09-sep
Sodio	3	75,88	60,62	71,86	71,08	50,78
	5	34,98	78,05	66,72	58,62	8,48
	10	20,64	10,31	25,66	26,19	9,69
	30	10,04	8,36	10,53	10,96	10,34
Potasio	3	3,01	3,86	5,61	5,66	2,91
	5	4,60	8,94	4,45	5,72	4,73
	10	5,18	6,20	3,88	7,07	4,83
	30	4,03	5,27	4,60	4,82	2,12
Magnesio	3	*	1,46	2,02	1,37	1,15
	5	0,21	3,29	1,36	2,17	1,58
	10	0,64	2,82	1,77	3,36	1,83
	30	1,26	3,13	2,32	2,77	2,25
Calcio	3	19,75	11,60	6,51	1,83	0,00
	5	31,22	51,60	16,17	45,95	29,07
	10	43,37	39,45	28,96	67,20	33,76
	30	44,22	32,92	35,54	44,98	28,81

* No detectado.

**Figura 36.** Evolución contenido sodio soluble en muestras de Canfranc pueblo.

En este caso se observa que el contenido más elevado de sodio soluble se mide a los 3 m y 5 m de la carretera, si bien en el caso de los 3 m va disminuyendo ligeramente durante el periodo de muestreo (enero-septiembre), pero se mantiene elevado (> 50 mg/L). Y en el caso de los 5 m, si que se obtiene un valor elevado en febrero que va disminuyendo a lo largo de la primavera y verano para llegar a un valor en septiembre del orden de los obtenidos a las otras dos distancias (< 30 mg/L). Es decir, para esta zona la persistencia del sodio soluble a lo largo

de todo el año tan solo se da en el punto más próximo a la carretera y que por tanto recibe más directamente la sal para el deshielo.

Si se comparan las concentraciones de sodio soluble de Rioseta y Canfranc pueblo, se aprecia que durante los meses de invierno hay mayor cantidad en Rioseta, pero pasados los meses de las nevadas, los valores se asemejan bastante. Esto puede ser debido a que, cuando no hay nevadas importantes la sal esparcida para prevenir el hielo se aplica cuando hay temperaturas negativas, situación que se suele producir a la vez en ambas zonas.

Villajuanita

En la Tabla 25 se muestran los resultados de los cationes solubles para la zona de Villajuanita y en la Figura 37 los resultados del sodio soluble.

Tabla 25. Resultados análisis cationes solubles (mg/L) en Villajuanita.

	Distancia (m)	11-ene	03-feb	06-abr	01-jun	09-sep
Sodio	3	29,63	36,21	47,83	53,88	9,98
	5	34,05	33,51	30,77	21,61	15,05
	10	14,53	23,42	24,69	15,75	8,96
	30	12,76	11,02	13,60	9,70	13,46
Potasio	3	5,20	12,76	10,73	10,74	6,90
	5	2,78	3,42	3,38	2,32	2,09
	10	4,15	2,55	5,84	6,05	1,86
	30	2,97	4,19	14,13	5,61	3,28
Magnesio	3	0,70	3,00	2,28	1,96	1,82
	5	0,86	3,20	2,58	1,93	1,96
	10	2,09	4,63	3,93	3,75	1,77
	30	2,30	4,96	9,20	3,12	2,72
Calcio	3	42,65	38,74	32,60	39,01	33,17
	5	40,74	31,41	33,69	34,89	30,59
	10	29,73	25,91	22,92	25,98	1,94
	30	29,85	24,89	42,88	36,28	9,28

Esta zona se encuentra a bastante menor altitud, por lo que en principio recibe menores cantidades de sal para el deshielo. En este caso, para las distancias de 3 y 5 m, las mayores concentraciones de sodio soluble (< 50 mg/L) no se dan, como en casos anteriores, en las fechas de invierno, si no que aparece en abril y junio (época de deshielo). Esto hace pensar que en esta zona el mayor aporte de sodio no proviene del esparcimiento de la sal propiamente dicho, sino del agua de escorrentía proveniente de la carretera que arrastra dicha sal y otra que haya podido ser aplicada a más altura.

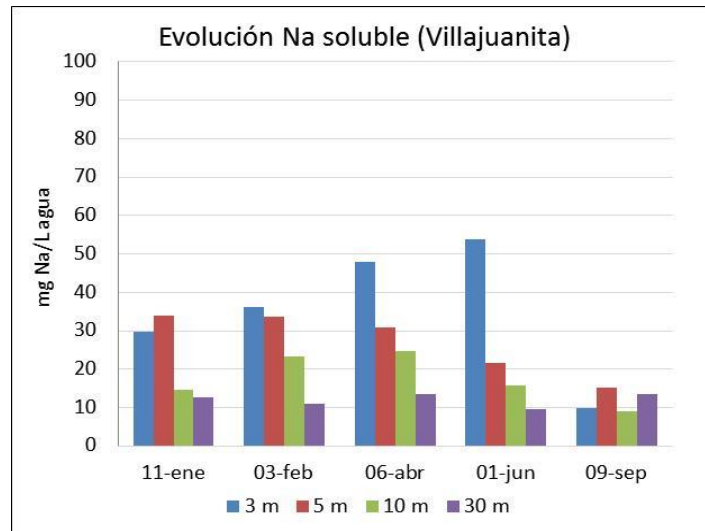


Figura 37. Evolución contenido sodio soluble en muestras de Villajuanita.

Jaca

En la Tabla 26 se muestran los resultados de los cationes solubles para la zona de Jaca y en la Figura 38 los resultados del sodio soluble.

Tabla 26. Resultados análisis cationes solubles (mg/L) en Jaca.

	Distancia (m)	11-ene	03-feb	06-abr
Sodio	3	13,96	20,41	39,78
	5	15,23	13,28	25,54
	10	17,48	9,38	21,77
	30	11,33	8,33	22,03
Potasio	3	7,80	10,33	11,53
	5	6,64	6,02	15,06
	10	7,07	5,61	11,79
	30	6,54	5,29	8,86
Magnesio	3	0,48	3,57	1,75
	5	-	2,90	3,24
	10	1,40	3,11	3,58
	30	1,62	3,65	3,44
Calcio	3	33,27	24,62	34,84
	5	26,10	8,96	29,52
	10	28,24	11,31	27,58
	30	26,45	11,36	22,55

En este caso, el no haber podido tomar muestras en las dos últimas fechas del estudio impide estudiar la evolución del sodio soluble a lo largo del tiempo, pero si se compara la gráfica con las anteriores se pueden observar que las concentraciones de sodio son menores que en

cualquier otra zona (< 40 mg/L), dato que cabría esperar dado que se encuentra en una zona más baja y con poca actividad de los quitanieves.

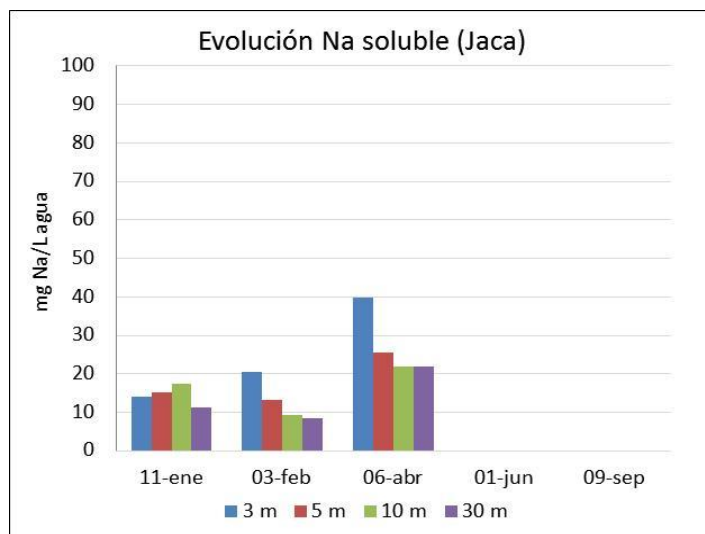


Figura 38. Evolución contenido sodio soluble en muestras de Jaca.

Como en el caso de la conductividad, se van a comparar los resultados obtenidos en este este trabajo con resultados de otros estudios. En el estudio llevado a cabo por (Bäckström, et al., 2004) se han determinado cationes solubles en muestras de suelo tomadas a distintas distancias de la carretera, en la Tabla 27 se muestran los resultados obtenidos.

Tabla 27. Resultados de los cationes solubles (mg/L) en el estudio de (Bäckström, et al., 2004).

	Distancia (m)	Tramo 1	Distancia (m)	Tramo 2
Sodio (mg/L)	3	322	3	926
	4	456	4	579
	5	219	5	955
	7	259	12	24
	32	40	30	12
Potasio (mg/L)	3	3,48	3	7,5
	4	8,82	4	6,3
	5	3,27	5	9,5
	7	3,46	12	0,1
	32	0,73	30	0,1
Magnesio (mg/L)	3	0,73	3	1,40
	4	8,29	4	2,40
	5	2,10	5	4,28
	7	3,42	12	20,4
	32	0,75	30	15,5

Calcio (mg/L)	3	11,2	3	22,4
	4	88,1	4	45,0
	5	12,1	5	59,6
	7	19,4	12	55,9
	32	2,14	30	51,8

Si se comparan los resultados de sodio soluble en los dos puntos donde mayor aporte de sal hay, que son Rioseta y Canfranc pueblo, durante el periodo invernal (enero-febrero) con concentraciones entre 68,5-767,2 mg/L en Rioseta y entre 35,0-78,0 mg/L en Canfranc, para las dos distancias más cercanas a la carretera (3 m y 5 m); se observa que se obtienen valores mucho más pequeños, salvo el caso de Rioseta a 3 m el 3 de febrero. Esto es totalmente lógico, dado que no es comparable la cantidad de sal utilizada en Suecia y en España para su aplicación en carreteras (Tabla 1, 80 Tm en España frente a 300 Tm en Suecia). Lo que si se observa es que los valores obtenidos a 30 m de la carretera si son comparables en ambos estudios, de 10 a 40 mg/L en Suecia y del orden de 10 mg/L en este trabajo.

