Estudios en la Zona no Saturada del Suelo. Vol IX, O. Silva et al.
Barcelona, 18 a 20 de Noviembre, 2009

EL PAPEL DE LA ZONA NO SATURADA EN LA CONTAMINACIÓN POR NITRATOS EN LAS AGUAS SUBTERRÁNEAS DE OSONA (NE ESPAÑA)

Clara Torrentó[1]*, Neus Otero[2], Anna Menció[3], Albert Soler[2] y Josep Mas-Pla[3]

1: Instituto de Diagnóstico Ambiental y Estudios del Agua IDEA-CSIC. C/ Jordi Girona, 18-26, 08034 Barcelona.
e-mail: clara.torrento@idaea.csic.es

2: Grup de Mineralogia Aplicada i Medi Ambient. Departament de Cristal·lografia, Mineralogia i Dipòsits Minerals, Fac. de Geologia, Universitat de Barcelona. C/ Martí i Franques s/n, 08028 Barcelona.

3: Centre de Geologia i Cartografia Ambientals (GEOCAMB) y Àrea de Geodinámica, Dept. De Ciències Ambientals, Universitat de Girona, Campus de Montilivi, 17071 Girona.

Palabras clave: contaminación por nitrato, Zona no Saturada, estudio multi-isotópico, desnitrificación

RESUMEN. *La comarca de Osona es una de las Zonas Vulnerables a la Contaminación por Nitratos de fuentes agrarias en Cataluña (ZVCN). El uso de isótopos estables de la molécula de nitrato ha puesto de manifiesto que en la zona de Osona los residuos ganaderos son el principal origen del nitrato en el agua subterránea. En esta zona, los purines se aplican directamente al campo como fertilizantes. En la zona no saturada (ZNS) el amonio nitrifica a nitrato. El incremento de la concentración de nitrato después de los períodos lluvia pone de manifiesto que si la cantidad de nitratos supera la necesidad del cultivo o la nitrificación tiene lugar fuera del alcance de las raíces, los nitratos se lixivian en profundidad, arrastrados por el agua de lluvia o de riego, contaminando el agua subterránea. La evolución temporal de concentración y composición isotópica permite detectar zonas donde predomina la entrada de nitrato, y zonas donde predominan los procesos de desnitrificación.*

ABSTRACT. *The Osona region is one of the areas declared as vulnerable to nitrate pollution from agricultural sources in Catalonia. The study of nitrate molecule stable isotopes in groundwater of the Osona area reveals that the main sources of nitrate are livestock residues. In this area, manure is directly applied to the fields as fertilizer. The increase of nitrate concentration after rainy periods points out that if the amount of nitrate exceeds crop's necessity, or if the nitrification takes place below the roots zone, nitrification of ammonium to nitrate takes place in the unsaturated zone and nitrate percolates through rainfall or irrigation water infiltration, causing groundwater contamination. Temporal trends in nitrate concentration and isotopic composition allows to identify those areas where the input of nitrate form the unsaturated zone predominated, and those areas where denitrification processes predominate.*

1. INTRODUCCIÓN

La contaminación de los acuíferos por nitratos es un problema medioambiental de gran importancia. En muchos de los acuíferos de Europa se llega a sobrepasar el contenido en nitratos umbral para agua potable de 50 mg/l (Directiva 98/83/EC). La presencia de nitratos puede llegar a ser un problema médico si se sobrepasan ciertos límites y si el agua es destinada a consumo humano, ya que la ingestión de altas cantidades de nitrato puede provocar meta-hemoglobinemia en niños y bebés (Comly, 1945; Magee y Barnes, 1956) y, según algunos autores, los compuestos nitrogenados pueden ser incluso cancerígenos (Volkmer et al., 2005; Ward et al., 2005). La contaminación por nitrato del agua subterránea normalmente está relacionada con el uso de fertilizantes sintéticos u orgánicos o con la existencia de pérdidas en los sistemas sépticos.

