

# Caracterización Isotópica de una Prueba Piloto de BIODENITRIFICACIÓN *in situ*.

/GEORGINA VIDAL-GAVILAN (1,\*), ALBERT FOLCH SANCHO (2), NEUS OTERO PÉREZ (1), ALBERT SOLER GIL (1).

(1) Grupo de Mineralogía Aplicada i Medi Ambient. Dpt. Cristal·lografia, Mineralogía i Dipòsits Minerals. Facultat de Geologia, Universitat de Barcelona, Martí i Franquès s/n, 08028, Barcelona, España.

(2) Unitat de Geodinàmica Externa i Hidrogeologia, Dpt. Geologia, Universitat Autònoma de Barcelona, Edifici Cs, 08193 Bellaterra, Barcelona, España.

## INTRODUCCIÓN.

La contaminación por nitratos como consecuencia del uso intensivo de fertilizantes, vertidos de residuos ganaderos, pérdidas de pozos negros y redes de saneamiento en mal estado, es uno de los problemas más importantes, desde el punto de vista de la afección a la calidad de las aguas subterráneas, en nuestro país. A nivel europeo, la contaminación por nitratos es uno de los grandes retos de la Directiva Marco del Agua, que persigue una reducción global de las concentraciones en nitrato para el año 2015.

Diversas regiones de España, algunas localizadas en las cuencas internas catalanas, donde se ha desarrollado este proyecto, presentan concentraciones en nitratos muy por encima del nivel máximo permitido de 50 mg/l (Directiva 80/778/CEE). La contaminación por nitratos está afectando actualmente a un 33% de las masas de agua en Cataluña. Ante este problema, se están probando diversas opciones de gestión y remediación con el objetivo de a) disminuir la cantidad de N que entra en el sistema, y b) recuperar recursos de agua subterránea para que cumplan con los estándares de calidad del agua de boca.

En este sentido, los isótopos de nitrógeno y oxígeno del nitrato disuelto pueden proporcionar una información importante sobre las fuentes y procesos del nitrógeno en el medio ambiente. Las técnicas multi-isotópicas se han aplicado en algunas de las zonas vulnerables a la contaminación por nitratos en Cataluña para determinar procesos de atenuación natural del nitrato (Vitòria et al. 2008; Otero et al., 2009; Puig et al., 2008). En el presente trabajo se pretende aplicar dichas

técnicas multi-isotópicas a procesos de biodesnitrificación "in-situ" para caracterizar y cuantificar la efectividad de dichos procesos de atenuación inducidos. El aumento de la atenuación natural mediante la aplicación de tecnologías como la desnitrificación inducida, puede ayudar a remediar aguas subterráneas contaminadas, así como proporcionar datos para la toma de decisiones en la gestión de las aguas subterráneas.

## OBJETIVOS Y ENTORNO DEL PROYECTO.

En este trabajo se presentan los resultados de una prueba piloto de biodesnitrificación *in situ* realizada en la comarca de Osona, una de las zonas vulnerables más contaminadas por nitratos en Cataluña. Previamente a la instalación de la planta piloto se realizó una caracterización hidrogeológica del emplazamiento objetivo: se trata de un acuífero fracturado, de muy baja porosidad ( $10^{-3}$ - $10^{-4}$ ), y donde el flujo principal es a través de fracturas, con una velocidad media del flujo subterráneo de 30 m/día. La composición isotópica de nitrato de muestras previas al ensayo de biodesnitrificación muestran una  $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$  de +12‰, y  $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$  de +5‰, valores que concuerdan con una marca isotópica de purines, relacionando así la contaminación con la actividad de ganadería intensiva existente en la zona. Dicha caracterización previa demostró asimismo que no existía atenuación natural de la contaminación en la zona de estudio.

