

TESIS DOCTORAL

EL NITRÓGENO EN LAS AGUAS SUBTERRÁNEAS DE LA COMUNIDAD DE MADRID:
DESCRIPCIÓN DE LOS PROCESOS DE CONTAMINACIÓN Y DESARROLLO
DE HERRAMIENTAS PARA LA DESIGNACIÓN DE ZONAS VULNERABLES

JUAN JOSÉ MARTÍNEZ BASTIDA

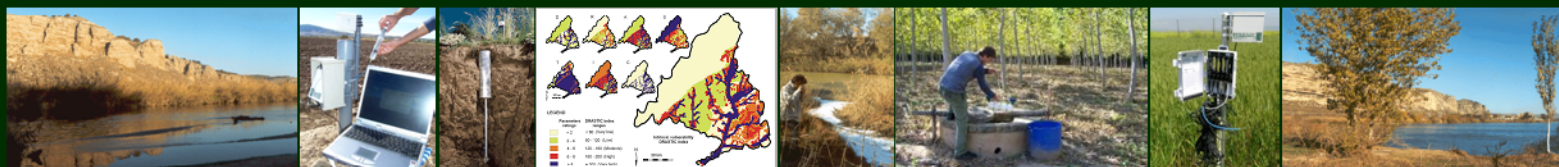
MADRID 2009



Departamento Interuniversitario de Ecología
Universidad de Alcalá de Henares



Instituto de Ciencias Agrarias -CCMA
Consejo Superior de Investigaciones Científicas



TESIS DOCTORAL

**EL NITRÓGENO EN LAS AGUAS SUBTERRÁNEAS DE LA COMUNIDAD DE MADRID:
DESCRIPCIÓN DE LOS PROCESOS DE CONTAMINACIÓN Y DESARROLLO
DE HERRAMIENTAS PARA LA DESIGNACIÓN DE ZONAS VULNERABLES**

JUAN JOSÉ MARTÍNEZ BASTIDA

MADRID 2009

Directora: Dra. M^a de las Mercedes Arauzo Sánchez
Departamento de Contaminación Ambiental
Instituto de Ciencias Agrarias – Centro de Ciencias Medioambientales
Consejo Superior de Investigaciones Científicas



Programa de Doctorado: Cambio Global y Desarrollo Sostenible
Departamento Interuniversitario de Ecología, Universidad de Alcalá de Henares.





Consejo Superior de Investigaciones Científicas

M^a de las Mercedes Arauzo Sánchez, Investigadora Titular de los Organismos Públicos de Investigación, con destino en el Departamento de Contaminación Ambiental del Instituto de Ciencias Agrarias (Centro de Ciencias Medioambientales, Consejo Superior de Investigaciones Científicas)

CERTIFICA

Que Juan José Martínez Bastida ha realizado bajo su dirección la Tesis Doctoral titulada "El nitrógeno en las aguas subterráneas de la Comunidad de Madrid: descripción de los procesos de contaminación y desarrollo de herramientas para la designación de Zonas Vulnerables".

Y para que conste a todos los efectos oportunos, firma este certificado en Madrid, el día 2 de julio de 2009

VºBº. Fdo.:

The image shows a blue circular official stamp of the Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC). The stamp contains the text "CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS" around the perimeter and "CENTRO DE CIENCIAS MEDIOAMBIENTALES" and "CSIC" in the center. To the right of the stamp is a handwritten signature in blue ink that appears to read "J. Arauzo".

JULIO A. CAMARGO BENJUMEDA, Profesor Titular y Director del Departamento de Ecología de la Universidad de Alcalá,

HACE CONSTAR:

Que el trabajo descrito en la presente memoria, titulado "EL NITRÓGENO EN LAS AGUAS SUBTERRÁNEAS DE LA COMUNIDAD DE MADRID: DESCRIPCIÓN DE LOS PROCESOS DE CONTAMINACIÓN Y DESARROLLO DE HERRAMIENTAS PARA LA DESIGNACIÓN DE ZONAS VULNERABLES" realizado por D. Juan José Martínez Bastida, dentro del Programa de Doctorado Cambio Global y Desarrollo Sostenible que coordina el Departamento de Ecología, reúne todos los requisitos necesarios para su aprobación como Tesis doctoral.

Alcalá de Henares, 24 de julio de 2009



ÍNDICE

Agradecimientos	v
RESUMEN	vii
SUMMARY	xi
1. INTRODUCCIÓN GENERAL	1
1.1. USO DEL NITRÓGENO EN EL CONTEXTO AGRÍCOLA	3
1.1.1. IMPLICACIONES MEDIOAMBIENTALES Y SOCIOECÓNOMICAS	3
1.1.2. PERSPECTIVAS DE FUTURO	5
1.2. CICLO DEL NITRÓGENO	6
1.2.1. PROCESOS IMPLICADOS EN EL CICLO DEL NITRÓGENO EN LOS SISTEMAS TERRESTRES.....	8
1.2.2. CICLO DEL NITRÓGENO A ESCALA GLOBAL	9
1.2.3. RIESGOS AMBIENTALES DEBIDOS A LA ALTERACIÓN DEL CICLO DEL NITRÓGENO EN EL CONTEXTO AGRARIO.....	10
1.3. LA CONTAMINACIÓN DIFUSA POR NITRÓGENO DE LOS RECURSOS HÍDRICOS	12
1.3.1. SITUACIÓN A ESCALA MUNDIAL.....	13
1.3.2. SITUACIÓN EN ESPAÑA	14
1.4. RIESGOS SANITARIOS DEL EXCESO DE NITRATO	16
1.5. MARCO LEGAL EN EUROPA	17
1.5.1. DIRECTIVA DE NITRATOS (DIRECTIVA 91/676/CEE)	18
1.5.2. DIRECTIVA MARCO DE AGUA (DIRECTIVA 2000/60/CE).....	19
1.5.3. REFORMA DE LA POLÍTICA AGRARIA COMÚN (REGLAMENTO CE 1782/2003)	22
1.5.4. LÍMITES DE CONCENTRACIÓN DE NITRATO EN LAS AGUAS SEGÚN LOS DISTINTOS USOS	22
1.6. APLICACIÓN DE LA DIRECTIVA DE NITRATOS	23
1.6.1. DESIGNACIÓN DE ZONAS VULNERABLES	24
1.6.2. PROGRAMAS DE ACCIÓN	28
1.6.2.1. REDUCCIÓN DE LOS APORTES DE FERTILIZANTES.....	29
1.6.2.2. OPTIMIZACIÓN DE LOS SISTEMAS DE RIEGO.....	31
1.6.2.3. OTRAS TÉCNICAS DE MANEJO.....	33
1.6.3. SITUACIÓN ACTUAL EN LA DESIGNACIÓN DE ZONAS VULNERABLES A LA CONTAMINACIÓN POR NITRATO DE ORIGEN AGRÍCOLA	33

1.6.3.1.	ZONAS VULNERABLES DECLARADAS EN EUROPA	33
1.6.3.2.	ZONAS VULNERABLES DECLARADAS EN ESPAÑA	36
1.6.4.	DIFICULTADES ASOCIADAS AL CUMPLIMIENTO DE LA DIRECTIVA	38
2.	PRESENTACIÓN DEL ESTUDIO	41
2.1.	MARCO GEOGRÁFICO	43
2.2.	DESCRIPCIÓN DEL MEDIO FÍSICO	45
2.3.	PROBLEMÁTICA ESPECÍFICA EN LA COMUNIDAD DE MADRID.....	48
2.4.	JUSTIFICACIÓN DE LOS TRABAJOS DE INVESTIGACIÓN.....	52
3.	OBJETIVOS	55
4.	TRABAJOS DE INVESTIGACIÓN	61
4.1.	VULNERABILIDAD DE LAS AGUAS SUBTERRÁNEAS EN LA COMUNIDAD DE MADRID	63
	<i>“Intrinsic and specific vulnerability of groundwater in Central Spain: the risk of nitrate pollution”</i> . Hydrogeology Journal (2009): en prensa.	
4.1.1.	INTRODUCCIÓN.....	65
4.1.2.	ÁREA DE ESTUDIO.....	67
4.1.2.1.	CLIMA.....	69
4.1.2.2.	HIDROGEOLOGÍA.....	69
4.1.2.3.	TIPOS DE SUELO.....	70
4.1.2.4.	USOS DEL TERRITORIO.....	71
4.1.3.	MATERIAL Y MÉTODOS.....	72
4.1.3.1.	VULNERABILIDAD INTRÍNSECA.....	72
4.1.3.1.1.	ÍNDICE DRASTIC.....	72
4.1.3.1.2.	ÍNDICE GOD.....	75
4.1.3.2.	VULNERABILIDAD ESPECÍFICA A LA CONTAMINACIÓN POR NITRATO	75
4.1.3.2.1.	EL ÍNDICE CD (MÉTODO ADITIVO).....	75
4.1.3.2.2.	EL ÍNDICE NV (MÉTODO MULTIPLICATIVO).....	77
4.1.3.3.	MAPA DE CONTAMINACIÓN POR NITRATO.....	79
4.1.3.4.	ANÁLISIS ESTADÍSTICO.....	80
4.1.4.	RESULTADOS.....	81
4.1.4.1.	VULNERABILIDAD INTRÍNSECA DE LAS AGUAS SUBTERRÁNEAS SEGÚN LOS ÍNDICES DRASTIC Y GOD.....	81
4.1.4.2.	VULNERABILIDAD ESPECÍFICA DE LAS AGUAS SUBTERRÁNEAS SEGÚN LOS ÍNDICES CD Y NV.....	81

4.1.4.3. CONTAMINACIÓN DE LAS AGUAS SUBTERRÁNEAS POR NITRATO E ÍNDICES DE VULNERABILIDAD.....	84
4.1.5. DISCUSIÓN.....	86
4.1.6. CONCLUSIONES.....	91
4.1.7. BIBLIOGRAFÍA.....	91
4.2. CONTAMINACIÓN POR NITRATO EN LOS PRINCIPALES ACUÍFEROS DE LA ZONA CENTRO DE ESPAÑA	95
<i>“Long-term trends and environmental factors affecting diffuse nitrate pollution in the major aquifers of Central Spain”. The Science Total of Environment (2009): en revisión.</i>	
4.2.1. INTRODUCCIÓN.....	97
4.2.2. ÁREA DE ESTUDIO.....	99
4.2.3. MATERIAL Y MÉTODOS.....	102
4.2.4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	105
4.2.5. CONCLUSIONES.....	112
4.2.6. BIBLIOGRAFÍA.....	113
4.3. CONTAMINACIÓN POR NITRÓGENO EN EL ACUÍFERO CUATERNARIO DE LA CUENCA DEL JARAMA (COMUNIDAD DE MADRID)	117
<i>“Contaminación por nitrógeno en el sistema “río-acuífero aluvial” de la cuenca del Jarama (Comunidad de Madrid, España): ¿Origen agrícola o urbano?” Limnetica 27 (2008): 195-210.</i>	
4.3.1. INTRODUCCIÓN.....	119
4.3.2. MATERIAL Y MÉTODOS.....	121
4.3.2.1. ÁREA DE ESTUDIO.....	121
4.3.2.2. METODOLOGÍA.....	122
4.3.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	126
4.3.4. CONCLUSIONES.....	134
4.3.5. BIBLIOGRAFÍA.....	135
4.4. ESTUDIO DE CAMPO SOBRE LA IDONEIDAD DEL LÍSIMETRO CAPILAR PASIVO DE GEE PARA LA ESTIMACIÓN DEL DRENAJE Y EL NITRATO LIXIVIADO EN ÁREAS ALUVIALES	139
<i>“Field evaluation of Gee Passive Capillary Lysimeters for monitoring drainage in non-gravelly and gravelly alluvial soils: a useful tool to estimate nitrogen leaching from agriculture”. Agricultural Water Management (2009): en revisión.</i>	
4.4.1. INTRODUCCIÓN.....	141
4.4.2. MATERIAL Y MÉTODOS.....	144

4.4.2.1. DESCRIPCIÓN DE LAS ZONAS DE ESTUDIO.....	144
4.4.2.1.1. ZONA 1.....	144
4.4.2.1.2. ZONA 2.....	146
4.4.2.2. MÉTODO DIRECTO PARA LA MEDIDA DEL DRENAJE (LISÍMTERO CAPILAR PASIVO DE GEE) Y PARA LAS ESTIMACIONES DE LOS BALANCES DE AGUA EN EL SUELO Y DEL NITRÓGENO LIXIVIADO ...	147
4.4.2.3. MÉTODO INDIRECTO PARA LAS ESTIMACIONES DE LA EVAPOTRANSPIRACIÓN DEL CULTIVO Y DE LOS BALANCES DE AGUA EN EL SUELO	150
4.4.2.4. EFICIENCIA EN LA MEDIDA DE EL DRENAJE.....	151
4.4.2.5. ANÁLISIS ESTADÍSTICO.	151
4.4.3. RESULTADOS.	152
4.4.3.1. DRENAJE, BALANCES DE AGUA EN EL SUELO Y NITRATO LIXIVIADO EN LA ZONA 1.....	152
4.4.3.2. DRENAJE, BALANCES DE AGUA EN EL SUELO Y NITRATO LIXIVIADO EN LA ZONA 2.....	155
4.4.4. DISCUSIÓN GENERAL	158
4.4.5. RESUMEN Y CONCLUSIONES.	160
4.4.6. BIBLIOGRAFÍA.....	161
5. DISCUSIÓN GENERAL	165
5.1. CONTAMINACIÓN DIFUSA POR NITRÓGENO EN LAS AGUAS SUBTERRÁNEAS DE LA COMUNIDAD DE MADRID	167
5.2. ACTUACIONES NECESARIAS	169
5.3. EFICACIA DE LAS HERRAMIENTAS PROPUESTAS	172
5.4. EL DESAFÍO DE LA SOSTENIBILIDAD EN LA GESTIÓN DE LOS RECURSOS HÍDRICOS Y EL MEDIO AGRARIO	176
6. CONCLUSIONES	179
7. BIBLIOGRAFÍA	185
<i>Lista de figuras</i>	205
<i>Lista de tablas</i>	209

Agradecimientos

Los trabajos de investigación que se presentan en esta Tesis Doctoral han sido financiados por la Consejería de Educación de la Comunidad de Madrid, el Fondo Europeo para Desarrollo Regional y el Fondo Social Europeo (Proyecto GR/AMB/0745/2004), así como por el Ministerio de Ciencia y Tecnología (Plan Nacional de I+D+I 2004-2007, Proyecto AGL2006-07087/AGR). La Consejería de Educación de la Comunidad de Madrid y el Fondo Social Europeo también han financiado la beca de Formación de Personal Investigador que me ha permitido desarrollar mis estudios de doctorado.

Mi primer agradecimiento va dirigido a todos aquellos que han contribuido a hacer factible el trabajo de campo y las tareas de recopilación de datos. Agradezco a los responsables de la Finca El Encín (Instituto Madrileño de Investigación y Desarrollo Rural, Agrario y Alimentario) y a algunos de los agricultores de las Vegas de la Comunidad de Madrid, que nos hayan permitido realizar los muestreos en los pozos de sus fincas, facilitándonos el acceso a los mismos. Mi agradecimiento a la Confederación Hidrográfica del Tajo y al Instituto Geológico y Minero, por el suministro de los datos hidrogeológicos de la región; a Pedro Hernáiz y a todo el personal de la Finca Experimental La Poveda (CCMA), por su siempre amable y eficaz colaboración; al Dr. Kiko Fonseca, por el gran esfuerzo y el enorme derroche de energía realizado durante la instalación de los Lisímetros de Capilaridad Pasiva de Gee, así como por su interés en el trabajo desarrollado; a Gema Rodrigo, por su labor de apoyo en el mantenimiento de los lisímetros. Agradezco muy especialmente a Jesús Ochoa su cercanía y calidez durante las jornadas de muestreo, así como su valiosa, incansable y desinteresada colaboración durante todos estos años de trabajo.

También quiero mostrar mi agradecimiento a las personas del Servicio General de Análisis del CCMA que han participado en algunas de las tareas analíticas, entre los que me gustaría destacar a Octavio Cedenilla, Marisa Andrés, María Luisa Pascual, Margarita Pérez, Margarita Sacristán, Elena Fernández y Luís Cuadra. Una mención especial para Asunción de Diago y David Montero, del Departamento de Contaminación Ambiental (ICA-CCMA), por su colaboración durante gran parte del periodo predoctoral y su grata compañía. Asimismo, mi agradecimiento a aquellos que me han orientado en cuestiones técnicas y científicas, que han estado siempre dispuestos a colaborar y que han mostrado un sincero interés en la línea de investigación que hemos iniciado. Entre ellos me gustaría mencionar a Francisco Javier Fernández-Santos y a las Doctoras Carmen Gutiérrez y Raquel Campos (ICA-CCMA). El Dr. José Antonio Díez, del Departamento de Contaminación Ambiental (ICA-CCMA), ha puesto a mi disposición su dilatada experiencia sobre el Uso Eficiente del Nitrógeno, me ha asesorado en cuestiones científicas y técnicas, me ha invitado a colaborar en algunos de sus proyectos de investigación, y siempre me ha ofrecido su apoyo incondicional. El Dr. Julio Camargo, del Departamento Interuniversitario de Ecología (UAH), ha seguido con gran interés el desarrollo de esta Tesis doctoral, ha aportado útiles sugerencias para su elaboración, y siempre ha estado ahí, dispuesto a colaborar, orientarme y resolver eventualidades.

También quiero expresar mi sincero agradecimiento a todos aquellos que, de un modo u otro, me han acompañado durante estos años haciendo el día a día de mi actividad de doctorando más fácil y agradable. Entre ellos un gran número de compañeros del CCMA: de los Servicios de Biblioteca, Administración, Análisis, Informática, Mantenimiento, Fincas, de los Departamentos del ICA y de IRNA, etc. Sois muchos, gracias a todos. Mi mención especial para el grupo con el que he compartido las comidas a diario, para el “núcleo duro” y el conjunto de integrantes de la “piña cecemeacera”. También quiero resaltar el interés y apoyo constante, especialmente durante esta última larga recta final del trabajo, de mis amigos del entorno alcaláino, salsero, “unguladil” y de Hortaleza.

Agradezco a mis padres su apoyo incondicional y su paciencia durante el largo periplo predoctoral, y su etapa previa. Finalmente, agradezco muy especialmente a María y a Mercedes que hayan confiado en mí y me hayan acogido en su equipo investigador. Con ellas he compartido mi etapa de doctorando, el trabajo de campo, de laboratorio, de prospección, de gabinete, los congresos, los kilómetros y kilómetros muestreando pozos, ríos, suelos, bichos..., en un ambiente admirable y poco habitual de verdadero trabajo en equipo. Gracias a la Dra. María Valladolid Martín, por haber contribuido a mi formación científica, así como por su ayuda incondicional, su constante disposición a atenderme y su intachable labor de supervisión y asesoramiento durante todo el periodo predoctoral; gracias también por su entrega y su imprescindible contribución y aportación durante los muestreos y, sobre todo, por su gran calidad humana. Mi más sincero agradecimiento a la Dra. Mercedes Arauzo Sánchez, por brindarme la oportunidad de llevar a cabo esta Tesis Doctoral y formarme en el ámbito científico. Gracias por su excelente labor de dirección durante todo el periodo predoctoral, por el duro trabajo durante las jornadas de campo, así como por el enorme sacrificio realizado y el tiempo invertido en mi formación y aprendizaje. Gracias también por su inagotable paciencia, su gratificante talante y su incondicional disposición a orientarme en cuestiones científicas, técnicas y personales, así como por su cercanía y el altruismo con que ha acompañado todas sus decisiones como directora de tesis, por haberme hecho sentir uno más del equipo, y por haber creado un clima de confianza que ha hecho más fácil mi etapa como doctorando.

RESUMEN

Los modelos de agricultura intensiva, desarrollados con el fin de resolver la creciente demanda de alimentos en un escenario de incremento progresivo de la población mundial, han desencadenado una serie de procesos nocivos para el medio ambiente, cuyos efectos se manifiestan a escala local, regional, nacional y global. Uno de los procesos más comunes de degradación ambiental derivados de las malas prácticas agrícolas es la contaminación difusa por nitrato de los recursos hídricos subterráneos. En la actualidad, esta problemática está despertando una creciente preocupación en gran parte de la población mundial, por cuanto afecta a la calidad de las aguas para el consumo humano, contribuye a la degradación de los ecosistemas acuáticos (las aguas subterráneas constituyen el caudal de base de muchos ríos, favoreciendo el desarrollo de procesos de eutrofización), e implica una difícil recuperación de los acuíferos una vez han sido contaminados. En Europa, la norma que regula la reducción y prevención de los procesos de contaminación por nitrato de origen agrario de las masas de agua es la Directiva de Nitratos (Directiva 91/676/CEE), si bien la Directiva Marco del Agua y la Directiva de Aguas Subterráneas la complementan y desarrollan. En la Directiva de Nitratos se define como Zona Vulnerable aquella superficie donde se dan procesos de escorrentía o filtración que pueden originar contaminación de las aguas por nitrato, fijándose en 50 mg L^{-1} de nitrato el límite admisible. Si bien es pronto para determinar si las medidas en curso cumplen con el efecto deseado, por el momento, la aplicación de la Directiva de Nitratos ha dado lugar a unos resultados muy limitados debido, entre otras cosas, a la dificultad para abordar los procesos de contaminación difusa, a la carencia de criterios comunes para abordar las directrices que establece la Directiva, a la escasa coordinación entre las distintas administraciones competentes en la gestión de los recursos hídricos y a la frecuente falta de eficiencia en la transferencia tecnológica en el ámbito agrario.

La descripción de los procesos de contaminación por nitrógeno en las aguas subterráneas de la Comunidad de Madrid constituye un reto importante, dado el alto grado de complejidad que implica abordar el estudio de una región tan altamente antropizada, con una intensa actividad urbana e industrial, e importantes áreas de su territorio dedicadas a la agricultura de regadío y secano. Así, los objetivos principales de esta Tesis Doctoral se centran en describir los procesos de contaminación difusa por nitrógeno en los recursos hídricos subterráneos de la Comunidad de Madrid y su entorno (acuíferos del Cretácico, del Terciario y del Cuaternario), y evaluar metodologías que permitan una identificación y designación más precisa de Zonas Vulnerables a la contaminación por nitrato en la Comunidad de Madrid, a escala regional. Para ello, se ha evaluado la idoneidad de algunos índices paramétricos ya existentes, como los de vulnerabilidad intrínseca y vulnerabilidad específica de las aguas subterráneas a la contaminación por nitrato (DRASTIC, GOD y CD), y se ha desarrollado un nuevo índice de vulnerabilidad específica (índice NV), con la intención de mejorar los resultados de los anteriores. La aproximación multidisciplinar basada en los índices de vulnerabilidad se ha complementado con la aplicación de métodos

estadísticos multivariantes. Se han utilizado como unidades básicas de análisis la cuenca hidrológica y la totalidad de cada masa de agua, con independencia de las fronteras administrativas entre territorios. Otro de los objetivos de esta Tesis Doctoral ha sido la validación de la tecnología del Lisímetro Capilar Pasivo de Gee para la medida directa y en continuo del drenaje y para la cuantificación de los procesos de lixiviación de nitrógeno en condiciones reales de campo. Se trata de una contribución con la que se pretende abrir paso a la implantación de instrumentación de campo novedosa que nos permitan interpretar con mayor precisión las interacciones entre la zona no saturada y la zona saturada en los procesos de lixiviación, a escala local. Para ello, se ha evaluado la idoneidad del Lisímetro Capilar Pasivo de Gee en diferentes suelos aluviales (territorios intrínsecamente muy vulnerables), evaluando diferentes sistemas de instalación del dispositivo.

Los resultados de los trabajos de investigación revelan la existencia de contaminación difusa por nitrógeno en los acuíferos del Terciario y del Cuaternario de la Comunidad de Madrid. El problema se hace especialmente patente en las zonas medias y bajas del sistema “río-acuífero aluvial” de la cuenca del Jarama (Acuífero del Cuaternario) y en la subunidad meridional del Acuífero Cárstico de La Alcarria (Acuífero del Terciario), donde el nitrógeno es mayoritariamente de origen agrícola. Estas áreas se corresponden con aquellas que presentaron una mayor vulnerabilidad intrínseca (índices DRASTIC y GOD) y específica (índices CD y NV) en los mapas de vulnerabilidad. Ambas zonas serían susceptibles, por tanto, de ser declaradas Zonas Vulnerables a la contaminación por nitrato en aplicación de la Directiva 91/676/CEE. Los Programas de Acción a desarrollar deberían complementarse, en el ámbito aplicado de la Comunidad de Madrid, con medidas basadas en la depuración terciaria de las aguas residuales urbanas de la cuenca, ya que las aguas fluviales que se utilizan para el riego presentan altos niveles de contaminación de origen urbano. También se observan amplios núcleos de contaminación en la mitad sur del Acuífero Detrítico de Madrid-Talavera, con nitrógeno de origen urbano y mixto, y pequeños enclaves de contaminación variable en el tiempo en el Acuífero Detrítico de Guadalajara. No obstante, el elevado grado de antropización de la región en estas zonas y la gran heterogeneidad, asimetría y espesor de los mismos, hacen necesario el desarrollo de estudios de detalle para determinar con mayor precisión el origen del nitrógeno en los enclaves contaminados afectados por fuentes mixtas de origen incierto.

Respecto a la funcionalidad de las herramientas evaluadas para la identificación precisa de las Zonas Vulnerables, los resultados de este estudio confirman la utilidad de los índices de vulnerabilidad intrínseca (DRASTIC y GOD) y de vulnerabilidad específica a la contaminación por nitrato (CD y NV) como herramientas eficaces para evaluar la vulnerabilidad de las aguas subterráneas a escala regional en la Zona Centro de España. La gran similitud entre los mapas de vulnerabilidad intrínseca de la Comunidad de Madrid, elaborados a partir de los índices GOD y DRASTIC, sugiere como más práctico el uso del índice GOD, ya que prescinde de alguno de los parámetros del DRASTIC cuya estimación es dificultosa. El mapa de vulnerabilidad específica

basado en el índice NV es el que mostró una mayor correlación con la distribución del nitrato en los acuíferos del área de estudio. El uso de métodos estadísticos multivariantes ha ayudado a identificar las principales fuentes de contaminación difusa en cada caso, y a valorar el peso y las relaciones entre las variables que se utilizan habitualmente para la elaboración de los índices de vulnerabilidad. Por otra parte, el Lisímetro Capilar Pasivo de Gee ha ofrecido muy buenos resultados como tecnología de campo para determinar el drenaje y el nitrato lixiviado en áreas agrícolas situadas sobre terrenos aluviales (donde se localizan la mayor parte de las Zonas Vulnerables declaradas hasta el momento), por lo que su uso puede permitir orientar con mayor precisión los Programas de Acción a escala local en las Zonas Vulnerables.