En Cataluña, siguiendo las directrices de la Directiva 91/676/EEC, nueve zonas fueron declaradas en 1998 Zonas Vulnerables a la Contaminación por Nitratos de fuentes agrarias (ZVCN). Una de esas zonas es la

comarca de Osona, zona con una intensa actividad ganadera, que produce grandes cantidades de residuos orgánicos, principalmente purines. Una pequeña parte de estos purines es procesada en plantas de tratamiento, pero la mayor parte es aplicada al campo como fertilizante. Una vez que los purines se aplican al campo, debido a su carácter líquido al estar constituidos por más de un 94% de agua, fácilmente se infiltran a la zona no saturada (ZNS). En esta, el amonio contenido en el purín se transforma en nitrato mediante la acción de bacterias aerobias del suelo (nitrificación). En el caso de que la nitrificación tenga lugar en la parte superior de la ZNS, estos nitratos son asimilados por las plantas, pero, si la cantidad de nitratos aplicada supera la necesidad del cultivo o si la nitrificación tiene lugar fuera del alcance de las raíces, los nitratos se lixivian en profundidad arrastrados por el agua de lluvia o de riego, llegando a las aguas subterráneas, con la consecuente pérdida de calidad de las mismas. Uno de los principales procesos de atenuación natural del nitrato es la desnitrificación, que, si se dan ciertas condiciones, tendrá lugar en la zona saturada. La desnitrificación es la reducción anaeróbica de nitrato a nitrógeno gas y otros gases de N, mediada por ciertas bacterias y que puede ser debida a la oxidación de compuestos orgánicos (desnitrificación heterotrófa) o inorgánicos (desnitrificación autotrófa). Este proceso es un mecanismo alternativo de respiración por el que, en condiciones limitadas de oxígeno, el nitrato (NO_3^-) se reduce de forma secuencial a nitrito (NO_2^-), óxido nítrico (NO), óxido nitroso (N_2O) y dinitrógeno molecular (N_2), que se libera de nuevo a la atmósfera a través de la ZNS. El NO y el N_2O son gases invernadero, por lo que su formación durante la desnitrificación supone una fuente de contaminación atmosférica.

Para poder evaluar y predecir el estado de los recursos hidrogeológicos, es imprescindible identificar el origen del nitrato y entender los procesos que controlan la cantidad de nitrato en el agua subterránea. El uso de isótopos estables de la molécula de nitrato es una herramienta muy útil para identificar el origen del nitrato, así como para determinar la existencia de los procesos de desnitrificación (Kendall et al., 2007).

El objetivo de este trabajo es confirmar que el origen de la contaminación por nitrato del agua subterránea de Osona está relacionado con el uso de residuos orgánicos como fertilizantes, evaluar el papel de la ZNS en la contaminación del agua subterránea, evidenciar la existencia de procesos de desnitrificación y estudiar su variabilidad temporal. Para ello, se ha caracterizado química e isotópicamente ($\delta^{15}N_{NO3}$, $\delta^{18}O_{NO3}$, $\delta^{18}O_{H2O}$) el agua subterránea de la zona de estudio.

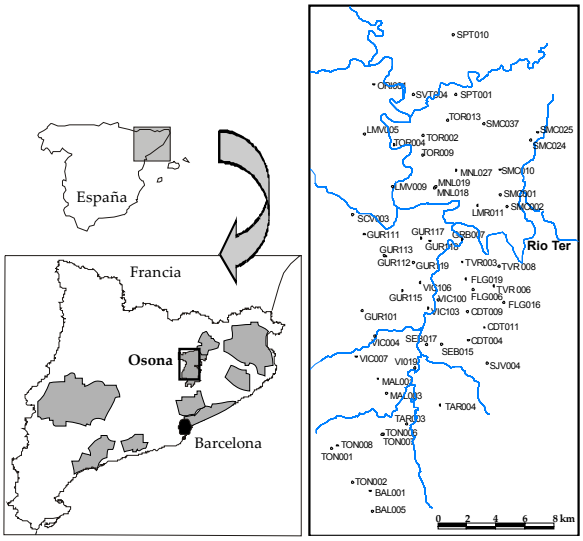

Figura 1. Mapa de las zonas vulnerables a la contaminación por nitratos de fuentes agrarias en Cataluña y situación del área de estudio.

2. ZONA DE ESTUDIO

La comarca de Osona (NE España) está situada al N de Barcelona, entre el Montseny y los Pirineos. Es una zona de clima sub-mediterráneo con temperaturas anuales medias de 13ºC y evapotranspiración potencial normalmente superior a la precipitación media. Hidrogeológicamente, la zona estudiada está constituida por una serie de acuíferos localizados en capas de carbonatos y areniscas carbonatadas y confinados por capas de margas. Los distintos niveles acuíferos terciarios están conectados por una importante red de fracturación. Menció et al. (2009) identifican dos sistemas de flujo, uno superficial, correspondiente a los acuíferos libres, que reciben las aplicaciones de purines; y otro profundo, semiconfinado, menos vulnerable a la infiltración de nitrato. Sin embargo, debido a las captaciones, se produce una infiltración vertical forzada de agua desde los acuíferos superiores con un alto contenido en nitrato. La Figura 1 muestra la zona de estudio, junto con las nueve Zonas Vulnerables a la Contaminación por Nitratos de fuentes agrarias (ZVCN) de Cataluña.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Origen del nitrato