Si se comparan los valores obtenidos para el resto de cationes (K^+ , Mg^{2+} y Ca^{2+}), no difieren mucho en ambos estudios, las concentraciones se encuentran en rangos similares. Dichos valores están más relacionados con la propia constitución del suelo, que con el aporte de sal para el deshielo.

4.2.3.2. Cationes intercambiables en suelos

Tal y como se ha hecho en el apartado anterior, a continuación se muestran los resultados obtenidos para el análisis de cationes intercambiables, y la discusión de los resultados se centrará en el **catión sodio** (Na^+). Los datos se presentan por zonas, distancia y fecha.

Rioseta

En la Tabla 28 se muestran los datos obtenidos del análisis de los cationes intercambiables en Rioseta, expresados en meq/100 g de suelo seco. En la Figura 39 se muestran los resultados del sodio intercambiable en Rioseta.

Tabla 28. Resultados análisis cationes intercambiables (meq/100 g) en Rioseta.

	Distancia (m)	11-ene	03-feb	06-abr	01-jun	09-sep
Sodio	3	4,872	9,369	5,110	1,612	3,067
	5	3,191	2,717	1,560	2,169	2,420
	10	2,575	1,328	1,030	1,299	2,512
	30	1,553	1,116	1,105	1,104	2,715
Potasio	3	0,214	0,282	0,200	0,280	0,356
	5	0,232	0,275	0,259	0,205	0,342
	10	0,323	0,458	0,462	0,304	0,550
	30	0,395	0,411	0,458	0,332	0,532
Magnesio	3	0,024	0,130	0,100	0,171	0,233
	5	0,042	0,143	0,142	0,176	0,243
	10	0,076	0,161	0,156	0,150	0,256
	30	0,134	0,210	0,189	0,144	0,268
Calcio	3	7,624	5,426	8,495	5,773	6,906
	5	8,530	5,793	9,639	6,741	6,556
	10	9,027	6,745	7,416	7,022	6,902
	30	2,877	2,823	2,761	2,835	2,611

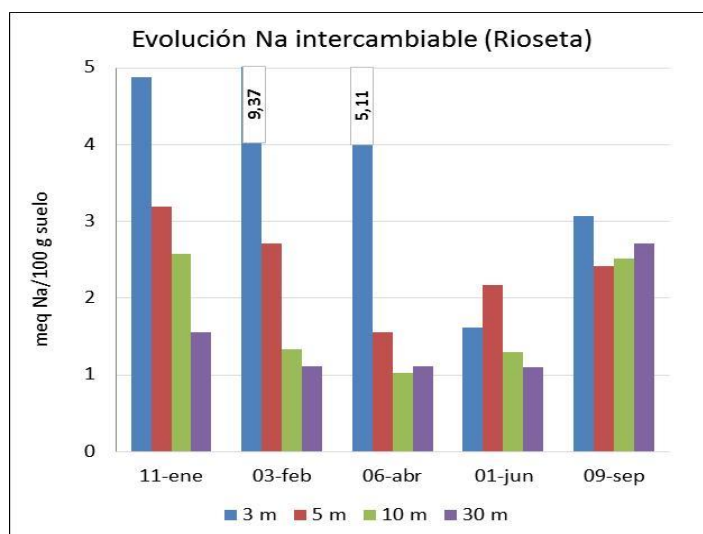


Figura 39. Evolución contenido sodio intercambiable en muestras de Rioseta.

En el gráfico se puede ver que la tendencia que existe en el sodio soluble se vuelve a repetir en el intercambiable, pero con pequeñas diferencias.

De nuevo, en la época invernal y a principios del deshielo (de enero a abril) se registran las mayores concentraciones de sodio intercambiable y en los puntos más cercanos a la carretera, sobre todo a los 3 m, que van disminuyendo conforme se aleja de la carretera. También se observa que, después del verano, el contenido de sodio intercambiable vuelve a aumentar y muestra valores similares a las cuatro distancias de la carretera. Esto puede poner

de manifiesto la existencia de una correlación entre las altas cantidades de sodio soluble que soportan los suelos cerca de la carretera, en el periodo invernal, y la cantidad de sodio intercambiable que se va acumulando con el tiempo.

Canfranc Pueblo

En la Tabla 29 se muestran los datos obtenidos del análisis de los cationes intercambiables en Canfranc Pueblo. En la Figura 40 se muestran los resultados del sodio intercambiable en Canfranc Pueblo.

Tabla 29. Resultados análisis cationes intercambiables (meq/100 g) en Canfranc pueblo.

	Distancia (m)	11-ene	03-feb	06-abr	01-jun	09-sep
Sodio	3	2,362	2,847	2,140	1,698	3,595
	5	1,662	1,364	1,480	1,489	1,820
	10	1,424	0,723	1,016	1,126	1,707
	30	1,214	0,944	1,247	0,747	1,684
Potasio	3	0,302	0,277	0,300	0,233	0,283
	5	0,424	0,382	0,370	0,324	0,479
	10	0,393	0,390	0,336	0,332	0,449
	30	0,381	0,320	0,324	0,326	0,323
Magnesio	3	0,055	0,147	0,100	0,163	0,262
	5	0,092	0,189	0,174	0,193	0,293
	10	0,087	0,205	0,256	0,201	0,308
	30	0,126	0,240	0,252	0,228	0,278
Calcio	3	8,726	6,810	8,327	5,305	12,343
	5	9,831	7,354	6,866	1,633	12,711
	10	10,619	7,517	7,982	6,406	14,120
	30	10,030	7,472	7,394	4,709	6,662

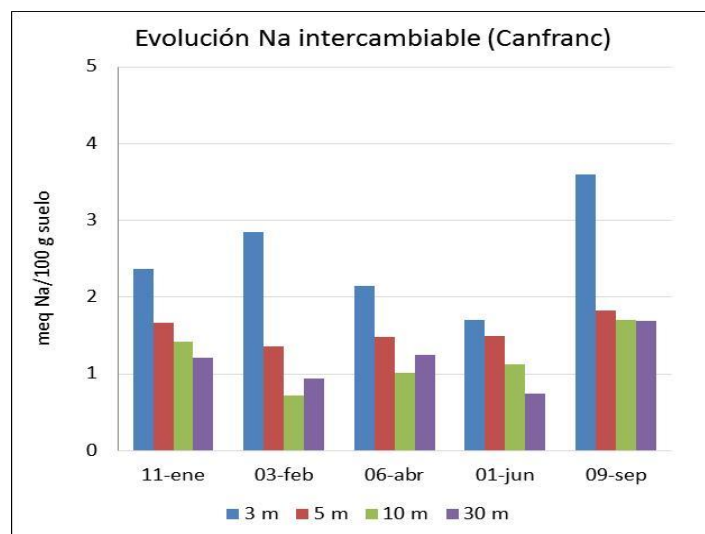


Figura 40. Evolución contenido sodio intercambiable en muestras de Canfranc pueblo.

En el caso de Canfranc, se observa un comportamiento similar al de Rioseta sólo en las muestras ubicadas a 3 m de la carretera (> 2 meq/100 g suelo). Aunque en menor cantidad, ya que prácticamente todos los valores se encuentran por debajo de los 2 meq/100 g (de 5 a 30 m), el contenido en sodio intercambiable muestra valores mayores en la época invernal y cerca de la carretera, que van disminuyendo hasta junio. Pero, al igual que en el caso de Rioseta en las muestras de septiembre presenta valores muy elevados que no disminuyen con la distancia.

Villajuanita

En la Tabla 30 se muestran los datos obtenidos del análisis de los cationes intercambiables en Villajuanita. En la Figura 41 se muestran los resultados del sodio intercambiable en Villajuanita.

Tabla 30. Resultados análisis cationes intercambiables (meq/100 g) en Villajuanita.

	Distancia (m)	11-ene	03-feb	06-abr	01-jun	09-sep
Sodio	3	2,502	1,370	1,350	2,785	1,546
	5	1,682	1,190	1,249	1,180	1,229
	10	1,892	1,160	1,201	1,558	1,146
	30	1,568	0,980	1,230	1,459	1,162
Potasio	3	0,429	0,681	0,670	0,625	0,499
	5	0,330	0,302	0,330	0,299	0,249
	10	0,479	0,261	0,396	0,545	0,305
	30	0,362	0,361	0,651	0,455	0,334
Magnesio	3	0,100	0,218	0,130	0,233	0,320
	5	0,112	0,220	0,277	0,226	0,215
	10	0,220	0,272	0,336	0,380	0,268
	30	0,132	0,283	0,353	0,253	0,241
Calcio	3	9,172	5,902	7,802	4,236	17,921
	5	8,114	1,921	2,765	3,603	6,835
	10	2,694	2,025	1,538	2,536	2,209
	30	2,375	1,941	1,600	2,738	2,238

Para el caso de Villajuanita, donde ya se ha comentado anteriormente que el aporte de sal es bastante menor por encontrarse a menor altitud, la tendencia que se observa en la concentración de sodio intercambiable, únicamente en el caso de enero muestra valores ligeramente mayores y un descenso conforme nos alejamos de la carretera. Si bien, en el mes de junio a 3 m da el valor más elevado, misma tendencia observada en el sodio soluble. Sí que es importante señalar que aquí ya no se observa un aumento importante del contenido de sodio intercambiable después del verano, por lo que se puede decir que no hay una relación entre la cantidad de sodio soluble e intercambiable, como resultado del aporte de sal para el deshielo, como en los dos casos anteriores.

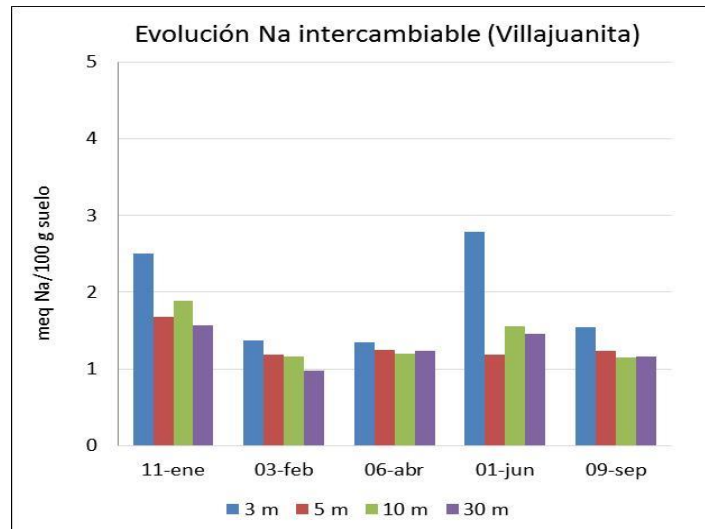


Figura 41. Evolución contenido sodio intercambiable en muestras de Villajuanita.