Hasta ahora no existe ningún criterio común y normalizado para la identificación y designación de las Zonas Vulnerables por parte de las diferentes Administraciones de la Unión Europea. Los resultados de este estudio sugieren que la declaración y seguimiento de las Zonas Vulnerables deben plantearse desde un punto de vista multidisciplinar y dinámico, considerando las variaciones espacio-temporales en la totalidad de las masas de agua, integrando información sobre la calidad química del agua, el medio físico (hidrología, geología, edafología, etc.) y los usos del territorio a escala de cuenca. La elaboración de mapas de vulnerabilidad, apoyados por la utilización de técnicas de análisis multivariante, ha resultado sumamente útil para abordar con precisión la identificación de las Zonas Vulnerables a escala regional. La aplicación de Programas de Acción en las Zonas Vulnerables requiere, sin embargo, de una aproximación a una escala más local, que debe abordarse mediante estudios más precisos sobre la distribución, la intensidad, la dinámica temporal y las causas concretas de los procesos de lixiviación de nitrógeno desde la zona no saturada hacia las masas de agua subterráneas.

SUMMARY

The model of intensive agriculture developed in order to meet the growing demand for food in a context of progressively increasing world population has had an adverse impact on the natural environment at the local, regional, national and global scales. Diffuse nitrate pollution affecting groundwater resources and resulting from poor agricultural practices is one of most common causes of environmental degradation. This problem is causing growing concern amongst a large proportion of the world's population as it affects the quality of human drinking water supplies and favours the degradation of surface waters (groundwater pollution could cause the eutrophication of aquatic ecosystems as it is the main source of the water flowing in many rivers). Moreover, restoring polluted aquifers is a very difficult task. In Europe, the Nitrate Directive (Directive 91/676/EEC), which is complemented and further developed by the Water Framework Directive and Groundwater Directive, is the main instrument designed to reduce, and if possible prevent, the diffuse pollution of groundwater resources by nitrates from agricultural sources. The Nitrate Directive defines a Nitrate Vulnerable Zone as an area of land which drains (whether through run off or leaching processes) into the body of water that is, or could be, affected by nitrate pollution and establishes 50 mg L^{-1} as the permitted limit for nitrate concentrations in water bodies. However, for the moment, it is still too soon to know whether the measures adopted will produce the desired effect. To date, the Nitrate Directive has produced few tangible results, due to such factors as: the difficulty in addressing the processes responsible for diffuse pollution; the lack of common criteria with which to implement the regulations established by the Directive; poor coordination between the different authorities responsible for monitoring water resources; and the frequent lack of efficient means of carrying out technology transfer in agriculture.

Describing the nitrogen pollution processes affecting the groundwaters of the *Comunidad de Madrid* is a major challenge given the tremendous complexity inherent in conducting this kind of study in an area subject to such a degree of anthropogenic influence, in which there is a high level of urban and industrial activity and where large areas are destined to irrigated and non-irrigated land uses. The main objectives of this Doctoral Thesis were to describe the processes responsible for diffuse nitrogen pollution affecting the water resources of the *Comunidad de Madrid* and the surrounding area (including the Cretaceous, Tertiary and Quaternary Aquifers) and to evaluate the different methodologies that could be employed to improve the accuracy of identifying Nitrate Vulnerable Zones at the regional scale, within the *Comunidad de Madrid*. With this objective in mind, this work sought to evaluate some of the most commonly used parametric indexes, including intrinsic and specific vulnerability indexes to groundwater pollution by nitrate (such as DRASTIC, GOD and CD). This study also developed a new specific vulnerability index (NV index) in order to help achieve even better results. This multidisciplinary approach based on vulnerability indexes was also supplemented with multivariate statistical methods. The basic units of analysis used were catchment areas and whole water bodies, regardless of administrative borders between different areas. Another objective of this Doctoral Thesis was to validate the use of the Gee Passive

Capillary Lysimeter as a tool for measuring drainage in a direct and continuous way, and for estimating nitrogen leaching under field conditions. This is a contribution that should help to open the way for the introduction of new field instrumentation which will foster a more accurate interpretation of the processes that govern interactions between unsaturated and saturated zones at the local scale. With this objective in mind, its utility was evaluated in different types of alluvial soils (areas of high intrinsic vulnerability) and using different installation systems.

The results obtained present evidence of diffuse nitrogen pollution in the Tertiary and Quaternary aquifers of the *Comunidad de Madrid*. This was particularly evident in the mid and lower parts of the “river-alluvial aquifer system” of the Jarama Catchment (Quaternary Aquifer) and in the lower subunit of the Moor Limestone Aquifer (Tertiary Aquifer). In these areas, nitrogen mainly comes from agricultural sources. These areas are consistent with the higher intrinsic (DRASTIC and GOD indexes) and specific (CD and NV) vulnerability zones identified by vulnerability maps. Both zones could therefore be designated as possible Nitrate Vulnerable Zones within the *Comunidad de Madrid*, as defined by EU Directive 91/676/EEC. In the case of the *Comunidad de Madrid*, Action Programmes should be accompanied by other corrective measures based on the tertiary treatment of urban waste waters in the catchment area, as fluvial waters used for irrigation show high levels of pollution from urban sources. There are also extensive areas in the southern half of the Madrid-Talavera Detrital Aquifer that have been polluted by nitrogen from urban and mixed sources, and small - and temporally variable - polluted sites corresponding to the Guadalajara Detrital Aquifer. However, further studies will be necessary to establish the precise sources of nitrogen in these zones which are affected by pollution from mixed land uses, particularly considering the high anthropogenic influence in this region and the considerable thickness, asymmetry and heterogeneity of some of these aquifers.

With respect to the evaluation of the tools used to delimit Nitrate Vulnerable Zones, the results of this study confirmed the utility of indexes showing intrinsic vulnerability (DRASTIC and GOD) and specific vulnerability to nitrate pollution (CD and NV) for evaluating the vulnerability of the groundwaters of Central Spain on a regional scale. The high degree of similarity observed between maps based on the GOD and DRASTIC indexes would seem to indicate the usefulness of applying a simple model, such as the GOD method to evaluate intrinsic vulnerability on a regional scale, without having to resort to parameters that are difficult to estimate. The map of specific vulnerability based on the NV index proved to be the most consistent with respect to the real distribution of nitrate in groundwater within the study area. Using multivariate analysis (PCA), it was possible to identify the main sources of diffuse nitrate pollution in each case and to evaluate the respective weights of the parameters commonly used in the construction of vulnerability indexes. Moreover, the use of Gee Passive Capillary Lysimeters provided very good results when used to estimate drainage and nitrate leaching in agricultural alluvial soils (high intrinsic vulnerability areas which usually correspond to the locations of designated Nitrate Vulnerable Zones). The application of this tool could therefore help to improve the orientation of Action Programmes for Nitrate Vulnerable Zones at the local scale.

To date, no common, generally applicable criteria for identifying and designating Nitrate Vulnerable Zones has been established by the different administrations of the European Union. The results of this study suggest that the designation and monitoring of Nitrate Vulnerable Zones should be approached from a multidisciplinary and dynamic perspective, considering spatio-temporal variations affecting the whole water body, and incorporating information about water quality, the physical environment (hydrology, geology, edaphology, etc.) and land uses, at the catchment area scale. Vulnerability maps in combination with multivariate statistical analysis have been very useful for accurately identifying Nitrate Vulnerable Zones at the regional scale. However, the application of Action Programmes in Nitrate Vulnerable Zones requires an approach based on the local scale. Such an approach must be based on detailed studies of the distribution, intensity, temporal trends and causes of nitrogen leaching from unsaturated zones to water bodies.

1. INTRODUCCIÓN GENERAL

1.1. USO DEL NITRÓGENO EN EL CONTEXTO AGRICOLA

En el curso del último siglo la especie humana se ha convertido en una fuente permanente de aporte de nitrógeno al medio ambiente, mediante la quema de combustibles fósiles, el uso en exceso de fertilizantes nitrogenados y el cultivo de leguminosas (Smil 2001; Galloway *et al.* 2004). Una parte importante de estas actividades se desarrolla en el marco de un modelo de agricultura intensiva, ideado con el fin de resolver la creciente demanda de alimentos en un escenario de crecimiento progresivo de la población mundial (Figura 1) y limitación de la superficie cultivable. En este proceso de intensificación de las prácticas agrarias basado, fundamentalmente, en el riego y en el manejo de una fuente de nutrientes adicionales que los suelos no poseen (Galloway *et al.* 2004), el sector de los fertilizantes nitrogenados desempeña un papel absolutamente imprescindible (Hammond & Mathews 1999).

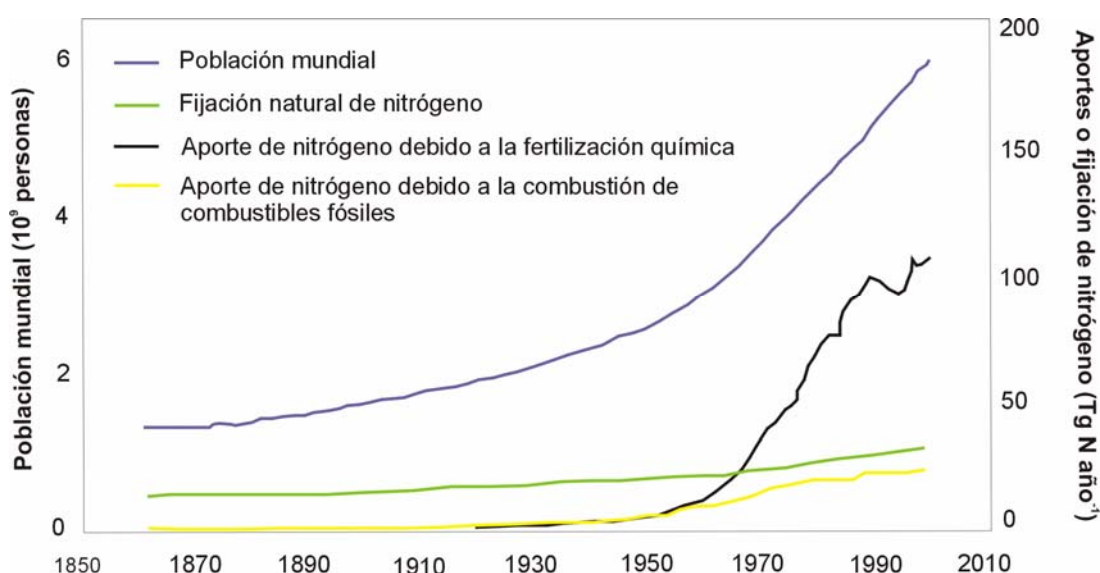


Figura 1. Tendencias en los aportes de nitrógeno por fertilización química y fijación de nitrógeno con relación al crecimiento de la población mundial desde 1860 (Fuente: Galloway *et al.* 2008).

1.1.1. Implicaciones Medioambientales y Socioeconómicas

La obtención de mayores rendimientos en los cultivos y la mejora en la producción de alimentos en cantidad y calidad ha permitido resolver problemas de malnutrición en muchas regiones del planeta (Beisel 1982; Nesheim 1993; Smil 2000; Sánchez 2002; Townsend *et al.* 2003). Sin embargo, al mismo tiempo, la intensificación de las técnicas agrícolas ha favorecido el incremento de la cantidad de nitrógeno que se dispersa en la biosfera cada año (Figura 1), alterando el ciclo del nitrógeno a escala global (Galloway & Cowling 2002; Galloway *et al.* 2004; Galloway *et al.* 2008). Como consecuencia de los elevados aportes de nitrógeno de origen antrópico, se ha propiciado la saturación de muchos sistemas naturales, especialmente en las regiones del norte de Europa, al alcanzarse un umbral de concentración a partir del cual otros nutrientes comienzan a

actuar como factores limitantes para el crecimiento, y las plantas no pueden seguir absorbiendo más nitrógeno (Hammond & Mathews 1999). Los aportes en exceso han motivado una progresiva acumulación del nitrógeno en el suelo y su dispersión por el aire y el agua, sin que sea absorbido por ningún organismo, o juegue papel alguno para los sustratos biológicos (Townsend *et al.* 2003; Galloway *et al.* 2008). El modelo conceptual sobre el efecto neto del incremento de nitrógeno de origen antrópico sobre la salud humana, desarrollado por Townsend *et al.* (2003; Figura 2), sostiene que el aumento de los aportes de nitrógeno en la biosfera genera efectos positivos sobre la producción agrícola y la alimentación, que repercuten positivamente sobre la salud humana hasta un determinado umbral (línea discontinua: Figura 2). Una vez sobrepasado ese umbral, el aumento progresivo de los aportes de nitrógeno no mejora la producción de los cultivos y da lugar a un incremento exponencial de las pérdidas del mismo hacia el aire y el agua, de la deposición atmosférica y de la ocurrencia de alteraciones medioambientales, derivando en problemas sanitarios que hacen que el beneficio neto sobre la salud humana sea negativo. Galloway *et al.* (2004) estimaron que el porcentaje de nitrógeno de origen antrópico que es liberado directamente a la biosfera corresponde aproximadamente a un 90 % del aporte total.

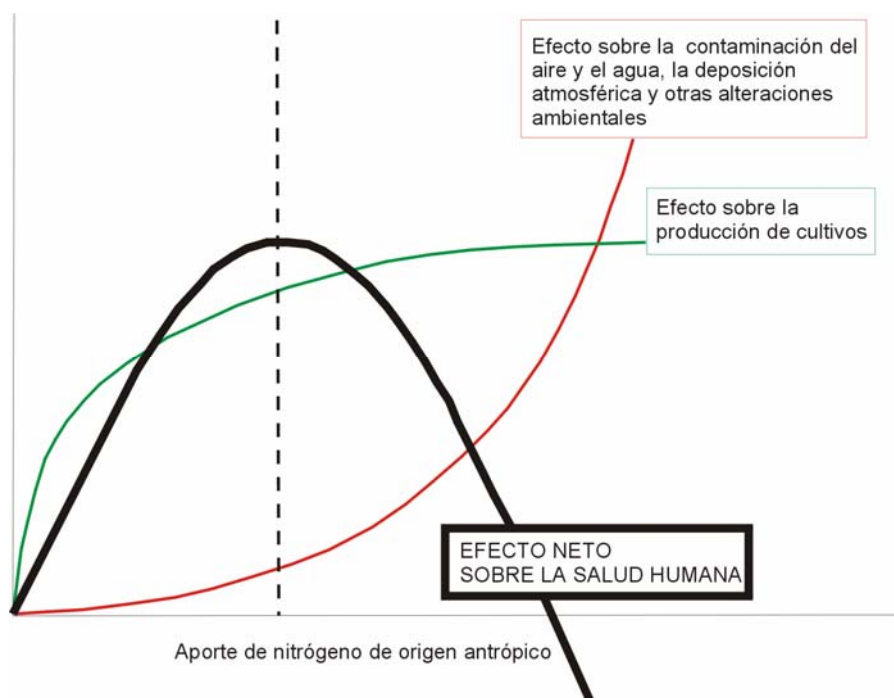


Figura 2. Modelo conceptual sobre el efecto neto del incremento de nitrógeno de origen antrópico sobre la salud humana (Fuente: Townsend *et al.* 2003).

El acceso a una mayor diversidad de alimentos ha dado lugar, por otra parte, a un nuevo escenario dietético, fundamentalmente en los países industrializados, con preferencia por la ingestión de proteína de origen animal (Howarth *et al.* 2002). Esta circunstancia ha conllevado la implantación creciente de granjas gestionadas bajo un modelo de uso intensivo (Smil 1997;

Hammond & Mathews 1999; Townsend *et al.* 2003). El volumen de estiércol generado en estas granjas es tan elevado que no puede ser redistribuido en las tierras de origen de los piensos empleados para la alimentación animal, con lo que adquiere condición de residuo (Hammond & Mathews 1999). La gestión de los estiércoles entraña riesgos de pérdida de nitrógeno por lixiviación y por volatilización, aumentando la dispersión del nitrógeno en el medio.

Como consecuencia de las alteraciones del ciclo del nitrógeno en el contexto agrario se han desencadenado una serie de procesos nocivos para el medio ambiente, como la eutrofización, la acidificación, la contaminación de los recursos hídricos, etc., cuyos efectos se manifiestan a escala local, regional y global (Townsend *et al.* 2003; Galloway *et al.* 2003; Galloway *et al.* 2008). La presente investigación se focaliza en el estudio de uno de estos procesos de degradación ambiental, concretamente en la descripción de los procesos de contaminación difusa por nitrógeno (fundamentalmente de origen agrícola) de los recursos hídricos subterráneos. El aporte en exceso, el lavado y el arrastre del nitrógeno acumulado en el suelo constituye el origen común de una problemática global (Quílez *et al.* 2006), con importantes repercusiones en todas las áreas del planeta. El problema del nitrógeno está despertando una creciente preocupación en gran parte de la población mundial, por cuanto afecta a la calidad de las aguas para consumo humano y por la difícil recuperación de acuíferos contaminados (Instituto Geológico y Minero de España 1985; Arrate *et al.* 1997; Townsend *et al.* 2003). Además, las aguas subterráneas constituyen el caudal de base de muchos ríos (pudiendo representar hasta un 90% de su caudal en algunos casos), por lo que influyen en la calidad de las aguas superficiales y de sus ecosistemas acuáticos asociados (Directiva 2006/118/CE).

1.1.2. Perspectivas de futuro

La disponibilidad de alimento y la disponibilidad de agua de abastecimiento de suficiente calidad son necesidades prioritarias para las sociedades actuales. Por ello, el uso eficiente del nitrógeno en el ámbito agrícola constituye en la actualidad un reto muy destacable. Sin embargo, las perspectivas de futuro a escala mundial no parecen ser muy favorables por diversos motivos:

- El mantenimiento de un ritmo elevado de crecimiento de la población mundial, fundamentalmente en los países asiáticos y africanos (Hammond & Mathews 1999; Galloway *et al.* 2008). Los países en vías de desarrollo, donde el crecimiento poblacional, junto con el consumo de fertilizantes y la expansión de las tierras agrícolas, son aún muy elevados, constituyen la fuerza dominante en los procesos de alteración del ciclo del nitrógeno en la actualidad (Figura 2; Galloway *et al.* 2004; Galloway *et al.* 2008). En este contexto, Asia, y más concretamente China e India, representan el principal motor mundial de esta tendencia, con un 50 % de consumo de fertilizantes del total del planeta (Hammond & Mathews 1999; Galloway *et al.* 2008).
- El mantenimiento de una tendencia progresiva hacia la dieta carnívora en los países industrializados y en desarrollo (Hammond & Mathews 1999; Howarth *et al.* 2002). El

resultado es una pérdida de eficiencia del 30 % en la conversión proteína-grano y el destino de una mayor proporción de la producción total de las tierras de cultivo a la alimentación animal (Hammond & Mathews 1999; Howarth *et al.* 2002). Debe considerarse, además, que la superficie dedicada a la producción agraria a nivel mundial difícilmente puede incrementarse y, de hecho, se ha visto reducida en los últimos años por los efectos de la erosión y el avance de otros usos como el urbano y el industrial.

- La necesidad de aumentar los niveles de producción, que conlleva al desarrollo de modelos agrícolas de tipo intensivo, con el consecuente incremento en el consumo de fertilizantes y en el gasto de agua. La agricultura intensiva supone, además, una fuente importante de problemas en los ámbitos económico, social y ecológico (sobreeplotación de los acuíferos, pérdida de hábitats, deterioro de la calidad del agua por contaminación directa o difusa, etc.; European Environment Agency 2003).
- La creciente desviación de fondos económicos para intentar remediar los problemas de contaminación y de disponibilidad de agua, que constituye una pérdida real y potencial de oportunidades para el desarrollo. Llamas & Custodio (2003) y Sahuquillo *et al.* (2005) hacen referencia al papel destacado del uso intensivo de las aguas subterráneas en muchos países, ilustrando sus argumentos con más de cuarenta casos, en la erradicación de la pobreza y la mejora del nivel de vida. La calidad de los recursos hídricos, por tanto, puede convertirse en una de las principales limitaciones para el desarrollo económico sostenible de los países en vías de desarrollo en las próximas décadas.

El reto actual se centra, por tanto, en la necesidad de armonizar las políticas de conservación de los recursos hídricos y las políticas de desarrollo económico de extensas zonas agrícolas altamente productivas. Se hace imprescindible el desarrollo de herramientas para una gestión sostenible de las aguas subterráneas y superficiales, así como la aplicación de técnicas que permitan alcanzar una mayor eficiencia en el uso del nitrógeno en el ámbito agrícola. El desarrollo de la normativa en Europa durante las últimas décadas pretende abordar este desafío, mediante un giro de las políticas comunitarias hacia una línea más sostenible. No obstante, la consecución de los objetivos establecidos en las Directivas Europeas desarrolladas para este fin, presenta importantes dificultades que deben ser analizadas con detenimiento. A fin de resolver algunas de las dificultades inherentes a la aplicación de la normativa europea en este ámbito, en este trabajo de investigación se analizan, desarrollan y validan algunas herramientas de trabajo orientadas a mejorar la eficiencia en la identificación, el seguimiento y la recuperación de las masas de agua contaminadas por nitrógeno.

1.2. EL CICLO DEL NITRÓGENO

El nitrógeno es un elemento que requieren todos los organismos vivos para la síntesis de proteínas, ácidos nucleicos y otras moléculas fundamentales del metabolismo. Constituye, junto al fósforo, uno de los factores limitantes susceptibles de regular la producción primaria en los

ecosistemas (Gutschick 1981; Risser & Parton 1982; Danso 1985; Vitousek & Howarth 1991). Sin embargo, a diferencia de otros elementos que son constituyentes esenciales de los seres vivos, su biodisponibilidad es generalmente escasa, ya que se encuentra mayoritariamente en la atmósfera en forma de N_2 , molécula que no puede ser utilizada directamente por la mayoría de los seres vivos (a excepción de algunas bacterias), debido al fuerte enlace triple que une sus átomos (Smil 1997).

El ciclo biogeoquímico del nitrógeno (Figura 3) incluye todos aquellos procesos bióticos y abióticos implicados en el equilibrio dinámico de este elemento en la biosfera, propiciando su biodisponibilidad en formas químicas asimilables para los seres vivos. En el ciclo del nitrógeno en el suelo, los procesos de asimilación, amonificación y nitrificación generan amonio y nitrato, sustancias muy solubles, que son arrastradas con facilidad, principalmente en el caso del nitrato, por la escorrentía y la infiltración. Los procesos de fijación de nitrógeno atmosférico y desnitrificación completan y equilibran el ciclo, de manera que se mantiene un importante depósito de nitrógeno en el aire.

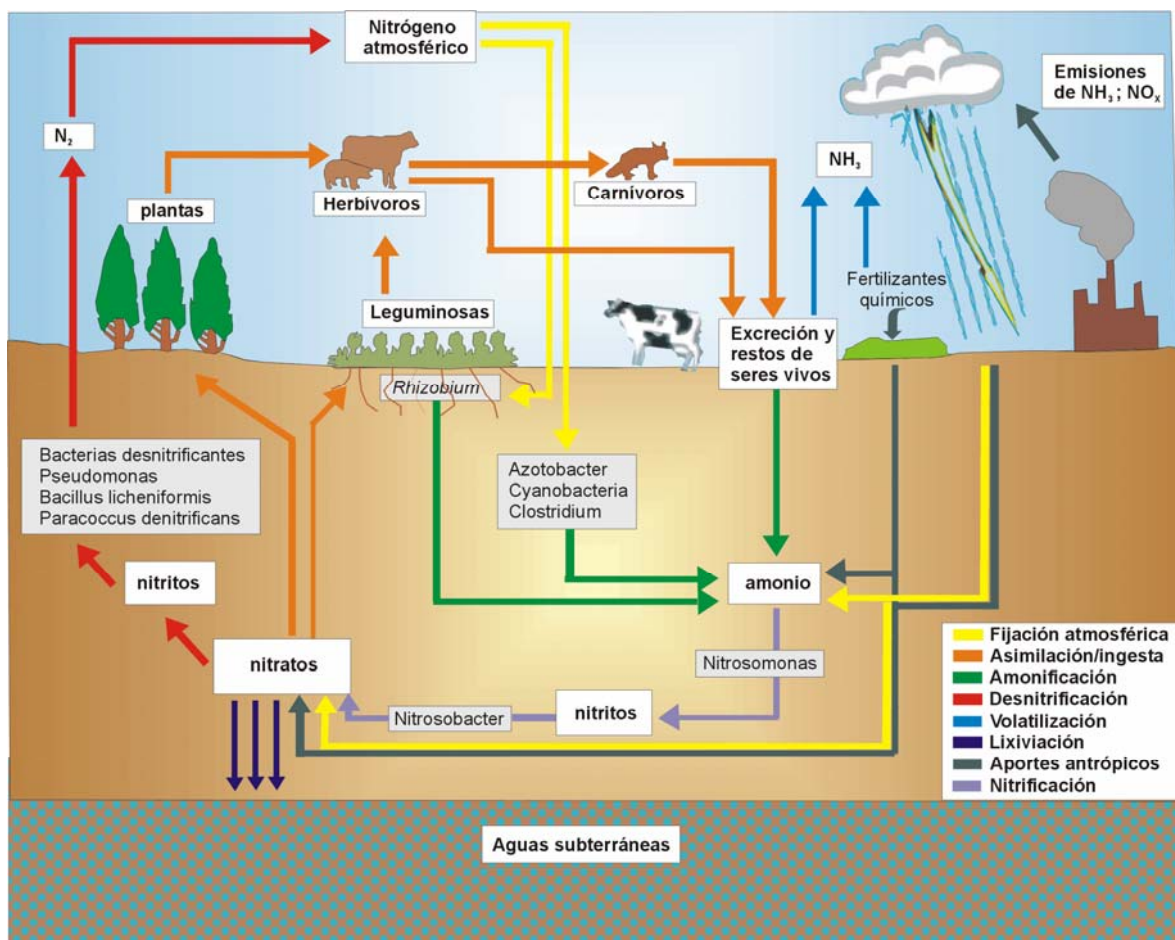


Figura 3. Ciclo del nitrógeno en los sistemas terrestres.

1.2.1. Procesos implicados en el ciclo del nitrógeno en los sistemas terrestres

- **Fijación.** Las entradas de nitrógeno mineral al suelo se producen desde la atmósfera a través del agua de la lluvia, en forma de amonio o de óxidos de nitrógeno disueltos, o también a través de la fijación por parte de bacterias simbióticas (como *Rhizobium*) con plantas leguminosas y algas cianofíceas, que usan el N_2 del aire y lo convierten en amonio (Figura 3). La fijación simbiótica del nitrógeno supone la entrada de nitrógeno más importante para los ecosistemas terrestres (Tamm 1991). Eventos de alta energía natural, como los relámpagos, los fuegos forestales y hasta los flujos de lava, pueden oxidar también cantidades significativas de nitrógeno atmosférico. Las emisiones de óxidos de nitrógeno procedentes del uso de combustibles fósiles constituyen otra fuente potencial de fijación de nitrógeno atmosférico.