Las principales fuentes potenciales de nitrato en el área de estudio son los fertilizantes sintéticos, la nitrificación del amonio contenido en purines o en fertilizantes amoniacales y la mineralización del nitrato del suelo. Para poder usar los isótopos como trazadores del origen del nitrato es imprescindible caracterizar isotópicamente las posibles fuentes de contaminación. Vitòria et al (2004a) determinó la composición isotópica de los fertilizantes más usados en el área de estudio ($\delta^{15}N_{NO3}$ entre -8‰ y +7‰, con un valor medio de 0,0‰, y $\delta^{18}O_{NO3}$ alrededor de +22‰). Vitòria et al. (2004b) fijó el rango de valores de $\delta^{15}N$ del nitrato procedente de la nitrificación del amonio contenido en los purines esperables en la zona de estudio teniendo en cuenta el tiempo de almacenamiento del purín en balsas y suponiendo que durante la nitrificación el amonio se transforma a nitrato completamente ($\delta^{15}N_{NO3}$ entre +8‰ y +15‰). Los valores de $\delta^{18}O$ del nitrato procedente de la nitrificación del amonio contenido en el purín (entre +2,7‰ y +4‰) se han calculado según la ecuación de Anderson y Hooper (1983) y usando además el rango de $\delta^{18}O_{H2O}$ del área de estudio (entre -8,0‰ y -5,1‰, mediana de -6,7‰, *n*=149) y el valor de $\delta^{18}O$ del oxígeno del aire (+23,5‰; Horibe et al., 1973).

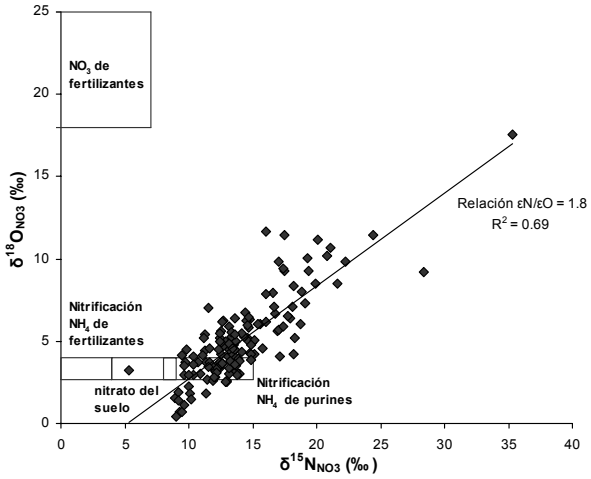

Figura 2. Diagrama $\delta^{15}N_{NO3}$ vs. $\delta^{18}O_{NO3}$ de las muestras estudiadas, junto con la composición isotópica de las posibles fuentes de nitrato (según Vitòria et al., 2004a, 2004b, 2008; Heaton et al., 1986; Mengis et al., 2001).

La figura 2 muestra la composición isotópica del nitrato ($\delta^{15}N$ y $\delta^{18}O_{NO3}$) de las muestras de la zona de estudio, junto con la composición isotópica de las principales fuentes de nitrato. El 40% de las muestras de agua subterránea de la zona de estudio analizadas muestran una composición isotópica que coincide con el rango de valores asignado al nitrato procedente de la nitrificación del amonio contenido en el purín. El resto de muestras, presentan valores de $\delta^{15}N$ y $\delta^{18}O_{NO3}$ más altos, lo que sugiere la existencia de procesos de desnitrificación a partir de nitrato del mismo origen.

3.2. Procesos de desnitrificación

La presencia de determinadas bacterias puede dar lugar a procesos de desnitrificación y, por tanto, a una remediación natural de la contaminación. Las reacciones de desnitrificación describen procesos de destilación Rayleigh (Ec. 1 y 2), donde ε es el factor de enriquecimiento isotópico, que depende de los materiales y las características del acuífero.

$$\delta^{15}N_{residual} = \delta^{15}N_{inicial} + \varepsilon N \ln ([NO_3^-]_{residual} / ([NO_3^-]_{inicial}) \quad (1)$$

$$\delta^{18}O_{residual} = \delta^{18}O_{inicial} + \varepsilon O \ln ([NO_3^-]_{residual} / ([NO_3^-]_{inicial}) \quad (2)$$

