

FUNCIONALIDAD DEL HUMEDAL DE SALBURUA (PAIS VASCO) EN LA ELIMINACIÓN DE COMPUESTOS NITROGENADOS. ENSAYOS EN COLUMNAS DE SUELO EN LABORATORIO.

E. Ruiz¹, N. de Miguel¹, M. Martínez², C. García², J. A. Uriarte², I. Antigüedad², J.M. Sánchez-Pérez³

⁽¹⁾ Departamento de Ingeniería Química y del Medio Ambiente, Universidad del País Vasco, 48013 Bilbao. País Vasco (iaprue@bi.ehu.es)

⁽²⁾ Departamento de Geodinámica, Universidad del País Vasco, 48940 Leioa. País Vasco.

⁽³⁾ Laboratoire d'Ecologie des Hydrosystèmes, UMR 5571 CNRS, Université Paul Sabatier, 31055 Toulouse, Francia

RESUMEN

La evidencia de pérdida de nitratos en las aguas del humedal de Salburua ha llevado, entre otras investigaciones, a la experimentación en laboratorio con columnas de suelo de la zona. Se ha trabajado con cuatro columnas de dos zonas diferentes del humedal, lixiviadas con agua desionizada (columnas 1, 2) y con una solución de nitratos de 10,97 mg NNO_3/L (columnas 3 y 4), operando con dos flujos diferentes de 165 mL/día y 22 mL/día. Se han determinado el volumen de lixiviado, pH, nitratos, nitritos y amoníaco. El nitrógeno lixiviado es mayor en la columna 1 (17,2 mg Ntotal) que en la 2 (8,19 mg Ntotal), aumentando el contenido de amoníaco con flujo bajo. La cantidad de Ntotal lixiviado es un 77,4 % del NNO_3 adicionado operando con flujo bajo (columna 3), con un contenido de nitrógeno amoniacal del 26,29 % del Ntotal. La cantidad lixiviada en la columna 4 supone un 42,57 % del NNO_3 adicionado, con tasas de desnitrificación del orden de 0,199 mg N/día*kg suelo seco.

1. Introducción

En los últimos años el Ayuntamiento de Vitoria-Gasteiz (Alava, País Vasco) ha recuperado varias zonas peri-urbanas de interés naturalístico como parte del Anillo Verde de la ciudad. Una de esas zonas es el Humedal de Salburua, dentro de la declarada Zona Vulnerable a la contaminación por nitratos de origen agrícola (según la Directiva 91/676/CEE) del acuífero cuaternario de Vitoria-Gasteiz. Este Humedal está formado por las llamadas Balsas de Betoño y Zurbano. Esta última posee una extensión de 24 Ha y, a diferencia de la de Betoño, no se encuentra influenciada, al menos por ahora, por la expansión urbanística de la ciudad. En el año 1998 se procedió a la recuperación de la Balsa de Zurbano mediante el cierre de la principal acequia de drenaje (Canal de la Balsa) que hasta ese momento aseguraba el rápido drenaje del área y su utilización para prácticas agrícolas, si bien con problemas al tratarse la Balsa de una zona de descarga natural del acuífero cuaternario.

El cierre de la acequia produjo un significativo ascenso del nivel freático. El único aporte que recibe la Balsa es el proveniente de las aguas subterráneas, bien directamente bien a través de las acequias de drenaje procedentes de las áreas de cultivo situadas aguas arriba. Aunque la concentración de nitratos es elevada en las aguas de entrada a la Balsa ($>50 \text{ mg NO}_3^-/\text{L}$) en la salida no se supera los 10 mg NO_3^-/L , y en algunos piezómetros del entorno se encuentra incluso por debajo del límite de detección. Entre los procesos conducentes a esta pérdida de nitratos nos interesa ahora el de la desnitrificación. En efecto, la presencia de una importante capa de arcillas (hasta 2 m), que proporciona un carácter localmente semiconfinado al acuífero, los bajos gradientes hidráulicos, el alto contenido en materia orgánica de los suelos, su humedad permanentemente alta y el bajo contenido de oxígeno disuelto en las aguas, son factores que favorecen notablemente ese proceso. Así, el humedal ahora recuperado cumple una importante función depuradora ambiental (García-Linares et al., 2003).

Los nitratos se ven afectados durante su transporte en el flujo subterráneo por un conjunto de factores físicos y químicos que influyen en su movimiento, transformación y distribución. En general, la lentitud con la que evoluciona el contaminante obedece a varios factores: acciones de oxidación-reducción (nitrificación-desnitrificación), procesos de adsorción y absorción, volatilización de amoníaco y mineralización de compuestos nitrogenados (Hill, 1996; Hunter et al, 1998).

