

# Herramientas multi-isotópicas para determinar el origen de la contaminación por nitratos en la provincia de Girona (Cataluña)

Martí Vinyes-Nadal (1, 2 \*), Dídac Navarro-Ciurana (1, 2), Clara Torrentó (2), Raúl Carrey (2), Nuria Micola (3), Teresa Garrido (3), Antoni Munné (3), Joan Solà (4), Albert Soler (2), Neus Otero (2, 5).

(1) Departamento de Geología, Universidad Autónoma de Barcelona (UAB), España

(2) Grupo MAiMA, Universidad de Barcelona (UB), España.

\*corresponding author: [martivinyes@gmail.com](mailto:martivinyes@gmail.com)

(3) Agència Catalana de l'Aigua. Carrer de Provença, 204, 08036 Barcelona (España)

(4) Geoservei, Projecte i Gestió Ambiental, S.L., Carrer Oriol Martorell i Codi, 40, 17003 Girona

(5) Programa Serra Húnter, Generalitat de Catalunya.

**Palabras Clave:** Aguas subterráneas, aguas superficiales, depuradoras, fertilizantes, purines | **Key Words:** Surface water, groundwater, waste water treatment plants, fertilizers, manure.

## INTRODUCCIÓN

La contaminación de las aguas por nitratos es uno de los problemas medioambientales y de salud pública más graves a los que se enfrenta la sociedad. Según la directiva europea 80/778/CEE, las aguas con concentraciones de  $\text{NO}_3^-$  superiores a 50 mg/L no son aptas para el consumo humano, ya que puede conllevar efectos graves para la salud (Ward et al., 2005). Determinar el origen de nitratos en las aguas y discernir si existe atenuación de este contaminante puede ser de utilidad para dar respuesta adecuada a esta problemática.

La  $\delta^{15}\text{N}$  y  $\delta^{18}\text{O}$  del nitrato es característica de cada tipo de fuente, lo que la convierte en una herramienta potente para trazar el origen (Vitoria et al., 2004). Además, la composición isotópica del  $\text{NO}_3^-$ , a diferencia de la hidroquímica, no se ve afectada por procesos de dispersión, dilución, advección, sorción o evaporación. Sin embargo, el uso de datos isotópicos del nitrato para trazar su origen puede ser insuficiente en algunos casos, ya que las firmas isotópicas de algunas fuentes potenciales pueden superponerse. Varios estudios han propuesto como solución el análisis isotópico complementario de otros iones como el boro ( $\delta^{11}\text{B}$ ) (Widory et al., 2005). La  $\delta^{15}\text{N}$  y  $\delta^{18}\text{O}$  del nitrato permite además identificar la existencia de procesos de desnitrificación (atenuación natural de la contaminación), ya que este proceso produce un enriquecimiento de los isótopos pesados ( $^{15}\text{N}$  y  $^{18}\text{O}$ ) en el  $\text{NO}_3^-$  residual en una relación  $\square\text{N}/\square\text{O}$  que varía de 1:1 a 2:1 (Aravena y Robertson, 1998; Fukada et al., 2003).

En la Provincia de Girona (NE de Cataluña) se han detectado concentraciones de  $\text{NO}_3^-$  de hasta 400 mg/L,

generando una problemática ambiental y de salud pública (Folch et al., 2011). Con la finalidad de determinar el origen del  $\text{NO}_3^-$  en las aguas subterráneas y superficiales de la Provincia de Girona, y discernir si existe atenuación natural, se ha analizado la  $\delta^{15}\text{N}$  y  $\delta^{18}\text{O}$  de  $\text{NO}_3^-$  y la  $\delta^{11}\text{B}$  del B disuelto. Para realizar este estudio se han obtenido 44 muestras de agua (38 subterráneas y 6 superficiales), durante junio del 2017 en diferentes puntos de las cuencas hidrográficas de la Muga, el Fluvià y el Baix Ter-Daró (Fig. 1).