Según estas ecuaciones, a medida que disminuye la concentración de nitrato, el nitrato residual se enriquece en ^{15}N y ^{18}O. En la desnitrificación se ha observado que la relación de εN/εO varía entre 1,3 (Fukada et al., 2003) y 2,1 (Böttcher et al., 1990). Otros autores han encontrado valores intermedios entre estos dos extremos (Cey et al., 1999; Mengis et al., 1999; DeVito et al., 2000 y Lehman et al., 2003). En las muestras de Osona se observa correlación positiva (r^2= 0,69) entre $\delta^{15}N_{NO3}$ y $\delta^{18}O_{NO3}$ (Fig. 2), con una relación εN/εO de 1,8, que se encuentra dentro del rango de valores de la bibliografía para la desnitrificación.

3.3. Influencia de la ZNS en la contaminación por nitratos

La concentración de nitrato en el acuífero se encuentra condicionada por los factores meteorológicos acaecidos durante el período de muestreo, de febrero a diciembre de 2005. La precipitación acumulada desde enero a agosto fue inferior a 150 mm, continuando la sequía iniciada en septiembre de 2004. A finales de agosto de 2005 se inició un período lluvioso de tres meses con una precipitación media acumulada de 350 mm, aproximadamente. Este contexto meteorológico permitió observar el papel de la ZNS sobre la contaminación del sistema acuífero y la evolución de la concentración de nitrato bajo distintas condiciones de recarga.

A partir de un inventario de 246 pozos (todos ellos pertenecientes a explotaciones agrícolas o ganaderas), y en concreto de unos 80 que fueron muestreados mensualmente, se ha realizado un seguimiento de la concentración de compuestos de nitrógeno. Los valores de amonio y nitrito no presentan valores elevados (< 0.5 mg/L), exceptuando casos muy concretos; por lo que no constituyen un riesgo. El rango de nitrato más frecuente en todo el registro se sitúa entre 75 y 150 mg/L, habiéndose registrado captaciones con concentraciones continuas superiores a 200 mg/L (Fig. 3). Este seguimiento mensual muestra un aumento generalizado de la concentración de nitrato tras de las intensas precipitaciones de septiembre. La Figura 3 muestra la frecuencia acumulada de la concentración de nitrato durante los meses de sequía (mayo y julio) y con posterioridad a las precipitaciones (septiembre, noviembre y diciembre). De este modo, un 75-90% de los pozos muestreados presentaban un valor de nitrato inferior a 170 mg/L durante el primer semestre de 2005. Con posterioridad a las lluvias, y más concretamente en noviembre, sólo un 55% de los mismos pozos presentaban concentraciones inferiores a este valor, denotando un generalizado aumento de la concentración en casi la mitad de los puntos de muestreo como resultado del lavado del nitrato acumulado en la ZNS.

En términos generales, los pozos más superficiales (<30 m), ubicados en las formaciones cuaternarias o en los niveles terciarios más superficiales, presentan concentraciones elevadas de nitratos, sin variaciones significativas a lo largo del año estudiado. Los pozos con profundidades superiores a los 30 m, ubicados

habitualmente en niveles semiconfinados, presentan una mayor variabilidad de valores, encontrándose entre ellos algunas captaciones con valores muy elevados. En particular, determinados pozos profundos del sector oriental y central de la Plana de Vic han respondido a las precipitaciones de septiembre con un claro aumento de la concentración (Fig. 4).

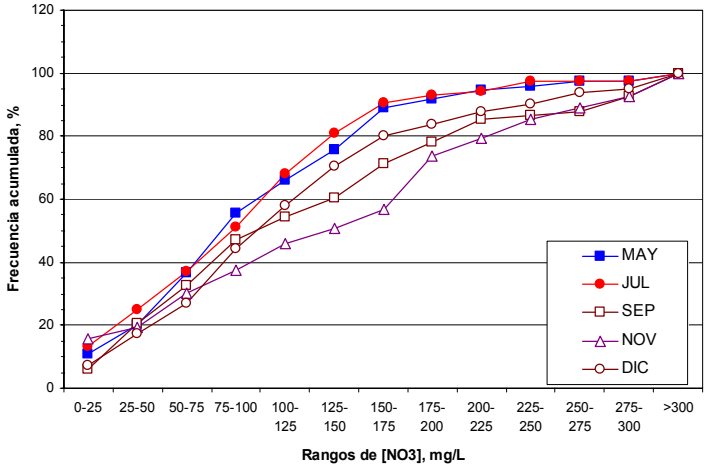

Figura 3. Frecuencia acumulada de la concentración de nitrato en los 80 pozos de muestreo.