En un estudio realizado anteriormente por el Grupo de Hidrogeología de la Universidad del País Vasco y el Laboratoire d'Ecologie des Hydrosystèmes de Toulouse se midió la tasa de desnitrificación, mediante el método por bloqueo con acetileno, en varios suelos del entorno de la Balsa de Zurbano. El rango de desnitrificación medido era más elevado en horizontes superiores (entre 18,7 y 20,3 mgN/día*kg de suelo) y disminuía en profundidad a medida que el contenido de materia orgánica iba disminuyendo (Sánchez-Pérez et al. 2003).

El principal objetivo del presente estudio es analizar más en profundidad los procesos relacionados con la evolución de los compuestos nitrogenados (nitratos, nitritos y amonio) en los suelos del entorno de la Balsa de Zurbano. Se centra en el seguimiento controlado de esos compuestos en laboratorio en columnas de suelo inalteradas. Se trata de un estudio que continua efectuándose con columnas de diferentes puntos de ese entorno.

2. Experimentación

2.1. Suelos

El estudio se realizó sobre columnas de suelo inalteradas de la zona de la Balsa de Zurbano (Vitoria-Gasteiz) (Figura 1). La Balsa tiene una extensión de 24 ha. Los depósitos, constituidos por limos, arcillas, arenas y gravas, en diferente proporción y secuencia, forman en el área de la Balsa un acuífero de carácter general semiconfinado. Estos depósitos descansan sobre un sustrato margoso, de carácter impermeable. El nivel piezométrico se encuentra aquí a una profundidad que oscila entre los 2.5 m, en estiaje avanzado, y su afloramiento en áreas encharcadas en periodos de fuertes lluvias.

Se ha trabajado con cuatro columnas de dos zonas diferentes del entorno de la Balsa, zona A (columnas 1 y 3) y B (columnas 2 y 4). Las columnas (1, 2) han sido lixiviadas con agua desionizada, y las otras dos (3, 4) con aguas de 50 mg/L de NO_3 (10,94 mg NNO_3 /L) operando con dos flujos ascendentes diferentes de 165 y 22 mL/día, mediante empleo de una bomba peristáltica. Los lixiviados se han recogido de forma periódica en matraces, y se han mantenido refrigerados a 4 °C, o bien se han congelado hasta su análisis químico. Se han realizado análisis de nitratos, nitritos, amoníaco y pH en las muestras de lixiviados.

La Figura 1 muestra la Balsa de Zurbano, los arroyos circundantes, su compuerta de salida (Z-8) y las zonas de muestreo de las columnas de suelo. Los suelos se caracterizaron, tanto física (textura y estructura, principalmente) como químicamente (pH, % humedad, % MO, % NT, C/N, NNH_4 , NNO_3) (Sparks et al., 1996). Los análisis fueron realizados en los laboratorios de NEIKER (Instituto Vasco de Investigación y Desarrollo Agrario) en Derio. La densidad aparente del suelo es de 1200 kg/m³.

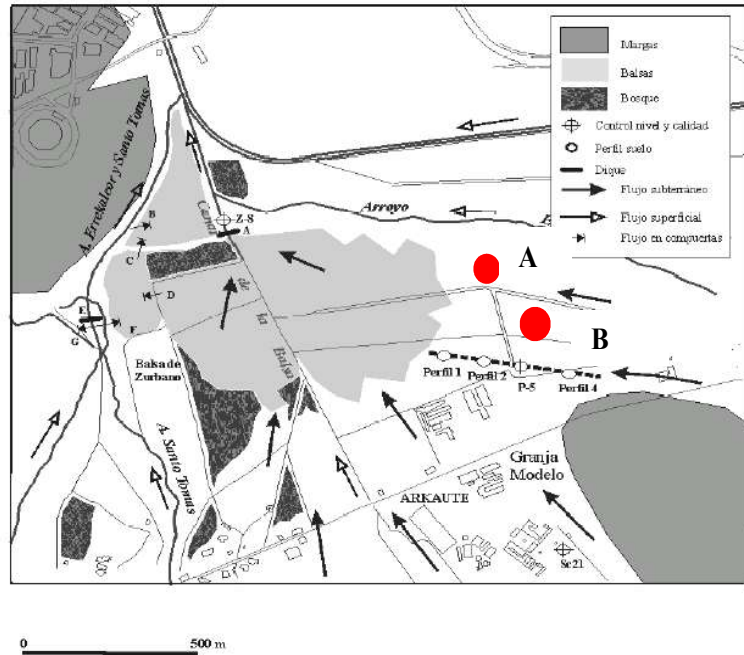


Figura 1. Mapa de la Balsa de Zurbano (al este de Vitoria-Gazteiz).