- **Asimilación.** Las formas amonio y nitrato del suelo pueden ya ser absorbidas por las plantas, incorporándose, de este modo, a la cadena alimentaria (Figura 3). La mayor parte del nitrógeno mineral del suelo se encuentra en forma de nitrato, que es la forma más oxidada de nitrógeno en el suelo y en las masas de agua y, también, la más comúnmente asimilada por los vegetales. Su asimilación es diferencial, ya que el ión nitrato se encuentra disuelto en la solución del suelo, mientras que gran parte del ión amonio está adsorbido sobre superficies de las arcillas (Pacheco *et al.* 2002). El dominio en el suelo de coloides cargados negativamente que ocupan los espacios interlaminares de los minerales de la arcilla propicia la adsorción del ión amonio, reduciendo su movilidad en el suelo.

- **Amonificación.** La descomposición de la materia orgánica mediante los procesos de mineralización desarrollados por bacterias y hongos genera ión amonio, nuevamente disponible para el consumo de organismos vegetales y algunos tipos de bacterias (Keeney & Walsh 1972). Este proceso es importante, por cuanto la mayor parte del nitrógeno presente en el suelo lo está en forma orgánica (alrededor del 90%; Pacheco *et al.* 2002), integrado en la biomasa viva o en la materia orgánica detritica (restos orgánicos de las plantas, excrementos animales y humus).

- **Nitrificación.** El amonio presente en el suelo puede sufrir dos procesos de oxidación sucesivos producidos por ciertos grupos de bacterias que actúan en condiciones aerobias: bacterias del género *Nitrosomonas*, que oxidan a nitrito, y bacterias del género *Nitrobacter*, que oxidan a nitrato, en el proceso denominado nitrificación (Sharma & Ahlert 1977; Watson *et al.* 1981, Schmidt 1982; Wetzel 2001). Este proceso requiere la presencia de oxígeno y ocurre rápidamente a temperaturas entre 15 y 30 °C y pH entre 6,5 y 7,5 (Keeney & Walsh 1972). Otros factores que regulan la nitrificación son la concentración de amonio, la concentración de dióxido de carbono, la relación C/N y el potencial redox del suelo.

- **Desnitrificación.** Es el proceso que tiene lugar por la acción de bacterias reductoras (anaerobias facultativas) como las *Pseudomonas*, que actúan bajo condiciones anaeróbicas (suelos encharcados) y transforman el nitrógeno mineral del suelo en N_2 (Tiedje *et al.* 1984; Austin 1988; Stumm & Morgan 1996; Wetzel 2001; Pacheco *et al.* 2002; Paerl *et al.* 2002) y, en menor medida, en óxidos nitrosos. Para que se produzca la desnitrificación se requieren concentraciones de

carbono soluble mayores de 2 mg L^{-1} y concentraciones de oxígeno disuelto menores de 2 mg L^{-1} (Thomasson *et al.* 1991). Este proceso se ve favorecido a temperaturas de $25 \text{ }^\circ\text{C}$ o superiores, pH entre 6 y 8, bajo drenaje del suelo y existencia de altas concentraciones de compuestos orgánicos que actúen como donadores de electrones (Tiedje *et al.* 1982; Postma *et al.* 1991; Korom 1992) o, en su defecto, otras fuentes de electrones como la pirita, la glaucomita, el Fe^{2+} , el Mn^{2+} , o el S^{2-} (Starr & Gillham 1993).

- **Volatilización.** Es el proceso por el cual el nitrógeno mineral en forma de ión amonio (NH_4^+) de la superficie del suelo pasa a la atmósfera en forma de amoniaco (NH_3). Está gobernado fundamentalmente por el pH del suelo, al influir en la ecuación de equilibrio entre el amonio y el amoniaco (Russo 1985). Valores elevados de alcalinidad favorecen una mayor proporción de nitrógeno en forma amoniacal, con respecto al nitrógeno en forma de amonio. Otros factores implicados son la capacidad de intercambio catiónico, el contenido en materia orgánica, la textura del suelo y la temperatura.

- **Lixiviación.** Es el proceso por el que el nitrógeno inorgánico es arrastrado por el agua de infiltración del suelo hacia los horizontes más profundos del mismo y, finalmente, hacia los acuíferos subyacentes. Las pérdidas por este proceso ocurren, normalmente, en forma de nitrato ya que este compuesto no forma asociaciones estables con las partículas edáficas. El amonio, por el contrario, puede ser atraído por las partículas del suelo cargadas negativamente, como la arcilla y la materia orgánica particulada, y de esta forma ser resistente a la percolación (Pacheco *et al.* 2002).

El riesgo de lixiviación de nitrógeno en condiciones naturales se ve limitado por la escasez de nitrógeno mineral en los suelos y el equilibrio existente entre su biodisponibilidad y su absorción por las plantas. Sin embargo, el impacto de las actividades humanas ha modificado el ciclo del nitrógeno, con un mayor aporte de nitrógeno mineral y orgánico al suelo (uso de fertilizantes), un incremento del contenido de compuestos nitrogenados reactivos en la atmósfera, susceptibles de ser fijados, y un mayor riesgo de lavado por las prácticas no optimizadas de riego. Entre todas las actividades de origen antrópico, la aplicación de fertilizantes agrícolas constituye la mayor alteración del ciclo del nitrógeno a escala global (Townsend *et al.* 2003).

1.2.2. Ciclo del nitrógeno a escala global

La gran movilidad del nitrógeno en sus distintas formas propicia una fácil circulación entre la atmósfera y los sistemas acuáticos y terrestres (Hammond & Mathews 1999; Figura 4). En los sistemas terrestres, donde existe un marcado dominio de los procesos de fijación naturales y antrópicos, el nitrógeno acumulado en el suelo experimenta, a escala global, un gran desplazamiento horizontal hacia los cursos de agua a través de la escorrentía superficial y del flujo subterráneo de los acuíferos (previa lixiviación; Seitzinger 2006). En los ecosistemas acuáticos continentales dominan, por el contrario, los procesos de desnitrificación (Schlosser & Karr 1981; Lowrance *et al.* 1984; Pinay *et al.* 1990; Haycock & Pinay 1993), reduciéndose la carga de

nitrógeno antes de ser derivada a los océanos y trasladándose una parte significativa a la atmósfera (Gruber & Galloway 2008). Los océanos, sin embargo, se caracterizan por el doble proceso bidireccional de fijación y desnitrificación, a diferencia de la tendencia unidireccional que caracteriza a los sistemas terrestres (Gruber 2004; Gruber & Galloway 2008), por lo que una parte importante del nitrógeno retorna a la atmósfera. El tiempo de residencia medio del nitrógeno en los océanos es de 3000 años (Gruber 2004), mientras que en los sistemas terrestres es de 500 años (Gruber & Galloway 2008). El nitrógeno emitido a la atmósfera se deposita rápidamente sobre ambos sistemas, pudiendo ser desplazado previamente por corrientes atmosféricas a grandes distancias (Hammond & Mathews 1999).

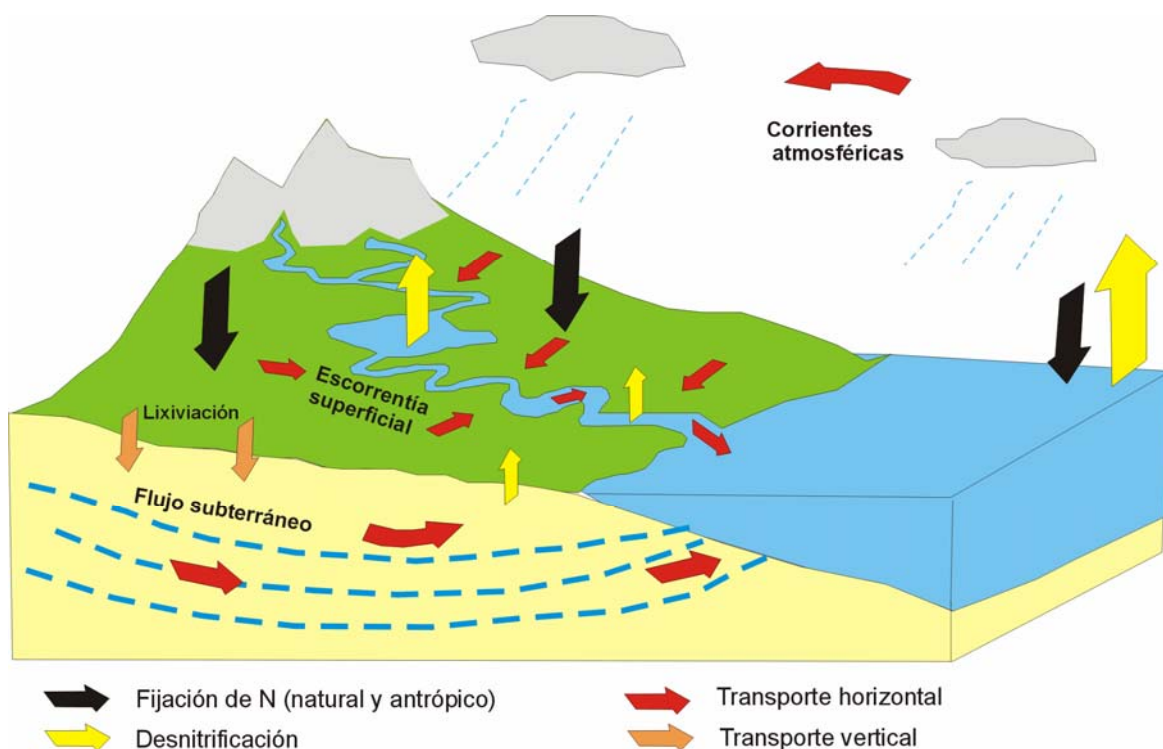


Figura 4. Dinámica del nitrógeno a escala global.

1.2.3. Riesgos ambientales debidos a la alteración del ciclo del nitrógeno en el contexto agrario

Los efectos ambientales derivados de las alteraciones del ciclo del nitrógeno en el contexto agrario, así como sus impactos asociados sobre el medio natural y la salud humana, han sido reseñados en gran número de estudios (Nelson & Campbell 1991; Hammond & Mathews 1999; Kopáèek *et al.* 2001; Galloway *et al.* 2003; Townsend *et al.* 2003; Dangles *et al.* 2004; Camargo & Alonso 2007; Gupta *et al.* 2007; Galloway *et al.* 2008; Gruber & Galloway 2008). En la Tabla 1 se presenta un cuadro resumen de los mismos.

Tabla 1. Efectos ambientales derivados de la alteración del ciclo del nitrógeno en el contexto agrario, e impactos asociados a los mismos.

	Efectos ambientales	Impactos sobre el medio natural y el hombre
Efectos a escala local / regional	<p>Contaminación de los recursos hídricos subterráneos por nitrato</p> <p>Fuente: lixiviación del nitrógeno del suelo procedente de las prácticas agrarias (fertilizantes químicos y estiércoles).</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Impacto sobre la salud humana: posibilidad de desarrollar metahemoglobinemia y procesos cancerígenos como consecuencia del consumo habitual de aguas contaminadas por nitrato. • Pérdida de la calidad de los recursos hídricos destinados para abastecimiento de poblaciones y sistemas agrícolas. • Incremento del coste de los tratamientos de depuración del agua de abastecimiento.
	<p>Eutrofización de las aguas superficiales continentales y del medio marino</p> <p>Fuente: nitrógeno arrastrado por el agua de escorrentía y por el flujo subterráneo hacia los cursos de agua, procedente de fertilizantes químicos y estiércoles aplicados en los suelos agrícolas.</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Empobrecimiento de la biodiversidad en los ecosistemas acuáticos (asociado a la sustitución de especies vegetales y de la fauna íctica autóctona por otras especies generalistas, con altas tasas de reproducción). • Deterioro generalizado de la estructura y funcionalidad del ecosistema acuático. • Crecimientos masivos de algas tóxicas en la comunidad fitoplanctónica. • Desarrollo de condiciones favorables para vectores de enfermedades infecciosas. • Procesos esporádicos de muerte masiva de poblaciones de peces. • Colmatación y obstrucción de los canales de riego por las malas hierbas acuáticas. • Limitación en el uso del agua para fines recreativos. • Presencia de olores molestos producidos por la descomposición de la biomasa fitoplanctónica. • Aumento de los gastos de operación en los sistemas públicos de abastecimiento de agua y pérdida de recursos pesqueros.
	<p>Acidificación del suelo</p> <p>Fuente: lluvia ácida originada a partir de gases emitidos a la atmósfera (volatilización del amoníaco), procedentes de fertilizantes químicos y estiércoles aplicados en los suelos agrícolas, y de instalaciones de ganadería intensiva.</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Pérdida de fertilidad de suelos agrícolas. • Movilización de metales pesados, como el aluminio, alcanzando niveles tóxicos. • Alteración de los procesos microbianos, que son importantes para el reciclaje de nutrientes y el funcionamiento del ecosistema como la mineralización, nitrificación, fijación y desnitrificación. • Incremento de la vulnerabilidad del ecosistema ante plagas y enfermedades.
	<p>Smog fotoquímico y aumento del ozono troposférico</p> <p>Fuente: óxidos de nitrógeno procedentes de la quema de biomasa y residuos vegetales y de la volatilización de los fertilizantes amoniacales en los suelos agrícolas.</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Incremento de los problemas asmáticos, cardiovasculares y respiratorios. • Disminución en el rendimiento de las cosechas agrícolas.
Efectos a escala global	<p>Cambio climático</p> <p>Fuente: emisiones de óxido nitroso (gas con una capacidad calórica 296 veces superior al dióxido de carbono) durante la quema de biomasa y residuos vegetales, la volatilización del amoníaco y la desnitrificación.</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Aumento de sequías y de fenómenos climáticos extremos como tifones, huracanes y tornados, y modificación de las corrientes marinas. • Deshielo de los casquetes polares. • Ascenso del nivel del mar e inundación de amplias áreas costeras. • Aumento de la incidencia de enfermedades y plagas.
	<p>Destrucción de la capa de ozono</p> <p>Fuente: emisiones de óxido nitroso durante la quema de biomasa y residuos vegetales, la volatilización del amoníaco y la desnitrificación.</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Aumento de la incidencia de cáncer de piel por la exposición a la radiación ultravioleta. • Problemas de deficiencias en el sistema inmunológico. • Disminución de las cosechas y de los recursos pesqueros y deterioro de los ecosistemas forestales.

1.3. LA CONTAMINACIÓN DIFUSA POR NITRÓGENO DE LOS RECURSOS HÍDRICOS

La contaminación difusa por nitrógeno se produce cuando una masa de agua (superficial o subterránea) recibe aguas de infiltración o escorrentía cargadas de compuestos nitrogenados, de origen generalmente no natural, procedentes de múltiples puntos dispersos, durante largos periodos de tiempo. En los procesos de contaminación puntual, sin embargo, la entrada del contaminante se produce en un área restringida y el control se lleva a cabo generalmente mediante el tratamiento de efluentes, por lo general en el marco de un sistema de permisos de descarga (O'Shea 2002).

Los procesos de contaminación difusa vienen propiciados por la gran movilidad del ión nitrato en el medio (Hammond & Mathews 1999; De Wit *et al.* 2000), debido a su persistencia, alta solubilidad y escasa reactividad. Estos procesos están regulados por un conjunto de factores, entre los que destacan la topografía, la permeabilidad del suelo y del sustrato geológico, las condiciones climáticas y los usos del suelo, que condicionan tanto los aportes de nitrógeno, como los procesos de transporte o de atenuación del mismo (Lilly *et al.* 2001). La principal fuente difusa de contaminación por nitrógeno es la lixiviación y escorrentía de nitrato de origen agrícola (Ball *et al.* 2005; Heathwaite *et al.* 2005; Abrantes *et al.* 2006), como consecuencia del uso en exceso de fertilizantes y de agua de riego que conlleva el modelo imperante de agricultura intensiva (Candela 1998). Por otra parte, la mala gestión del estiércol animal procedente de las granjas de producción intensiva de ganado vacuno, porcino y de aves de corral, así como los vertidos y las fugas desde colectores de aguas residuales en áreas urbanas, constituyen otros factores determinantes en el proceso de contaminación difusa de los ecosistemas por exceso de nitrógeno (Ford & Tellam 1994; Lerner *et al.* 1999; Wakida & Lerner 2005; Mitchell 2005; Ellis & Mitchell 2006).

La identificación y control de los episodios de contaminación difusa por nitrógeno resulta un objetivo complejo (O'Shea 2002; McGregor & Warrel 2006) debido a diversas causas:

- La multitud de focos dispersos que aportan nitrógeno al sistema.
- La dificultad para la localización precisa de los mismos.
- La dificultad para determinar la contribución relativa en el aporte de nitrógeno de cada uno de ellos.
- El transporte generalmente lento de los contaminantes desde la superficie del suelo hasta el nivel freático, lo que retrasa la manifestación de sus efectos en las aguas subterráneas (Instituto Geológico y Minero de España 1985; Arrate *et al.* 1997; De Wit *et al.* 2000; O'Shea 2002). Dado que en muchos casos los acuíferos alimentan el caudal de los sistemas fluviales, cabe esperar que la concentración de nitrato en las aguas superficiales pudiera verse afectada por una evolución semejante. Como consecuencia de estos desfases temporales, la degradación de la calidad se advierte cuando el proceso contaminante ha afectado a amplias zonas de ambos sistemas (Ministerio de Medio Ambiente 2000) y las medidas de recuperación resultan muy complejas desde el punto de

vista técnico, y conllevan un alto coste económico (Instituto Geológico y Minero de España 1985; Hallberg 1989; Arrate *et al.* 1997; Custodio 2007). Sin embargo, en los acuíferos aluviales, los procesos de contaminación difusa presentan una dinámica mucho más rápida, habiéndose comprobado que la lixiviación de nitrógeno desde la zona no saturada hasta la zona saturada puede producirse en días, incluso en horas (Arauzo *et al.* 2006^{ab}, 2008, 2009), dada su extremada vulnerabilidad específica.

- La imposibilidad de evaluar la eficacia de las medidas de restauración en acuíferos contaminados de forma inmediata, ya que las concentraciones de nitrato pueden perdurar durante mucho tiempo después de la adopción de las mismas (De Wit *et al.* 2000; Revenga & Mock 2001).

1.3.1. Situación a escala mundial

La contaminación difusa de los recursos hídricos por nitrógeno es un problema que afecta a todo el planeta (Oenema *et al.* 1998; Agrawal *et al.* 1999; European Environment Agency 1999^{ab}; Hammond & Mathews 1999; Nolan and Stoner 2000; Thorburn *et al.* 2003). De hecho, el nitrato es el contaminante químico que aparece más habitualmente en las aguas de abastecimiento humano (Hammond & Mathews 1999; European Environment Agency 2003). Los niveles de nitrógeno en las aguas continentales presentan una tendencia creciente durante las últimas décadas en todas las áreas del planeta, que afecta tanto a los recursos hídricos subterráneos (Arrate *et al.* 1997; European Environment Agency 2003; Galloway *et al.* 2008), como a los superficiales (episodios de eutrofización; Jones & Heathwaite 1997; Kennish 1997; Hammond & Mathews 1999; Laws 2000; Lilly *et al.* 2001; European Environment Agency 2007). En décadas pasadas los esfuerzos se centraron en resolver los problemas de contaminación puntual, lo cual se abordó en los países industrializados mediante la mejora de las técnicas de tratamiento de aguas residuales y la implantación de un mayor número de estaciones depuradoras (Stanners & Bourdeaux 1995). Sin embargo, con el progresivo incremento del grado de depuración y limitación de los vertidos puntuales, los problemas de contaminación no han desaparecido, situando a la contaminación difusa como la principal afección de los recursos hídricos en la actualidad (De Wit *et al.* 2000; Ministerio de Medio Ambiente 2000).

En Estados Unidos se ha señalado a la contaminación difusa por nitrógeno como la causa principal del deterioro de la calidad del agua de los ríos y lagos, y como la tercera causa en importancia en la contaminación de los estuarios. Asimismo, se la considera una amenaza significativa para la calidad de las aguas subterráneas en el 75 % de los estados (Hammond & Mathews 1999). En Australia, el problema de la contaminación difusa por nitrógeno afecta a todas las regiones del país y su impacto sobre sistemas sensibles, como la gran barrera coralina y las fuentes de abastecimiento subterráneas de un gran número de regiones, han generado una notable preocupación en los últimos años (Thorburn *et al.* 2003). En los países en desarrollo, el acelerado crecimiento demográfico y la expansión de las áreas de agricultura intensiva han

provocado el aumento de los niveles de nitrógeno en las aguas superficiales y subterráneas durante las últimas décadas (Chilton & Biesen 2004), especialmente en países como China e India (Laegreid *et al.* 1999). Sin embargo, las medidas de protección en los países en desarrollo todavía se focalizan en los procesos de contaminación puntual asociados a vertidos urbanos e industriales, y no en los procesos de contaminación difusa.

En la Unión Europea, el 22 % de los territorios agrícolas presentan concentraciones de nitrato en los acuíferos subyacentes por encima del umbral de contaminación de 50 mg L⁻¹ (Laegreid *et al.* 1999; Watson 2001; Figura 5), siendo especialmente problemáticas las zonas aluviales y kársticas. Asimismo, se observan importantes problemas de eutrofización en los principales sistemas fluviales europeos (European Environment Agency 2007; Jones & Heathwaite 2007) y en las zonas costeras del mar Báltico y el mar del Norte (Comisión de la Comunidades Europeas 1989; Andersen *et al.* 1994; European Environment Agency 1995; OSPAR Commission 2000). El problema es especialmente agudo en el sector noroeste de Europa, principalmente en los Países Bajos, debido al gran desarrollo de la agricultura y ganadería intensiva, que supone una producción de estiércol superior a la capacidad de la tierra para asimilar estos desechos (Hammond & Mathews 1999; Ministerio de Medio Ambiente 2000; Iguacel 2006). En las regiones mediterráneas, la problemática de la contaminación difusa presenta una menor magnitud que en los países del norte de Europa (Ministerio de Medio Ambiente 2000), debido a la menor presencia de ganadería intensiva y a las elevadas temperaturas y escasas precipitaciones, que favorecen una mayor mineralización de la materia orgánica y una mayor evapotranspiración durante la fase de crecimiento de los cultivos. Sin embargo, el sector agrícola en estas regiones ha tenido tradicionalmente un gran desarrollo y, de hecho, del total de la superficie de regadío de Europa, más del 90 % se localiza en los países mediterráneos (European Environment Agency 1999^a). A ello hay que añadir que las especiales condiciones climáticas de estas regiones, caracterizadas por intensos episodios tormentosos, las frecuentes pendientes y el cultivo en suelos pedregosos, han incrementado notablemente los procesos erosivos y la contaminación de los recursos hídricos en las últimas décadas (Zalidis *et al.* 2002).

1.3.2. Situación en España

En España, país de tradición agrícola y ganadera, la contaminación difusa por nitrato es una de las causas más comunes, junto a la intrusión salina, del deterioro de la calidad de las aguas subterráneas (Varela 1993; Ministerio de Medio Ambiente 2000; Molinero *et al.* 2008). Existe gran número de estudios en los que se describen zonas afectadas por los procesos de contaminación difusa por nitrógeno (Varela 1993; Instituto Geológico y Minero de España 1985; Instituto Tecnológico Geominero de España 1998; Ministerio de Medio Ambiente 2001; ECCYSA 2003; Confederación Hidrográfica del Ebro 2003; Zeta-Amaltea 2005; Arauzo *et al.* 2006^{ab}; Martínez-Bastida *et al.* 2006; Niñerola 2008). Por otra parte, el grado de eutrofización de las aguas superficiales es elevado (Ministerio de Medio Ambiente 2000), en parte como consecuencia de la tendencia histórica al abuso de los fertilizantes y a la mala gestión de los residuos ganaderos

(Giménez *et al.* 2001). Se estima que el 48% del total de los embalses españoles se encuentra en un estado avanzado de eutrofización (Ministerio de Medio Ambiente 2000).

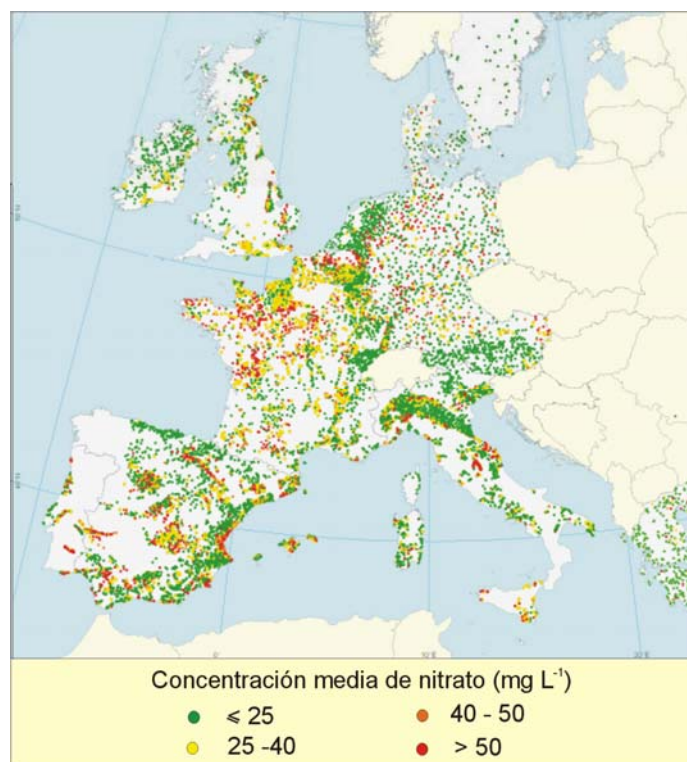


Figura 5. Concentración media de nitrato en las estaciones de aguas subterráneas de la Unión Europea, correspondientes al periodo 2000-2003 (Fuente: Comisión Europea 2007).

Con respecto a las aguas subterráneas, durante el periodo 1976-1987 se venía observando una tendencia global al alza en los procesos de contaminación por nitrato (Instituto Geológico y Minero de España 1989). Las principales zonas afectadas se localizaban en las áreas de regadío (Instituto Tecnológico Geominero de España 1989), si bien, la contaminación se extendía también a las aguas subterráneas en zonas de secano y a las zonas costeras (donde el problema se agravaba debido a la sobreexplotación de los acuíferos para atender las necesidades de los cultivos y del sector turístico; Varela 1993; López-Geta 2008). El incremento sostenido en la aplicación de fertilizantes nitrogenados desde la década de los sesenta en España, ha conducido a que la mayoría de los acuíferos detríticos localizados en zonas de gran demanda, y con zona no saturada inferior a 30 m, presenten problemas de contaminación (MOPTMA-CE 1994). En el Libro Blanco del Agua (MOPTMA-MINER 1994) se destacaba la situación de la plana costera de la Comunidad Valenciana, Mallorca, la zona del Maresme-Llobregat (Cataluña), la llanura Manchega y los aluviales del bajo Guadalquivir, por ser comarcas donde el proceso de contaminación de las aguas por nitrato había afectado a las fuentes de abastecimiento de los núcleos urbanos.