## CARACTERÍSTICAS DEL ENSAYO PILOTO.

El diseño de la planta piloto de biodesnitrificación consiste en un pozo de extracción (PE), un paso de adición de carbono y nutrientes, un pozo de inyección (PI), y 5 pozos de muestreo

(P1 a P5) (fig. 1). En los pozos P1 a P5 se instalaron puntos de muestreo multi-nivel, para determinar perfiles en profundidad de los parámetros geoquímicos e isotópicos, previamente y durante el experimento. Previamente a la actuación en campo se realizaron experimentos de biodesnitrificación a escala de laboratorio para determinar las cantidades óptimas de carbono y nutrientes. El experimento en campo se llevó a cabo en condiciones de flujo natural durante 7 meses, añadiendo semanalmente una fuente de carbono y fosfato.



Fig. 1. Puntos de extracción, inyección y muestreo del ensayo piloto.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

Después del periodo inicial de puesta en marcha del sistema, la concentración de nitratos se redujo por debajo del límite para el agua de boca, y posteriormente por debajo del límite de detección en todos los puntos de muestreo y en los diferentes niveles, con diferencias en profundidad sólo detectadas en los pozos situados más cerca de los puntos de inyección, resultados que son coherentes con la existencia de flujos preferentes. Se detectó la presencia de nitrito temporalmente, si bien las concentraciones muestran una disminución a lo largo del periodo de estudio. Asimismo, se observaron concentraciones de  $\text{N}_2\text{O}$  detectables.

Uno de los episodios de inyección de nutrientes fue seguido durante 48 horas y caracterizado química e isotópicamente. Se observa una disminución de los niveles de nitrato después de la inyección de C y P (fig. 2a), con pequeñas diferencias en profundidad y acompañada de aparición puntual de nitrito (fig. 2b).

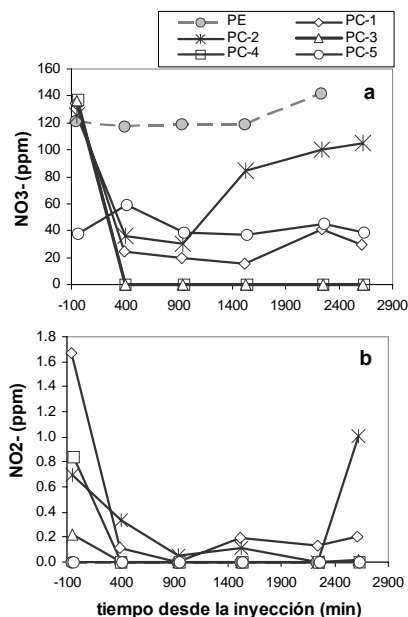


fig. 2. Evolución de los valores de la concentración (mg/l) de a) NO<sub>3</sub><sup>-</sup> y b) NO<sub>2</sub><sup>-</sup> determinados en los puntos de muestreo durante las 48 horas siguientes al episodio de inyección.

La composición isotópica del nitrato ( $\delta^{15}\text{N}$  y  $\delta^{18}\text{O}$ ) muestra una evolución inversa a la concentración en nitrato. Se observa un aumento de la composición isotópica mientras disminuye la concentración, y una disminución de los valores isotópicos hacia los valores iniciales cuando la concentración de nitrato vuelve a aumentar (fig. 3). En un diagrama  $\delta^{15}\text{N}$  vs.  $\delta^{18}\text{O}$  las muestras siguen claramente una tendencia de desnitrificación, con un aumento de  $\delta^{15}\text{N}$  y  $\delta^{18}\text{O}$  y disminución de la concentración en nitratos. Los factores de enriquecimiento calculados para la