El suelo de esta zona de la Balsa está formado por un depósito cuaternario, escasamente drenado y húmedo en su totalidad. El suelo de las dos zonas muestreadas, zona A (columnas 1 y 3) y zona B (columnas 2, 4), presenta, cada una, 3 horizontes: un horizonte superficial (A) de color negro pardusco, textura arcillo-arenosa y con abundantes raíces de tamaño fino y muy fino; un horizonte subsuperficial (B1g) de color pardo grisáceo, textura arcillosa y aparición de bandas de oxidación-reducción del hierro y manganeso, aparición de nódulos calcáreos; y un horizonte subsuperficial (B2g) de color pardo-rojizo oscuro, textura arcillo-limosa y abundantes manchas de oxidación-reducción de gran tamaño. El suelo de la zona B (columnas 2 y 4), presenta adicionalmente un cuarto horizonte, subsuperficial (B3g), de textura limo-arenosa, abundantes manchas de oxidación-reducción y abundantes gravas.

Tabla 1. Características físico-químicas del suelo zona A, columnas 1 y 3

Horizonte	Profundidad cm	pH	MO (%)	NT (%)	C/N	mg NH ₄ /kg suelo	mg NNO ₃ /kg suelo
A	0-40	8,31	3,54	0,24	8,58	1,06	1,99
B1gck	40-90	8,61	1,3	0,1	7,56	0,23	0,08
B2g	90-100	8,58	0,79	0,05	9,19		

Tabla 2. Características físico-químicas del suelo zona B, columnas 2 y 4

Horizonte	Profundidad cm	pH	MO (%)	NT (%)	C/N	mg NH ₄ /kg suelo	mg NNO ₃ /kg suelo
A	0-35	8,3	4,06	0,25	9,44	1,48	1,65
B1g	35-65	8,5	1,19	0,08	8,65	0,62	0,54
B2g	65-85	8,6	0,65	0,04	9,45		
B3g	85-95	8,8	0,27	0,01	15,7		

En el momento de la toma de las columnas de suelo (Enero 2004) el nivel piezométrico alcanzaba prácticamente la superficie del terreno en la zona B. Las características físico-

químicas del suelo de la zona A (Tabla 1) muestran un alto contenido en materia orgánica (% MO), especialmente en el horizonte superficial A (parte superior de la columna), y ligero contenido en N amoniacal y N en forma de nitratos. La relación C/N es especialmente alta en la parte inferior de la columna (perfil B2_g) debido al bajo contenido en nitrógeno total (NT) de la muestra. El suelo de la zona B (Tabla 2) muestra un mayor contenido en materia orgánica (% MO), especialmente en el horizonte superficial (parte superior de la columna), mayores valores de N amoniacal y menor contenido de N en forma de nitratos.

El carácter arcilloso del suelo junto con el alto contenido en MO podría argumentar la capacidad de este suelo para sufrir reacciones de nitrificación-desnitrificación bajo las condiciones existentes en el suelo.

2.2. Ensayos en columnas

Para la obtención de muestras inalteradas de suelo (hasta 1 metro de profundidad) se utilizó un martillo percutor, con tubos de PVC de 1 m de longitud y 45 mm de diámetro. Las columnas se lixiviaron en laboratorio, en continuo, con flujo ascendente usando una bomba peristáltica, operando con un flujo teórico de 165 mL/día. Dos columnas, 1, 2, se utilizaron como control (se lixiviarán con agua destilada, sin nitratos) y las columnas 3, 4, se alimentaron con una disolución de nitratos (50 mg/L $\text{NO}_3^- = 10.94 \text{ mg NNO}_3^-/\text{L}$) (Figura 2)

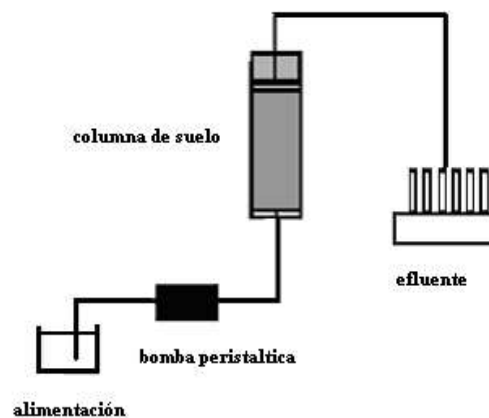


Figura 2. Montaje utilizado para las experiencias en columnas.

Los lixiviados se recogieron en la zona superior de la columna. El flujo se alimentó por la parte baja de la columna (horizontes más profundos) con objeto de simular mejor el flujo natural en la zona húmeda, que, como se ha dicho, es una zona de descarga de las aguas subterráneas del acuífero a través de un notable paquete de naturaleza limo-arcillosa, en un régimen de semiconfinamiento. Los lixiviados se filtraron con filtro Whatman de 0.45 μm y se analizaron de forma periódica. Las determinaciones analíticas realizadas fueron: pH, nitratos, nitritos y amoníaco. (APHA,1998).