Jaca

En la Tabla 31 se muestran los datos obtenidos del análisis de los cationes intercambiables en Jaca. En la Figura 42 se muestran los resultados gráficamente.

Tabla 31. Resultados análisis cationes intercambiables (meq/100 g) en Jaca.

	Distancia (m)	11-ene	03-feb	06-abr
Sodio	3	1,557	1,458	1,240
	5	1,627	1,422	1,450
	10	1,571	1,603	2,034
	30	1,747	1,362	2,007
Potasio	3	0,591	0,592	0,590
	5	0,602	0,502	0,740
	10	0,636	0,598	0,711
	30	0,659	0,611	0,684
Magnesio	3	0,129	0,294	0,180
	5	0,163	0,314	0,394
	10	0,222	0,366	0,454
	30	0,285	0,401	0,494
Calcio	3	12,712	8,203	10,691
	5	11,740	8,063	7,551
	10	12,146	8,362	7,551
	30	13,798	8,395	8,164

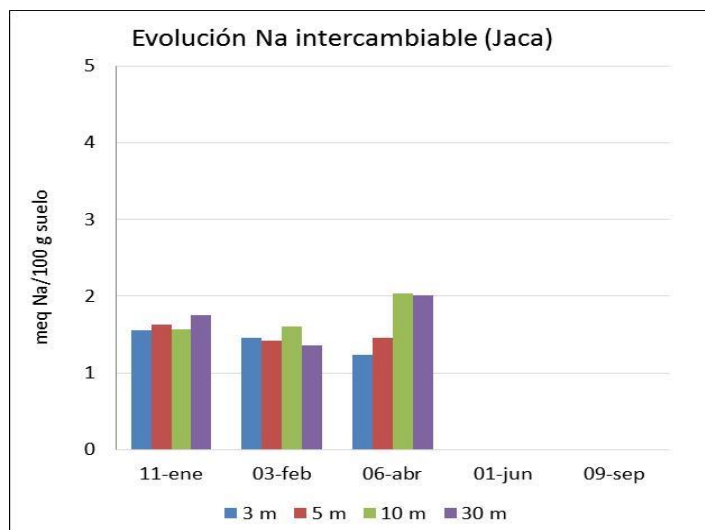


Figura 42. Evolución contenido sodio intercambiable en muestras de Jaca.

En el caso de Jaca, no se puede apreciar ninguna tendencia entre la distancia a la carretera y las fechas del muestreo. Dado que en esta zona, tal y como se ha visto anteriormente, tampoco se observa variabilidad en la concentración de sodio soluble, se puede decir que no hay un gran aporte de sal para el deshielo durante la época invernal, y es normal que las variaciones de sodio intercambiable sean prácticamente inexistentes.

4.2.3.3. Estudio de alcalinidad y salinidad en suelos

Con el objetivo de poder interpretar los resultados que se han mostrado anteriormente, correlacionarlos y buscar conclusiones medioambientales validas al respecto, se ha realizado un estudio sobre la **salinidad y alcalinidad de los suelos**, a fin de darles una clasificación. Para ello, se debe calcular la Relación de Adsorción de Sodio (RAS) y el Porcentaje de Sodio Intercambiable (PSI), que son los índices más utilizados para la clasificación de suelos salinos o alcalinos.

La Relación de Adsorción de Sodio (RAS) es un parámetro que refleja la posible influencia del ion sodio sobre las propiedades del suelo, ya que tiene efectos dispersantes sobre los coloides del suelo y afecta a la permeabilidad. Sus efectos no dependen únicamente de la concentración en sodio, sino también del resto de cationes principales. Se calcula según la fórmula empírica que relaciona los contenidos de sodio, calcio y magnesio (solubles) y que expresa el porcentaje de sodio de cambio en el suelo en situación de equilibrio (este índice denota la proporción relativa en que se encuentra el sodio respecto al calcio y magnesio, cationes divalentes que compiten con el sodio por los lugares de intercambio del suelo) (Mujeriego, 1990). Se calcula según la siguiente formula:

$$RAS = \frac{Na^+}{\sqrt{\frac{Ca^{2+} + Mg^{2+}}{2}}}$$

La concentración de cada uno de los cationes solubles se expresa en meq/L de agua.

Por otro lado, el Porcentaje de Sodio Intercambiable (PSI), como su propio nombre indica, es la cantidad de sodio que hay en el complejo de cambio. En general, se calcula según la siguiente fórmula:

$$PSI = \frac{Na^+}{CIC} \times 100$$

Siendo CIC, la Capacidad de Intercambio Catiónico (Porta, et al., 2003) (Porta, et al., 2008). En esta ocasión, dicho parámetro no se ha calculado para los suelos estudiados ya que supone un análisis adicional a los ya realizados y conlleva una nueva metodología analítica. Los cationes Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ y Na^+ se consideran dominantes en este estudio, por lo tanto, como una estimación del hidrógeno intercambiable obtenido a partir del tampón de pH, que conforman la capacidad total de intercambio catiónico, la capacidad intercambiable de cationes (CIC) se ha calculado sumando las concentraciones de dichos cationes, expresadas en meq/100 g de suelo, tal y como recomiendan algunos autores (Bourrie, 2014).

De acuerdo a los valores de RAS y PSI, (Richards, 1982) clasifica los suelos, teniendo en cuenta además la conductividad, en cuatro grandes grupos:

1. Suelos salinos: incluye a los suelos que contienen muchas sales en solución, en la fase líquida, resultando perjudiciales para la mayoría de los cultivos. Dado que poseen un bajo contenido en sodio absorbido en las arcillas, en la fase sólida, el suelo se mantiene floculado, estructurado. De esta forma, la infiltración y permeabilidad es igual o mayor que en un suelo normal, y, por lo tanto, el lavado con agua en exceso puede convertirlo en un suelo no salino. Este suelo queda delimitado técnicamente por la conductividad eléctrica que debe superar los 4 dS/m teniendo un porcentaje de sodio intercambiable (PSI) inferior al 15%, o una relación de adsorción de sodio (RAS) inferior a 13 meq/L agua.

2. Suelos alcalinos: incluye los suelos que contienen una cantidad muy alta de sodio intercambiable, capaz de interferir en el crecimiento de la mayoría de las plantas, sin poseer sumas apreciables de sales solubles. La abundancia de un ion monovalente tan activo como el Na^+ , frente a los bivalentes Ca^{2+} y Mg^{2+} determina la individualización y dispersión de las partículas del suelo, situación terrible desde el punto de vista de su recuperación. Técnicamente, un suelo alcalino posee una conductividad eléctrica inferior a los 4 dS/m, con un PSI mayor del 15% o un RAS mayor de 13 meq/L agua.

3. Suelos salino-alcalinos: en estos suelos aparece, junto a un excesivo contenido en sales solubles, un alto PSI. Mientras estos suelos mantienen sales en la fase líquida del suelo, sus características son semejantes a las de los suelos salinos. En estos suelos la conductividad eléctrica es mayor de 4 dS/m, un PSI mayor del 15% o el RAS mayor de 13 meq/L agua.

4. Suelos normales: en este grupo se encuentran los suelos que no poseen sales como para resultar perjudiciales para las plantas, siendo la conductividad eléctrica inferior a 4 dS/m, el PSI inferior a 15% o el RAS inferior de 13 meq/L agua.

A continuación, se muestran los resultados obtenidos del cálculo del RAS y el PSI, a partir de los datos de cationes solubles e intercambiables, así como su interpretación para cada una de las zonas estudiadas.

Rioseta

En la Tabla 32 se muestran los resultados del RAS y del PSI para la zona de Rioseta.

Tabla 32. Valores calculados del RAS y del PSI de la zona de Rioseta.

	Distancia (m)	11-ene	03-feb	06-abr	01-jun	09-sep
RAS	3	5,75	28,38	11,24	4,69	2,96
	5	5,24	5,29	4,96	2,81	1,11
	10	4,09	1,24	0,49	0,42	1,98
	30	0,53	0,40	0,46	0,59	0,42
PSI	3	33,24	52,80	32,54	15,57	22,27
	5	22,65	23,82	11,20	19,47	19,15
	10	17,27	10,36	7,79	11,29	16,56
	30	18,25	13,52	12,80	14,93	24,88

En la Figura 43, se muestra cómo se clasifica el suelo de Rioseta según el valor del RAS y la conductividad.

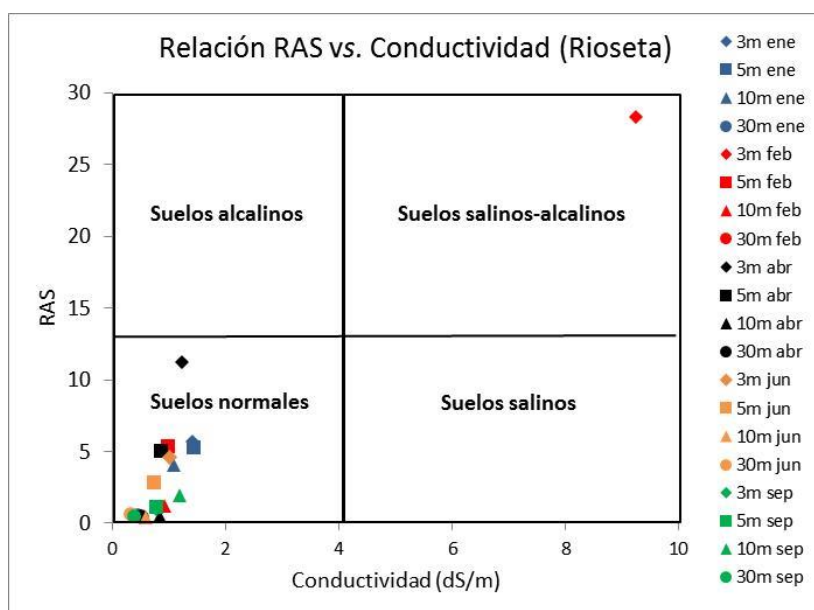


Figura 43. Clasificación suelos de Rioseta según el RAS y la conductividad eléctrica.