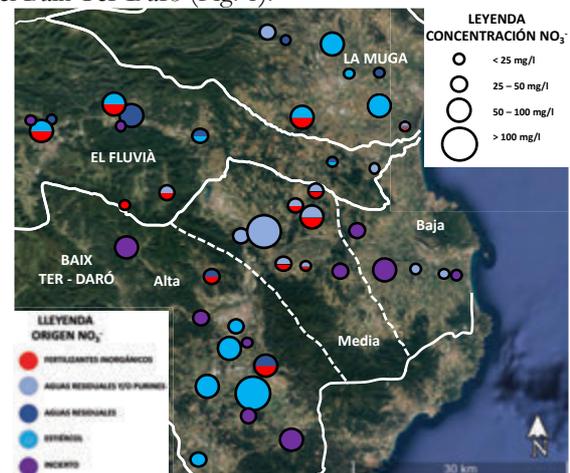
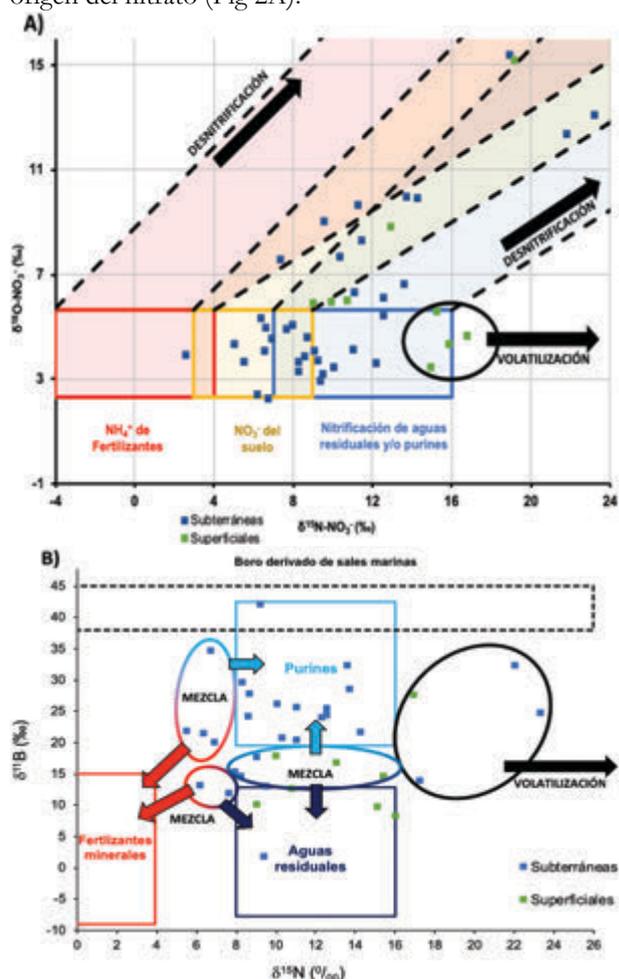


Fig 1. Mapa donde se presentan las muestras estudiadas, con su concentración de nitratos y el origen de estos.

## ORIGEN I ATENUACIÓN NATURAL

A partir del estudio multi-isotópico, junto con los datos de los usos del suelo de la zona, se ha podido determinar diferentes orígenes del nitrato. De las 44 muestras analizadas (Fig. 2), se ha determinado que: i) un 4% de las muestras presenta un nitrato relacionado exclusivamente a fertilizantes inorgánicos; ii) un 46% de

las muestras presenta un nitrato de origen orgánico de los cuales un 20% derivan del estiércol (tanto por el uso como fertilizante orgánico como derivado de explotaciones ganaderas), un 9% derivan exclusivamente de aguas residuales, un 4% derivan de la mezcla de nitratos procedentes de aguas residuales y estiércoles, mientras que en el 13% no se ha podido diferenciar aguas residuales y purines; iii) en un 24% de las muestras el nitrato deriva de la mezcla entre nitrato inorgánico y orgánico donde un 14% derivan de la mezcla de fertilizantes minerales con nitrato orgánico (aguas residuales y/o purines), un 6% proceden de la mezcla de fertilizantes inorgánicos y de estiércoles y un 4% proceden de la mezcla fertilizantes inorgánicos y de aguas residuales. Finalmente, en un 26% de las muestras no se ha podido determinar con precisión el origen del nitrato, siendo su procedencia incierta. Este origen incierto deriva de la existencia de procesos de desnitrificación, que se dan en un 40 % de las muestras, y que debido a que las tendencias de incremento acoplado de  $\delta^{15}\text{N}$  y  $\delta^{18}\text{O}$  pueden tener pendientes distintas generan incertidumbre en la identificación del origen del nitrato (Fig 2A).