3. Resultados y discusión

Las condiciones de operación de cada columna y el resumen de las cantidades de nitrógeno acumulado en el lixiviado, como nitritos, amoníaco y nitratos, expresado como mg N, para las diferentes experiencias se recogen en la Tabla 3. Se considera, para la columna 4, dos flujos

diferentes de operación ,ya que aunque el flujo teórico fue de 165 mL/día, la columna ha funcionado con flujos experimentales de 165 mL/día y 22 mL/día. Dicha variación de flujo estaría motivado por procesos biológicos que se comentan más adelante y que repercuten en la lixiviación.

El lixiviado de la columna 1 (control zona A) presenta un mayor contenido en nitrógeno (17,2 mg NTotal) que el de columna 2 (control zona B) con 8,19 mg NTotal. Del nitrógeno total lixiviado en la columna 1 un 89,9 % son nitratos, procedente, principalmente, de la etapa de operación con flujo alto, mientras que el contenido en amoniaco aumenta con flujo bajo. En la columna 2, con flujo alto, un 83,5 % del Ntotal está como nitratos y un 15,8% como amoniaco.

La cantidad de nitratos adicionada a la columna 3 fue de 21 mg NNO_3 frente a los 123,8 de la columna 4. El comportamiento de ambas columnas ante la adición de la solución de nitratos es muy diferente. La columna 3, flujo bajo, lixivía un 77,4 % del nitrógeno adicionado, con un contenido de nitrógeno amoniacal de 26,29 % respecto al Ntotal. La columna 4 lixivía en total un 42,57 % del NNO_3 adicionado. Los datos sugieren una mayor pérdida de nitrógeno en el lixiviado a flujos altos, probablemente por formación de productos gaseosos (óxidos de nitrógeno, N_2 gas).

Tabla 3. Contenidos de nitrógeno acumulado como nitritos, amoniaco, nitratos en el lixiviado, expresado como mg N, para las diferentes experiencias.

	Flujo mL/día	Tiempo lixiviación días	mL lixiviado acumulados	mg NNO_3 adicionados	mg NNO_2	mg NNH_4	mg NNO_3	mg NTotal
Columna 1	165	53	5540	0	0,0799	0,26	12,27	12,61
	22	136	1206		0,0985	1,3	3,19	4,59
Columna 2	165	70	10967	0	0,0568	1,296	6,841	8,194
Columna 3	22	189	1923	21,035	0,06	4,28	11,94	16,28
Columna 4 *	165	85	9915	108,45	0,7902	1,13	49,46	51,38
	22	55	1404	15,37	0,011	0,15	1,17	1,33

**Se ha trabajado con un único flujo teórico de 165 mL/día, no obstante se incluyen las dos etapas de funcionamiento de la columna*

3.1. Efecto del flujo en la lixiviación de compuestos nitrogenados

En las experiencias realizadas se ha operado con dos flujos teóricos (θ) diferentes, flujo alto de 165 mL/día y flujo bajo de 22 mL/día (medidos a la salida de la bomba peristáltica sin conectar a las columnas). La columna 1 (control) ha sido lixiviada con flujo alto durante los primeros 53 días y flujo bajo durante 136 días; la columna 2 (control) con flujo alto durante 70 días. Las columnas lixiviadas sólo con solución de nitratos (columnas 3 y 4) lo fueron con flujo bajo y alto, respectivamente.

El volumen acumulado de lixiviado (λ mL) muestra una dependencia lineal respecto del tiempo (días). Las ecuaciones de ajuste obtenidas dependen del flujo teórico usado y son las siguientes:

Columna 1 (Control zona A)

$$\begin{array}{lll} \theta = 165 \text{ mL/día} & \lambda = 119,156 * t - 452,166 & R^2 = 0,9825 \\ \theta = 22 \text{ mL/día} & \lambda = 7,77 * t + 5223,94 & R^2 = 0,9962 \end{array}$$

Columna 2 (Control zona B)

$$\theta = 165 \text{ mL/día} \quad \lambda = 157,98 * t - 420,04 \quad R^2 = 0,9988$$

Columna 3 (NNO₃, zona A)

$$\theta = 22 \text{ mL/día} \quad \lambda = 9,806 * t - 98,2899 \quad R^2 = 0,9828$$

Columna 4 (NNO₃, zona B)

$$\begin{array}{lll} \theta = 165 \text{ mL/día} & \lambda = 139,18 * t - 1266,3 & R^2 = 0,998 \\ \theta = 22 \text{ mL/día} & \lambda = 25,74 * t + 7785,6 & R^2 = 0,9954 \end{array}$$

El comportamiento diferente de las columnas 1 (zona A) y 2 (zona B) a flujo alto puede ser debido al distinto grado de humedad existente en las zonas. La zona B presentó humedad en su totalidad mientras que la zona A sólo en los horizontes subsuperficiales. También puede asociarse a las diferentes características morfométricas de las zonas, ya que la zona B presentó un perfil B3g subsuperficial con sustrato limo-arenoso de mayor permeabilidad que el arcilloso presente en la zona A (Arrate, 1994).