En la Figura 4 se distingue la evolución de la concentración de nitrato en distintas captaciones seleccionadas en los municipios de Folgueroles, Gurb y Torelló. En ella se observan distintos comportamientos. Los pozos superficiales de Folgueroles y Torelló (columna izquierda) muestran concentraciones elevadas de nitrato, prácticamente constantes durante los meses de muestreo, presentando los valores mínimos en verano; si bien algunos pozos superficiales de la zona de Gurb (GUR 101) también responden a la recarga de las precipitaciones de agosto-septiembre. Por otro lado, los pozos profundos (columna derecha) muestran una tendencia a disminuir la concentración durante los seis primeros muestreos y un importante y rápido incremento a raíz del periodo lluvioso iniciado a finales de agosto de 2005. También se considera significativo que determinadas captaciones profundas (por ejemplo, TOR004, Fig. 4) mantengan una baja concentración de nitrato durante todo el año de estudio, mostrando el carácter localmente confinado de estos niveles respecto a los acuíferos superiores. Ambos comportamientos de los pozos profundos son característicos del conjunto de la Plana de Vic (Mas-Pla et al., 2006).

Las concentraciones elevadas y temporalmente uniformes de nitrato en los pozos superficiales son consecuencia directa de la aplicación continua del purín como fertilizante. Sin embargo, durante prolongados periodos de sequía la escasa infiltración da lugar a un descenso de las concentraciones de nitrato. En las observaciones en los pozos profundos, concretamente, los bajos valores de nitrato habituales (en algunos casos por debajo de 50 mg/L) y su respuesta a la recarga derivada de las precipitaciones acaecidas a partir de agosto, sugieren que estos niveles acuíferos no adquieren concentraciones de nitrato elevadas en las zonas de recarga, situadas en áreas alejadas, sino que éstas derivan principalmente de la infiltración vertical inducida por los bombeos a través de los niveles semiconfinantes. La naturaleza fracturada del terreno permite este comportamiento.

Las bajas concentraciones de nitrato anteriores a la recarga y un cierto descenso de las mismas desde febrero a agosto se atribuyen al hecho de que la sequía conllevó el agotamiento (parcial) de los niveles superiores. En este caso, los valores muestreados son representativos de la concentración en los niveles profundos. Con la recarga, las captaciones abiertas en toda la longitud del sondeo explotaron agua de todos los niveles, produciéndose una mezcla. Las elevadas concentraciones de los niveles superiores dan lugar a un aumento del

nitrato en el agua bombeada. Se concluye, por tanto, que los datos de nitrato son representativos del pozo, con su propia idiosincrasia, y no son extrapolables al nivel acuífero asignado a la profundidad máxima del cual se abastece.