Según se indica en el último Libro Blanco del Agua (Ministerio de Medio Ambiente 2000), la contaminación por nitrato es especialmente acusada en el Maresme (Barcelona), donde se llegan a superar los 500 mg L⁻¹, así como en las llanuras costeras del Júcar (Castellón y Valencia), donde se superan los 100 mg L⁻¹. Entre las masas de agua interiores, las de la Llanura Manchega, el Aluvial del Ebro y algunos sectores del Valle del Guadalquivir son las más afectadas, con contenidos entre 50-100 mg L⁻¹, generando problemas de potabilidad en algunas fuentes de abastecimiento. La presencia de nitrato afecta, asimismo, a diversas áreas de las cuencas del Duero (región central del Duero, Esla-Valderaduey y Arenales), Tajo (La Alcarria, Tiétar y Ocaña), Sur (Campo de Níjar, Dalías y Fuente Piedra) y Segura (Campo de Cartagena, Guadalentín y Vegas del Segura; Ministerio de Medio Ambiente 2000). Otros estudios de carácter regional inciden sobre el importante grado de contaminación por nitrato de recursos hidrogeológicos de diversas provincias (ej.: Valencia, donde se observó que el 8% de la población tenía fuentes de agua de abastecimiento con concentraciones superiores a 50 mg L⁻¹, Ramos *et al.* 2002; o La Rioja Alta, Arauzo *et al.* 2006^{ab}).

1.4. RIESGOS SANITARIOS DEL EXCESO DE NITRATO

El principal peligro del consumo de agua o alimentos contaminados por nitratos reside en su transformación química a nitritos, hecho que ocurre especialmente en la boca, al mezclarse con la saliva (WHO 2004), y en otras partes del organismo, como el estómago. El nitrito, a diferencia del nitrato, es un compuesto tóxico que genera los siguientes riesgos:

- Origina moléculas con propiedades cancerígenas (como las nitrosaminas y nitrosamidas) al reaccionar en medio ácido con sustancias derivadas del metabolismo de los alimentos proteicos (carnes, pescados, huevos, leche y derivados de estos alimentos), (Manahan 1992; Knobeloch *et al.* 2000; Wolfe & Patz 2002; Fewtrell 2004; Grosse *et al.* 2006).
- Propicia el desarrollo de una enfermedad denominada metahemoglobinemia, al reaccionar el nitrito con la hemoglobina de la sangre y transformarse en metahemoglobina, molécula que inhibe el transporte de oxígeno (Knobeloch *et al.* 2000; Fewtrell 2004; Greer & Shannon 2005) y puede causar asfixia y, en último término, la muerte (Camargo & Alonso 2006). Un nivel superior al 3 % de metahemoglobina se diagnostica como metahemoglobinemia (el contenido normal en el hombre es de un 1-2 %; WHO 2004). La primera manifestación clínica es la cianosis asintomática. Con niveles de metahemoglobina de un 5-10 % respecto a la hemoglobina total, puede producirse la muerte (Knotek & Schmidt 1964; Fewtrell 2004). Los lactantes presentan un mayor riesgo de resultar afectados por esta alteración debido a la mayor acidez de su pH intestinal, que favorece la presencia de bacterias reductoras, y a la menor capacidad de su sistema inmunológico (Brito *et al.* 1991; Burton *et al.* 1992; Pacheco *et al.* 2002).

Existe, no obstante, un cierto grado de controversia en la comunidad científica acerca de los factores y mecanismos que controlan el riesgo para la salud humana con relación a la ingesta de

altos niveles de nitrato. Algunos estudios cuestionan la relación de los nitratos con la metahemoglobinemia (L'Hirondel & L'Hirondel 1996; Avery 1999; Fewtrell 2004), al considerar que lo que realmente induce la aparición de esta alteración es la presencia de contaminación bacteriana en aguas con altos niveles de nitrato, aspecto que hoy en día es generalmente controlado mediante la potabilización de las aguas destinadas a abastecimiento. Sin embargo, lo cierto es que el 98% de todos los casos de metahemoglobinemia recogidos por la Organización Mundial de la Salud hasta 1985 ocurrieron en áreas con concentraciones de nitratos superiores a 90 mg L⁻¹ (Varela 1994). Asimismo, los resultados de los estudios epidemiológicos acerca del papel del nitrato contenido en el agua en la aparición de casos de cáncer no son concluyentes. Mientras algunos estudios aportan información sobre una incidencia significativa de cáncer nasofaríngeo, esofágico y gástrico, en zonas agrícolas con grandes aportes de fertilizantes nitrogenados (Morales-Suarez *et al.* 1995; Sandor *et al.* 2001; Forman 2004; Thorpe & Shirmohammadi 2005), otros estudios no revelan ningún tipo de relación (Comisión Europea 1995; Infante-Rivard *et al.* 2001; Coss *et al.* 2004).

Además de los posibles efectos directos de la contaminación del agua por nitrato sobre la salud, existen una serie de efectos indirectos derivados del desarrollo de procesos de eutrofización:

- La ingestión de agua o alimentos con contenido en toxinas algales (procedentes generalmente de algas cianofíceas) puede dar lugar a trastornos fisiológicos y diversos síndromes de intoxicación (nauseas, vómitos, diarrea, gastroenteritis, neumonía, dolores musculares, etc.) que, en último término, pueden desembocar en la muerte (Hitzfeld *et al.* 2000; Van Dolah 2000; Chorus 2001; Landsberg 2002; Busse *et al.* 2006; Camargo & Alonso 2007).
- Se favorece el desarrollo de organismos transmisores o causantes de enfermedades infecciosas. Varios estudios han mostrado una relación directa entre la concentración de nutrientes en las aguas superficiales y la abundancia de mosquitos (vectores potenciales de agentes patógenos productores de enfermedades como la malaria o el cólera; Townsend *et al.* 2003).

1.5. MARCO LEGAL EN EUROPA

En la Unión Europea la protección de las aguas contra la contaminación por nitrato de origen agrícola viene regulada fundamentalmente por dos directivas:

- La Directiva 91/676/CEE o Directiva de Nitratos, relativa a la protección de las aguas contra la contaminación por nitrato de origen agrícola.
- La Directiva 2000/60/CE o Directiva Marco de Agua (DMA), que establece un marco comunitario de actuación en el ámbito de la política de aguas.

Por otra parte, el reglamento CE 1782/2003, reglamento básico de la reforma de la Política Agraria Común (PAC), también establece regulaciones orientadas al desarrollo de unas buenas prácticas agrarias y medioambientales de cara a la protección de los recursos hídricos.

1.5.1. Directiva de Nitratos (Directiva 91/676/CEE)

La Directiva de Nitratos tiene el doble objetivo de reducir la contaminación por nitrato de origen agrario ya existente y prevenir los nuevos procesos de contaminación de este tipo. Fue traspuesta a la legislación española por el Real Decreto 261/1996. En esta Directiva se define como Zona Vulnerable a la contaminación por nitrato a aquella superficie territorial cuya escorrentía o filtración afecte, o pueda afectar, a la contaminación por nitrato de las aguas dulces superficiales y subterráneas, así como a la eutrofización de lagos, embalses, estuarios y aguas costeras. El umbral de concentración establecido en la Directiva, a partir del cual se considera que las aguas están contaminadas por nitrato, es de 50 mg L^{-1} , si bien se consideran vulnerables aquellas zonas que manifiestan una tendencia creciente que haga prever la necesidad de adoptar medidas de protección. En aquellas regiones contaminadas con nitrógeno de origen mixto (agrícola y urbano), la Comisión Europea ha establecido recientemente como criterio para la designación de Zonas Vulnerables a la contaminación por nitrato que su procedencia de fuentes agrícolas corresponda, al menos, a un 20 % del nitrógeno total (DOE-DARD 2002).

Algunas de las obligaciones que incorpora la Directiva de Nitratos para los Estados Miembros, son las siguientes:

- Identificación de las masas de agua afectadas por la contaminación, o que podrían verse afectadas de no tomarse medidas.
- Elaboración de Códigos de Buenas Prácticas Agrarias, orientados a un uso más sostenible de los recursos en el medio agrario.
- Designación y revisión de las Zonas Vulnerables a la contaminación por nitrato cada cuatro años en cada uno de los Estados Miembros.
- Desarrollo de un Programa de Acción (Tabla 2) para contrarrestar los procesos o riesgos de contaminación por nitrato en las Zonas Vulnerables designadas, apoyado en el Código de Buenas Prácticas Agrarias.
- Desarrollo de programas de muestreo y seguimiento de la calidad de las aguas.
- Presentación de informes cuatrienales a la Comisión Europea por parte de todos los Estados Miembros.

El reparto de competencias de las obligaciones que incorpora la Directiva de Nitratos en España es el siguiente (Real Decreto 261/1996):

- La determinación de masas de agua afectadas por la contaminación por nitratos corresponde a los organismos de cuenca (Cuencas Hidrográficas) en el caso de aguas

continentales que excedan el ámbito de una Comunidad Autónoma, y a los órganos competentes de las Comunidades Autónomas en el resto de los casos.

- La designación de Zonas Vulnerables a la contaminación por nitrato, así como su revisión, corresponde a las Comunidades Autónomas.
- La elaboración de los Códigos de Buenas Prácticas Agrarias corresponde a los órganos competentes de las Comunidades Autónomas.

Tabla 2. Principales medidas que deben incluirse en los Programas de Acción de las Zonas Vulnerables a la contaminación por nitrato (Anexo III de la Directiva 91/676/CEE).

Medidas a incluir en los Programas de Acción
<ul style="list-style-type: none"> • Establecer los períodos en los que está prohibida la aplicación de determinados tipos de fertilizante.
<ul style="list-style-type: none"> • Determinar la capacidad de los tanques de almacenamiento de estiércol. Ésta deberá ser superior a la capacidad requerida para el almacenamiento de estiércol a lo largo del período más largo durante el cual esté prohibida su aplicación en la Zona Vulnerable, excepto cuando pueda demostrarse a las autoridades competentes que toda cantidad de estiércol que exceda de la capacidad real de almacenamiento será eliminada de forma que no cause daños al medio ambiente.
<ul style="list-style-type: none"> • Limitar la aplicación de fertilizantes a dosis compatibles con el Código de Buenas Prácticas Agrarias y que tengan en cuenta las características de la Zona Vulnerable (condiciones del suelo, condiciones climáticas, los usos de la tierra y las prácticas agrarias), los requerimientos de nitrógeno del cultivo y la cantidad de nitrógeno presente en los fertilizantes y en el suelo.
<ul style="list-style-type: none"> • Limitar la aplicación de nitrógeno en forma orgánica a un máximo de 170 Kg N ha⁻¹, si bien, durante los primeros programas de acción cuatrienal, los Estados Miembros podrán permitir una cantidad de estiércol que contenga hasta 210 Kg N ha⁻¹.

1.5.2. Directiva Marco de Agua (Directiva 2000/60/CE)

La Directiva Marco de Agua (DMA), recientemente modificada por la Directiva 2008/32/CE, tiene por objetivo principal alcanzar el buen estado de las aguas superficiales continentales, las aguas de transición, las aguas costeras y las aguas subterráneas, protegiéndolas y evitando su deterioro. Para lograrlo otorga una gran importancia a la planificación hidrológica, a la gestión a escala de cuenca, a los aspectos económicos y a la participación pública. La trasposición de esta Directiva se ha traducido, hasta el momento, en el Real Decreto 125/2007, el Real Decreto 126/2007 y el Real Decreto 907/2007.

En la DMA se establecen las siguientes necesidades:

- Especificar las Cuencas Hidrográficas situadas en el territorio nacional de cada Estado Miembro, e incluirlas en Demarcaciones Hidrográficas (las Confederaciones Hidrográficas son las encargadas de liderar los trabajos en cada una de las Demarcaciones).

- Elaborar un Plan Hidrológico de Cuenca para cada Demarcación Hidrográfica (Tabla 3; en 2009 deben publicarse los nuevos Planes Hidrológicos de Cuenca).
- Fomentar la participación activa de todas las partes interesadas en la aplicación de la DMA, en particular en la elaboración, revisión y actualización de los Planes Hidrológicos de Cuenca.

Tabla 3. Principal información requerida en los Planes Hidrológicos de Cuenca (Anexo VII de la DMA).

Información requerida en los Planes Hidrológicos de Cuenca
<ul style="list-style-type: none"> • Análisis de las características de la Demarcación Hidrográfica.
<ul style="list-style-type: none"> • Estudio de las repercusiones de la actividad humana en el estado de las aguas superficiales y subterráneas.
<ul style="list-style-type: none"> • Análisis económico del uso del agua.
<ul style="list-style-type: none"> • Lista de Objetivos Medioambientales (Artículo 4 de la DMA): <ul style="list-style-type: none"> ◦ Evitar o limitar la entrada de contaminantes en las aguas superficiales y subterráneas y evitar el deterioro del estado de los recursos hídricos. ◦ Proteger, mejorar y regenerar todas las masas de agua, y garantizar un equilibrio entre la extracción y la alimentación de las mismas. ◦ Alcanzar un buen estado de los recursos hídricos en un periodo máximo de quince años, después de la entrada en vigor de la DMA.
<ul style="list-style-type: none"> • Programa de medidas para alcanzar los Objetivos Medioambientales especificados en el Artículo 4 de la DMA.
<ul style="list-style-type: none"> • Registro de las zonas protegidas (zonas declaradas de protección especial) en cada una de las Demarcaciones Hidrográficas (Artículo 6): <ul style="list-style-type: none"> ◦ Zonas para la captación de agua destinada al consumo humano. ◦ Zonas para la protección de especies acuáticas significativas desde un punto de vista económico. ◦ Masas de agua declaradas de uso recreativo (zonas de baño, Directiva 76/160/CEE). ◦ Zonas sensibles en lo que a nutrientes respecta. Incluye tanto las Zonas Vulnerables designadas en cumplimiento de la Directiva 91/676/CEE, como las zonas declaradas sensibles en el marco de la Directiva 91/271/CEE. ◦ Zonas designadas para la protección de hábitats o especies cuando el mantenimiento o la mejora del estado de las aguas constituya un factor importante de su protección, incluidos los puntos Natura 2000 (Directivas 92/43/CEE y 79/409/CEE).
<ul style="list-style-type: none"> • Programas de Seguimiento del estado de las aguas en cada Demarcación Hidrográfica.
<ul style="list-style-type: none"> • Principio de la recuperación de los costes de los servicios relacionados con el agua, incluidos los costes medioambientales y los relativos a los recursos.
<ul style="list-style-type: none"> • Control de las fuentes puntuales y difusas de contaminación conforme a las directivas existentes.

Las Zonas Vulnerables ya declaradas (Directiva 91/676/CEE) son consideradas por la DMA como zonas protegidas, y deben ser objeto de un registro especial a incluir en los Planes Hidrológicos de Cuenca. Asimismo, la DMA introduce novedades que afectan directamente a la aplicación de la Directiva 91/676/CEE, como son:

- Fijación de un plazo máximo de quince años para el cumplimiento de los Objetivos Medioambientales en las Zonas Vulnerables.
- Fijación de un plazo de seis años para hacer operativos los Programas de Seguimiento.
- Definición de los criterios para evaluar la tendencia al aumento de contaminantes.
- Determinación de las características de los Programas de Seguimiento del estado de conservación de las masas de aguas superficiales y subterráneas.

Una Directiva derivada de la DMA es la Directiva 2006/118/CE, o Directiva de Aguas Subterráneas (DAS), que desarrolla el artículo 17 de la DMA en su punto primero, sobre la necesidad de prevenir y controlar la contaminación de las aguas subterráneas (la DAS todavía no se ha incorporado al ordenamiento jurídico español). En la DAS se indica que la protección de las aguas subterráneas es una prioridad de la política medioambiental en la Unión Europea por varias razones:

- A diferencia de las aguas superficiales, cuando las aguas subterráneas están contaminadas es más difícil recuperar su calidad, y las consecuencias pueden prolongarse, como poco, durante décadas.
- Las aguas subterráneas se utilizan con frecuencia para la captación de agua potable, para la industria y para la agricultura, por lo que su contaminación puede ser peligrosa para la salud humana y para el desarrollo correcto de estas actividades.
- Las aguas subterráneas constituyen el caudal de base de muchos ríos, por lo que pueden influir en la calidad de las aguas de superficie, sirven de tampón en los períodos de sequía y son fundamentales para la conservación de los humedales.

La DAS también establece los criterios del buen estado químico de las aguas subterráneas, incluyendo las normas de calidad para nitratos y plaguicidas, así como los valores umbral de contaminantes e indicadores de contaminación. En su Anexo 1 se establece que, cuando la calidad de las aguas subterráneas pueda tener un impacto significativo sobre la calidad ecológica o química de las aguas superficiales asociadas, se establecerán unos valores umbrales más restrictivos. Asimismo, la Directiva establece que los programas y medidas que se requieran en estos casos, serán complementarios de los desarrollados en cumplimiento de la Directiva 91/676/CEE.

1.5.3. Reforma de la Política Agraria Común (Reglamento CE 1782/2003)

En el Reglamento CE 1782/2003 sobre la reforma de la Política Agraria Común (PAC), traspuesto a la legislación española por el Real Decreto 2352/2004, se establece un nuevo modelo de apoyo a las explotaciones agrarias, que se compone de tres mecanismos principales:

- La disociación de las ayudas respecto a la producción, convertidas en un pago único por explotación, con independencia de las hectáreas que se siembren o del número de cabezas de ganado que se posea, que es calculado a partir de las ayudas recibidas por los agricultores durante un período de referencia (por regla general, los años 2000, 2001 y 2002).
- La condicionalidad de las ayudas al cumplimiento de una serie de requisitos relacionados con el mantenimiento de las tierras en buenas condiciones agrarias y medioambientales, y con el cumplimiento de los objetivos establecidos en otras disposiciones legales vigentes en materia de medio ambiente, sanidad animal, bienestar animal y seguridad alimentaria.
- La modulación o reducción de los importes de las ayudas percibidas por las explotaciones a partir del umbral de 5.000 euros, a fin de reforzar, con las sumas ahorradas, el presupuesto del desarrollo rural (Fondo Europeo Agrícola de Desarrollo Rural).

En el Título II del Real Decreto 2352/2004 (condicionalidad) se establece el conjunto de las buenas prácticas agrarias y medioambientales con un mínimo nivel de exigencia para todo el territorio nacional, así como un sistema de control que evite distorsiones entre explotaciones. A las Comunidades Autónomas les corresponde la competencia de adaptarlo a las distintas condiciones locales y regionales. La mayor parte de los requisitos de condicionalidad son obligatorios desde 2005, si bien en 2006 y 2007 se aplicaron nuevos requisitos referentes a la sanidad animal y vegetal. Los requisitos legales de gestión en materia de medio ambiente incorporados en las medidas de condicionalidad de las ayudas de la PAC incluyen: la conservación de las aves silvestres, la protección de aguas subterráneas frente a la contaminación por sustancias peligrosas, la protección del suelo en relación a lodos depuradora, la protección de aguas frente a la contaminación por nitratos, la conservación de los hábitats naturales, fauna y flora silvestres y la sanidad animal. El incumplimiento de los requisitos legales o las buenas condiciones agrarias supone una reducción en las ayudas directas de forma proporcional al daño causado.

1.5.4. Límites de concentración de nitrato en las aguas según los distintos usos

En la Tabla 4 se presentan los umbrales de contaminación por nitrato de los recursos hídricos según las Directivas vigentes y la Organización Mundial de la Salud.

Tabla 4. Umbral de contaminación de nitrato en los recursos hídricos según distintas fuentes.

Fuentes	Umbral de contaminación
Organización Mundial de la Salud (OMS 2004)	50 mg L ⁻¹
Directiva 75/440/CEE, relativa a la calidad requerida para las aguas superficiales destinadas a la producción de agua potable (traspuesta por la Orden de 11 de mayo de 1988 modificada por la Orden de 15 de octubre de 1990 y 30 de noviembre de 1994)	50 mg L ⁻¹ (Nivel guía: 25 mg L ⁻¹)
Directiva 91/676/CEE, relativa a la protección de las aguas contra la contaminación producida por nitratos utilizados en agricultura (traspuesta por el Real Decreto 261/1996)	50 mg L ⁻¹
Directiva 98/83/CE, relativa a la calidad de las aguas destinadas al consumo humano (traspuesta por el Real Decreto 140/2003)	50 mg L ⁻¹ (Nivel guía: 25 mg L ⁻¹)
Directiva 2006/118/CE, relativa a la protección de las aguas subterráneas contra la contaminación y el deterioro	50 mg L ⁻¹

1.6. APLICACIÓN DE LA DIRECTIVA DE NITRATOS

La Comisión Europea ha realizado, hasta la fecha, diversos informes de evaluación del nivel de implementación de la Directiva de nitratos en los quince Estados Miembros originales, en base a la información proporcionada por los mismos. En los primeros informes (Comisión Europea 1997, 1998), correspondientes a las acciones desarrolladas durante el periodo 1993-1996, se señaló que únicamente Dinamarca había respetado los plazos de ejecución de medidas marcados por la Directiva. En el resto de los Estados Miembros, la implementación no se había realizado satisfactoriamente, habiendo dado lugar a procedimientos de infracción (De Clerq *et al.* 2001), especialmente numerosos en los países de la periferia europea (Comisión Europea 1997, 1998). En el caso de España, la trasposición de la Directiva de Nitratos al ordenamiento jurídico español no se realizó hasta febrero de 1996. En julio de 1997, ante la presión de Bruselas, se remitió a la Comisión Europea la primera relación de Zonas Vulnerables y de Códigos de Buenas Prácticas Agrarias. El retraso en la promulgación y aplicación de esta Directiva en España fue justificado por la complejidad en la distribución de competencias entre la administración central y las administraciones autonómicas, y la falta de coordinación entre éstas (Izcarra-Palacios 2000).

El segundo ejercicio de presentación de informes de los Estados Miembros, correspondiente a las acciones desarrolladas durante el periodo 1996-1999, se tradujo en el informe de síntesis de 2002 de la Comisión. En este informe se puso de manifiesto la existencia de una mejoría en la sensibilización de los Estados Miembros durante este periodo. Se indicó, asimismo, que la trasposición de la Directiva se había producido ya en todos los casos, con la consecuente creación de una red de control amplia, la elaboración de Códigos de Buenas Prácticas y la designación, al menos en parte, de Zonas Vulnerables (excepto en Irlanda). No obstante, se señaló la inadecuada

designación de las mismas en la mayoría de los Estados Miembros, y las medidas insuficientes aplicadas durante el primer Programa de Acción.

En el último informe de la Comisión Europea (2007), correspondiente al periodo de presentación de informes de 2000-2003, el análisis general de la Comisión pone de manifiesto que se estaban dando pasos importantes de cara a la aplicación de la Directiva. De hecho, se señaló que en los últimos años se había obtenido una mejora en la calidad de las redes de control y de información, así como logros importantes con respecto a la designación de Zonas Vulnerables y la calidad de los Programas de Acción. A finales del año 2003, todos los Estados Miembros, salvo Irlanda (que lo estableció en 2006), habían elaborado uno o varios Programas de Acción en su territorio. Pese a ello, la Comisión considera que la designación presenta aún lagunas que deben ser resueltas y sigue sin aplicarse totalmente, como así lo confirma la existencia de procedimientos de infracción en 7 de los 15 Estados Miembros. Las razones principales son: la designación insuficiente de Zonas Vulnerables en base al análisis de la información disponible sobre la presión del nitrógeno y la calidad del agua, y la no conformidad de los Programas de Acción.

Con respecto a los nuevos Estados Miembros, la Comisión señaló en su informe de 2007 que han cumplido con las obligaciones de trasposición, creación de una red de control del agua y designación de Zonas Vulnerables. Asimismo, señaló que todos los nuevos Estados Miembros han puesto en marcha Programas de Acción. Actualmente, la Comisión está procediendo a analizar las designaciones y los Programas de Acción para evaluar su conformidad con la Directiva de nitratos.

1.6.1. Designación de Zonas Vulnerables

El nuevo marco normativo de la Unión Europea ha impulsado el desarrollo de un gran número de estudios para determinar el nivel de contaminación de los recursos hídricos subterráneos, así como una serie de estrategias para la identificación y designación de las Zonas Vulnerables a la contaminación por nitrato de origen agrícola. Las metodologías empleadas para este fin difieren de unos países a otros, ya que no existen especificaciones al respecto en las regulaciones normativas (Laegreid *et al.* 1999). Hasta la fecha no se han establecido criterios y procedimientos comunes, ni se han propuesto metodologías estandarizadas para la identificación y designación de Zonas Vulnerables. Algunos países han optado por declarar todo su territorio como vulnerable. Otros, han establecido delimitaciones discretas en zonas específicas de su territorio, basándose en el grado de contaminación existente. En estos casos se requieren de muestreos exhaustivos de las masas de agua y abundante experimentación de campo (elaboración de balances de nitrógeno a nivel de cuenca, identificación de fuentes de contaminación difusa y diseño de las estrategias de manejo, etc.). Estos procedimientos resultan generalmente caros y complejos, por lo que se han desarrollado otras herramientas que permiten predecir las pérdidas de nitrato a partir de la combinación de la información sobre el sustrato, los usos del suelo y el clima (Lilly *et al.* 2001). En general, se distinguen tres tipos principales de métodos para abordar el estudio de las áreas

contaminadas por nitrato: los índices de vulnerabilidad, los métodos estadísticos y los modelos cuantitativos. Todos ellos son complementarios entre sí.

- Los **índices de vulnerabilidad** son métodos de tipo cualitativo, que se basan en la superposición de capas temáticas mediante un algoritmo matemático en el que se combinan los efectos de una serie de parámetros ambientales, físicos e hidrogeológicos que se consideran esenciales en la dinámica de los contaminantes en el suelo y en el subsuelo. Los parámetros son valorados cualitativamente. Los más empleados, son los que hacen referencia a las condiciones climáticas (que determinan las entradas de agua al sistema), las propiedades del suelo y de la zona no saturada (que determinan la capacidad de amortiguación del sistema) y las características del acuífero (que condicionan la tasa de renovación del agua subterránea en el sistema).

Los índices de vulnerabilidad de mayor uso son los índices de vulnerabilidad intrínseca DRASTIC (Aller *et al.* 1987), GOD (Foster 1987) y SINTACS (adaptación del DRASTIC para su aplicación en ambientes mediterráneos; Civita 1994). Existen otros índices desarrollados para zonas karstificadas, como el AVI (Van Stempvoort *et al.* 1992), EPIK (Doerflinger *et al.* 1999), REKS (Malik & Svasta 1999) y COP (Vias *et al.* 2006). Goldscheider *et al.* (2000), ante la necesidad de desarrollar un método para cartografiar la vulnerabilidad a escala de cuenca que fuera aplicable para distintos tipos de acuífero, considerando los rasgos especiales que caracterizan a los acuíferos kársticos, desarrolló el método PI. Por otra parte, los índices de vulnerabilidad específica incorporan la variable “uso del suelo” para mejorar la capacidad predictiva respecto a un determinado contaminante (Engel *et al.* 1996; Nolan *et al.* 1997). Entre ellos destacan los índices CD (Secunda *et al.* 1998) y SI (Ribeiro *et al.* 2000).