La comparación de la lixiviación con agua o con solución de nitratos puede realizarse para la zona B, en cuyas columnas (2, 4) se operó todo el tiempo a flujo teórico alto (aunque en la columna 4 se consideran dos flujos diferentes). Las ecuaciones incluidas no muestran con claridad que la lixiviación con agua fue mucho mayor que con solución de nitratos. Este hecho resulta patente si se comparan los volúmenes lixiviados al cabo de 70 (columna 2) y 85 días (columna 4), que fueron de 10967 y 9915 mL, respectivamente. La menor lixiviación con solución de nitratos puede atribuirse a la ocurrencia de mayor desarrollo bacteriano en presencia de nitratos, lo que provoca una disminución de la permeabilidad del suelo (Devito et al., 2000).

3.2.- Solubilización y transformaciones de compuestos nitrogenados del suelo (control)

La evolución de los compuestos nitrogenados del suelo, expresados como mg NNO₃/L, mg NNO₂/L y mg NNH₄/L, con el volumen acumulado de lixiviado, expresado en mL, en las columnas 1 y 2 (control) se presenta en las Figuras 3a y 3b. Existe una dependencia con el flujo (θ). A flujos altos en ambas columnas (ver también Tabla 3) se produce una solubilización de nitratos con escasa presencia de nitritos y amoníaco en el lixiviado; la disminución del flujo en la columna 1 produce un aumento de amoníaco, nitritos y nitratos.

Se han podido establecer relaciones entre los nitratos solubilizados y el volumen de lixiviado acumulado, obteniéndose ecuaciones de ajuste de tipo exponencial:

$$\text{Columna 1: } \text{mg NNO}_3/\text{L} = 5,4022e^{-0,0003 * \lambda} \quad R^2 = 0,9545$$

$$\text{Columna 2: } \text{mg NNO}_3/\text{L} = 3,4339e^{-0,0005 * \lambda} \quad R^2 = 0,9212$$

Considerando que la solubilización total de los nitratos del suelo, en ambas columnas, se produce con un volumen de lixiviado acumulado de 5000 mL (ver Figura 3a y 3b), se podría establecer la cantidad de nitratos existente inicialmente en el suelo de la columna 1 respecto a la columna 2. La relación es 1,6 veces superior en la columna 1 con tasas de lixiviación de 2,1 mg $\text{NNO}_3/\text{día}$ y 1,3 mg $\text{NNO}_3/\text{día}$ respectivamente.

La disminución del flujo favorece las reacciones de degradación del nitrógeno orgánico del suelo aumentando el contenido en amoníaco en la columna 1 (Figura 3a), debido inicialmente a reacciones de mineralización del nitrógeno orgánico (amonificación). La posterior oxidación del amoníaco a nitratos generaría un aumento del contenido de nitritos y nitratos en el lixiviado. Debido a que normalmente el nitrito se transforma en nitrato con mayor rapidez que se produce, los niveles de nitrito en los suelos son muy bajos en comparación con los de nitrato. El mayor tiempo de permanencia del flujo (agua) en la columna 1 favorecería la disolución de materia orgánica del suelo y posterior oxidación a amoníaco y nitratos bajo las condiciones aerobias generadas en la parte superior de la columna. Dichos procesos incrementarían el contenido de CO_2 en el agua de los poros y del propio lixiviado, repercutiendo en una disminución del pH del lixiviado (Eiswirth y Hötzl, 1997).

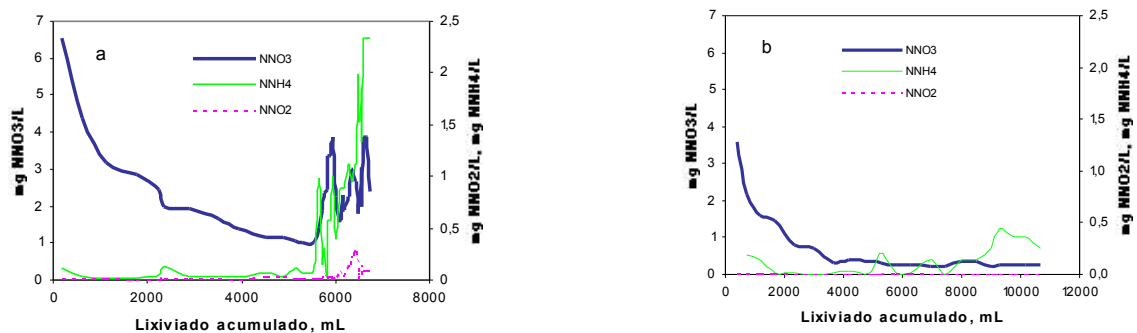


Figura 3. Evolución de nitratos, nitritos y amoníaco con el volumen de lixiviado acumulado para la columna 1 (a) y columna 2 (b).