Si bien, cuando se ha hablado del sodio soluble se ha podido observar una alta concentración del mismo en el suelo cerca de la carretera (3 m y 5 m) durante el periodo invernal y en el caso del sodio intercambiable una alta concentración a 3 m de la carretera durante todo el periodo muestreado, cuando se correlacionan el RAS y la conductividad eléctrica se puede observar que el suelo está clasificado como normal.

Salvo dos excepciones, el suelo a 3 m en febrero que destaca por concentraciones de sodio y conductividad mucho más elevados, con diferencia, al resto de resultados, y que está

marcadamente clasificado como salino-alkalino; y ese mismo punto en abril, que si bien está como suelo normal está cercano a suelo alcalino y se encuentra lejos del comportamiento de los demás. Esto pone de manifiesto que el suelo se está viendo afectado por el aporte de sal para el deshielo, presentando variaciones estacionales en sus características.

En la Figura 44 se muestra cómo se clasifica el suelo de Rioseta según el valor del PSI y la conductividad.

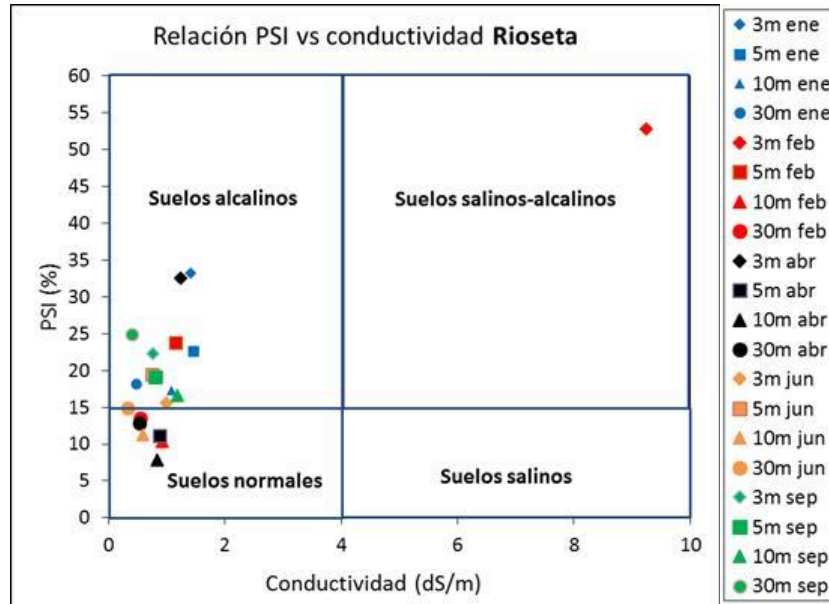


Figura 44. Clasificación suelos de Rioseta según el PSI y la conductividad eléctrica.

Cuando se correlacionan los parámetros PSI y conductividad eléctrica, la clasificación del suelo de Rioseta durante el periodo muestreado cambia de manera apreciable.

El suelo a 3 m de la carretera de febrero sigue clasificado como salino-alkalino, al igual que en caso del RAS, por mostrar unos valores de sodio y conductividad muy elevados. Pero, ahora tanto los suelos de enero/febrero (que reciben el principal aporte de sal) como los suelos de septiembre (lavados durante toda la primavera y deshielo, y en teoría en condiciones “normales” para el comienzo del otoño) se encuentran clasificados como suelos alcalinos, poniendo de manifiesto la posible acumulación de sal en el suelo y por tanto la influencia de ello sobre las características del suelo.

Únicamente las muestras de abril (salvo a 3 m) y las de junio se encuentran entre suelo normal/alkalino. En esas fechas es donde más se lava el suelo por deshielo y lluvias. Esto puede poner de manifiesto que las elevadas concentraciones de sodio soluble determinadas en el suelo se “lavan” con el paso de las estaciones, pero permanecen en el complejo de cambio del suelo, que es donde es perjudicial para el desarrollo de la vegetación, por el efecto del sodio intercambiable, que ha explicado anteriormente en la introducción (Badía, 1992).

Canfranc pueblo

En la Tabla 33 se muestran los resultados del RAS y del PSI para la zona de Canfranc.

Tabla 33. Valores calculados del RAS y del PSI de la zona de Canfranc pueblo.

	Distancia (m)	11-ene	03-feb	06-abr	01-jun	09-sep
RAS	3	4,72	4,47	6,33	9,72	10,19
	5	1,72	2,85	4,29	2,30	0,42
	10	0,86	0,43	1,26	0,85	0,44
	30	0,41	0,37	0,46	0,43	0,50
PSI	3	16,67	22,64	15,77	17,88	18,90
	5	10,50	10,71	12,11	22,70	9,28
	10	8,87	5,86	8,05	10,19	8,27
	30	8,00	7,96	10,28	8,35	14,21

La Figura 45 muestra la clasificación del suelo de Canfranc pueblo según el valor del RAS y la conductividad.

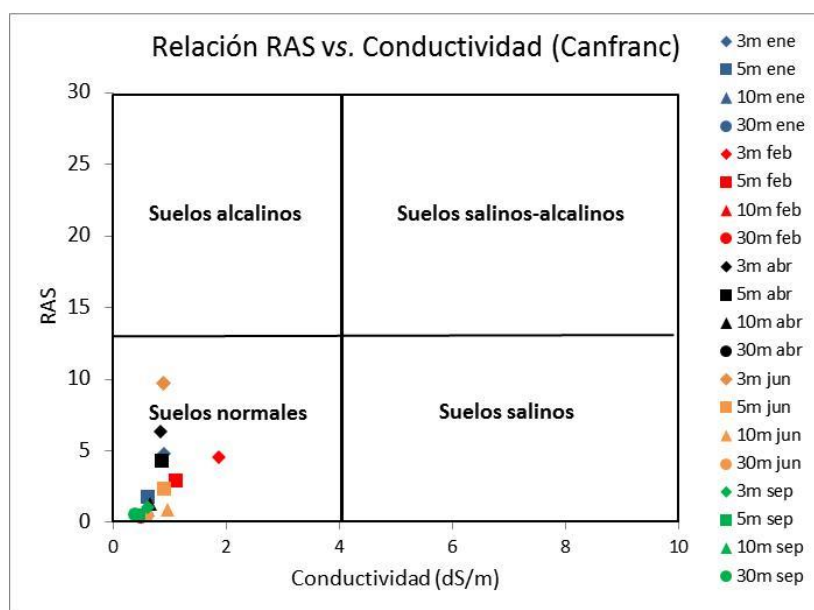


Figura 45. Clasificación suelos de Canfranc pueblo según el RAS y la conductividad eléctrica.

Cuando se correlacionan los parámetros RAS y conductividad eléctrica, la clasificación del suelo de Canfranc pueblo durante el periodo muestreado es de suelos normales. Únicamente algunos puntos de febrero y abril (3 m y 5 m) y junio (3 m) se desmarcan ligeramente del resto, pero en todos los casos permanecen dentro de la misma clasificación. Sí que destaca el punto de 3 m de febrero que presenta una conductividad eléctrica bastante mayor que el resto.

En la Figura 46 se clasifica el suelo de Canfranc pueblo en función del PSI y la conductividad eléctrica.

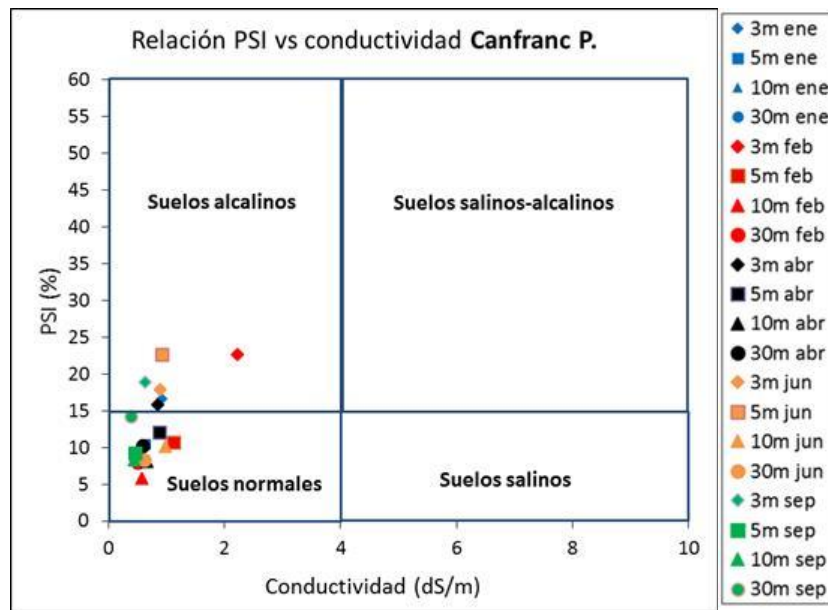


Figura 46. Clasificación suelos de Canfranc pueblo según el PSI y la conductividad eléctrica.

Al igual que en el caso de Rioseta, cuando se correlacionan los parámetros PSI y conductividad eléctrica, la clasificación del suelo de Canfranc pueblo durante el periodo muestreado cambia, si bien en esta ocasión de manera ligera.

Ahora, algunos puntos muestreados pasan a ser clasificados como suelos alcalinos. En concreto, todos los puntos ubicados a 3 m de la carretera (de enero a septiembre) junto con el punto a 5 m en junio, pasan a ser alcalinos, poniendo de manifiesto el posible efecto medioambiental del aporte de sal para el deshielo, sobre todo y tal y como cabría esperar, en las zonas más cercanas a la carretera donde el complejo de cambio del suelo se puede ver afectado por la salinidad acumulada. En este caso, a diferencia de Rioseta donde se aprecia que la influencia de la sal esparcida puede llegar hasta los 30 m de la carretera; en Canfranc pueblo afecta únicamente a la zona más cercana a la carretera, ya que el resto de suelos siguen clasificados como normales durante todo el periodo muestreado.