Algunos autores han señalado la existencia de ciertas limitaciones en el uso de los índices de vulnerabilidad, tales como: la subjetividad en la asignación de pesos relativos y rangos en las distintas variables paramétricas y en la interpretación de los rangos de vulnerabilidad resultantes (Al-Adamat *et al.* 2003); la dificultad para considerar procesos importantes como la dilución, desnitrificación, migración horizontal asociada al flujo subterráneo y a la escorrentía superficial y la interacción río-acuífero (Gogu *et al.* 2003; Stigter *et al.* 2006; Debernardi *et al.* 2008); y la dificultad para reflejar adecuadamente variaciones temporales y estacionales asociadas al clima y a los aportes de los usos del suelo.

De los tres métodos empleados habitualmente para abordar el estudio de las áreas contaminadas por nitrato, los índices de vulnerabilidad pueden considerarse los más sencillos (Lilly *et al.* 2001) y han adquirido una cierta relevancia en las planificaciones a escala regional y en la ordenación de los usos del suelo durante las últimas décadas (Cendrero *et al.* 1990; De Mulder & Hillen 1990; Wolden & Erichsen 1990; Dai *et al.* 2001; Lamelas *et al.* 2007; Lerch & Hoppe 2007). De hecho, la Comisión Europea estableció el

proyecto “COST Action 620” (Zwahlen 2003) para la cartografía de la vulnerabilidad y el riesgo de contaminación de acuíferos carbonatados” en el marco del desarrollo de políticas y estrategias en la gestión de los recursos hídricos de la DMA (Andreo *et al.* 2006). En Italia, país en cuyas regulaciones normativas aparece recogida la conveniencia de aplicar estos sistemas paramétricos, se realizó el inventario de Zonas Vulnerables a la contaminación por nitrato de origen agrícola mediante la aplicación combinada de los índices SINTACTS (Civita 1994) y el índice IPNOA (Padovani *et al.* 2000; Padovani & Trevisan 2002). Otro ejemplo de aplicación de las índices de vulnerabilidad se da en Portugal, que fue el primer estado de la Unión Europea en tener su territorio mapeado usando el índice DRASTIC (Aller *et al.* 1987). Desde entonces, el índice DRASTIC se ha aplicado a diferentes escalas, utilizando diversas fuentes de información de base (Lobo-Ferreira & Oliveira 2004).

- Los **métodos estadísticos** varían desde sencillas operaciones, basadas en una descripción estadística de los datos de calidad hidroquímica obtenidos a partir de una red de muestreo, a sistemas más complejos basados en el análisis multivariante (Levallois *et al.* 1998; Helena *et al.* 2000; Intrigliolo *et al.* 2000; Vidal *et al.* 2000; de Paz & Ramos 2001; Bardossy *et al.* 2003; Wayland *et al.* 2003; Gonzalez-Vazquez *et al.* 2005; Jordan & Smith 2005). En este último tipo de procedimientos se analiza la relación entre los niveles de nitrato observados en las estaciones de la red de muestreo y una serie de variables ambientales, y se determina cuáles de éstas pueden emplearse como variables predictivas en las que apoyarse para realizar la clasificación de las áreas críticas. Para ello, se considera el área de captación de las zonas del acuífero contaminadas por nitrato y se emplean Sistemas de Información Geográfica (SIG) para delimitar unidades homogéneas en el resto del territorio conforme a los factores ambientales y físicos de mayor influencia en los procesos de contaminación. A diferencia de los índices de vulnerabilidad, en esta técnica se parte de información real sobre las concentraciones de nitrato, y a partir de la misma se definen los parámetros que determinarán el riesgo de contaminación. Los índices de vulnerabilidad, sin embargo, emplean los parámetros ambientales previamente establecidos para la determinación del riesgo de contaminación y, posteriormente, se utiliza la información sobre las concentraciones de nitrato para validar la técnica.

Los métodos estadísticos permiten considerar la variabilidad temporal de los niveles de nitrato mediante la aplicación de series temporales, lo cual permite estimar el tiempo de respuesta de las cuencas y predecir los retardos temporales en la calidad del agua ante cambios de manejo en las prácticas agrícolas (Wayland *et al.* 2003; Martín *et al.* 2004; Joo *et al.* 2007).

La principal limitación de los métodos estadísticos es la necesidad de contar con una red de muestreo de gran densidad y consistencia, que muchas veces no está disponible, así

como de disponer de información sobre un gran número de variables ambientales, para poder realizar asignaciones y establecer relaciones de causalidad sin sesgos. Algunos de los países donde se han aplicado métodos estadísticos son Irlanda del Norte, Inglaterra y Gales (Lake *et al.* 2003).

- Los **modelos cuantitativos** son métodos que simulan el transporte de contaminantes en superficie, en la zona no saturada y en el acuífero, que permiten cuantificar la cantidad de nitrógeno lixiviado y arrastrado por escorrentía. Se aplican principalmente en cuencas agrícolas y se suelen combinar con un SIG para organizar los datos de entrada y establecer unidades biofísicas homogéneas (Tiktak *et al.* 1996; Zhang *et al.* 1996; Hoffman & Johnsson 1999; Lasserre *et al.* 1999; Lilburne & Web 2002). Son adecuados, principalmente, para estudios a grandes escalas (Antonakos & Lambrakis 2006). Estos modelos parten de información precisa sobre los aportes de agua y nitrógeno ligados a las prácticas de manejo agrícolas, y los aportes realizados por procesos naturales como la fijación, la deposición y las precipitaciones. Tienen la ventaja de que se pueden aplicar a nivel de cuenca (Jones & Heathwaite 2007), permiten realizar predicciones y evaluar la efectividad de futuras medidas de gestión. Asimismo, ayudan a resolver situaciones de carencia de datos de campo relativos a la calidad de los recursos hídricos (no los referentes a la caracterización física del medio). Sin embargo, los modelos cuantitativos precisan de una gran robustez de datos biofísicos para poder hacer simulaciones con garantías (Laegreid *et al.* 1999; Lilly *et al.* 2001) y de datos locales, no siempre disponibles, para realizar calibraciones (Uhte 1995). A ello hay que añadir la dificultad de considerar la variación temporal en las funciones de degradación y transporte de los contaminantes. Algunos Estados Miembros están desarrollando aproximaciones de este tipo para diferentes cultivos (Bechini *et al.* 2003; Hartkamp *et al.* 2004).

Entre los modelos cuantitativos, hay algunos que sólo consideran el efecto del flujo superficial y subsuperficial (ej.: SWAT, Arnold *et al.* 1998; SHETRAN, Birkinshaw & Ewen 2000; coeficiente de exportación de nitrógeno y fósforo, Jones & Heathwaite 2007; DCE, Jordan & Smith 2005), mientras que otros integran también el efecto de la escorrentía subterránea, incorporando los procesos de lixiviación en la zona no saturada (De Wit *et al.* 2000). En otros casos se combinan varios modelos para hacer simulaciones en la zona no saturada y en el acuífero (ej.: Agriflux + MODFLOW/MT3D, Lasserre *et al.* 1999; WAVE + MIKE SHE, Refsgaard *et al.* 1999; etc). El proyecto EUROHARP, que realiza una evaluación y comparación a gran escala de los modelos de contaminación por nutrientes empleados como herramientas de soporte de políticas para estimar la calidad de los ríos, resalta la idoneidad de los modelos EveFlow y Psychic (Silgram *et al.* 2008).

Además de los tres métodos de mayor proyección mencionados, existen otras metodologías para abordar el estudio de las áreas contaminadas por nitrato de uso más restringido, con son:

- La integración de un modelo estadístico y uno cuantitativo (ej.: método propuesto por la Agencia Europea de Medio Ambiente, European Environment Agency 2007). En esta metodología se establecen, en una primera fase, zonas de riesgo a partir de un análisis de tendencias temporales de concentración de nitrato de una serie de más de quince años, y de un sistema integrado de regresión. En la regresión se considera la información relativa al área de captación de cada punto, incorporando información sobre los aportes de todas las fuentes de nitrato incluidas en la misma, obtenida previamente mediante modelos cuantitativos. La determinación de las Zonas Vulnerables se realiza, en una segunda fase, incorporando el factor hidrológico a las zonas con riesgo de contaminación difusa de origen agrícola identificadas, considerando la cuenca de drenaje aguas arriba de cada punto afectado (European Environment Agency 2007).
- El uso de análisis isotópicos, que permiten determinar las fuentes de recarga y de contaminación y la edad de las aguas (Thorburn *et al.* 2003; Oren *et al.* 2004).
- La realización de balances de nutrientes mediante la medición de las entradas y salidas en cuencas de uso agrícola (Causapé 2004^{abc}, 2006; Ribbe *et al.* 2008). Este método permite determinar la contribución de la agricultura a los problemas de contaminación difusa de las aguas superficiales de una determinada cuenca.

1.6.2. Programas de Acción

Los Programas de Acción a desarrollar en las Zonas Vulnerables declaradas se apoyan principalmente en los Códigos de Buenas Prácticas Agrarias previamente elaborados. Algunos países han optado por establecer un mismo Programa de Acción para todas las Zonas Vulnerables declaradas en su territorio, mientras que otros han desarrollado un Programa de Acción específico para cada una de ellas.

Los Programas de Acción se centran fundamentalmente en los siguientes objetivos:

- La reducción de los aportes de fertilizantes.
- La implantación de buenas prácticas de manejo, relativas al tipo de fertilizante empleado, los periodos de aplicación del mismo (en función del estado fenológico del cultivo), la rotación de cultivos, etc.
- La optimización de los sistemas de riego.

En los últimos años, se ha comenzado a considerar otro tipo de medidas complementarias para la mitigación de los procesos de contaminación difusa, orientadas a la protección y restauración de la función ecológica de los distintos elementos del paisaje (ej.: la función desnitrificadora de los humedales y las zonas riparias; Spruill 2004; Heathwaite *et al.* 2005). En Francia se está utilizando

un programa multidisciplinar (CORMORAN) que analiza el papel amortiguador de determinados rasgos de la estructura del paisaje. Heathwaite *et al.* (2005) propone el programa TopManage para identificar las zonas en las que aplicar de forma más efectiva las medidas de gestión del paisaje.

Para la implementación de los Programas de Acción, los Estados Miembros han formado comités de consulta con el fin de elaborar documentos y guías, y ayudar a los agricultores a afrontar las nuevas estrategias de manejo, de modo que optimicen su producción y cumplan las nuevas obligaciones de reducción de los impactos ambientales. En la actualidad Francia constituye una de los mejores referentes en el desarrollo de cauces eficaces de colaboración entre la administración y los sectores agrícola y científico (Bonnemort 2009), ya que cuenta con un "Comité de Asesoramiento para la Reducción de la Contaminación del Agua por Nitratos y Fosfatos de Origen Agrícola", proporcionando programas de amplia distribución a nivel nacional, con asesoramiento personalizado para los agricultores. En otros países, como Italia y España, en los que la legislación se desarrolla a escala regional, los sistemas de asesoría sobre manejo agrícola se establecen también a esa misma escala (ej.: proyecto GESMO en la Mancha Oriental, Martín de Santa Olalla *et al.* 1999). En España, merece mención el "Plan para la mejora de la fertilización agraria en las comarcas de la región de Gerona", que se viene desarrollando durante los últimos años en el IRTA-Mas Badia (Roselló 2009). El Plan cuenta con una parte de investigación y experimentación adaptada a las condiciones locales, y otra de servicio de asesoramiento y transferencia tecnológica, con la colaboración de los productores y con el soporte de organismos y de instituciones locales. Los resultados hasta el momento han sido satisfactorios, habiéndose logrando una importante disminución del nitrógeno mineral aplicado en un alto porcentaje de las parcelas asesoradas (Roselló 2009). Sin embargo, por el momento se trata de iniciativas aisladas, tanto a escala nacional como europea. Se han desarrollado, por otra parte, redes temáticas en algunos países para coordinar a investigadores y agentes sociales relacionados con el uso eficiente del nitrógeno (RUENA en España; ISNP en Italia), si bien, no se cuenta con una institución central para la transferencia de tecnología a escala nacional (ADAS 2006). En el ámbito europeo, existe una iniciativa denominada EUROTATE (ADAS 2006), que pretende desarrollar un modelo para optimizar el uso eficiente del nitrógeno en sistemas de rotación de cultivos hortícolas en Europa. Con ella se pretende servir de apoyo a los agricultores en la gestión y manejo agrícola (ADAS 2006), y orientar a las administraciones en las revisiones del Código de Buenas Prácticas Agrarias.

1.6.2.1. Reducción de los aportes fertilizantes

Los documentos y guías de consulta para orientar los programas de fertilización se centran en la necesidad de estimar los requerimientos de nitrógeno del cultivo y en la predicción del nitrógeno disponible en el suelo durante la fase de crecimiento del mismo (Dachler 2001). De ahí, que la mayoría de los procedimientos actuales estén basados en el análisis de muestras de suelo y planta (Tremblay *et al.* 2003) y en la realización de balances de nitrógeno. Algunas de las técnicas empleadas para la determinación del nitrógeno disponible en el suelo se indican a continuación:

- Determinación del nitrógeno mineral disponible (N_{min}) para la absorción por el sistema radicular de las plantas (nitrato + amonio). Es uno de los procedimientos más empleados por los sistemas de asesoría nacional en la mayor parte de los países de Centro Europa (Rahn *et al.* 2001). Está basado en la extracción del nitrógeno mineral en muestras de suelo fresco, tomadas a la profundidad radicular, y al comienzo de la estación de crecimiento del cultivo, mediante una solución extractante (NaCl 1M, Cotte & Kahane 1946; NaCl 0.01M y CaCl₂ 0.01M, Wehrmann & Charpf 1979; KCl 1M, David *et al.* 1981).
- Determinación del nitrógeno potencialmente mineralizable, que incluye la fracción de nitrógeno mineral ya disponible, más el nitrógeno orgánico fácilmente mineralizable del suelo (compuestos orgánicos nitrogenados de bajo peso molecular que forman parte del humus). Este procedimiento supone una mejor evaluación del nitrógeno que es necesario aportar al cultivo (Dachler 2001), si bien, ha de ser evaluado a escala local, debido a la gran variabilidad espacial de los procesos de liberación de nitrógeno del humus (Tremblay *et al.* 2003). Algunas de las técnicas comúnmente empleadas para esta determinación son el método de incubación (Stanford & Smith 1972), la electroultrafiltración (Nemeth 1979) y la extracción en CaCl₂ (Appel *et al.* 1990, técnica recogida en la norma UNE 77306).
- Determinaciones directas en el campo, mediante sensores ópticos, del nitrógeno de las plantas y del suelo (N SAP, N Tester, medidores de clorofila, electrodos específicos; Dachler 2001). Estos sistemas constituyen un buen complemento de los análisis de suelo convencionales, si bien no siempre resulta fácil extrapolar las recomendaciones de fertilización (Paschold & Scheunemann 1989), además del elevado coste de los equipos (Hartz 2003). Díez (1999) señala la utilidad del análisis de planta o de savia como base para establecer el estado nutricional de nitrógeno pero, por otra parte, indica que no refleja bien la asimilabilidad de nitrógeno del suelo, por lo que no puede ser considerado un sustitutivo de los análisis de suelo para determinar las recomendaciones de fertilización.

Una vez que se ha determinado el nitrógeno disponible del suelo, el cálculo de la dosis de fertilizante se realiza para complementar el nitrógeno disponible, de modo que se alcance la dosis de nitrógeno que previsiblemente utilizará el cultivo (Díez 1999). Las dosis de fertilizante establecidas para cada cultivo en los Programa de Acción variarán también en función de los criterios empleados (dosis de fertilización respecto al óptimo económico, o respecto al óptimo ambiental) y de los umbrales estándar de referencia que se empleen (dosis de fertilización respecto al límite máximo admisible de pérdidas de nitrógeno, o respecto a umbrales estándar de dosis óptimas de fertilizantes aplicadas).

Las investigaciones recientes sobre optimización en el uso de fertilizantes se centran en producir mejoras tecnológicas y de manejo. De este modo, en la producción de frutales se está investigando la aplicación foliar como técnica de fertilización, con buenos resultados en cítricos (Albrigo & Syrvertsen, 2001; Cerezo *et al.* 2001). En sistemas de invernadero, se empiezan a utilizar fertilizantes orgánicos e inorgánicos de liberación controlada (fertilizantes recubiertos,

fertilizantes de baja solubilidad y fertilizantes con inhibidores para la nitrificación), si bien su coste económico limita por el momento su uso en campo (Prasad *et al.* 2004). Algunas investigaciones recientes se orientan hacia la optimización en la aplicación de los fertilizantes de liberación controlada en parcelas agrícolas, comparando los resultados en producción y en lixiviación de nitrógeno con relación a los fertilizantes químicos de uso común (Sánchez 2004; Vallejo *et al.* 2005; Díez *et al.* 2008, 2009). También se ha valorado la utilización del compost de residuos sólidos urbanos como una alternativa al uso de fertilizantes de síntesis (Sánchez 2004).

1.6.2.2. Optimización de los sistemas de riego

La implantación de modelos de agricultura intensiva ha conducido a un uso insostenible de los recursos hídricos en algunas regiones de Europa (Herbke *et al.* 2005) y del mundo. Los sistemas de riego no optimizados, además de malgastar el agua, generan problemas de lixiviación de contaminantes, salinización y descenso de los niveles piezométricos, con la consecuente desaparición de ecosistemas como los humedales y la reducción de las aportaciones básicas a ríos y lagos (European Environment Agency 1999^b). En la Unión Europea las prácticas de riego difieren notablemente entre los distintos países, debido fundamentalmente a la diversidad en las condiciones climáticas. Así, en los países del sur de Europa, el riego constituye un elemento esencial para la producción agrícola, mientras que en el centro y norte se emplea para mejorar la producción, únicamente durante los veranos secos.

La racionalización del uso del agua y la incorporación de sistemas de riego más eficientes, principalmente en los países mediterráneos, conlleva una paulatina sustitución de los sistemas de riego poco optimizados (ej.: riego por gravedad) por otros sistemas más eficientes (ej.: riego localizado; Ferrer *et al.* 2008). En España, la evolución del riego muestra una clara tendencia hacia la implantación del riego localizado (incremento del 16% durante el período 2002-05; Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación 2006). En la actualidad, la superficie destinada al regadío en España se distribuye en un 42% para el riego localizado, un 35% para el riego por gravedad, un 22 % para los riegos por aspersión y automotriz, y un 1% para otros tipos de riego (Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación 2006). La programación de los sistemas de riego constituye otra de las cuestiones clave para desarrollar unas buenas prácticas agrícolas y reducir los procesos de drenaje y el riesgo de lixiviación de nitrato.

En las últimas décadas, se han desarrollado abundantes estudios orientados a la optimización de estrategias de riego y abonado (Archer & Thompson 1993; Román *et al.* 1996; Díez *et al.* 1997; Sánchez *et al.* 1998; Rass *et al.* 1999; Díez 2000; Díez *et al.* 2000; Vázquez *et al.* 2003^{ab}; Ortúzar *et al.* 2003; Sánchez 2004; Díez *et al.* 2005; Ramos *et al.* 2005; Díez & Arauzo 2006). En algunos casos, se han aplicado modelos de simulación específicos para el manejo del riego en zonas agrícolas (ej.: grupo de modelos ADOR aplicado en regiones de Aragón; Playan *et al.* 2007). Sin embargo, los sistemas empleados habitualmente para ajustar la dosis y frecuencia de riego a las necesidades hídricas del cultivo se suelen basar en la estimación del balance hídrico en el

conjunto suelo-planta-atmósfera. El balance hídrico del suelo se realiza generalmente mediante la siguiente ecuación de conservación de la masa (Allen *et al.* 1998):

$$ET = P + I - D - E + C \pm AR \pm AH$$

Donde, ET = evapotranspiración; P = precipitación; I = riego; D = drenaje; E = escorrentía; C = ascenso capilar; ΔR = variación de la reserva de agua en el suelo entre dos periodos temporales; AH = transferencia horizontal subsuperficial.

La determinación precisa de las necesidades hídricas de un cultivo requiere del conocimiento exacto de los distintos componentes del balance de agua en el suelo. Para ello, generalmente, se vienen empleando sistemas basados en la información de las estaciones agroclimáticas (ej.: SIAR en España), la estimación indirecta de la evapotranspiración del cultivo según la ecuación de FAO Penman-Monteith (Allen *et al.* 1998) y la medida del contenido de agua en el suelo. Los métodos empleados habitualmente para estimar el contenido de agua en el suelo se basan en la gravimetría, el uso de tensiómetros, sondas de neutrones, sondas TDR (*Time Domain Reflectometry*) y, más recientemente, sondas FDR (*Frequency Domain Reflectometry*). Cada uno de estos métodos presenta sus propias ventajas e inconvenientes (Hidalgo *et al.* 2003).

El drenaje, a diferencia de los principales componentes de la ecuación del balance hídrico (que pueden ser medidos o estimados de un modo relativamente fácil y fiable), es un parámetro de difícil medición, debido a limitaciones de tipo metodológico que impiden una cuantificación precisa. Hasta la fecha, no existen métodos estandarizados para la medida directa del drenaje en la Unión Europea (Ministerio de Medio Ambiente 2001). Ramos & Kücke (1999) realizaron una revisión de los distintos métodos para la determinación del drenaje en el perfil del suelo, señalando las ventajas e inconvenientes de cada uno de ellos. Estos autores indican que los métodos indirectos, basados principalmente en los gradientes hidráulicos, los balances de agua y los modelos de simulación, presentan cierta incertidumbre en la estimación de algunos parámetros, como la conductividad hidráulica y la evapotranspiración. Por otra parte, los métodos de tipo directo (ej.: lisímetros de tipo monolito) modifican la estructura del suelo durante la instalación, pudiendo originar vías preferentes en los flujos del agua.

El desarrollo de metodologías precisas para la estimación del drenaje en el perfil del suelo resulta fundamental, además de para la realización de balances hídricos que permitan la optimización de los programas de riego, para estimar con mayor fiabilidad la cantidad de nitrógeno exportado al acuífero y evaluar el riesgo de contaminación de las aguas subterráneas por lixiviación (Sánchez-Pérez *et al.* 2003). La estimación del nitrato lixiviado dependerá de la exactitud de las mediciones del drenaje en el suelo y de la concentración de nitrato en la solución drenante. En ese sentido, distintos autores (Ramos & Kücke 1999; Weihermüller *et al.* 2007) han realizado revisiones sobre los métodos desarrollados para extraer muestras de agua de la solución del suelo que permitan estimar su contenido en nitrógeno (cápsulas porosas, platos porosos, muestreadores de mecha de fibra de vidrio, muestreadores de bandeja, resinas colectoras y lisímetros). En varios estudios

publicados durante la última década (Zhu *et al.* 2002, Masarik *et al.* 2004, Gee *et al.* 2005, Van der Velde *et al.* 2005) se valora la eficiencia de los diferentes modelos de lisímetros (de tensión cero, pasivo capilar, o de mecha, y de equilibrio), analizándose las ventajas e inconvenientes de cada uno de ellos.

1.6.2.3. Otras técnicas de manejo

Los modelos de simulación aplicados a nivel de parcela son herramientas diseñadas para unas condiciones específicas que permiten explorar las opciones de manejo sostenible en el sistema suelo-planta. Asimismo, consideran simultáneamente los distintos tipos de medidas analizadas (fertilización, riego y manejo) y simulan la eficacia de las mismas. Estos modelos proporcionan una herramienta estandarizada para uso de los agricultores. En Italia desarrollaron el modelo ELBA (Palladino & Betti 2001), diseñado para sus condiciones ambientales y agroecológicas específicas. Otros modelos de simulación empleados con frecuencia son: GLEAMS (Knisel 1993), HYDRUS (Simunek *et al.* 2006), CROPSYST (Stockle & Nelson 1998) y LEACHM (Hutson *et al.* 1997). Una de las características de estos modelos es la mayor flexibilidad y el menor requerimiento de datos analíticos, si bien, se requiere un elevado volumen de datos iniciales y otros relativos a las propiedades del suelo y del clima que no resultan fáciles de obtener. Los modelos, en cualquier caso, necesitan ser validados con datos recopilados a largo plazo. Algunos investigadores han sugerido la combinación de modelos biofísicos con modelos económicos, a fin de elaborar los planes de manejo más viables desde el punto de vista económico y ambiental (Smit *et al.* 2000; Leip *et al.* 2008).

La agricultura de precisión es una técnica de aparición reciente (Paolillo *et al.* 1999; Rosati & Magnifico 2001) con muy buenos resultados y un importante papel en las buenas prácticas agrarias. Consiste en la utilización de un GPS (*Global Positioning System*) ligado a un SIG en el que se recoge información de la variabilidad espacial de parámetros agronómicos (requerimientos de fertilizantes, nivel de contenido en agua y riesgo de enfermedad de la planta). Esta técnica está siendo bastante utilizada en campos abiertos y cultivos de frutales de algunos países como Suecia (Van Alphen and Stoorvogel 2000; Smit *et al.* 2000). Requiere una fuerte inversión inicial en tecnología y formación del operador, lo que no la hace demasiado asequible para un uso de carácter más extensivo.

1.6.3. Situación actual en la designación de Zonas Vulnerables a la contaminación por nitrato de origen agrícola

1.6.3.1. Zonas Vulnerables declaradas en Europa

En Europa, la superficie de Zonas Vulnerables declaradas varía considerablemente de unos países a otros (Tabla 5; Figura 6). En general, se observa una tendencia a declarar mayores superficies en los países del noroeste de Europa, donde se dan importantes problemas de contaminación difusa. En los países mediterráneos el número y extensión de Zonas Vulnerables

declaradas es comparativamente mucho más bajo, aunque se observa una tendencia creciente a ampliar las declaraciones durante los últimos años (Tabla 5).

Tabla 5. Superficies declaradas como Zonas Vulnerables a la contaminación por nitrato en la Unión Europea en 1999, 2003 y 2006. Se indica el tanto por ciento de superficie declarada con respecto al área total de cada país (Fuente: Comisión Europea 2007).