3.3. Efecto de la adición de nitratos

La Figura 4 muestra la evolución del NTOTAL lixiviado en función del aportado a lo largo del período de lixiviación para las columnas 3 y 4, tratadas con una solución de nitratos constante de 10,97 mg NNO_3/L . Se observa una pérdida de NTOTAL en el lixiviado en ambas columnas, siendo mucho mayor en la columna 4, y especialmente visible en la etapa final de operación.

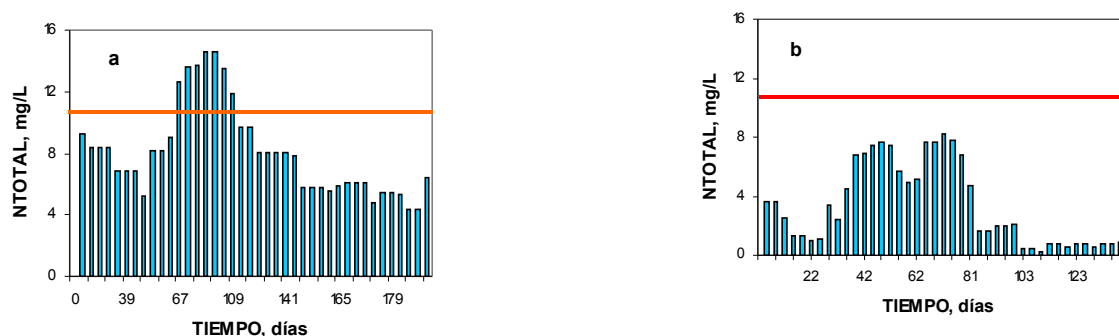


Figura 4. NTOTAL aportado (—) y lixiviado (|) para la columna 3 (a) y la columna 4 (b).

La columna 3, operada a flujo bajo, presenta un máximo de N_{Total} a 100 días de operación con contenidos superiores a los aportados; la existencia de reacciones de nitrificación comentadas en la columna 1 explicaría este aumento. Dicha nitrificación provocaría una disminución de los pH del lixiviado de la columna 3 (Figura 5) desde 8,3 hasta 7,2 (Brun y Engesgaard, 1994). Después de ese máximo se produce una disminución paulatina del N_{Total} hasta el final de la operación, asociada probablemente a reacciones de reducción de nitratos, por oxidación del amonio en condiciones de ausencia de oxígeno (anóxicas) usando el nitrato como aceptor de electrones, generando gas nitrógeno (ec. 3).

La pérdida de nitrógeno en el lixiviado es especialmente importante en la columna 4 y podría ser debida a diferentes reacciones de reducción de nitratos: desnitrificación a N_{2(gas)} (ec. 1), reducción disimilativa a amonio (ec. 2), o bien por oxidación del amonio en condiciones de ausencia de oxígeno (anóxicas) usando el nitrato como aceptor de electrones y generando gas nitrógeno. (ec. 3).

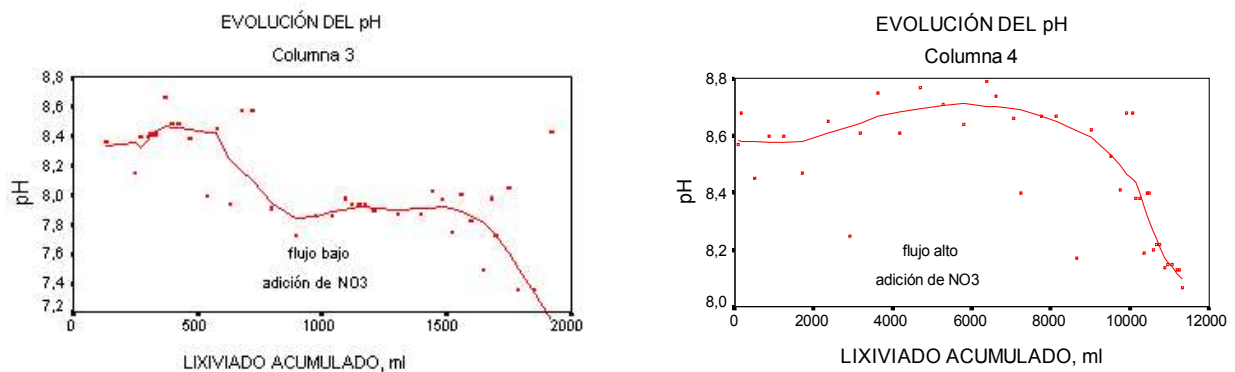
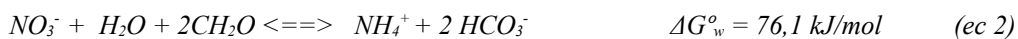
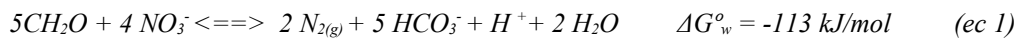