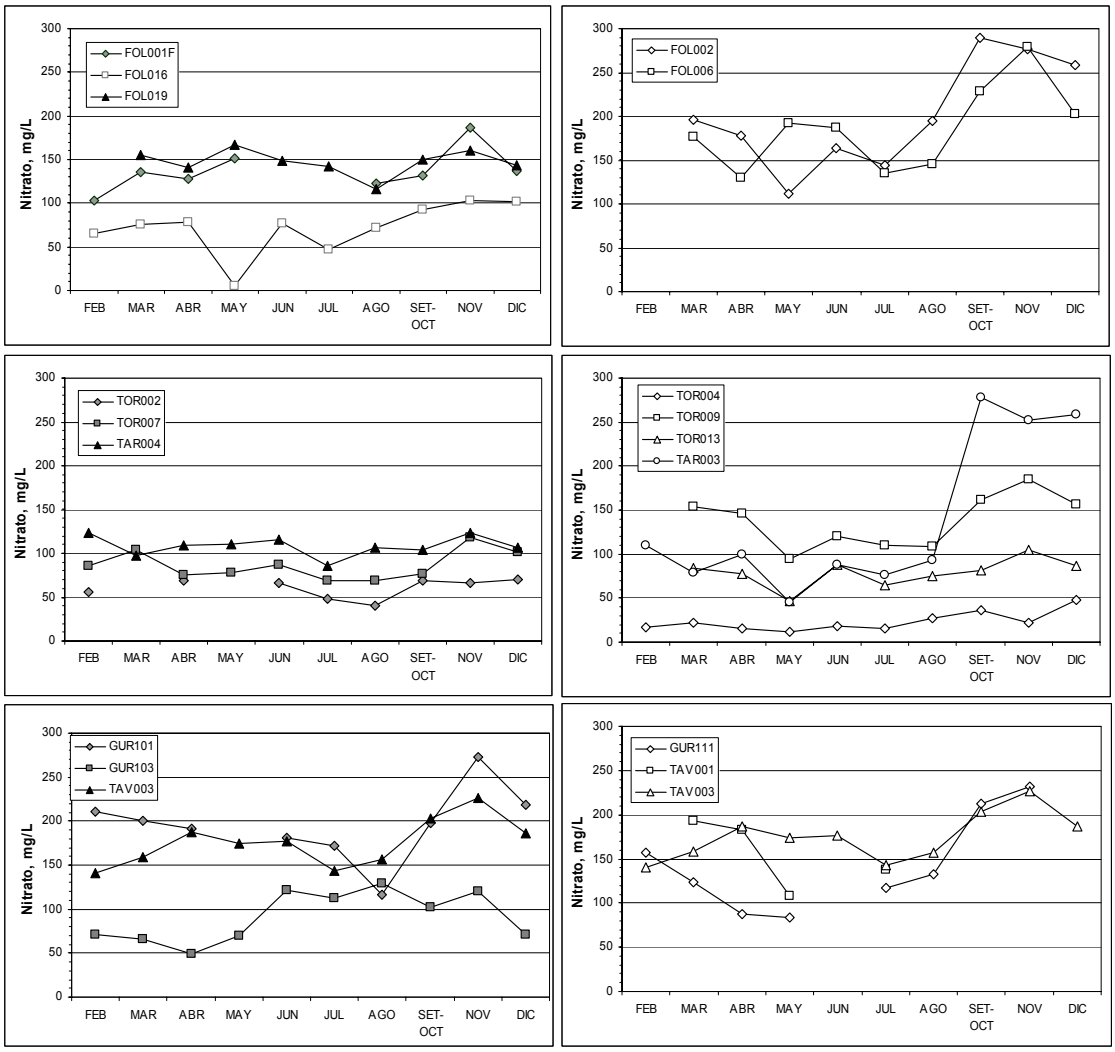

Figura 4. Evolución mensual de la concentración de nitrato en determinados pozos de la Plana de Vic. Los gráficos de la columna izquierda, con símbolos llenos, corresponde a pozos superficiales (< 30 m) y los de la columna derecha, con símbolos vacíos, a pozos profundos (> 30 m) agrupados en distintos sectores.

3.4. Evolución temporal

Para evaluar la evolución temporal de la contaminación y de los procesos de atenuación natural que tienen lugar en el agua subterránea de la zona de estudio se llevaron a cabo varias campañas de muestreo, analizando química e isotópicamente los mismos pozos a lo largo del tiempo. La composición química e isotópica del agua de cada pozo en un determinado momento es resultado del balance entre la entrada de nitrato a la zona saturada y los procesos de desnitrificación. Además, la composición química también se puede ver afectada por procesos de dilución. La entrada de nitrato por lixiviado del nitrato retenido en la

ZNS debería provocar disminución de $\delta^{15}N$ y $\delta^{18}N_{NO3}$, junto con aumento en el contenido en nitrato, sulfato, cloruro y calcio. Como se ha explicado antes, la desnitrificación debería provocar aumento de $\delta^{15}N$ y $\delta^{18}N_{NO3}$, con una relación εN/εO entre 1,3 y 2,1, y disminución de la concentración de nitrato.

La Figura 5 muestra las variaciones en la concentración de nitrato y en $\delta^{15}N$ en las tres campañas de muestreo. En un 40% de los pozos estudiados apenas hay variaciones en la $\delta^{15}N_{NO3}$ y en la concentración en nitrato durante el periodo de tiempo estudiado. Un 32% de los pozos muestran un incremento significativo de la concentración en nitratos sin cambios en la $\delta^{15}N$, lo que indica que la entrada de nitrato procedente de la ZNS tiene la misma composición isotópica que el nitrato de las aguas subterráneas. Estos pozos tienen valores de $\delta^{15}N$ entre +10‰ y +15‰, valores típicos de purines. En siete de los pozos estudiados se observa disminución de la $\delta^{15}N_{NO3}$, acompañado de un incremento en la concentración de nitrato, lo que sugiere que en esas muestras, y durante ese tiempo, la entrada de nitrato es más importante que los procesos de desnitrificación. En cinco pozos, $\delta^{15}N$ aumenta con el tiempo, mientras que la concentración de nitrato disminuye. Además, también se observa aumento en $\delta^{18}N_{NO3}$ (no se muestra en la Fig. 5). En estos pozos, por tanto, la desnitrificación predomina sobre la entrada de nitrato durante el periodo de tiempo estudiado. La relación εN/εO observada en esos cinco pozos varia entre 0,95 y 2,32, siendo coherente con el rango de valores determinados por otros autores (entre 1,3 y 2,1; Fukada et al., 2003; Böttcher et al., 1990).