Villajuanita

En la Tabla 34 se muestran los resultados del RAS y del PSI para la zona de Villajuanita.

Tabla 34. Valores calculados del RAS y del PSI de la zona de Villajuanita.

	Distancia (m)	11-ene	03-feb	06-abr	01-jun	09-sep
RAS	3	1,24	1,51	2,19	2,29	0,46
	5	1,45	1,53	1,38	0,97	0,71
	10	0,70	1,12	1,26	0,77	1,12
	30	0,61	0,53	0,49	0,42	1,00
PSI	3	15,58	9,58	8,45	20,62	6,24
	5	12,74	18,74	16,44	14,76	11,41
	10	19,72	19,11	17,06	15,70	17,18
	30	20,38	14,38	12,69	16,21	16,66

La Figura 47 muestra la clasificación del suelo de Villajuanita según el valor del RAS y la conductividad.

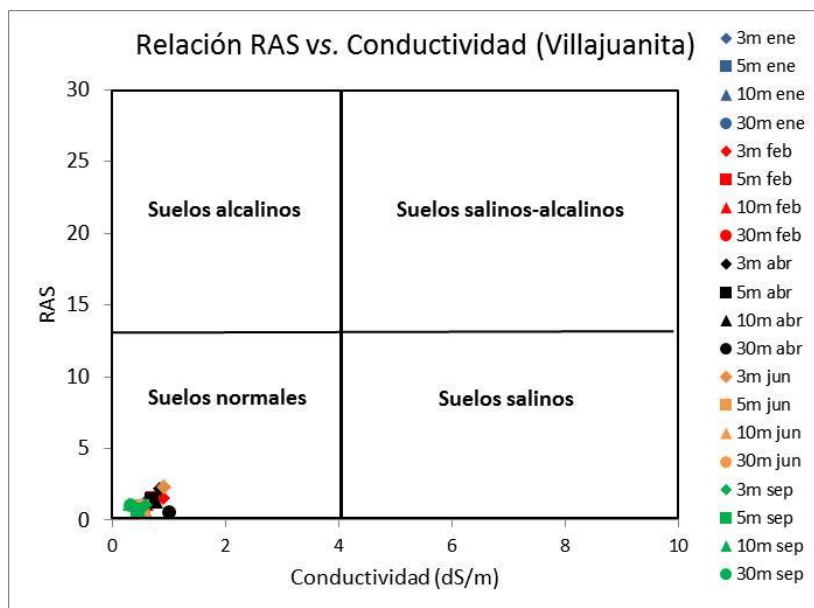


Figura 47. Clasificación suelos de Villajuanita según el RAS y la conductividad eléctrica.

Tal y como cabría esperar, todos los suelos analizados de Villajuanita se encuentran clasificados como suelos normales según el RAS y la conductividad. El análisis del sodio soluble en estos suelos, tal y como ya se ha comentado anteriormente, no muestra unos valores elevados durante el periodo estudiado.

En la Figura 48 se muestra la clasificación de los suelos de Villajuanita en función del PSI y la conductividad eléctrica.

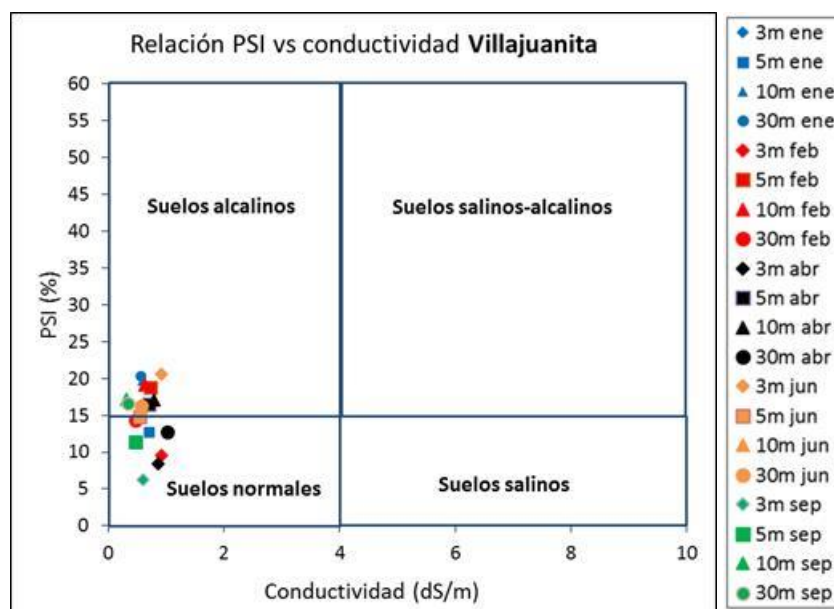


Figura 48. Clasificación suelos de Villajuanita según el PSI y la conductividad eléctrica.

Al igual que en los casos anteriores, la clasificación de los suelos vuelve a cambiar aunque en esta ocasión de manera mucho más ligera. En este caso no son los puntos más

cercanos a la carretera los que tienen mayores porcentajes de PSI, sino que son sobre todo los puntos de 10 y 30 m los que más aparecen en la zona de suelos alcalinos. Dado que todos los puntos están bastante agrupados y no hay ninguna evolución apreciable, ni con la distancia ni respecto al periodo muestreado, se puede decir que la clasificación de este suelo no es directamente achacable a la aplicación de sal para el deshielo, esparcida en esta campaña. Pero es posible que estos datos se encuentren interferidos, como en el resto de las zonas, por campañas invernales anteriores.

Jaca

En la Tabla 35 se muestran los resultados del RAS y del PSI para la zona de Jaca.

Tabla 35. Valores calculados del RAS y del PSI de la zona de Jaca.

	Distancia (m)	11-ene	03-feb	06-abr
RAS	3	0,66	1,04	1,80
	5	0,82	1,03	1,21
	10	0,88	0,66	1,06
	30	0,59	0,57	1,17
PSI	3	7,665	9,182	6,885
	5	8,324	9,600	8,634
	10	7,738	9,827	11,860
	30	7,792	8,371	11,463

La Figura 49 muestra la clasificación del suelo de Jaca según el valor del RAS y la conductividad.

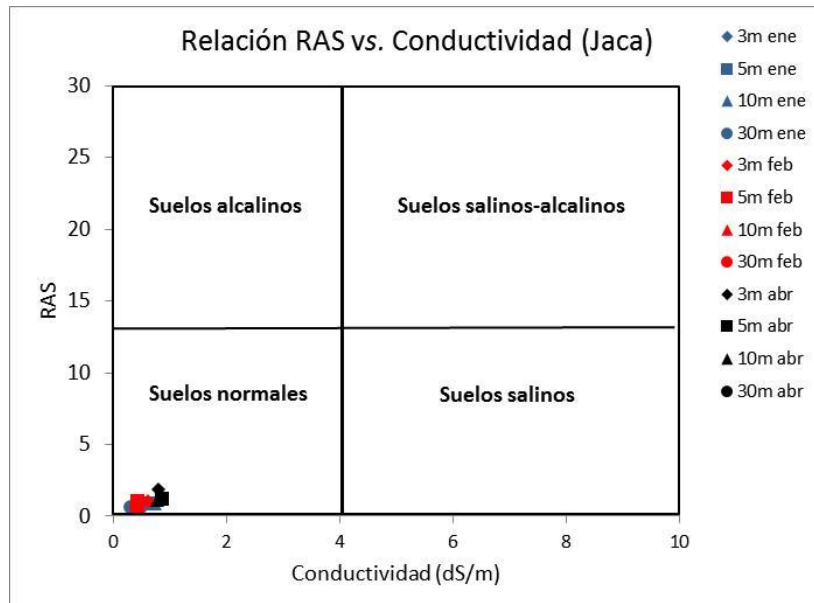


Figura 49. Clasificación suelos de Jaca según el RAS y la conductividad eléctrica.

El caso de Jaca es similar al de Villajuanita, todos los valores aparecen agrupados y clasificados como suelos normales, tal y como cabría esperar en relación a los valores de sodio

soluble obtenidos y ya comentados. Ya se ha mencionados que en esta zona la aplicación de sal para el deshielo durante la campaña 13/14 fue mínima.

En la Figura 50 se muestra la clasificación de los suelos de Jaca en función del PSI y la conductividad eléctrica.

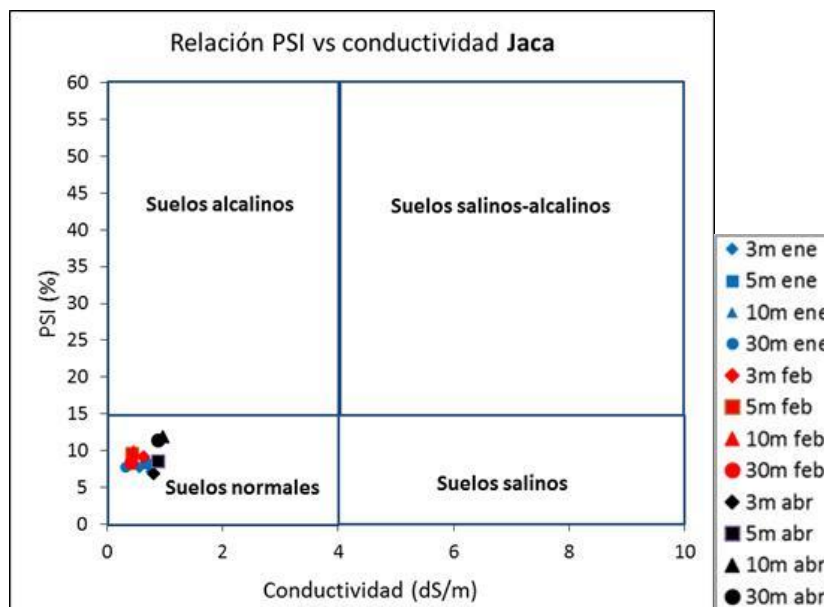


Figura 50. Clasificación suelos de Jaca según el PSI y la conductividad eléctrica.

En este caso todos los puntos vuelven a ser clasificados como normales según el PSI y la conductividad eléctrica y permanecen muy agrupados, por lo que se descarta la posible afección de la sal de deshielo en este tramo.