Estado Miembro	Área total del país (km ²) x 10 ³	Zonas Vulnerables declaradas en 1999		Zonas Vulnerables declaradas en 2003		Zonas Vulnerables declaradas en 2006	
		(km ²) x 10 ³	%	(km ²) x 10 ³	%	(km ²) x 10 ³	%
Austria*	84	84	100	84	100	84	100
Belgica	31	2	6	7	24	7	24
Dinamarca*	43	43	100	43	100	43	100
Finlandia*	338	338	100	338	100	338	100
Francia	544	198	36	240	44	240	44
Alemania*	357	357	100	357	100	357	100
Grecia	132	-		14	11	14	11
Irlanda*	70	-		70	100	70	100
Italia	301	6	2	18	6	25	8
Luxemburgo*	3	3	100	3	100	3	100
Holanda*	412	42	100	41	100	42	100
Portugal	92	< 1	< 1	< 1	< 1	1	1
España	506	26	5	55	11	64	13
Suecia	441	42	9	67	15	67	15
Reino Unido	244	6	2	80	33	94	38
TOTAL (15 Estados Miembros)	3227	1145	36	1418	44	1448	45

* Países donde el Programa de Acción ha de aplicarse en todo el territorio

Siete de los quince Estados miembros (Austria, Dinamarca, Finlandia, Alemania, Luxemburgo, Países Bajos e Irlanda) se decantaron por la opción que ofrece la Directiva de Nitratos de elaborar y aplicar un Programa de Acción en todo su territorio, en lugar de designar Zonas Vulnerables en áreas concretas (Tabla 5). Algunos de los nuevos Estados Miembros (Malta, Eslovenia y Lituania) se han acogido recientemente esta opción (Comisión Europea 2007). Otros Estados Miembros optaron por declarar áreas concretas de su territorio como Zonas Vulnerables, aumentado, en algunas ocasiones, de manera considerable las designaciones en los últimos años. Así, en el periodo de 1999-2003, Reino Unido pasó del 2,4 % al 32,8 % del territorio; España, del 5 % al 11 %; Italia, del 2 % al 6 %; Suecia, del 9 % al 15 %; y Bélgica, del 5,8 % al 24 % (Tabla 5).

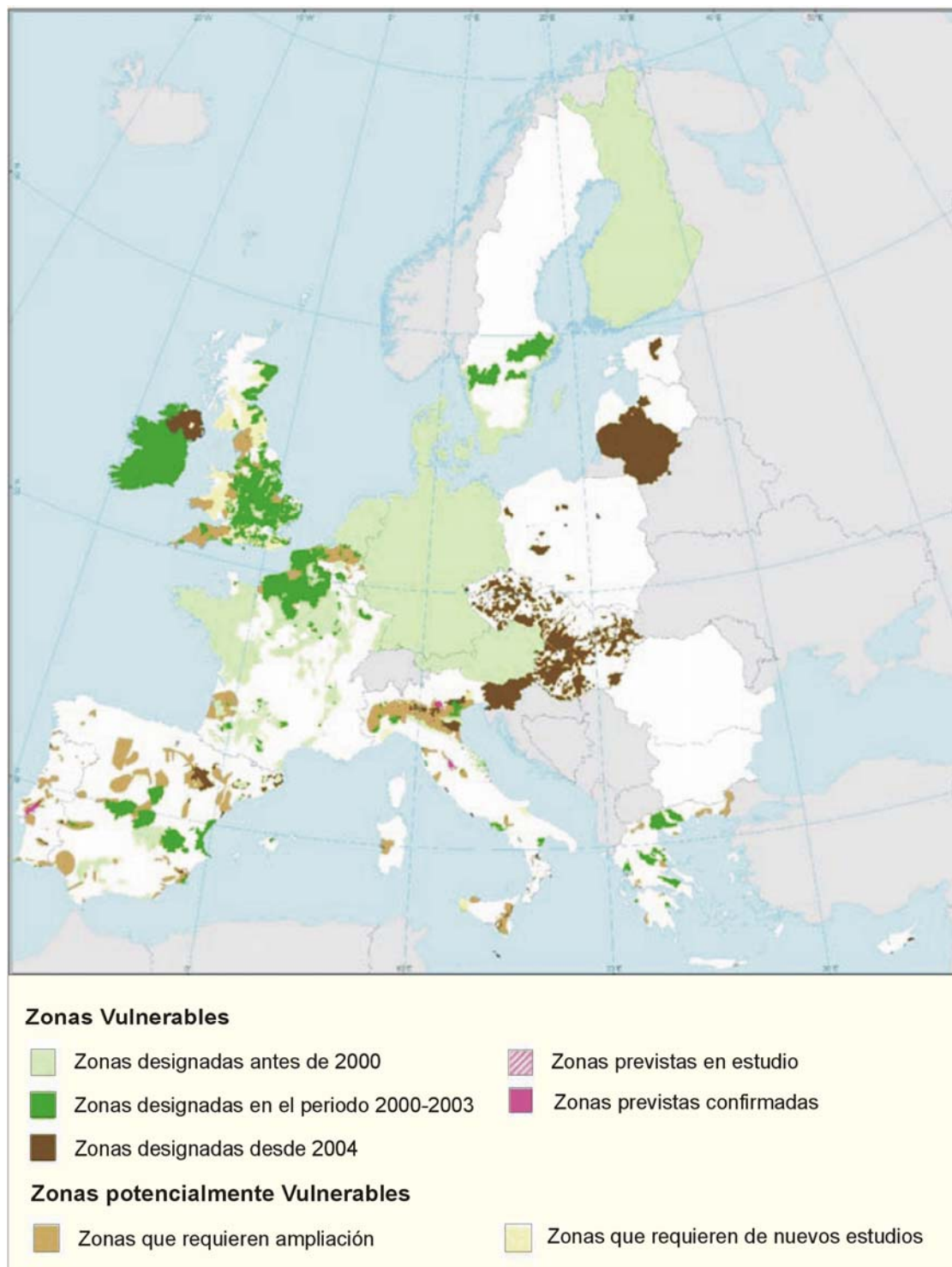


Figura 6. Zonas Vulnerables declaradas en la Unión Europea hasta el año 2006 y zonas propuestas por la Comisión Europea para designaciones futuras (Fuente: Comisión Europea 2007).

Los resultados obtenidos, fruto de la implementación de la Directiva y de la aplicación de los Programas de Acción, son diversos. En general, los Códigos de Buenas Prácticas Agrarias han tenido una aplicación muy limitada, especialmente en los países del sur de Europa, debido a la tendencia de los agricultores a no considerar las recomendaciones y los avances tecnológicos, y a

continuar sobrefertilizando los cultivos, con tasas por encima de las dosis recomendadas. En cuanto a la eficacia de los Programas de Acción aplicados en las Zonas Vulnerables declaradas, es aún demasiado pronto para realizar valoraciones en la mayor parte de los casos, si bien existen algunas experiencias valoradas como muy positivas en regiones donde se han realizado controles intensivos de campo, que incluyen análisis de suelos y asesoramiento sobre buenas prácticas agrícolas (algunas áreas de Dinamarca, Alemania, Francia y Portugal; Comisión Europea 2007).

La evolución de los niveles de nitrato en las aguas subterráneas de los quince Estados Miembros que desarrollaron inicialmente la implantación de la Directiva de Nitratos, ha presentado una tendencia estable en el 34 % de las estaciones de control, decreciente, en el 30%, y al alza, en el 36% (Comisión Europea 2007). Los Estados Miembros que han registrado unas tendencias globales estables o decrecientes son Dinamarca, Austria y Suecia. Los que muestran tendencias al alza son Bélgica, Francia, España, Portugal, Alemania, Irlanda, Reino Unido, Países Bajos y Luxemburgo. En Dinamarca y Países Bajos, las aguas subterráneas poco profundas han mostrado una mejora más pronunciada que la de las aguas subterráneas profundas. En muchos casos, como en Finlandia, Suecia, Dinamarca y Holanda, se ha observado que los programas de fertilización sostenibles aplicados en las Zonas Vulnerables no son suficientes para alcanzar los objetivos marcados por la directiva, y que se precisan de otras medidas complementarias.

Con respecto a las aguas superficiales, en la mayoría de los casos, se ha observado una tendencia global descendente (concentraciones estables o decreciente en el 31 % y 55 % de las estaciones de control, respectivamente), si bien, se necesitan nuevos datos para evaluar la influencia de las condiciones climáticas y la mejora del tratamiento de las aguas residuales urbanas en esta evolución (Comisión Europea 2007). En Dinamarca, Austria, Irlanda, Suecia, Alemania y Países Bajos se ha observado reducción o mantenimiento de las concentraciones de nitrógeno en más del 90 % de las zonas de control. Por el contrario, en el noroeste y el sur de Francia, el sur de Inglaterra, el este de España y el norte de Portugal, la frecuencia de estaciones de muestreo con tendencias al alza es especialmente elevada.

1.6.3.2. Zonas Vulnerables declaradas en España

En España, se ha producido un claro aumento de Zonas Vulnerables declaradas en 2006 respecto a la declaración de 1999 (Tabla 5), siendo las cuencas del Tajo, Júcar, Guadiana y Guadalquivir las que cuentan con mayores superficies (Figura 7). En el momento actual, la superficie declarada vulnerable es de 7.800.000 ha, si bien, existen previsiones de que este valor aumente en los próximos años (M.A. Marín 2008, com. pers.). Así, en Cataluña, para la preceptiva revisión cuatrienal, se está sometiendo a consideración la propuesta de designación de todo su territorio como Zona Vulnerable (Niñerola 2008).

Si se analiza por Comunidades Autónomas, destaca el caso de Castilla la Mancha, con una gran proporción de su territorio declarado Zona Vulnerable. Otras Comunidades con importantes superficies declaradas son Cataluña, la Comunidad Valenciana, Andalucía y, recientemente,

Aragón. La Comunidad de Madrid, Galicia, Asturias y Cantabria no han presentado ninguna declaración de Zonas Vulnerables hasta la fecha.

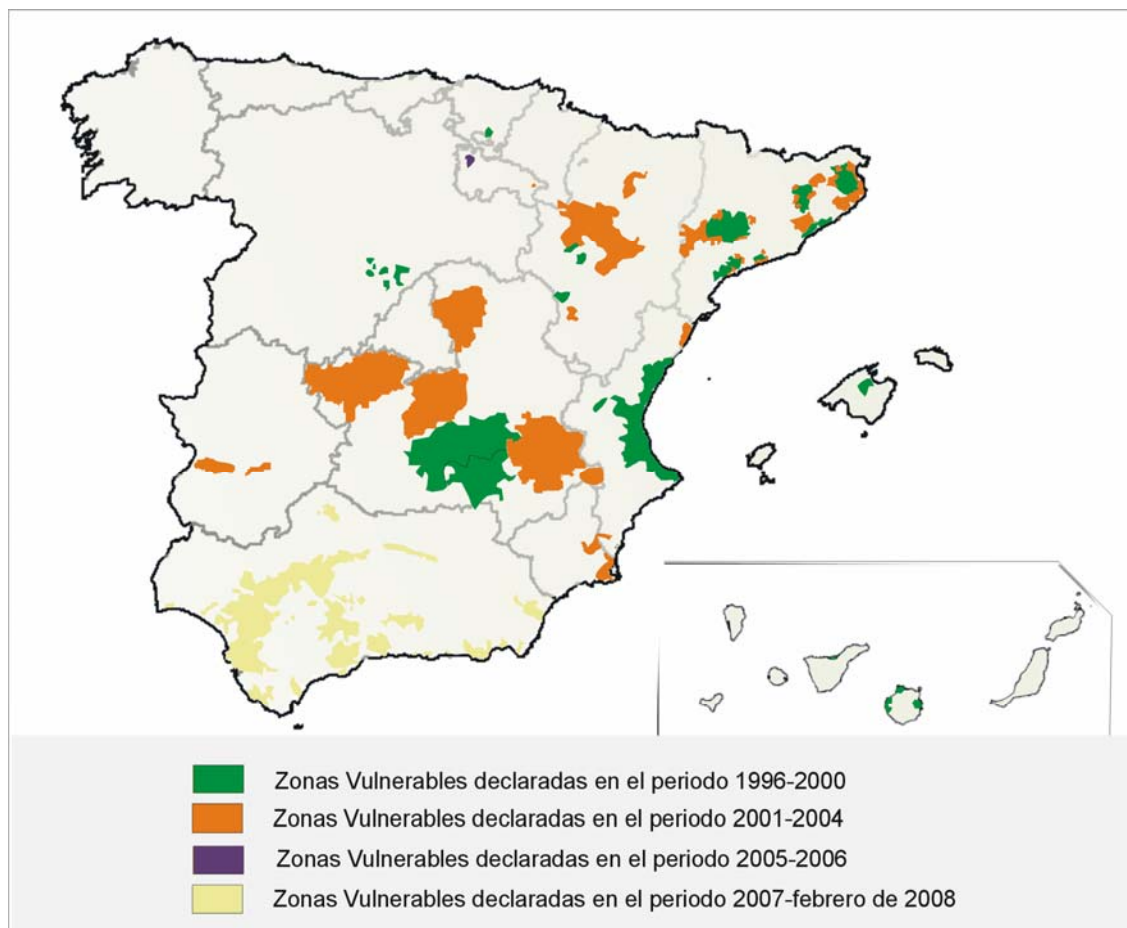


Figura 7. Distribución de las Zonas Vulnerables declaradas en el territorio español. (Fuente: M.A. Marín 2008, com. pers.).

La principal causa de contaminación en la mayor parte de las Zonas Vulnerables declaradas es la aplicación en exceso de fertilizantes nitrogenados en zonas de regadío (ej.: en Navarra, La Rioja, Andalucía, etc., como así aparece reflejado en los respectivos Decretos). En otros casos, como las Zonas Vulnerables de Castilla y León y Cataluña, la sobreproducción de residuos ganaderos (fundamentalmente, porcino) adquiere una mayor relevancia como fuente de contaminación. Existen otros factores negativos asociados al manejo agrícola que agravan los procesos de contaminación, como la derivación de cauces de ríos (creación de canales y acequias de riego), con la consecuente desaparición de humedales asociados y de su importante función reguladora en el ciclo del nitrógeno (ej.: Vitoria-Gasteiz, en el País Vasco; Sánchez-Pérez *et al.* 2003), o el uso de sistemas de riego poco optimizados (como el caso del riego por inundación en Navarra; Irañeta *et al.* 2007).

La metodología y los criterios empleados para la designación de Zonas Vulnerables presentan importantes diferencias entre Comunidades Autónomas. Así, en Navarra, se empleó un sistema basado en la cartografía de la vulnerabilidad intrínseca mediante la aplicación del índice DRASTIC, en combinación con balances de nitrógeno y agua (a escala de término municipal), la distribución espacial del nitrato en las aguas subterráneas mediante la modelización del flujo subterráneo y el análisis de muestras de agua, y la cuantificación de las cargas contaminantes ganaderas y excedentes de nitrógeno. En otros casos, como en La Rioja, la designación se ha realizado, fundamentalmente, a partir de información hidroquímica de la red de calidad de aguas subterráneas de los organismos de cuenca y de información sobre la distribución del uso agrícola en el territorio. Asimismo, mientras Castilla La Mancha ha optado por designar como Zonas Vulnerables a las masas de agua completas que se ven afectadas por la contaminación por nitrato (aunque sólo lo estén en parte de su superficie), en la mayor parte de los casos se están designando sólo zonas parciales de cada la masa de agua que presenta problemas de contaminación.

Los estudios sobre aplicación de dosis óptimas de fertilizantes se han centrado especialmente en los cultivos de maíz, por ser éstos lo que presentan los mayores problemas de lixiviación de nitrato, a causa de las técnicas de manejo tradicionales comúnmente empleadas (Quemada & Díez 2007). Si bien, se han observado buenos resultados en algunos enclaves, como en el acuífero cuaternario de Vitoria-Gasteiz (Sánchez-Pérez *et al.* 2003), el retraso en la implementación de la Directiva y la limitada aplicación de los Programas de Acción, hace que aún sea demasiado pronto para poder valorar la eficacia de la mayor parte de las medidas adoptadas.

1.6.4. Dificultades asociadas al cumplimiento de la Directiva

La implantación y aplicación de las actuaciones que establece la Directiva de Nitratos no se está desarrollando eficazmente en la amplia mayoría de los países de la Unión Europea. Se observan grandes diferencias entre los Estados Miembros en el modo de implementación de la Directiva, incluso en casos en los que se dan condiciones ambientales similares. Esta circunstancia probablemente sea debida a la excesiva flexibilidad que ofrece la propia Directiva para su desarrollo (De Clercq *et al.* 2001; Demmke 2001). Algunas de las dificultades asociadas al cumplimiento de la Directiva de Nitratos son las siguientes:

- La tendencia de los agricultores a sobreestimar los requerimientos de nitrógeno de los cultivos, que ha venido motivada por el bajo coste que tenían los fertilizantes, la incertidumbre relativa a la variabilidad espacial del contenido de nutrientes del suelo y el deseo de proporcionar un margen de seguridad para garantizar la producción del cultivo frente a posibles riesgos. Como consecuencia, la aplicación de los Códigos de Buenas Prácticas Agrarias ha resultado muy limitada, y ha afectado a la puesta en marcha y realización de los Programas de Acción cuatrienales, que constituyen el núcleo de la norma. Sin embargo, la situación económica actual, con las subidas de precio del gasoil y de los

fertilizantes, está generando un cambio de escenario para el agricultor, que se ve obligado a realizar ajustes en los aportes de fertilizantes y en las labores de manejo, por motivos exclusivamente económicos, que podrían producir colateralmente mejoras ambientales.

- La falta de eficacia en la transferencia de información entre las instituciones científicas, administraciones y agricultores. Éste constituye un problema bastante generalizado, a pesar de que en algunos países de la Unión Europea se ha alcanzado un nivel de conocimiento científico relativo a las prácticas de manejo agrícola muy avanzado, con metodologías abaladas por grandes bases de datos históricos. Sin embargo, los agricultores rara vez tienen en cuenta las recomendaciones y los nuevos avances tecnológicos, y continúan sobrefertilizando los cultivos, con tasas de nitrógeno por encima de las dosis recomendadas. Por otra parte, el control que realizan las administraciones es generalmente muy limitado, o inexistente.
- Las grandes limitaciones por parte de las administraciones en el control de las buenas prácticas agrícolas conlleva el incumplimiento de los Programas de Acción en las Zonas Vulnerables. Por el momento, no hay sanciones ni incentivos para los agricultores, pero al no hacerse un uso más eficiente de nitrógeno, tampoco se obtienen los resultados en la mejora de los recursos hídricos que persigue la Directiva de Nitratos.
- La carencia de criterios comunes y metodologías estandarizadas para la identificación y designación de las Zonas Vulnerables a la contaminación por nitrato (De Clercq *et al.* 2001) genera disfunciones en la aplicación de Directiva. Así, países de la Unión Europea con usos agrícolas y condiciones ambientales similares presentan divergencias importantes en las superficies declaradas como Zonas Vulnerables y en los procedimientos de designación. Tampoco se han adoptado unidades espaciales de análisis, basadas en criterios científicos comunes a todos los Países Miembros, como la cuenca hidrológica, o la masa de agua completa, para la designación de las Zonas Vulnerables. En algunos casos, como Italia y España, en los que la implementación de la Directiva se realiza a escala regional o de Comunidades Autónomas, se observan discrepancias importantes entre regiones. Así, mientras en algunos casos se opta por declarar la totalidad de la masa de agua afectada por la contaminación, en otros sólo se declaran las zonas más contaminadas. Algunas Comunidades, sistemáticamente, no realizan ninguna declaración. Las situaciones más anacrónicas se presenta en los casos en que un mismo acuífero, susceptible de ser declarado, se extiende por dos Comunidades Autónomas, realizándose la declaración de Zona Vulnerable en sólo una de ellas. O bien, ninguna de las dos Comunidades lo declara, al no asumir la responsabilidad compartida en los procesos de contaminación. La evidente falta de coordinación entre las administraciones competentes y de criterios comunes para la designación de Zonas Vulnerables genera una base precaria e inestable sobre la que desarrollar la Directiva.

- La insuficiente información y el alto grado de incertidumbre en algunos de los datos disponibles (nivel de impacto de las actividades agrícolas y otras actividades, fuentes de contaminación, efecto de los flujos subterráneos y de procesos biogeoquímicos, como la desnitrificación o la dilución, etc.).

Estas dificultades asociadas al cumplimiento de la Directiva de Nitratos, en conjunto, generan errores en las designaciones de las Zonas Vulnerables que pueden limitar seriamente los resultados de los Programas de Acción.

2. PRESENTACIÓN DEL ESTUDIO

2.1. MARCO GEOGRÁFICO

El área de estudio que se ha establecido para el desarrollo de este trabajo de investigación corresponde al ámbito territorial de la Comunidad de Madrid (8028 Km²), donde se localizan diversos sistemas acuíferos del Mesozoico, del Terciario y del Cuaternario, pertenecientes a la Cuenca Hidrográfica del Tajo (Figura 8). Con el fin de considerar las masas de agua completas, también se han incluido en el estudio las superficies asociadas a los acuíferos del Mesozoico y el Terciario que se extienden hacia las provincias adyacentes (Toledo y Guadalajara, que pertenecen a la Comunidad de Castilla-La Mancha; Figura 8).

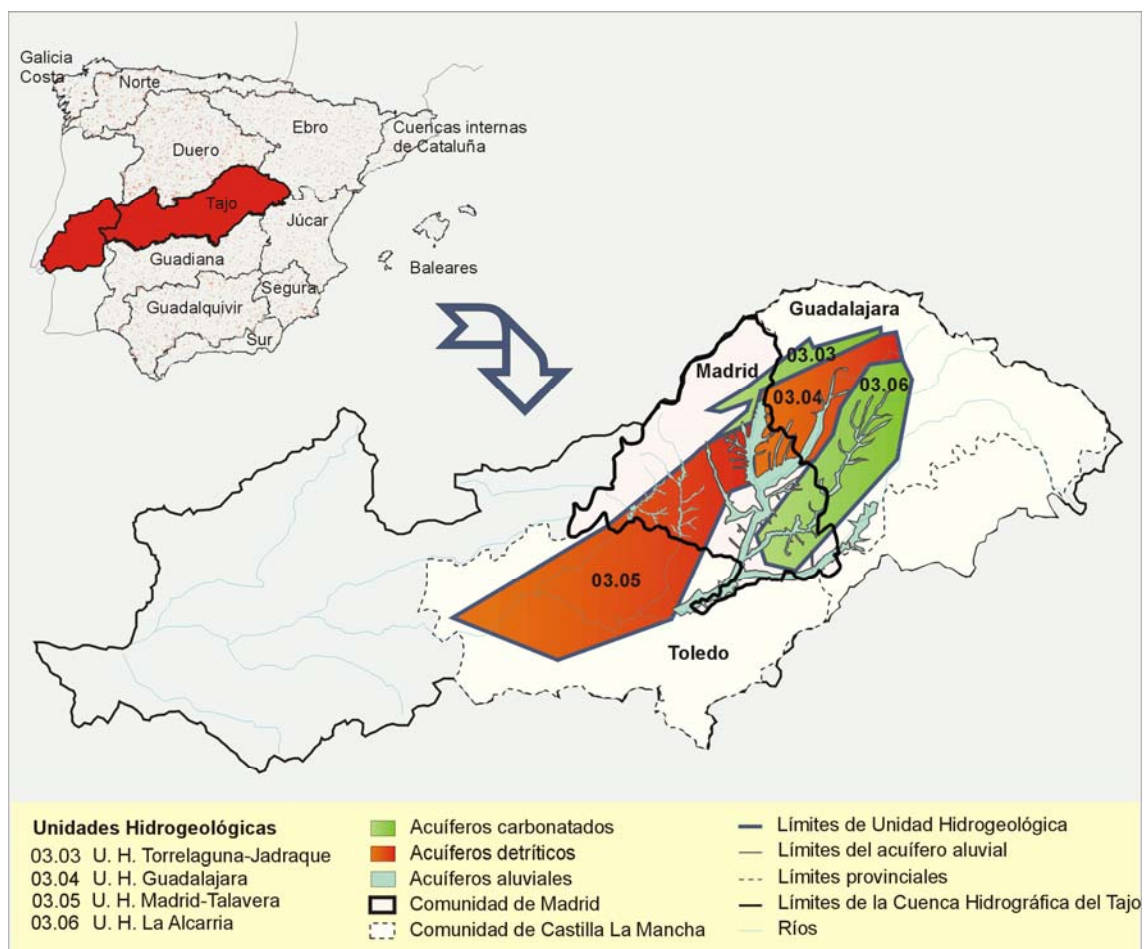


Figura 8. Localización geográfica de las Unidades Hidrogeológicas y los acuíferos aluviales de la Comunidad de Madrid en la Cuenca Hidrográfica del Tajo (Fuente: Instituto Geológico y Minero de España 1999).

Según se establece en el Plan Hidrológico de la Cuenca del Tajo (R.D. 1664/1998, Orden 18236 de 13 de agosto de 1999), los cuatro principales acuíferos de la región objeto de estudio corresponden a las Unidades Hidrogeológicas de Madrid-Talavera, Guadalajara, La Alcarria y Torrelaguna-Jadraque. Los acuíferos del Cuaternario de la región aparecen agrupados, junto con

otros acuíferos de pequeña entidad, baja transmisividad y escasa capacidad de almacenamiento, bajo el nombre de Unidad 99. Los acuíferos del Cuaternario se localizan a lo largo de los valles y las terrazas bajas que se extienden sobre los depósitos aluviales de los ríos de la región. Entre ellos destaca, por su mayor extensión y porque concentra la mayor parte de la agricultura intensiva de la Comunidad de Madrid, el acuífero Cuaternario de la cuenca del Jarama, que se encuentra en conexión con la red fluvial constituida por los ríos Jarama, Henares, Manzanares y Tajuña, así como con los acuíferos del Terciario situados bajo el mismo (Instituto Geológico y Minero de España 1981). Las áreas aluviales sobre las que se desarrolla el presente estudio corresponden al acuífero Cuaternario de la cuenca del Jarama, y parte acuífero aluvial de la cuenca media del Tajo (a su paso por la Comunidad de Madrid, Arauzo *et al.* 2008).

Con la incorporación del concepto “masa de agua” en la DMA, las Unidades Hidrogeológicas fueron subdivididas en varias masas de agua (Figura 9, Confederación Hidrográfica del Tajo 2005^d). En este estudio, sin embargo, se ha mantenido el término Unidad Hidrogeológica, dado que es el que figura en el Plan Hidrológico de la Cuenca Hidrográfica del Tajo vigente hasta la fecha.