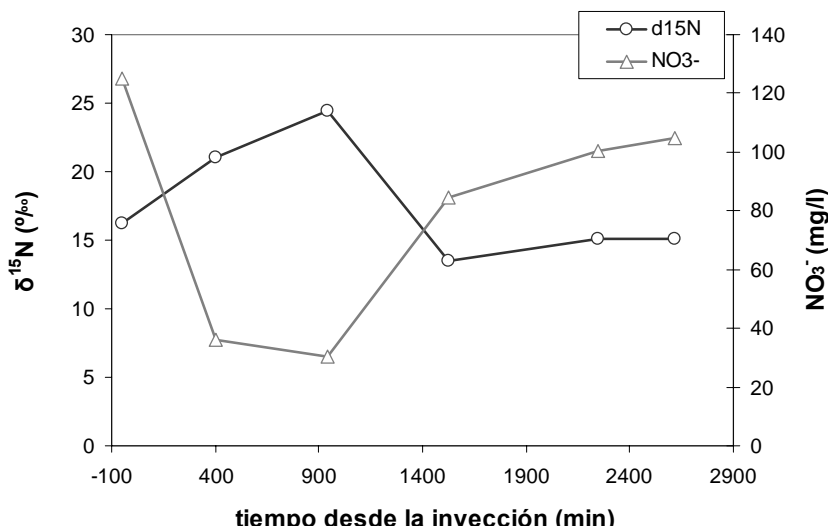


fig. 3. Evolución de los valores de la concentración (mg/l) de NO<sub>3</sub><sup>-</sup> y  $\delta^{15}\text{N}$  durante las 48 siguientes a la inyección, para el punto 2.

$\delta^{15}\text{N}$  y  $\delta^{18}\text{O}$  son de -5,8‰ y -2,8‰ respectivamente, con una relación  $\epsilon\text{O}/\epsilon\text{N} = 0,49$ . Estos datos son consistentes con los publicados previamente para procesos de desnitrificación (Böttcher et al., 1990; Aravena & Robertson, 1998). Estudios actuales de este mismo ensayo se enfocan al seguimiento de la  $\delta^{13}\text{C}-\text{HCO}_3^-$  y la  $\delta^{34}\text{S}-\text{SO}_4^{2-}$  durante el proceso de desnitrificación inducida, para posteriormente aplicar los resultados de los factores de enriquecimiento obtenidos ( $\epsilon\text{N}$  y  $\epsilon\text{O}$ -del nitrato,  $\epsilon\text{S}$  del sulfato y potencialmente  $\epsilon\text{C}$  del bicarbonato) como herramienta de gestión en pozos vecinos.

#### AGRADECIMIENTOS.

Este trabajo ha sido financiado por los proyectos CICYT CGL2005-08019-CO4-01 y TRACE (PET2008\_0034) del Gobierno Español.

#### REFERENCIAS.

Aravena, R. & Robertson, W.D. (1998): Use of Multiple Isotope Tracers to Evaluate Denitrification in Ground Water: Study of Nitrate from a Large-Flux Septic System Plume. *Ground Water*, **36**, n°6, 975-982.

Böttcher, J., Strelbel, O., Voerkelius, S., Schmidt, H.L. (1990): Using isotope fractionation of nitrate-nitrogen and nitrate-oxygen for evaluation of microbial denitrification in sandy aquifer. *J. Hydrol.* **114**, 413-424.

Otero, N., Torrentó, C., Soler, A., Menció, A., Mas-Pla, J. (2009): Monitoring groundwater nitrate attenuation in a regional system coupling hydrogeology with multi-isotopic methods: the case of Plana de Vic (Osona, Spain). *Agriculture, Ecosystems and Environment* (en prensa).

Puig, R., Otero, N., Tolosana-Delgado, R., Torrentó, C., Menció, A., Folch, A., Soler, A., Bach, J., Mas-Pla, J. (2008): Multi-isotopic and compositional exploration of factors controlling nitrate pollution. *Codawork'08 (CD)*. Eds.: Danuis i Estadella, J, Martín-Fernández, J.A, pp. 1-19.

Vitòria, L., Soler, A., Canals, A., Otero, N., (2008): Environmental isotopes (N, S, C, O, D) to determine natural attenuation processes in nitrate contaminated waters: example of Osona (NE Spain). *Appl. Geochem.* **23**, 3597-3611.