4.2.4. Aniones en suelos

En el caso del análisis de los suelos, únicamente se detectaron y pudieron cuantificarse cuatro aniones de los seleccionados: fluoruros, **cloruros**, nitratos y sulfatos. En el caso de los dos últimos, se identificaron en muy bajas concentraciones y no en todas las fechas, por lo que se considera que no se pueden sacar conclusiones acerca de su posible variabilidad durante el periodo estudiado. Los resultados de los aniones se presentan, al igual que en el caso de los cationes, por zonas de muestreo, distancia a la carretera y fecha.

Rioseta

En la Tabla 36 se muestran los resultados obtenidos para cada anión en el punto de muestreo de Rioseta.

Tabla 36. Resultados análisis aniones, expresados en mg/100 g suelo, en Rioseta.

	Distancia (m)	11-ene	03-feb	06-abr	01-jun	09-sep
Fluoruros	3	13,675	22,773	19,878	11,031	8,871
	5	24,311	16,807	10,381	9,005	7,749
	10	9,490	20,147	13,156	12,399	7,991
	30	9,109	13,908	7,344	6,609	5,340

Cloruros	3	71,036	238,466	11,369	14,354	9,392
	5	42,921	16,599	8,057	10,162	9,410
	10	40,526	15,125	9,196	8,246	11,300
	30	41,653	26,860	8,998	12,075	15,874
Nitratos	3	-	-	-	-	-
	5	8,251	26,954	-	-	-
	10	-	-	-	-	-
	30	14,808	32,102	-	-	-
Sulfatos	3	16,933	29,628	24,564	-	16,643
	5	21,749	19,440	-	-	14,981
	10	18,029	25,996	15,506	-	29,913
	30	19,995	-	-	-	-

* No detectado.

De los aniones analizados, el que tiene mayor relevancia medioambiental, para este trabajo es el **cloruro**, ya que es uno de los componentes principales de la sal para el deshielo, y es sobre el que se hará la discusión de los resultados obtenidos.

En la Figura 51 se muestran los resultados gráficamente para los cloruros en Rioseta.

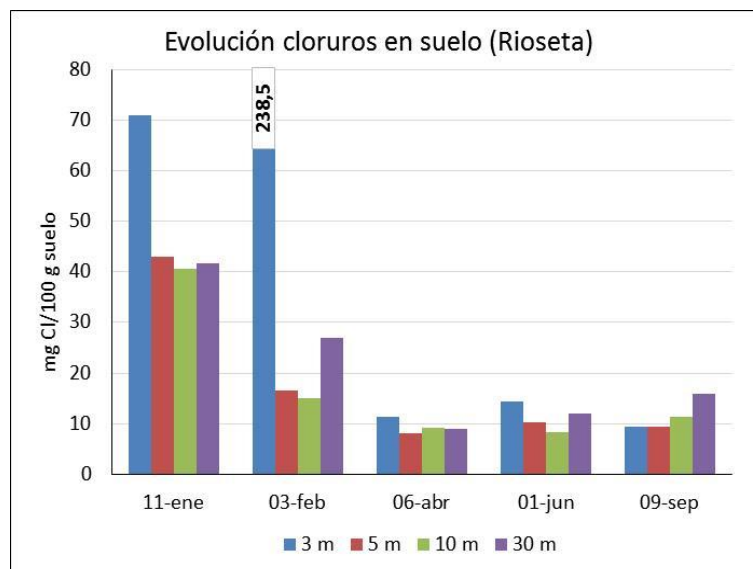


Figura 51. Evolución del contenido en cloruros muestras de Rioseta.

Con respecto a los cloruros, se puede observar que durante el periodo invernal de aplicación de sal para el deshielo (enero-febrero) las concentraciones son muchísimo más grandes que durante el resto del año. Al igual que en caso del sodio soluble e intercambiable, el máximo valor de cloruros se obtiene en la muestra de febrero tomada a 3 m de la carretera, coincidiendo con la formación de un muro de nieve, que explica la elevada concentración determinada.

Curiosamente en las muestras de enero, el contenido en cloruros es alto y se mantiene con respecto a la distancia a la carretera. Solamente, en primavera y verano disminuyen de

manera apreciable las concentraciones y además se observan valores más similares, indistintamente de la distancia a la carretera.

Canfranc Pueblo

En la Tabla 37 se muestran los resultados obtenidos para cada anión en el punto de muestreo de Canfranc pueblo.

Tabla 37. Resultados análisis aniones, expresados en mg/100 g suelo, en Canfranc pueblo.

	Distancia (m)	11-ene	03-feb	06-abr	01-jun	09-sep
Fluoruros	3	6,989	15,970	13,590	12,678	9,521
	5	24,147	13,818	9,898	9,267	10,396
	10	18,606	13,536	10,534	9,382	12,516
	30	5,089	16,589	9,008	7,991	14,546
Cloruros	3	33,795	53,984	9,395	15,120	7,315
	5	13,954	37,788	6,742	14,554	13,969
	10	14,155	24,783	9,602	17,390	8,620
	30	19,497	21,773	7,690	13,394	11,858
Nitratos	3	-	13,619	-	-	-
	5	-	-	-	7,843	-
	10	-	32,942	-	9,069	-
	30	-	-	-	-	-
Sulfatos	3	-	23,169	19,282	-	-
	5	11,849	-	-	18,087	-
	10	-	-	-	42,892	-
	30	-	-	-	-	22,835

* No detectado.

En la Figura 52 se muestran los resultados para los cloruros en Canfranc pueblo.

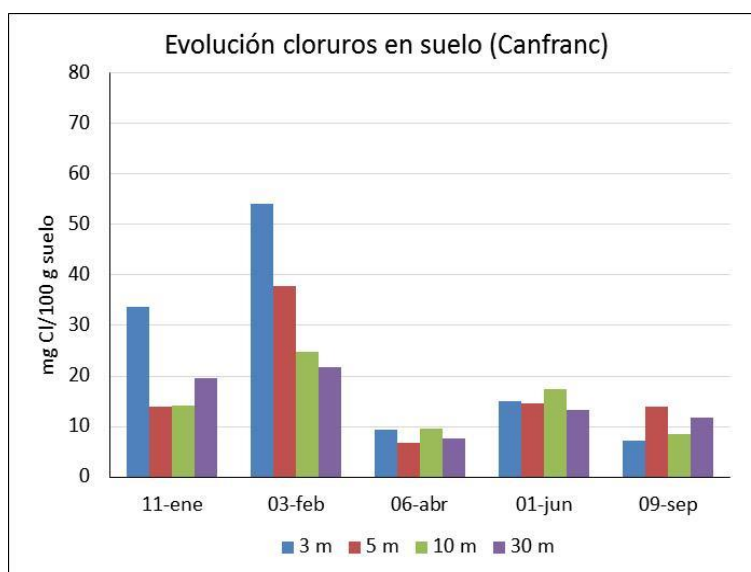


Figura 52. Evolución del contenido en cloruros muestras de Canfranc pueblo.

En este caso de Canfranc, la evolución que se observa es similar a la de Rioseta, salvo que con cantidades de cloruro menores (< 60 mg/100 g) y que el aporte de sal ha sido mayor en febrero que en enero. Los valores más altos se dan durante la época de aplicación de la sal. Igualmente se observa una disminución en la concentración conforme se aleja de la carretera. Para el resto de fechas muestreadas no se aprecia una tendencia clara en el comportamiento de los aniones cloruro.

Villajuanita

En la Tabla 38 se muestran los resultados obtenidos para cada anión en el punto de muestreo de Villajuanita.

Tabla 38. Resultados análisis aniones, expresados en mg/100 g suelo, en Villajuanita.

	Distancia (m)	11-ene	03-feb	06-abr	01-jun	09-sep
Fluoruros	3	6,977	36,420	9,509	5,713	8,882
	5	-	11,789	8,761	5,718	9,520
	10	8,873	14,329	8,751	6,099	7,482
	30	6,839	14,405	6,224		3,564
Cloruros	3	14,719	25,950	12,379	9,771	12,260
	5	16,034	20,065	8,267	8,828	11,887
	10	9,775	9,982	10,541	12,066	13,576
	30	14,502	10,517	7,496	9,792	11,284
Nitratos	3	-	-	-	-	-
	5	-	-	-	-	-
	10	-	-	12,369	13,815	-
	30	-	-	-	-	-
Sulfatos	3	6,977	36,420	9,509	5,713	8,882
	5	-	11,789	8,761	5,718	9,520
	10	8,873	14,329	8,751	6,099	7,482
	30	6,839	14,405	6,224	-	3,564

* No detectado.

En la Figura 53 se muestran los resultados para los cloruros en Villajuanita.

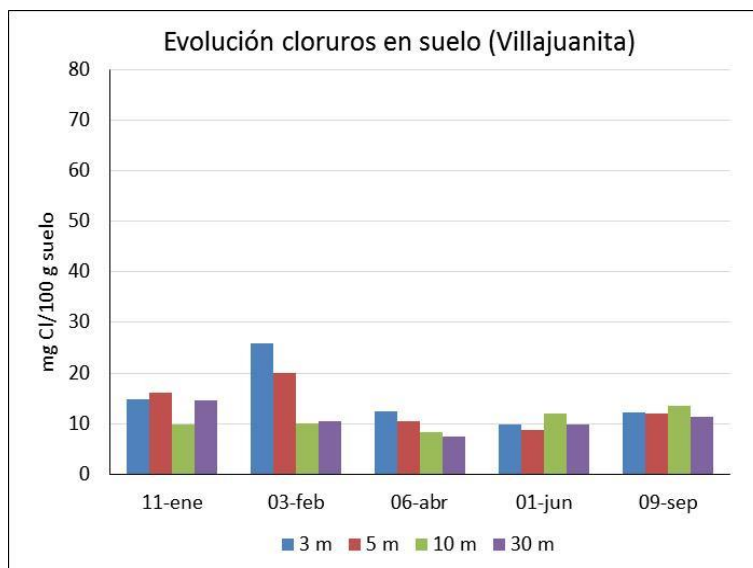


Figura 53. Evolución del contenido en cloruros muestras de Villajuanita.