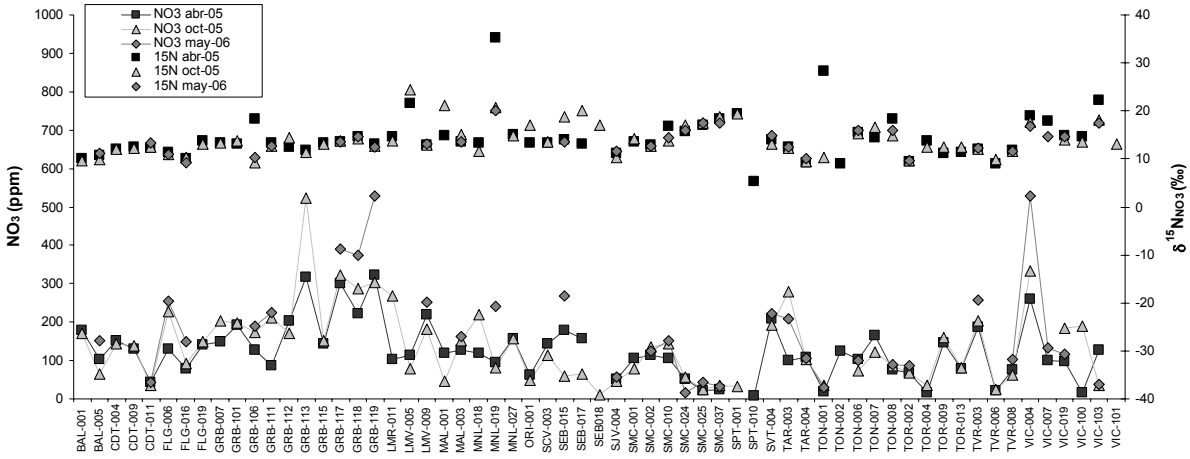

Figura 5. Variaciones de concentración en nitrato y $\delta^{15}N$ de tres campañas (abril 2005, octubre 2005 y mayo 2006)

4. CONCLUSIONES

El estudio multi-isotópico ($\delta^{15}N_{NO3}$, $\delta^{18}O_{NO3}$ y $\delta^{18}O_{H2O}$) del agua subterránea de Osona ha puesto de manifiesto que los residuos ganaderos son el principal origen del nitrato en el agua subterránea. En la zona hay una importante actividad ganadera, que genera grandes cantidades de residuos orgánicos, principalmente purines, que son aplicados a los campos como fertilizantes. Estos residuos orgánicos contienen amonio, que en la zona no saturada nitrifica a nitrato. Si la cantidad de nitratos supera la necesidad del cultivo o la nitrificación tiene lugar fuera del alcance de las raíces, los nitratos se lixivian en profundidad, llegando al agua subterránea. Los resultados del análisis multi-isotópico del agua subterránea demuestran además que existen procesos de atenuación natural de la contaminación. Durante el periodo de tiempo estudiado, en algunos pozos se observa un predominio de la entrada de nitrato al agua subterránea a través de la lixiviación del nitrato acumulado en la ZNS, y en otros pozos se observa una reducción de nitrato por desnitrificación en la zona saturada. Para poder hacer predicciones futuras de la evolución de la contaminación son necesarios estudios de detalle sobre la dinámica del nitrato en la ZNS, su infiltración en

profundidad, la cinética de las reacciones de desnitrificación que tienen lugar en la zona saturada y las entradas y salidas de nitrato del sistema para conocer el balance entre desnitrificación y lixiviación del nitrato de la ZNS.

Agradecimientos. Este estudio ha sido financiado por los proyectos MCYT CGL2008-06373-C01-03/BTE y SGR2009, así como un contrato con el Consell Comarcal d'Osona, la Agència Catalana de l'Aigua, y la empresa Assaporc. También queremos agradecer la colaboración de los Serveis Científics Tècnics de la Universidad de Barcelona.