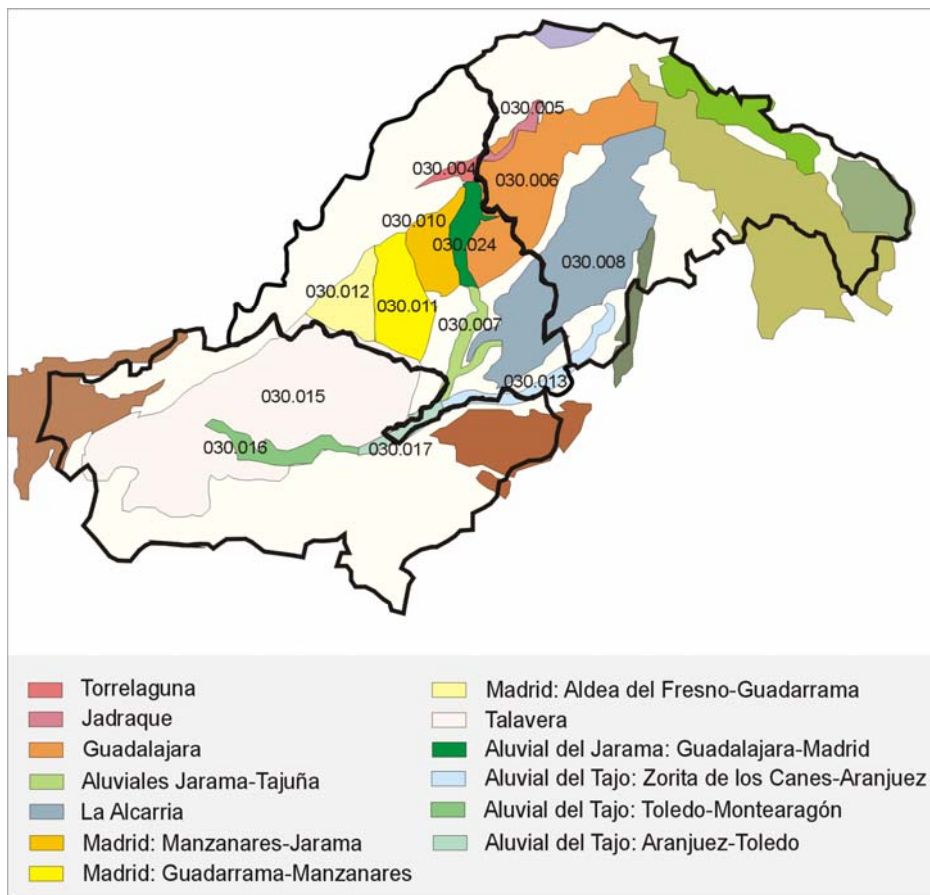


Figura 9. Masas de agua delimitadas en las Unidades Hidrogeológicas de la Comunidad de Madrid, pertenecientes a la Cuenca Hidrográfica del Tajo (Fuente: Confederación Hidrográfica del Tajo 2005^d).

2.2. DESCRIPCIÓN DEL MEDIO FÍSICO

La Comunidad de Madrid se compone, desde el punto de vista geomorfológico, de dos grandes dominios litológicos y estructurales: la Sierra y la Llanura. La Sierra está formada por parte del Sistema Central (Guadarrama, Gredos y Somosierra) con un sistema de montes, cuerdas y sierras con formas redondeadas. Constituye un complejo ígneo-metamórfico, donde se alternan las áreas graníticas con las de neises y micacitas, más antiguas, y donde quedan algunos testimonios de la cobertura meso–cenozoica. En el extremo nororiental de la Comunidad aparecen pizarras, esquistos y cuarcitas (Comunidad de Madrid 2001; Figura 10).

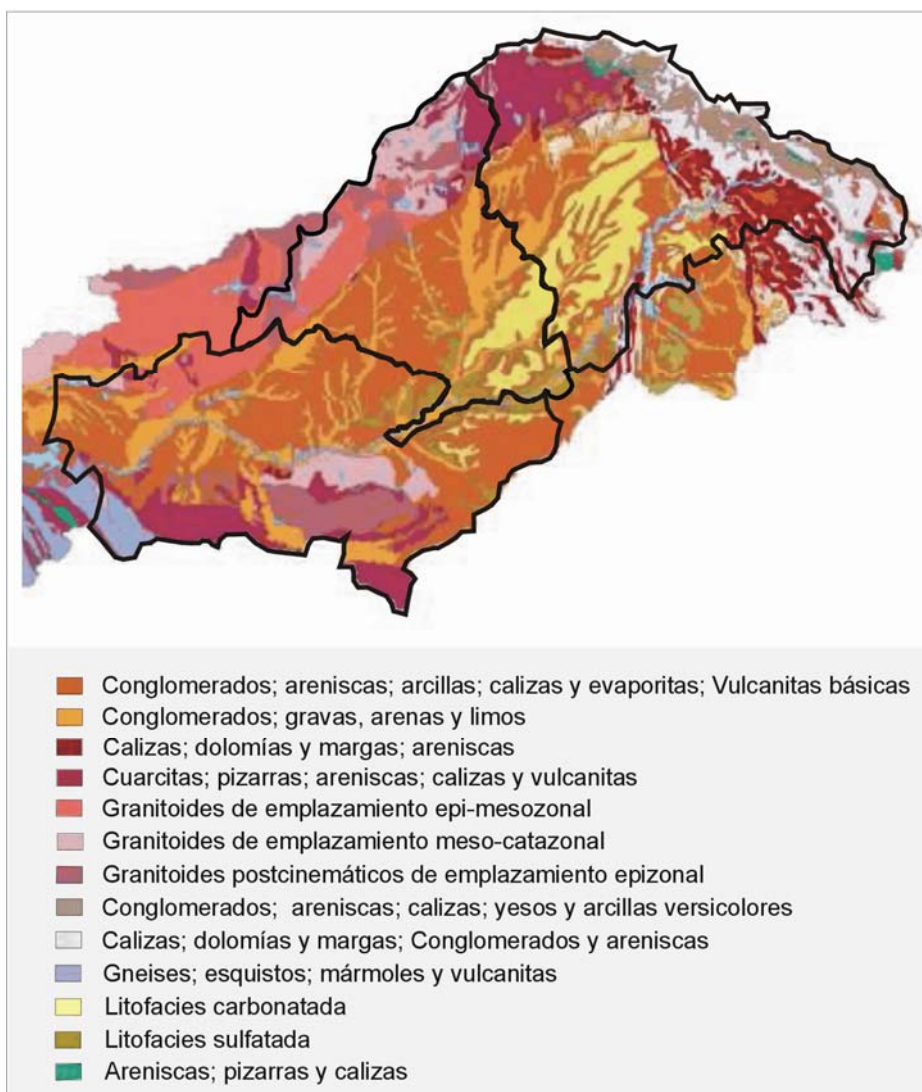


Figura 10. Mapa Litológico de la Comunidad de Madrid y su entorno geográfico (Fuente: Confederación Hidrográfica del Tajo 2005^d).

La llanura madrileña se encuadra en la fosa del Tajo, vasta depresión tectónica que recibió sedimentos de los relieves circundantes durante la orogénesis terciaria (Comunidad de Madrid 2004^a). Sobre ella se sitúa la red fluvial, conformando el modelado actual de campiñas, páramos y vegas (Alcolea & García-Alvarado 2006), con dos grandes grupos de formaciones geológicas. El primer grupo de materiales, los más recientes, son los sedimentos predominantemente fluviales depositados durante el Cuaternario que se encuentran ocupando los fondos de los valles de los ríos y las terrazas escalonadas en las laderas de los mismos (Comunidad de Madrid 2004^a; Figura 10). Están constituidos, en general, por gravas de cantos de cuarcita, cuarzo y caliza, y arenas con contenido variable en finos limo-arcillosos (Instituto Geológico y Minero de España 1981). El segundo grupo de materiales son depósitos más antiguos, infrayacentes a los materiales aluviales del Cuaternario, y lo forman sedimentos predominantemente aluviales y lacustres depositados durante el Terciario, cuando la cuenca era de tipo endorreica (Comunidad de Madrid 2004^a). Estos sedimentos terciarios presentan variaciones litológicas. Desde la zona de Sierra hacia el sureste y hasta la línea que marcan la vega del Jarama y el área metropolitana de Madrid dominan las arcosas y conglomerados del Mioceno procedentes de los relieves de la sierra (Figura 10). Sin embargo, en las campiñas del sector oriental de la Comunidad de Madrid dominan los yesos y margas, depositadas en los lagos por la evaporación del agua, y por arcillas (Comunidad de Madrid 2001). Elevándose sobre las mismas se encuentran las superficies calizas de los páramos, que son la continuación de la Alcarria. El río Tajuña, divide en dos superficies esta unidad (el páramo de Alcalá y el de Chinchón), que llega hasta los ríos Henares y Jarama en su límite septentrional y occidental, y hasta el Tajo en el linde meridional (Alcolea & García-Alvarado 2006, Figura 10).

El clima en la Comunidad de Madrid es de tipo mediterráneo continental, caracterizado por inviernos fríos, veranos calurosos y notables oscilaciones térmicas en las zonas más elevadas (Instituto Geológico y Minero de España 1999). La irregularidad pluviométrica (Figura 11) define un marcado periodo de estiaje durante los meses de julio y agosto (Alcolea & García-Alvarado 2006) y una época relativamente lluviosa de otoño a primavera, siendo muy habituales los periodos plurianuales de sequía.

Los perfiles edáficos dominantes en el área de estudio son los de tipo Fluvisol, Luvisol y Cambisol (Monturiol & Alcalá 1990; Figura 12). Los Fluvisoles, muy permeables y de gran valor para los usos agrícolas, se desarrollan generalmente sobre los depósitos aluviales que conforman los acuíferos del Cuaternario (Monturiol & Alcalá 1990). Los Luvisoles se desarrollan generalmente sobre las arcosas que dominan en los acuíferos detríticos del Terciario, los sedimentos fluviales de tipo terraza y las calizas duras típicas del Acuífero Cárstico de La Alcarria. Los Cambisoles se localizan sobre las litologías ácidas del Paleozoico (granitos, gneises, esquistos, pizarras, micacitas y cuarcitas), presentes en las zonas montañosas y sobre algunos sectores de las facies arcósicas (Monturiol and Alcalá 1990). Por último, en el sector de la mitad meridional de la región, ocupado por materiales calizos y yesíferos, dominan los Gypsisoles (Monturiol and Alcalá 1990).

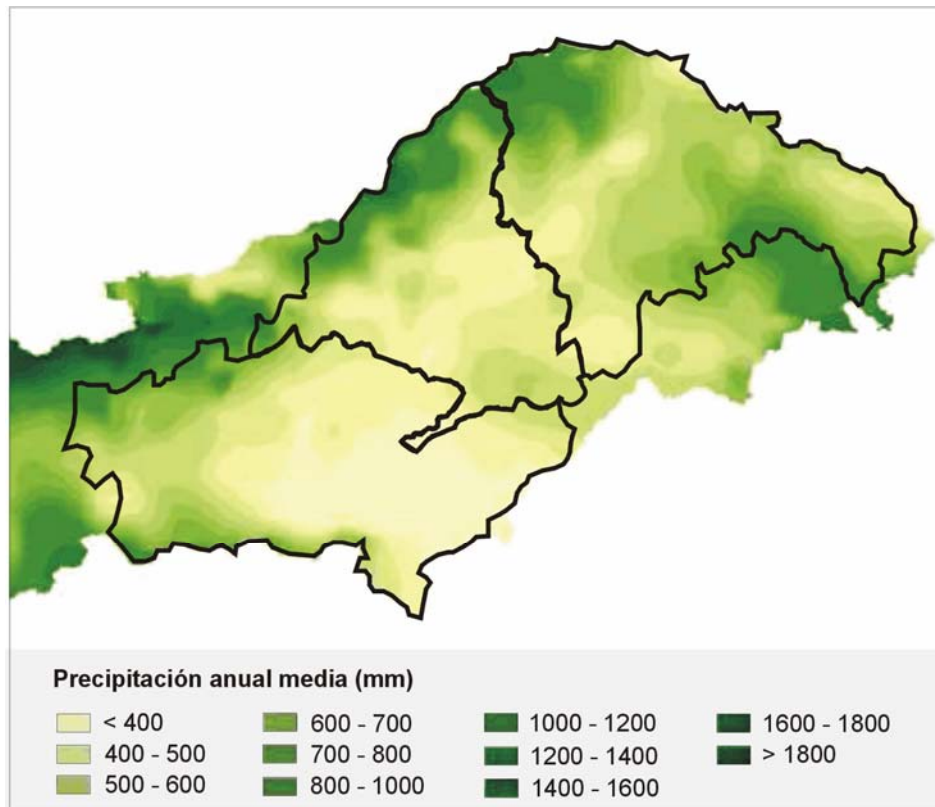


Figura 11. Mapa de precipitaciones anuales medias en la Comunidad de Madrid y su entorno geográfico (periodo 1940-2000; Fuente: Confederación Hidrográfica del Tajo 2005^d).

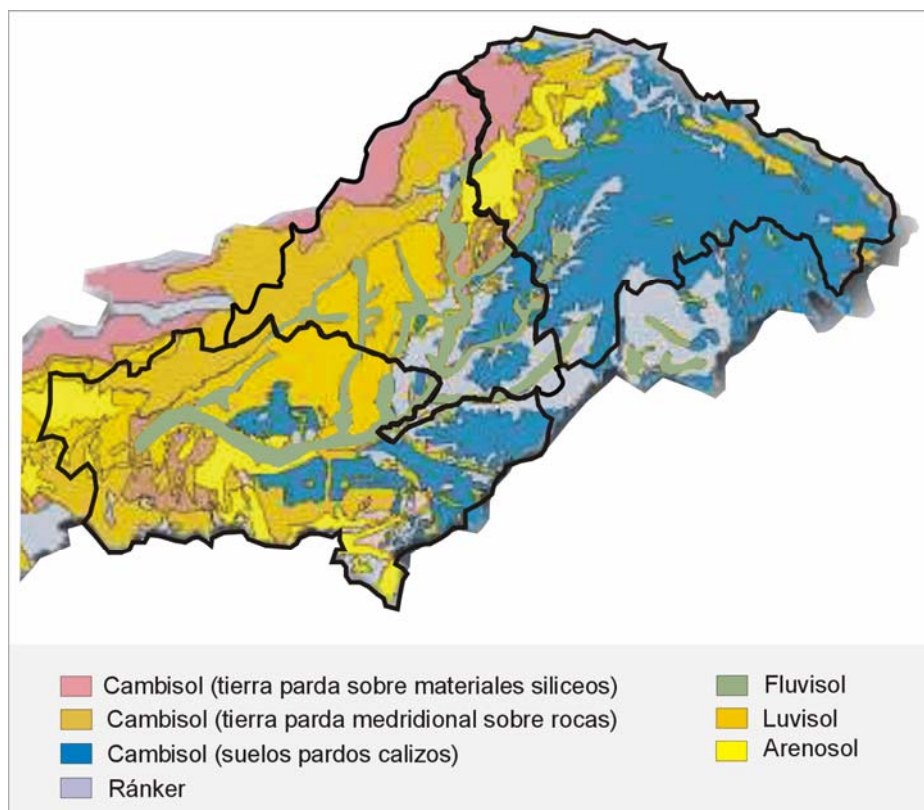


Figura 12. Mapa de suelos de la Comunidad de Madrid y su entorno geográfico (Fuente: Confederación Hidrográfica del Tajo 2005^e).

Desde el punto de vista hidrogeológico, las masas de agua subterráneas constituyen casi un tercio de los recursos hídricos totales de la Comunidad de Madrid, si bien, el abastecimiento de la población se realiza generalmente a partir de las reservas de agua superficial. Los recursos subterráneos cumplen una función muy importante en la región al garantizar el abastecimiento a los núcleos urbanos en períodos de sequía, como fuente complementaria al agua de los embalses, y constituir una fuente alternativa en el suministro en los momentos críticos ante incidencias en el sistema de distribución, como averías o cortes breves en el suministro de algunas zonas (Alcolea & García-Alvarado 2006). Asimismo, abastecen a poblaciones reducidas, o aisladas, a las que el Canal de Isabel II (empresa pública para el abastecimiento en la Comunidad de Madrid) no accede, así como a particulares para diversos usos. En total, un 5 % de la población se abastece habitualmente de las aguas subterráneas (Hernández-García & Custodio 2004). Los acuíferos más importantes, desde el punto de vista del abastecimiento, son los acuíferos terciarios, en concreto el acuífero de la Unidad Madrid-Talavera, donde se localizan los principales campos de pozos para la captación de agua subterránea del Canal de Isabel II. A los acuíferos del Cuaternario, sin embargo, se les atribuye un interés más local (por su menor capacidad de almacenamiento). Los recursos de estos acuíferos aluviales se han destinado tradicionalmente al abastecimiento de las numerosas explotaciones agropecuarias situadas en las zonas de ribera, especialmente las áreas hortícolas situadas aguas abajo de Madrid capital y las Vegas del Jarama, el Henares, el Tajuña y el Tajo, si bien su principal fuente de suministro para el riego procede de las aguas fluviales, a través de las redes de acequias existentes (Comunidad de Madrid 2004^b).

2.3. PROBLEMÁTICA ESPECÍFICA DE LA COMUNIDAD DE MADRID

La Comunidad de Madrid presenta la mayor concentración urbana de España. La alta densidad demográfica de la ciudad de Madrid y de su área metropolitana (Figura 13) se traduce en una intensa urbanización, un gran desarrollo de los sectores industrial, comercial y de servicios y un importante volumen de aguas residuales urbanas e industriales (Alcolea & García-Alvarado 2006). No obstante, aunque el municipio de Madrid tiene una densidad de población muy elevada (5103 hab. Km⁻²) hay amplias zonas de la región con densidades muy bajas (Confederación Hidrográfica del Tajo 2005^d). En total, las superficies urbanizadas representan el 12% del territorio, mientras que las zonas forestales ocupan el 49% y las zonas agrícolas el 39% (Observatorio de la Sostenibilidad 2006). En la Figura 14 se muestra el mapa de usos del territorio en la Comunidad de Madrid y en su entorno geográfico, obtenido a partir de CORINE Land Cover 2000 (European Environment Agency 2000).

En las áreas agrícolas, los cultivos en secano suponen la extensión más importante (54%), mientras que el resto de superficie agrícola se encuentra muy diversificada, principalmente entre mosaicos de cultivos (12%), zonas de regadío (10%), terrenos de cultivo con vegetación natural (8%) y dehesas (7%). Para el resto de clases los valores oscilan entre 0,1 y 3,9% del total agrícola

(Observatorio de la Sostenibilidad 2006). Las zonas de regadío se concentran fundamentalmente en los depósitos cuaternarios de la cuenca del Jarama, con el maíz como cultivo principal, junto con la cebada y el trigo. En la actualidad, los tipos de regadío en la Comunidad de Madrid se distribuyen en un 68% de la superficie de regadío para el riego por gravedad, un 25% para los riegos por aspersión y automotriz, un 6% para el riego localizado, y un 1% para otros tipos de riego (Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación 2006). Obsérvese la escasa optimización de los sistemas de riego con relación a la distribución general de los tipos de regadío en España (véase el capítulo 1.6.2.2., sobre optimización de los sistemas de riego), principalmente como consecuencia de la relativamente baja profesionalización del sector agrícola en importantes áreas dedicadas al regadío en la región (L. Sánchez 2007, com. pers.).

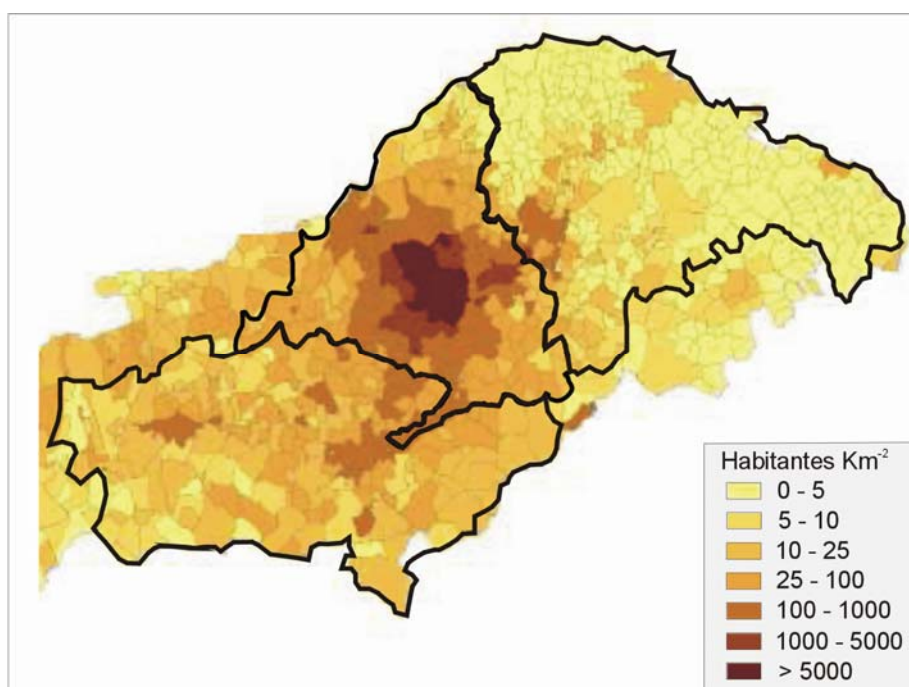


Figura 13. Mapa de densidad de población por municipio (habitantes Km⁻²) de la Comunidad de Madrid y su entorno geográfico (Fuente: Confederación Hidrográfica del Tajo 2005^d).

Otros usos que merecen ser considerados por su influencia en la calidad de las masas de agua son las explotaciones de áridos (graveras) situadas en el valle del Jarama (con importantes impactos sobre la vegetación de ribera, la calidad y la evaporación de las aguas; Instituto Geológico y Minero de España 1985), los vertederos de residuos sólidos urbanos, y las explotaciones de ganado estabulado (en las zonas de cabecera de los ríos, y margen derecha del Henares). La incidencia de los vertidos ganaderos con bajo nivel de depuración ha aumentado debido, por una parte, al incremento en los últimos años de la cabaña ganadera y, por otra, a la marcada tendencia a la estabulación (Confederación Hidrográfica del Tajo 2005^d). La contaminación originada por estas explotaciones, aunque puntual, puede ser muy intensa y de

gran riesgo potencial para las captaciones de abastecimiento de pequeños núcleos de población, o de las mismas explotaciones ganaderas (Instituto Geológico y Minero de España 1985).

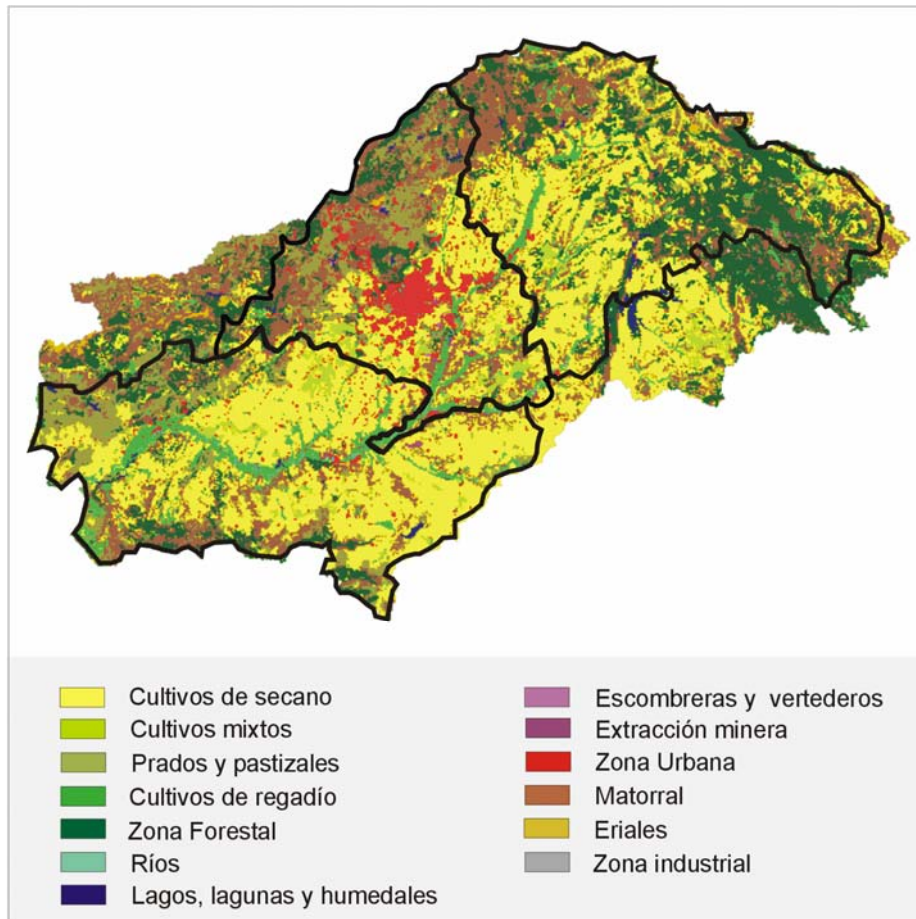


Figura 14. Mapa de usos del territorio en la Comunidad de Madrid y su entorno geográfico (CORINE Land Cover 2000; Fuente: European Environment Agency 2000).

La elevada presión a la que están sometidos los recursos hídricos de la Comunidad de Madrid, ante la fuerte demanda de agua para satisfacer los usos urbanos, industriales y agrícolas, genera importantes problemas de sobreexplotación y contaminación. Así, el elevado grado de antropización en la zona central de la región supone un elevado volumen de aguas residuales urbanas e industriales (Alcolea & García-Alvarado 2006). Con respecto a las presiones de origen agrícola, el Ministerio de Medio Ambiente (2001) señala el tramo medio-bajo del río Jarama como una de las zonas que soportan mayores aportaciones globales de nitrógeno debido a usos agrícolas. Asimismo, el estudio sobre las repercusiones de la actividad humana en el estado de las aguas subterráneas y superficiales de la Cuenca Hidrográfica del Tajo (Confederación Hidrográfica del Tajo 2005^d) señala la existencia de impactos probables, con respecto a la contaminación por nitrato, en las masas de agua subterráneas correspondientes a las unidades de La Alcarria, Guadalajara, Madrid-Talavera y aluvial del Jarama. Su origen se explica por la existencia de

importantes presiones difusas sobre estas masas de agua, especialmente en las de Guadalajara, La Alcarria y parte de la de Madrid-Talavera (área situada en Castilla la Mancha). Asimismo, señala la existencia de presiones puntuales importantes en las masas de agua de la Unidad Madrid-Talavera que pertenecen a la Comunidad de Madrid. En estudios realizados a escala regional y nacional (Instituto Geológico y Minero de España 1985, 1993; Varela 1993; Ministerio de Medio Ambiente 2001) se ha puesto de manifiesto, por otra parte, la existencia de problemas de contaminación por nitrato en determinados enclaves del Acuífero Cárstico de La Alcarria y de los acuíferos detríticos terciarios de la Comunidad de Madrid. Los acuíferos cuaternarios también se han señalado como zonas que podrían estar afectadas por la contaminación por nitrato. Sin embargo, apenas han sido estudiados hasta la fecha, a pesar de que se corresponden con el área agrícola más importante de la región (Vegas de la Comunidad de Madrid), de que son zonas de alta vulnerabilidad y de que sus recursos hídricos reciben las mayores aportaciones globales de nitrógeno procedentes de los usos agrícolas (Ministerio de Medioambiente 2001). Además, los acuíferos cuaternarios se encuentran en interacción hidrogeológica con los sistemas fluviales, por lo que pueden transferir o recibir carga contaminante en el sistema “río-acuífero aluvial”. Actualmente, no existe una red oficial de control de la calidad de las aguas subterráneas en los acuíferos aluviales de la Comunidad de Madrid. Por otra parte, con respecto a la calidad del agua de los ríos del área de estudio, en el Plan Hidrológico de la Cuenca del Tajo (R.D. 1664/1998 y Orden 18236 de 13 de agosto de 1999) se reconoce implícitamente la imposibilidad de recuperación en los tramos medios y bajos de los cursos fluviales del Jarama y de sus principales afluentes, al excluir como objetivos de calidad para esos tramos los usos para abastecimiento, vida piscícola y baño.