Para la zona de Villajuanita, únicamente en el muestreo de febrero se aprecian unos valores ligeramente superiores al resto, en concreto a 3 y 5 m de la carretera. Esto concuerda con todo lo mencionado anteriormente, ya que ha sido en estas fechas en las que mayor cantidad de sal se ha esparcido, y de nuevo vuelve a ser a 3 m donde más altos son los valores.

Jaca

En la Tabla 39 se muestran los resultados obtenidos para cada anión en el punto de muestreo de Jaca.

Tabla 39. Resultados análisis aniones, expresados en mg/100 g suelo, en Jaca.

	Distancia (m)	11-ene	03-feb	06-abr
Fluoruros	3	38,762	15,333	11,113
	5	17,081	15,546	11,782
	10	21,369	16,432	10,027
	30	21,235	11,270	10,402
Cloruros	3	34,461	24,641	9,719
	5	18,902	15,080	8,065
	10	12,243	15,653	7,696
	30	16,610	9,582	9,216
Nitratos	3	12,142	18,566	-
	5	14,833	-	10,717
	10	8,238	-	-
	30	-	-	-
Sulfatos	3	-	-	-
	5	15,517	-	-
	10	-	-	-
	30	-	-	-

En la Figura 54 se muestran los resultados para los cloruros en Jaca.

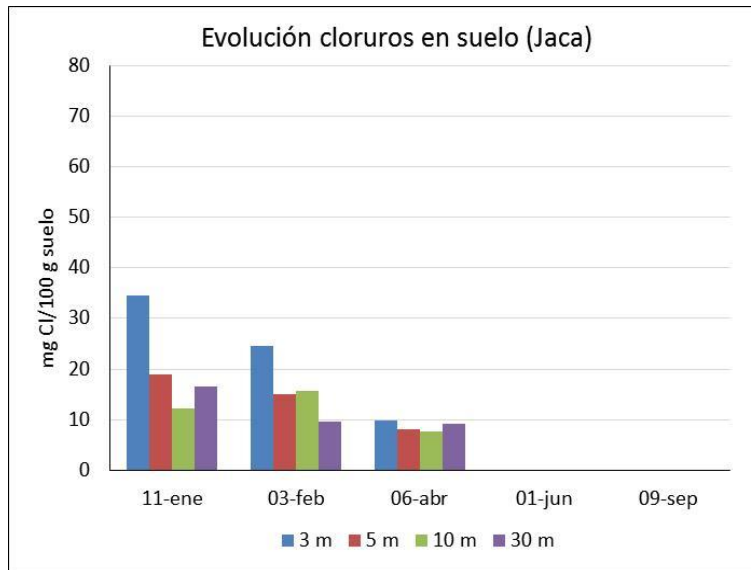


Figura 54. Evolución del contenido en cloruros muestras de Jaca.

En la zona de Jaca se puede observar que los valores son ligeramente más altos durante el invierno (enero-febrero) y en los puntos más cercanos a la carretera. Por lo general, y salvo excepciones, se puede afirmar que los cloruros siguen la misma tendencia que el sodio aunque su persistencia en el suelo es menor.

Al igual que en caso de los cationes solubles, se van a comparar los resultados obtenidos para el contenido en cloruros con el estudio llevado a cabo por (Bäckström, et al., 2004). En la Tabla 40 se muestran los resultados de los cloruros del estudio de dicho estudio.

Tabla 40. Resultados de los cloruros (mg/L) del estudio de (Bäckström, et al., 2004).

	Distancia (m)	Tramo 1	Distancia (m)	Tramo 2
Cloruros (mg/L)	3	449	3	1740
	4	779	4	852
	5	312	5	1470
	7	384	12	76
	32	41	30	40

De nuevo, los valores son, por lo general, más altos en el estudio realizado en Suecia. Se puede apreciar que, al igual que en caso del sodio, los valores desciende conforme se alejan de la carretera, ya que la sal está compuesta prácticamente en su totalidad por NaCl.

5. Conclusiones

Las conclusiones obtenidas en este proyecto han sido:

- Se ha determinado la concentración de aniones (cloruros, fluoruros, nitratos y sulfatos), cationes solubles e intercambiables (sodio, potasio, magnesio y calcio), el pH y la conductividad eléctrica en muestras de suelo tomadas a cuatro distancias de la carretera y en muestras de agua tomadas en el curso del río Aragón, durante la campaña 2013-2014, con objeto de evaluar la influencia de la aplicación de la sal de deshielo.

- Se ha diseñado un plan de muestreo tanto para el suelo como para el agua. En el caso de las aguas, se han seleccionado dos estaciones de aforo (CHE) del río Aragón ubicadas en Canfranc pueblo y Jaca, con acceso al caudal registrado. Para el caso de los suelos, se han seleccionado cuatro puntos de muestreo ubicados en Rioseta, Canfranc pueblo, Villajuanita y Jaca, y se han tomado muestras compuestas a cuatro distancias de la carretera (3, 5, 10 y 30 m).

- Se ha puesto a punto el procedimiento analítico para la extracción de aniones en muestras de suelo y posterior análisis mediante cromatografía de intercambio iónico, permitiendo el análisis simultáneo de los cuatro aniones seleccionados (fluoruros, cloruros, nitratos y sulfatos). El procedimiento cromatográfico optimizado se ha utilizado además, para la determinación de los aniones en las muestras de aguas tomadas.

- De acuerdo a los datos obtenidos, el mejor método para la extracción simultánea de los aniones de interés (fluoruros, cloruros, nitratos y sulfatos) es el calentamiento en microondas durante 6 minutos, en dos ciclos. Se ha puesto a punto la cromatografía de intercambio iónico, fijando la fase móvil más adecuada por su sensibilidad y resolución de los analitos: fase móvil de biftalato potásico 1 mM con 8% acetonitrilo a pH = 6,18.

- Con los datos obtenidos del análisis de las aguas, se observa un alto contenido de sodio (Na^+) y cloruros (Cl^-) durante el periodo invernal, si bien cuando los datos son normalizados al caudal registrado, muestran una elevada concentración durante el deshielo (primavera), comportamiento lógico y esperado. A raíz de los resultados obtenidos, **no se puede establecer una relación directa entre el aporte de sal para el deshielo y el alto contenido de iones en las aguas del río Aragón.**

- En el caso del análisis de los suelos, en referencia a los valores de conductividad, sodio (soluble e intercambiable) y cloruros, se observa claramente que existe una tendencia en la que los valores decrecen con respecto a la altitud, y por tanto, a la cantidad de sal aplicada. Este hecho, deja ver que cuanto mayor es la aplicación de sal, mayores son las cantidades que llegan a los suelos circundantes y por tanto mayor es la influencia en dichos suelos.

- Con el estudio detallado de los suelos cercanos a la carretera (3 y 5 m), se puede decir que, en las fechas donde se ha esparcido sal para el deshielo se observa un alto contenido de sodio soluble e intercambiable, así como de cloruros en los puntos más cercanos a la carretera y

en los dos puntos de muestreo ubicados a mayor altitud (Rioseta y Canfranc pueblo), y que por tanto reciben mayores cantidades.

• Durante la campaña invernal 2013/14, si se atiende a la altitud de los puntos de muestreo, se puede ver que para la zona más alta (**Rioseta**, 1.399 m), según la clasificación basada en el PSI y la conductividad eléctrica, los puntos ubicados a 3 y 5 m, son clasificados como suelos alcalinos en todas las fechas muestreadas. Igualmente, la siguiente zona ubicada más abajo (Canfranc pueblo, 1.004 m) se clasifica como suelo alcalino sólo para los puntos ubicados a 3 m, durante todas las fechas muestreadas. En Villajuanita (922 m) y en Jaca (724 m) no se aprecia una variabilidad en la clasificación de los suelos por el efecto de la sal de deshielo de las carreteras durante el periodo invernal. **Esto pone de manifiesto la influencia de la aplicación de sal para el deshielo en los suelos cercanos a la carretera.**

Trabajos futuros y recomendaciones

A raíz de los resultados obtenidos en este estudio, que se puede considerar preliminar, resulta interesante:

- Desarrollar un trabajo complementario, centrado en el estudio del agua del río Aragón con un monitoreo continuo y controlado que se complemente con el control del agua de pantanos y/o presas donde pueda existir acumulación.
- Continuar con estudios similares a este trabajo fin de grado, en esta zona del Pirineo Aragonés, con objeto de evaluar la continuidad del comportamiento observado para ver si existe acumulación de sales en los suelos cercanos a la carretera.

Dado que, año tras año, aumenta la cantidad de sal para el deshielo esparcida, porque se busca facilitar el acceso seguro de los coches a las estaciones invernales, y que como se ha demostrado en este estudio y como corroboran otros estudios, produce afección en los suelos. Se recomienda que:

- Se usen los sistemas de esparcimiento más efectivos y que, en vez de sal “bruta”, se esparza salmuera, a falta de otras sustancias menos agresivas con el medio, que sean económicamente viable.
- Que se regule el uso de sal de forma, que no se aplique más de lo necesario, con algún manual de buenas prácticas.

6. Bibliografía

Agassi, M., Shainberg, I., Morin, J., 1981. Effect of electrolyte and soil sodicity on infiltration rate and crust formation. *Soil Science Society of America Journal*, 45, pp. 848-851.

Amrhein, C., Strong, J., 1990. The effect of deicing salts on trace-metal mobility in roadside soils. *Journal of Environmental Quality*, 19(4), pp. 765-772.

Amrhein, C., Strong, J., Mosher, P., 1992. Effect of deicing salts on metal and organic matter mobilization in roadside. *Environmental Science and Technology*, pp. 703-709.

Bäckström, M., Karlsson, S., Bäckman, L., Folkesson, L., Lind, B., 2004. Mobilisation of heavy metals by deicing in a roadside environment. *Water Research*, pp. 720-732.

Badía, D., 1992. Suelos afectados por sales, Bellaterra (Barcelona): Unitat d'Ecologia (Universitat Autònoma de Barcelona).

Bommarito, C., Sturdevant, A., Szymanski, D., 2007. Analysis of forensic soil samples via high-performance liquid chromatography and ion chromatography. *Journal of Forensic Science*, 52(1), pp. 24-30.