Figura 5. Evolución del pH del lixiviado en la columna 3 y 4.

En la columna 3 la pérdida de nitrógeno como nitratos repercute en el aumento del nitrógeno amoniacal (Figura 6a) y que correspondería a un 26,3 % del nitrógeno lixiviado (Tabla 3); el resto se transformaría a forma gaseosa, probablemente como óxidos de nitrógeno o N₂.

La evolución del contenido en nitratos en la columna 4 (Figura 6b). muestra picos asociados a procesos de desnitrificación (Ernstsen et al, 1998a) en los 55 días de operación (correspondiente a un volumen acumulado de 7000 mL según Figura 6b) y una disminución del NNO₃ en la etapa final (Figura 6b) en ese momento la columna comienza a trabajar a flujos bajos (ver Tabla 3). El elevado grado de saturación del suelo en esta columna (Jørgensen, 1995), el alto contenido en nitratos aportados a flujo alto, y la falta de oxígeno favorecería el desarrollo de microorganismos que emplean nitrato en vez de oxígeno en su respiración produciendo la desnitrificación (Korom, 1992). El alto crecimiento bacteriano y la generación de gases modificarían la permeabilidad del suelo y se produciría una disminución del volumen lixiviado (Jørgensen et al, 2004). Este hecho justificaría el haber considerado dos flujos diferentes a la hora de presentar y discutir los datos de la columna 4, uno de 165 mL/día

durante los primeros 85 días de lixiviación, y otro de aproximadamente 22 mL/día, que se mantiene hasta el final de operación de la columna.

El diferente comportamiento de la columna 4 ante la lixiviación ha requerido considerar las distintas condiciones de flujo experimental detectadas. En la Tabla 3 se muestran las cantidades de compuestos nitrogenados lixiviados considerando la etapa inicial con lixiviación a flujo alto y la etapa final donde la modificación de las características del suelo hacen disminuir el flujo. Los datos de N inorgánico lixiviado, expresados como mg N acumulado (Tabla 3), muestran cómo a flujo bajo el nitrógeno lixiviado prácticamente corresponde a nitratos, por lo que la reacción de desnitrificación (ec. 1) estaría favorecida respecto a la amonificación (ec. 2) y, por lo tanto, se puede considerar que todo el nitrato alimentado desde el día 85 se transforma a óxidos de nitrógeno, o a $N_{2(g)}$. Se podría calcular la tasa de desnitrificación del suelo a partir de la cantidad de N introducido en ese período.

La tasa de desnitrificación obtenida es del orden de 0,279 mg N/día. Considerando los datos de humedad del suelo, densidad aparente del suelo y el volumen de la columna 4 se calcula la cantidad de suelo seco en la misma, que es de 1,4 kg. Por lo tanto, la tasa de desnitrificación media en toda la columna sería de 0,199 mg N/día*kg suelo seco. Estos datos son coherentes con los obtenidos en suelos de la zona, donde las tasas de desnitrificación citadas (Sánchez-Pérez et al., 2003) son del orden de 20 mg N/día*kg de suelo en el horizonte A y entre 0.1 y 1,1 mg N/día*kg de suelo en el horizonte B2.