**Fig 2.** Diagramas isotópicos A) de  $\delta^{18}\text{O}$  respecto  $\delta^{15}\text{N}$  y B) de  $\delta^{11}\text{B}$  respecto  $\delta^{15}\text{N}$  (Vitòria, 2004; Widory et al., 2005, Aravena et al., 2010) de las muestras estudiadas.

El 37,5% de las muestras estudiadas en la cuenca del Muga presentan un  $\text{NO}_3^-$  que deriva del uso de estiércol como fertilizante o por contaminación derivada de las

explotaciones ganaderas. En la cuenca del Fluvià no se observa una distribución dominante clara respecto a los orígenes del nitrato (Fig. 1). El 42% de las muestras de la parte alta de la cuenca del Baix Ter-Daró presentan un  $\text{NO}_3^-$  derivado de estiércol, en la parte media, el 62,5% de las muestras deriva de la mezcla de nitratos de aguas residuales y/o purines y fertilizantes inorgánicos, y en la parte baja, el 40% de estas presentan nitratos que pueden tener como origen aguas residuales y/o purines (Fig. 1).

## CONCLUSIONES

A partir de los resultados obtenidos del estudio químico y multi-isotópico de las aguas subterráneas y superficiales de la provincia de Girona se ha podido identificar el origen en aproximadamente el 75% de las muestras estudiadas. También se ha podido identificar que en más de un 40% de las muestras se dan procesos de desnitrificación, que atenúan la contaminación de forma natural. Además, la geoquímica isotópica combinada con una correcta caracterización hidroquímica ha sido una herramienta de utilidad para determinar qué fuente de  $\text{NO}_3^-$  predomina en cada cuenca hidrográfica estudiada.

## REFERENCIAS

- Aravena, R. & Robertson, W. (1998): The use of multiple isotope tracers to evaluate denitrification in groundwater: a case study in a large septic system plume. *Groundwater*, **36**, 975-982.
- Aravena, R., Mayer, B., Aelion, C.M. (2010): Isotopes and processes in the nitrogen and sulfur cycles. in "Environmental Isotopes in Biodegradation and Bioremediation", P. Höhener, D. Hunkeler, R. Aravena, ed. CRC Press, 203-246.
- Folch, A., Menció, A., Puig, R., Soler, A., Mas-Pla, J. (2011): Groundwater development effects on different scale hydrogeological systems using head, hydrochemical and isotopic data and implications for water resources management: The Selva basin (NE Spain). *J. Hydrol.*, **403**, 83-102.
- Fukada, T., Hiscock, K., Dennis, P.F., Grischek, T. (2003): A dual isotope approach to identify denitrification in groundwater at a river-bank infiltration site. *Water Research*, **37**, 3070-3078.
- Vitòria, L., Otero, N., Canals, A., Soler, A. (2004): Fertilizer characterization: Isotopic data (N, S, O, C, and Sr). *Environ. Sci. Technol.*, **38**, 3254-3262.
- Ward, M.H., deKok, T.M., Levallois, P., Brender, J., Gulis, G., Nolan, B.T., VanDerslice, J. (2005): Workgroup Report: Drinking-Water Nitrate and Health- Recent findings and Research Needs. *Environ. Health Perspect.* **113**, 1607-1614.
- Widory, D., Petelet-Giraud, E., Négrel, P., Ladouche, B. (2005): Tracking the sources of nitrate in groundwater using coupled nitrogen and boron isotopes: a synthesis. *Environ. Sci. Technol.* **39**, 539-548.