Bourrie, G., 2014. Swelling clays and salt-affected soils demixing of Na/Ca clays as the rationale for discouraging the use of sodium adsorption ratio (SAR). *Eurasian Journal of Soil Science*, 3(4), pp. 245-253.

Briggins, D. & Walsh, J., 1989. The environmental implications of road salting in Nova Scotia, Nueva Escocia: Nova Scotia department of the environmental and Nova Scotia department of transportation and communication.

Cong, R., Li, F., Gu, R., 2005. Studying on how the snow-melting agent injures the plants in city. *Journal of Chinese Landscape Architect*, 12, pp. 60-64.

Cooper, C. A., Mayer, P. M., Faulkner, B. R., 2014. Effects of road salt on groundwater and surface water dynamics of sodium and chloride in an urban restored stream. *Biogeochemistry*, 121, pp. 149-166.

Dai, H., Zhang, K., Xu, X., Yu, H., 2012. Evaluation on the effects of deicing chemicals on soil and water environment. *Procedia Environmental Sciences*, pp. 2122-2130.

Defourny, C., 2000. Environmental risk assessment of deicing salts, The Hague: 8th World Salt Symposium.

Diario Aragonés, 2014. Activado el plan de nevadas en los más de 900 kilómetros de carreteras de Huesca. Consultado en www.diarioaragones.com, 11 Noviembre.

Diment, W., Bubeck, R., Deck, B., 1973. Some effects of deicing salt on Irondequoit Bay and its drainage basin. *Highway Research Record*, 425, pp. 23-35.

Environment Canada, 2010. Risk management strategy for road salts. S.L.:S.N. Available at: <http://www.ec.gc.ca/sels-salts/>

Environmental Protection Agency (EPA), 1971. Environmental impact of highway deicing. Water Pollution Control Research Series, pp. 06-71.

Europa Press, 2013. Activado el plan de nevadas en todas las carreteras de Huesca. Consultado en: www.heraldo.es, 18 Noviembre.

Fay, L., Shi, X., 2012. Environmental impacts of chemicals for snow and ice control: State of the knowledge. *Water Air and Soil Pollution*, 223, pp. 2751-2770.

Fernández-Muerza, A., 2012. *Combatir la nieve de forma más ecológica*, S.L.: Fundación Eroski.

Gales, E., Vandermuellen, J., 1992. Deicing chemical use on the Michigan state highway system. *Chemical De-icers and the Environment*, pp. 135-184.

Galuszka, A., Migaszewski Z. M., Podlaski, R., Dolegowska, Michalik, A., 2011. The influence of chloride de-icers on mineral nutrition and the health status of roadside trees in the city of Kielce, Poland. *Environmental Monitoring and Assessment*, pp. 451-464.

Gómez del Río, M., Gómez del Río, J., 2007. *Calibración e incertidumbre en los laboratorios químicos*. S.L.: Librería UNED.

Groffman, P., Gold, A., Howard, G., 1995. Hydrologic tracer effects on soil microbial activities. *Soil Science Society of America Journal*, 59, pp. 478-481.

Hellstén, P., Nystén, T., 2001. *Migration and chemical reactions of alternative de-icers in sand filters, Helsinki: The Finnish environment*.

Houska, C., 2002. *Deicing salt: Recognizing the corrosion threat*, Pittsburgh: TMR Consulting.

Jones, P., Jeffrey, B., Watler, P., Hutchon, H., 1992. Environmental impact of road salting. *Chemical De-icers and the Environment*, pp. 1-116.

Judd, J., Stegall, J., 1982. *Revaluation of the effect of deicing salt runoff on a small lake*, Springfield: National technical Information Service.

Karraker, N. E., Gibbs, J. P., Vonesh, J. R., 2008. Impacts of road deicing salt on the demography of vernal pool-breeding amphibians. *Ecological Applications*, 18, pp. 724-734.

Kaushal, S. S., Groffman, P. M., Likens, G. E., Belt, K. T., Stack, W. P., Kelly, V. R., Band, L. E., Fisher, G. T., 2005. Increased salinization of freshwater in the north-eastern United States. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 102, pp. 13517-13520.

Kayama, M., Quoreshi, A. M., Kitaoka, S., Kitahashi, Y., Sakamoto, Y., Maruyama, Y., Kitao, M., Koike T., 2003. Effects of deicing salt on the vitality and health of two spruce species, *Picea abies* Karst., and *Picea glehnii* Master planted along roadsides in northern Japan. *Environmental Pollution*, 124, pp. 127-137.

Lundmark, A., Olafsson, B., 2007. Chloride deposition and distribution in soils along a de-iced highway - Assessment using different methods of measurement. *Water Air Soil and Pollution*, 182, pp. 173-185.

Mason, C., Norton, S., Fernandez, I., Katz, L., 1999. Deconstruction of the chemical effects of road salt on stream water chemistry. *Environmental Quality*, 28(1), pp. 82-91.

Mayer, T., Snodgrass, W., Morin, D., 1999. Spatial characterization of the occurrence of road salts and their environmental concentration of chlorides in Canadian surface waters and benthic sediments. *Water Quality Research Journal of Canada*, 34, pp. 545-574.

Moncloa, L., 2015. Informe sobre la situación y los daños causados por el temporal en varias comunidades autónomas, Madrid: Presidencia; Interior y fomento; agricultura, alimentación y medio ambiente.

Mujeriego, R., 1990. Manual práctico de riego con agua residual municipal regenerada. Barcelona: Universidad Politécnica de Cataluña.

Ostendorf, D., Pollock, S., De Cheke, M., Palaia, T., 1993. Aerobic degradation of calcium magnesium acetate in roadside soils: field simulations from soil microcosms. *Journal of Environmental Quality*, 22, pp. 229-304.

Parlamento Europeo, 2000. Directiva 2000/60/CE por la que se establece un marco comunitario de actuación en el ámbito de la política de aguas. S.L.: Diario oficial de las comunidades Europeas.

Parlamento Europeo, 2002. Decisión 2002/657/CE por la que se aplica la Directiva 96/23/CE del consejo en cuanto al funcionamiento de los métodos analíticos y la interpretación de resultados. S.L.:S.N.

Paul, C., 2009. La sal no funde el hielo, Mataró: Universidad politecnica de Mataró.

Pedersen, L. B., Thomas, R. B., Morten I., 2000. Effects of road distance and protective measures on deicing NaCl deposition and soil solution chemistry in planted median strip. *Journal of Arboriculture* 26(5), pp. 238-245.

Pérez, C. Bacardit, A., Ollé, L., Reyes, M. R., Font, J., 2012. Nuevas aplicaciones de la cromatografía iónica en el sector de curtidos. 61º Congreso de la Asociación Química Española de la Industria del Cuero.

Poljakoff-Mayber, A., Gale, E., 1975. Plant in saline environments, New York: Ecological Studies, 15.

Pollock, S., Toler, L., 1973. Effects of highway deicing salts on groundwater and water supplies in Massachusetts. Highway Research Board, 425, pp. 17-22.

Porta, J., López-Acevedo, M., Roquero, C., 2003. Edafología para la agricultura y el medio ambiente.. 3ª ed. Madrid: Ediciones Mundi-prensa.

Porta, J., López-Acevedo, M., Poch, R. M., 2008. Introducción a la edafología uso y protección del suelo. Barcelona: Ediciones Mundi-prensa.

Public Sector Consultants, 1993. The use of selected de-icing materials on michigan road: environmental and economic impacts, S.L.: Michigan Department of Transportation.

Radio Huesca, 2014. El ministerio de fomento aporta 123 máquinas quitanieves para las carreteras aragonesas. Consultado en www.radiohuesca.com, 10 Noviembre.

Ramakrishna, D. M., Viraraghavan, T., 2005. Environmental impact of chemical de-icers - A review. *Water, Air and Soil Pollution*, pp. 49-63.

Rasa, K., Peltovuori, T., Hartikainen, H., 2006. Effects of deicing chemicals chloride and potassium formate on cadmium solubility in a coarse mineral soil. *Science of the Total Environment*, 366, pp. 819-825.

Richards, L. A., 1982. Diagnóstico y rehabilitación de los suelos salinos y sódicos. Mexico: Limusa.

Richardson, D., 2012. Melding the science and craft of winter road maintenance. Stormwater.

Rodrigues, P. Ricardo M.M. Rodrigues, R., Costa, B., Tavares-Martins, A., Esteves da Silvay, J., 2010. Multivariate analysis of the water quality variation in the Serra da Estrela (Portugal) natural park as a consequence of road deicing with salt. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 102, pp. 130-135.

Salt Institute, 2004. Highway Salt and our Environment, Alexandria: Salt Institute.

Shi, X., 2005. The use of road salt for highway winter maintenance: as asset management perspective, Kalispell: ITE District 6 Annual Meeting.

Skoog, D., West, D., Holler, F., Crouch, S., 2005. Fundamentos de Química Analítica. Octava ed. Madrid: Thomson Editores Spain Paraninfo, S. A..

Stanišić, S., Ignjatović, L., Stević, M., Đorđević, A., 2011. A comparison of sample extraction procedures for the determination of inorganic anions in soil by ion chromatography. *Journal of Serbian Chemistry Society*, 76(5), pp. 769-780.

Sucoff, E., 1975. Effect of deicing salts on woody vegetation along Minnesota roads, S.L.: Minnesota Highway Department Investigation.

Thunqvist, E. L., 2004. Regional increase of mean chloride concentration in water due to the application of deicing salt. *Science of the Total Environment*, 325, pp. 29-37.

Trahan, N., Peterson, C., 2007. Factors impacting the health of roadside vegetation, S.L.: Colorado Department of Transportation Research Branch. Final Report No.

TRB, 1991. Highway deicing, comparing salt and calcium magnesium acetate, Special , Washington, DC: Special Report 235, Transportation Research Board National Research Council.

Viskari, E., Kärenlampi, L., 2000. Roadside Scots pine as an indicator of deicing salt use: A comparative study from two consecutive winters. *Water Air and Soil Pollution*, 122, pp. 405-419.

Zhang, S., Gao, J., 2008. The research and solution on environment impact caused by deicing salt. *Environmental Protection Science*, 34, pp. 88-89.