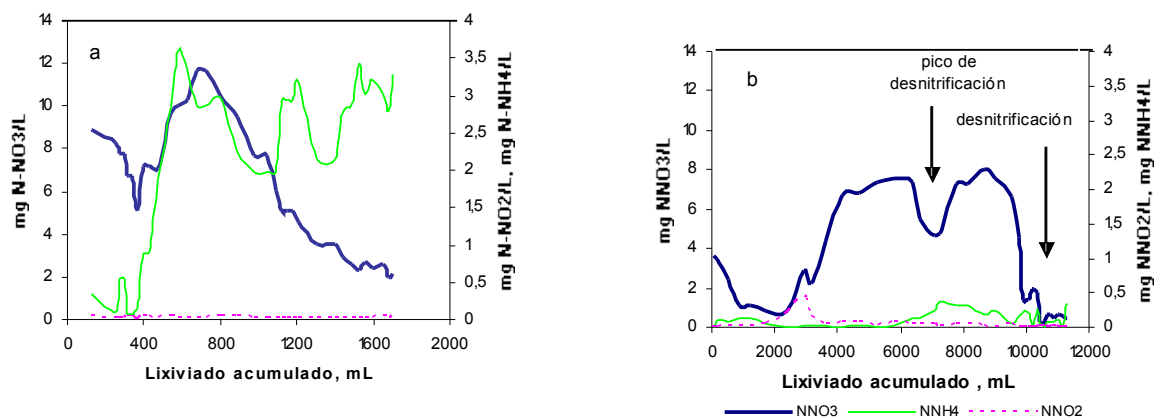


Figura 6. Evolución de nitratos, nitritos y amoniaco con el volumen de lixiviado acumulado para la columna 3 (a) y columna 4 (b)

Agradecimientos. Este trabajo forma parte de la investigación que se lleva a cabo en la Zona Vulnerable del acuífero cuaternario de Vitoria-Gasteiz, promovida, en parte, por la Dirección de Aguas del Gobierno Vasco. Se enmarca en una investigación más amplia sobre técnicas de trazado natural en diferentes sistemas hidrológicos (proyecto REN2002-01705/HID, del MEC).

BIBLIOGRAFÍA

García-Linares, C., Martínez-Santos, M., Martínez-Bilbao, V., Sánchez-Pérez, J.M., Antigüedad, I. (2003). The functionality of a restored wetland in nitrate elimination. The example of the peri-urban wetland of Vitoria-Gasteiz (Basque Country, North Spain). *Hydrology and the Earth Sciences System*, 7 : 109-121.

Hill, A.R. (1996). Nitrate removal in stream riparian zones. *J. Environ. Qual.* 25:743–755.

Hunter, K.S., Wang, Y., VanCappellen, P. (1998). Kinetic modeling of microbially-driven redox chemistry of subsurface environments: coupling transport, microbial metabolism and geochemistry. *J. Hydrol.* 209: 53-80.

Sánchez-Pérez, J.M., Iribar, A., Martínez, M., García-Linares, C., Antigüedad, I. (2003). Eliminación de nitratos por desnitrificación en la zona no saturada del suelo en un humedal del cinturón peri-urbano de Vitoria-Gasteiz. *Estudios de la Zona No Saturada del Suelo*, Vol. VI (Eds: J. Alvarez-Benedí y P. Marinero). 385-390. Valladolid

Sparks, D.L., A.L. Page, P.A. Helmke, R.H. Loeppert, P.N. Soltanpour, M.A. Tabatabai, C.T. Johnson, M.E. Sumner (1996). *Methods of Soil Analysis: Part 3 Chemical Methods*. Soil Science Society of America Book Series, No. 5. Madison, WI.

APHA, AWWA , WPCF (1998) *Métodos normalizados para el análisis de aguas potables y residuales*. Ed. Díaz de Santos, Madrid.

Devito, K.J., Fitzgerald, D., Hill, A.R., Aravena, R. (2000). Nitrate dynamics in relation to lithology and hydrologic flow path in a river riparian zone. *Journal of Environmental Quality*, 29: 1075-1084.

Arrate I., Sánchez-Pérez, J.M., Antigüedad, I., Vallecillo, M.A, Iribar, V., Ruiz, M. (1997). Groundwater pollution in quaternary aquifer of Vitoria-Gasteiz (Basque Country, Spain) *Envir. Geology*, 30: 257-265.

Eiswirth M. y H. Hotzl (1997). The impact of leaking sewers on urban groundwater. - In: Chilton, J. et al. (ed.): *Groundwater in the urban environment*. Vol. 1: Problems, Processes and Management, pp. 399-404.

Brun A. y P.Engesgaard (1994). A coupled microbiology-geochemistry transport model for saturated groundwater flow.- In: Dracos&Satauffer (eds). *Transport and Reactive Processes in Aquifers*: 457-462.

Ernstsen, V., Gates, W.P., Stucki, J.W., (1998a). Microbial reduction of structural iron in clays. A renewable source of reduction capacity. *J. Environ. Qual.* (27), 761– 766.

Jørgensen, P.R. (1995). Flow and contaminant transport in fractured clayey till. PhD thesis, University of Copenhagen, Denmark.

Korom, S.F. (1992). Natural denitrification in saturated zone: a review. *Water Resour. Res.*: 1657-1668.

(Jørgensen, P.R., Urup, J., Helstrup, T., Jensen M.B., Eiland, F., Vinther, F.P. (2004). Transport and reduction of nitrate in clayey till underneath forest and arable land. *J. Contaminat. Hydrology*: 73: 207–226.