REFERENCIAS

Andersson, K.K., y Hooper, A.B., 1983. O_2 and H_2O are each the source of one O in NO_2^- produced from NH_3 by Nitrosomonas: ^{15}N-NMR evidence. *FEBS Lett. 164,* 236-240.

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

Cey, E.E., Rudolph, D.L., Aravena, R., y Parkin, G., 1999. Role of the riparian zone in controlling the distribution and fate of agricultural nitrogen near a small stream in southern Ontario. *J. Contam. Hydrol. 37,* 45-67.

Comly, H.H., 1945. Cyanosis in infants caused by nitrates in well water. *J. Amer. Med. Assoc. 129,* 112-116.

Devito, K.J., Fitzgerald, D., Hill, A.R., y Aravena, R., 2000. Nitrate dynamics in relation to lithology and hydrologic flow path in a river riparian zone. *J. Environ. Qual. 29,* 1075-1084.

Fukada, T., Hiscock, K.M., Dennis, P.F., y Grischek, T., 2003. A dual isotope approach to identify denitrification in groundwater at a river-bank infiltration site. *Water Res. 37,* 3070-3078.

Heaton, T.H.E., 1986. Isotopic studies of nitrogen pollution in the hydrosphere and atmosphere - A review. *Chem. Geol. 59,* 87-102.

Horibe, Y., Shigehara, K., y Takakuwa, Y., 1973. Isotope separation factor of carbon dioxide–water system and isotopic composition of atmospheric oxygen. *J. Geophys. Res. 78,* 2625-2629.

Kendall, C., Elliott, E.M., y Wankel, S.D., 2007. Tracing anthropogenic inputs of nitrogen to ecosystems, En *Stable Isotopes in Ecology and Environmental Science*. Michener, R.H., y Lajtha, K. (eds), Blackwell Publishing, pp. 375- 449.

Lehmann, M.F., Reichert, P., Bernasconi, S.M., Barbieri, A., y McKenzie, J.A., 2003. Modelling nitrogen and oxygen isotope fractionation during denitrification in a lacustrine redox-transition zone. *Geochim. Cosmochim. Acta. 67,* 2529-2542.

Magee, P.N., y Barnes, J.M., 1956. The production of malignant primary hepatic tumors in the rat by feeding dimethylnitrosamine. *Br. J. Cancer. 10,* 114-122.

Mas-Pla, J., Menció, A., Soler, A. y Otero, N., 2006. *Evaluación de la contaminación por nitratos de las aguas subterráneas de la Plana de Vic*, C.C. Osona, ACA, ASSAPORC, inédito.

Menció, A., Mas-Pla, J., Otero, N., y Soler, A., 2009. Nitrate pollution in a fractured multilayered aquifer under continuous groundwater explotation: The case of the Plana de Vic (Osona, NE Spain). *J. Hydrol*., enviado.

Mengis, M., Schif, S.L., Harris, M., English, M.C., Aravena, R., Elgood, R.J., y MacLean, A., 1999. Multiple geochemical and isotopic approaches for assessing ground water NO3 elimination in a riparian zone. *Ground Water. 37,* 448-457.

Mengis, M., Walther, U., Bernasconi, S.M., y Wehrli, B., 2001. Limitations of using δ^{18}O for the source identification of nitrate in agricultural soils. *Environ. Sci. Technol. 35,* 1840-1844.

Vitòria, L., Otero, N., Soler, A., y Canals, A., 2004a. Fertilizer characterization: Isotopic data (N, S, O, C, and Sr). *Environ. Sci. Technol. 38,* 3254-3262.

Vitòria, L., Grandia, F., y Soler, A., 2004b. Evolution of the chemical (NH_4) and isotopic (δ^{15}N-NH_4) composition of pig manure stored in an experimental pit. En *Isotope Hydrology and Integrated Water Resources Management*. Viena: International Atomic Energy Agency, pp. 260-261.

Vitòria, L., Soler, A., Canals, A., y 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.

Volkmer, B.G., Ernst, B., Simon, J., Kuefer, R., Bartsch Jr, G., Bach, D., y Gschwend, J.E., 2005. Influence of nitrate levels in drinking water on urological malignancies: A community-based cohort study. *Br. J. Urol. Int. 95,* 972-976.

Ward, M.H., deKok, T.M., Levallois, P., Brender, J., Gulis, G., Nolan, B.T., y VanDerslice, J., 2005. Workgroup report: Drinking-water nitrate and health-recent findings and research needs. *Environ. Health Perspect. 113,* 1607-1614.