Con respecto a los trabajos de prospección de Zonas Vulnerables en la Comunidad de Madrid, estos únicamente se han circunscrito a los grandes acuíferos terciarios que se extienden parcialmente en el territorio de la región. Navas *et al.* (1998), en su estudio sobre la vulnerabilidad de las aguas subterráneas en el Plan Regional de la Comunidad de Madrid (incluido en el Proyecto Regional de Ordenación Territorial de la Comunidad de Madrid), catalogaron como zonas de vulnerabilidad alta y muy alta al acuífero cárstico de la Alcarria y al acuífero cuaternario, respectivamente. Asimismo, el Instituto Geológico y Minero de España (1993) clasificó a los acuíferos carbonatados de la Alcarria y de Torrelaguna-Jadraque como muy vulnerables. A pesar de todo ello, y de los problemas de contaminación por nitrato observados en algunos tramos de los acuíferos, en la Comunidad de Madrid no se han realizado declaraciones de Zonas Vulnerables hasta la fecha (M.A. Marín 2008, com. pers.), a diferencia de lo que ocurre con las superficies de los grandes acuíferos terciarios de la región que se extienden más allá los límites administrativos de la Comunidad de Madrid (provincias de Toledo y Guadalajara; Comunidad de Castilla-La Mancha). La Comunidad de Madrid prevé incluir en su próxima declaración de 2009 las zonas del acuífero de La Alcarria y una pequeña zona del acuífero Detrítico de Madrid-Talavera al sur de la Comunidad (M.A. Marín 2008, com. pers.).

2.4. JUSTIFICACIÓN DE LOS TRABAJOS DE INVESTIGACIÓN

El creciente uso de las aguas subterráneas para el abastecimiento humano precisa de una atención prioritaria al problema de la contaminación por nitrato. En la Comunidad Europea el 70% de la población se abastece con aguas subterráneas, siendo Dinamarca, con el 99%, el país en el que se da una mayor contribución (Izcarra-Palacios 2000). En España, la población es abastecida mayoritariamente con aguas superficiales (Izcarra-Palacios 2000), si bien, se riegan casi un millón de hectáreas y se cubren las necesidades de más de un tercio de la población con aguas de origen subterráneo. El uso del agua subterránea en España creció espectacularmente en la segunda mitad del siglo XX, especialmente para regadío, que constituye el 75% del consumo (Hernández 2008). Este crecimiento se debió a las iniciativas individuales de miles de usuarios que buscaban sus propias fuentes de suministro, con escasa participación de las administraciones públicas en la planificación, administración o gestión del recurso. Por otra parte, las aguas subterráneas cumplen una importante función ecológica en el mantenimiento del caudal de los cursos de agua superficiales y los humedales (DMA y DAS; Molinero *et al.* 2008). La conservación de la calidad de las aguas subterráneas es, por tanto, fundamental en un país con recursos hídricos escasos como España.

La eficacia en el desarrollo de las actuaciones que establece la Directiva de Nitratos puede verse seriamente limitada debido a las dificultades asociadas a la aplicación de la misma (véase apartado 1.6.1.). Un claro ejemplo es el caso de los acuíferos del Terciario que se extienden por las Comunidades de Madrid y Castilla-La Mancha, con zonas de un mismo acuífero sometidas a diferentes tipos de gestión, en función de su pertenencia a una u otra entidad administrativa. Otro ejemplo es la inexistencia de estudios sobre el estado de los acuíferos aluviales de la Comunidad de Madrid, masas de agua extremadamente vulnerables por sus condiciones hidrogeológicas y por los usos que tradicionalmente se le asignan a esos territorios (mayoritariamente agricultura intensiva). La Directiva de Nitratos señala la necesidad de que todos los sistemas acuíferos, con independencia de su importancia como recurso para abastecimiento, deben ser objeto de evaluación respecto a su posible declaración como Zona Vulnerable. Es indispensable, por tanto, profundizar en la descripción de los procesos de contaminación difusa teniendo en cuenta los sistemas hidrogeológicos en su totalidad (masas de agua, cuencas hidrológicas), así como definir las herramientas de apoyo más idóneas para la designación de las Zonas Vulnerables (precisando también la localización de las fuentes de contaminación), de cara a desarrollar con éxito los Programas de Actuación. La validación de estos elementos de apoyo mediante estudios de carácter científico, permitirán establecer criterios comunes de actuación (a escala regional, estatal y europea) que sirvan de base para maximizar la eficiencia en la aplicación de la Directiva de Nitratos, con el objetivo final de obtener una buena calidad y planificación de los recursos hídricos en un marco de gestión sostenible del medio agrícola. Este es el contexto en el que se enmarcan los trabajos de investigación que se presentan en esta memoria de Tesis Doctoral, que abordan los siguientes aspectos: (1) la descripción de la problemática de la contaminación difusa por nitrógeno en los recursos hídricos subterráneos de la Comunidad de Madrid y su entrono

(acuíferos del Mesozoico y del Terciario y “sistema río-acuífero aluvial” del Cuaternario en la cuenca del Jarama); (2) la evaluación de herramientas metodológicas (índices de vulnerabilidad) para la designación de Zonas Vulnerables a la contaminación por nitrato en la Comunidad de Madrid; y (3) el estudio de los procesos de interacción entre la zona no saturada y la zona saturada en áreas aluviales (superficies altamente vulnerables por sus condiciones hidrogeológicas y por los usos de agricultura intensiva) y validación de nuevos procedimientos para la cuantificación del drenaje y de la lixiviación de nitrato.

3. OBJETIVOS

■ **OBJETIVO 1:** Evaluar la utilidad de los índices paramétricos de vulnerabilidad intrínseca y de vulnerabilidad específica de las aguas subterráneas a la contaminación por nitrato como herramientas para la gestión y planificación de los recursos hídricos, en el marco geográfico de la Comunidad de Madrid.

- 1.1. Elaborar mapas de la vulnerabilidad intrínseca de las aguas subterráneas de la Comunidad de Madrid mediante la aplicación de los índices de vulnerabilidad más empleados por la comunidad científica a escala regional (índices DRASTIC y GOD).
- 1.2. Elaborar un mapa de la vulnerabilidad específica a la contaminación por nitrato de las aguas subterráneas de la Comunidad de Madrid, mediante la aplicación del índice *Composite* DRASTIC (índice CD).
- 1.3. Desarrollar un nuevo índice de vulnerabilidad específica de las aguas subterráneas a la contaminación por nitrato (índice NV), incorporando información relativa al efecto de los usos del suelo sobre la contaminación por compuestos nitrogenados, que mejore los resultados de los índices empleados hasta la fecha.
- 1.4. Elaborar mapas de la vulnerabilidad específica a la contaminación por nitrato de las aguas subterráneas de la Comunidad de Madrid mediante la aplicación del índice NV.
- 1.5. Valorar la precisión y aplicabilidad de los cuatro índices de vulnerabilidad empleados en la identificación de las Zonas Vulnerables a la contaminación por nitrato en la Comunidad de Madrid (de acuerdo con la Directiva 91/676/CEE).

■ **OBJETIVO 2:** Definir los patrones espaciales y temporales del contenido en nitrato en los cuatro principales acuíferos de la zona centro de España (acuíferos del Mesozoico y del Terciario situados en la Comunidad de Madrid y su entorno), e identificar los principales factores implicados en los procesos de contaminación por nitrato.

- 2.1. Analizar la evolución espacio-temporal de los procesos de contaminación por nitrato en los cuatro principales acuíferos de la región (Unidades Hidrogeológicas de Madrid-Talavera, Guadalajara, La Alcarria y Torrelaguna-Jadraque), durante el periodo 1985-2004, mediante la elaboración e interpretación de una secuencia de mapas de concentración de nitrato.
- 2.2. Evaluar el grado de contaminación por nitrato en los acuíferos de la Comunidad de Madrid y determinar el nivel de cumplimiento de la Directiva 91/676/CEE.
- 2.3. Identificar los factores ambientales de mayor influencia sobre los procesos de contaminación por nitrato (factores físicos, hidrogeológicos e hidroquímicos, combinados con información sobre los usos del territorio), y evaluar sus efectos sobre la distribución del nitrato en las masas de agua mediante la aplicación de análisis

multivariante. Interpretar el origen agrícola, urbano o mixto de las fuentes de contaminación por nitrógeno.

- 2.4. Identificar la localización de las Zonas Vulnerables a la contaminación por nitrato (Directiva 91/676/CEE) en las masas de agua de la zona centro de España de acuerdo a criterios científicos.

■ **OBJETIVO 3:** Describir los procesos de contaminación por nitrógeno y su distribución espacial en el sistema “río-acuífero aluvial” situado en los depósitos del Cuaternario de la Cuenca del Jarama (Comunidad de Madrid). Identificar si el origen del nitrógeno es agrícola, urbano o mixto.

- 3.1. Establecer una primera red de muestreo para el estudio del acuífero aluvial de la Cuenca del Jarama.
- 3.2. Realizar una caracterización hidroquímica de las aguas del sistema “río-acuífero aluvial” de la Cuenca del Jarama.
- 3.3. Determinar los niveles de contaminación por nitrógeno, describir su distribución espacial mediante la elaboración de mapas, e identificar las formas químicas dominantes de nitrógeno de cada parte del sistema “río-acuífero aluvial”.
- 3.4. Evaluar el papel de los usos agrícolas y urbanos como fuentes potenciales de nitrógeno en los procesos de contaminación (aguas subterráneas y fluviales).
- 3.5. Describir las alteraciones en la dinámica hídrica natural del sistema “río-acuífero aluvial” debidas al riego por inundación.
- 3.6. Proporcionar una base científica que aporte información de cara a considerar la posible declaración de los depósitos cuaternarios de la cuenca del Jarama como Zona Vulnerable a la contaminación por nitrato de origen agrícola en la Comunidad de Madrid (en cumplimiento de la Directiva 91/676/CEE).

■ **OBJETIVO 4:** Evaluar la idoneidad del “Lisímetro Capilar Pasivo de Gee” para la medida directa del drenaje y la estimación del nitrógeno lixiviado en suelos aluviales de uso agrícola, con presencia y ausencia de gravas, que presentan acuíferos aluviales subyacentes de alta vulnerabilidad.

- 4.1. Comparar los balances hídricos del suelo obtenidos mediante dos métodos diferentes (en suelos aluviales, con presencia y ausencia gravas): un método directo, basado en la medida directa del drenaje a partir del Lisímetro Capilar Pasivo de Gee, y un método indirecto, basado en el cálculo de la evapotranspiración diaria del cultivo (Allen *et al.* 1998). El objetivo específico es validar el uso del Lisímetro frente a uno de los

métodos indirectos más comúnmente utilizados por la comunidad científica para estimar el balance hídrico del suelo.

- 4.2. Evaluar las causas del drenaje y de la lixiviación de nitrógeno en la zona no saturada en suelos aluviales dedicados a agricultura de regadío (cuando, cómo, por qué y en qué cantidad se produce la lixiviación).
- 4.3. Evaluar el efecto de la presencia o ausencia de gravas en los suelos aluviales sobre la eficiencia del Lisímetro Capilar Pasivo de Gee.

4. TRABAJOS DE INVESTIGACIÓN

4.1. VULNERABILIDAD DE LAS AGUAS SUBTERRÁNEAS EN LA COMUNIDAD DE MADRID



Vega del Tajuña (Comunidad de Madrid)

Título original:

**Intrinsic and specific vulnerability of groundwater in Central Spain:
the risk of nitrate pollution.**

Hydrogeology Journal (2009): en prensa

Intrinsic and specific vulnerability of groundwater in Central Spain: the risk of nitrate pollution

Abstract. The objectives of this investigation were to evaluate the intrinsic vulnerability of groundwater in the *Comunidad de Madrid* (Central Spain) using the DRASTIC and GOD indexes and to assess its vulnerability to nitrate pollution using the CD and NV (a new approach based on a multiplicative model) indexes. The utility of these methods was tested by analyzing the spatial distribution of nitrate concentrations in the different aquifers located in the study area: the Tertiary Detrital Aquifer, the Moor Limestone Aquifer, the Cretaceous Limestone Aquifer and the Quaternary Aquifer. Vulnerability maps based on these four indexes showed very similar results: identifying the Quaternary Aquifer and the lower sub-unit of the Moor Limestone Aquifer as deposits subjected to a high risk of nitrate pollution due to intensive agriculture. As far as the spatial distribution of groundwater nitrate concentrations are concerned, the NV index showed the greatest statistical significance ($p < 0.01$). This type of multiplicative model offers greater accuracy in estimations of specific vulnerability with respect to the real impact of each type of land use. The results of this study provide a basis on which to guide designating Nitrate Vulnerable Zones in the *Comunidad de Madrid*, in line with European Union Directive 91/676/EEC.

Keywords: Aquifer, nitrate pollution, vulnerability, land use, agriculture

4.1.1. Introduction

Diffuse nitrate pollution of groundwater is currently considered one of the major causes of deteriorating water quality (Knapp 2005). European Union Directive 91/676/ECC, relating to the protection of waters against pollution caused by nitrates from agricultural sources, was developed in response to the European Union's concern about the environmental and health implications of this phenomenon. This directive established a limit for nitrate concentrations in water bodies (50 mg L^{-1}) and requires that Member States designate Nitrate Vulnerable Zones and develop action programmes for the restoration of polluted areas. During the last decade, the implementation of these European regulations has prompted numerous publications on evaluation of the vulnerability groundwater (Secunda et al. 1998; Fritch et al. 2000; Gogu and Dassargues 2000; Al-Adamat et al. 2003; Naqa 2004; Worrall and Kolpin 2004; Stigter et al. 2006). However, to date, no standard method has been adopted for evaluating the vulnerability of groundwater to nitrate pollution.

Since the concept of groundwater vulnerability was first introduced by Margat (1968), many other definitions have been incorporated and used. Vrba and Zaporozec (1994) defined "intrinsic vulnerability" as an intrinsic property of a groundwater system and one that depends on the sensitivity of that system to human or natural impacts, whereas "specific vulnerability" was defined as the risk of pollution due to the potential impact of specific land uses and contaminants. Many methods have been proposed for mapping aquifer vulnerability but parametric methods represent the most utilized approach (Instituto Geológico y Minero [IGME] 2004). Within these, the DRASTIC index (Aller et al. 1987) is one of the most common methods used internationally to evaluate the

intrinsic vulnerability (Auge 2004). The most important assumptions made when assessing vulnerability with DRASTIC are that the contaminant is introduced at the ground surface, is flushed into the groundwater by precipitation and has the mobility of water (Aller et al 1987). This model uses seven media parameters (depth to water-table, net recharge, aquifer media, soil media, topography, impact of the vadose zone and hydraulic conductivity) through an additive formulation to estimate intrinsic vulnerability values. Another parametric method is the GOD index (Foster and Hirata 1991; Foster et al. 2002), which has been often applied in England, Spain and Latin American (Auge 2004). The two basic factors considered to determine intrinsic vulnerability are the level of hydraulic inaccessibility of the saturated zone of the aquifer and the contaminant attenuation capacity of the strata overlying the saturated aquifer (Foster et al. 2002). Unlike DRASTIC, this method does not consider the effect of the movement of the pollutant through the saturated zone and only uses three parameters (groundwater confinement, overlying strata and depth to groundwater) in a multiplicative system. Therefore, regarding the concept of vulnerability, each index represents a different point of view: while the GOD index just considers the risk of pollution based on the attenuation capacity of the unsaturated zone, the DRASTIC index also incorporates the risk associated with the characteristics of the saturated zone. Because of the higher number of parameters included in the DRASTIC model, it could be expected to obtain a greater degree of accuracy in the vulnerability maps. On the other hand, the DRASTIC model could favor that some of its seven parameters were not reflected in the final vulnerability results (as a consequence of the relative weights). Moreover, not all the data required for the DRASTIC index are always available on a regional scale.

Both methods could prove as a useful groundwater management tool, at medium to small scales, for providing a general overview (Auge 2004; Vias et al. 2005) and also for designating new Nitrate Vulnerable Zones, as defined in EU Directive 91/676/EEC (Stigter et al. 2006). It could therefore be interesting to compare the respective efficiencies of these methods, as it is noted in several studies (Gogu et al. 2003; Vias et al. 2005). On the other hand, several authors have expressed doubts about the reliability of estimations of intrinsic vulnerability based on these methods (Garret et al. 1989; Rosen 1994; Rupert 2001; Stigter et al. 2002, Gogu et al. 2003; Colman et al. 2005; Stigter et al. 2006) because of discrepancies observed in some cases, between vulnerability maps and nitrate pollution maps. For this reason, modifications to the DRASTIC index have been proposed. These essentially relate to changes in rating ranges, relative weights and in vulnerability classes and to the elimination of redundant parameters (Fritch et al. 2000; Thirumalaivasan et al. 2003; Babiker et al. 2005; Antonakos and Lambrakis 2006; Panagopoulos et al. 2006; Stigter et al. 2006; Denny et al. 2007). Other authors have incorporated a new land use parameter with the aim of estimating the specific vulnerability to groundwater pollution by nitrates or other pollutants. One example of this is the Composite DRASTIC index (CD index) proposed by Secunda et al. (1998). The CD index attempts to evaluate the potential effect of extensive land use upon groundwater quality resulting from alterations to the soil matrix and unsaturated zone media over time. This index was applied to produce groundwater vulnerability and risk maps for the Sharon region of

Israel (Secunda et al. 1998) and a basaltic aquifer of the Azraq basin of Jordan (Al-Adamat et al. 2003).

The resulting specific vulnerability indexes are based on an additive model (Secunda et al. 1998; Ribeiro 2000; Al-Adamat et al. 2003; Thirumalaivasan et al. 2003; Panagopoulos et al. 2006; Guo et al. 2007; Hamza et al. 2007). However, the additive formulation perhaps failed to reflect the protective effect of land uses that do not have any adverse effects on groundwater quality. In order to test a new approach based on a multiplicative model and focused on the problem of nitrate pollution process, a new index, the Nitrate Vulnerability Index (NV index), is proposed in the current study. Combining parametric methods with Geographic Information Systems (GIS) have made intrinsic and specific vulnerability mapping possible (Evans and Mayers 1990; Adams and Foster 1992; Robins et al. 1994; Hiscock et al. 1995; Secunda et al. 1998; Piscopo 2001; Gogu et al. 2003; Vias et al. 2005).

The objectives of this investigation were: (1) to generate and to compare intrinsic vulnerability maps of groundwater in Central Spain using the DRASTIC and GOD indexes, (2) to generate and to compare maps showing specific vulnerability to nitrate pollution for groundwater in Central Spain using the Composite DRASTIC index (CD index; Secunda et al. 1998) and the Nitrate Vulnerability index (NV index; a new approach based on a multiplicative model), (3) to compare the intrinsic and specific vulnerability maps with the distribution of groundwater nitrate pollution observed in Central Spain (IGME 1985; Hernández-García and Custodio 2004, Arauzo et al. 2008), and (4) to analyze the reliability and the respective utilities of all these vulnerability indexes to identify Nitrate Vulnerable Zones (Directive 91/676/EEC).

4.1.2. Study area

The study area selected for this research project corresponded to the *Comunidad de Madrid* (Central Spain, 8028 Km², Fig. 15), which contains four main aquifer systems that belong to the Tajo River Basin: the Tertiary Detrital Aquifer, the Moor Limestone Aquifer (both of them are Tertiary groundwater systems), the Cretaceous Limestone Aquifer and the Quaternary Aquifer. This region is characterized by a strong human impact, with a high concentration of urban and industrial activity and very intensive agriculture on Quaternary alluvial deposits. As a result, there is a significant water demand, which results in problems such as overfishing and groundwater pollution. Water supplies for the local population are usually obtained from surface water reserves, although about 5% of local inhabitants depend on groundwater supplies (Hernández-García and Custodio 2004). During periods of drought, groundwater ensures supplies to urban centres as a supplementary source of water constituting almost 25 % of the water supplies (Alcolea and García-Alvarado 2006).

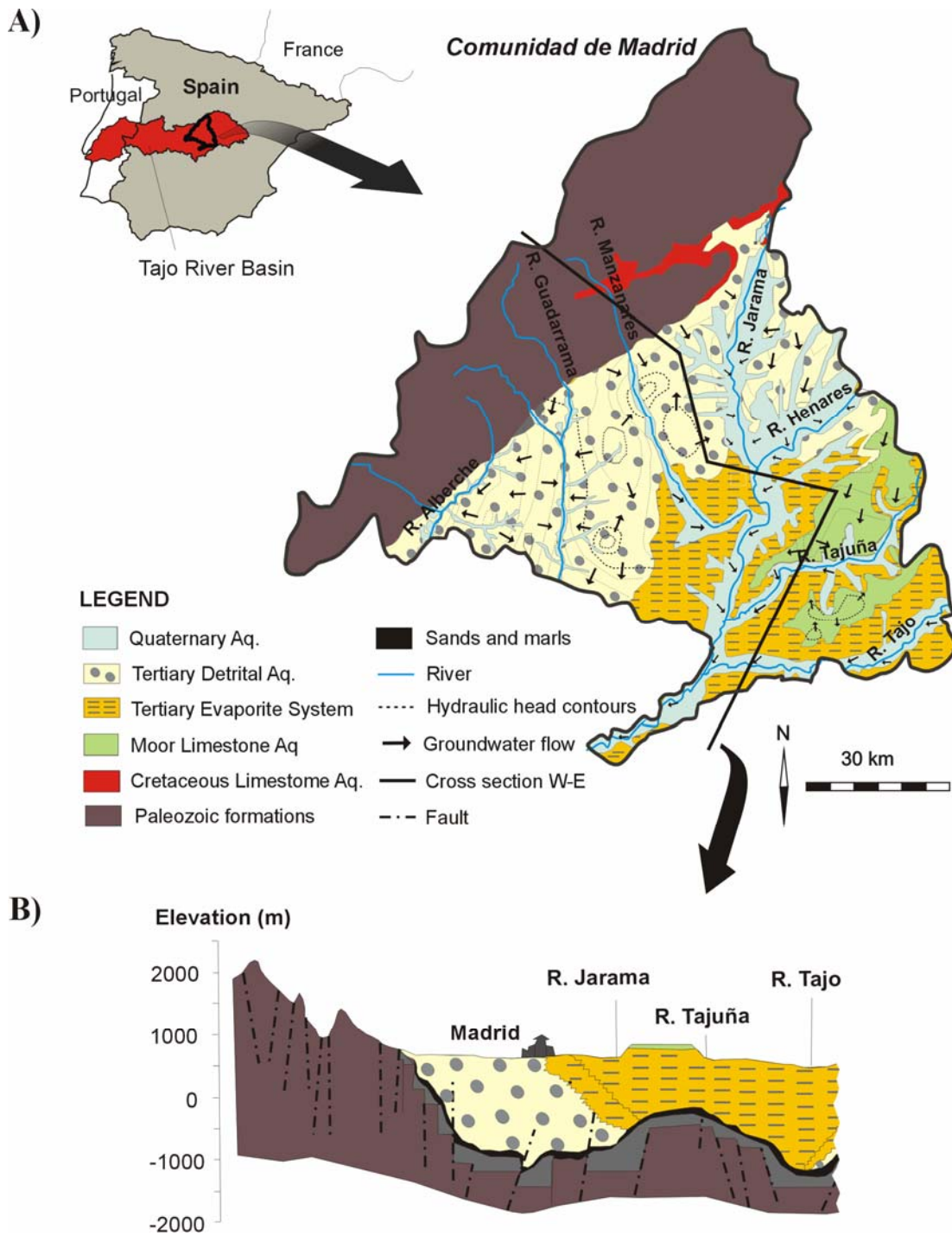


Figure 15. A) Hydrogeological map of Central Spain. Main aquifers distribution and groundwater flow directions in each aquifer. B) Cross section northwest-southeast of the study area.

4.1.2.1. Climate

The study area has a Mediterranean-Continental climate characterized by cold winters, hot summers and considerable oscillations in temperature, particularly in the highest areas (IGME 1999). Rainfall is irregularly distributed, with a summer dry season corresponding to the months of July and August (Alcolea and García Alvarado 2006) and wet periods in autumn and spring. Annual mean precipitation for the whole area is around 500 mm year⁻¹, but it ranges between 800 and 1000 mm year⁻¹ in the northwest part of the region (IGME 1985). Periods of drought are also common and potential evapotranspiration exceeds precipitation throughout most of the year, with annual deficits reaching 300 mm. Runoff consequently tends to be very low (*Comunidad de Madrid* 2001).

4.1.2.2. Hydrogeology

Groundwater systems represent nearly one third of the total water resources of the *Comunidad de Madrid*. Of these, the Tertiary aquifers are the most important and include the following systems: the Tertiary Detrital Aquifer and the Moor Limestone Aquifer. The other major aquifer in the study area is the Cretaceous Limestone Aquifer (Fig. 15). The Quaternary Aquifer of the *Comunidad de Madrid* is considered of only local interest (because of their lower storage capacity). Even so, it receives the highest overall contribution of nitrogen from agricultural activities (Ministerio de Medio Ambiente 2001), which justifies the interest in their inclusion in this study.

The Tertiary Detrital Aquifer is the most important one in the region (Fig. 15) with an average thickness of 1500 meters, variable transmissivity (1 - 852 m² day⁻¹) and renewable resources range from 130 to 200 hm³ year⁻¹ (IGME 1985). This is a heterogeneous and anisotropic aquifer composed of detrital deposits from the Miocene age, which have formed a silt-clay system of low permeability surrounding small and permeable arkosic sand lenses (IGME 1981). Recharge is mainly associated with the infiltration of rainwater in the Tertiary interfluvial area (Llamas and Lopez Vera 1975) and discharge occurs at the valley bottoms (IGME 1981; Fig. 15). This aquifer is also hydraulically connected to some parts of the Quaternary Aquifer associated with the rivers Jarama and Henares (IGME 1981; Fig. 15).

The Moor Limestone Aquifer (Fig. 15) is a free and isolated aquifer with an average thickness of 100-190 metres. Transmissivity ranges from 90 to 550 m² day⁻¹ and the renewable resources are 122 hm³ year⁻¹ (IGME 1985). Recharge occurs directly from rainfall infiltration and discharge takes place through numerous springs and Quaternary Aquifer that is connected with the Tajuña River and its tributaries (IGME 1981; Fig. 15). Due to fluvial erosion, Tajuña River valley has divided this aquifer into two separate and low-thickness sub-units. (IGME 1981). These groundwater resources have traditionally been used to supply local demands (Alcolea and García Alvarado 2006).

The Cretaceous Limestone Aquifer (Fig. 15) is formed by compact limestone rocks with pores and cracks caused by the solvent water effect. This has produced channels of various sizes, caves and

karst structures. Its average thickness is 130 meters and transmissivity ranges from 800 to 1000 $\text{m}^2 \text{day}^{-1}$ (IGME 1985). Recharge is by rain infiltration, lateral groundwater flow from surrounding systems, and water draining from the bottom of rivers and streams. Discharge is through springs along the course of the Tajuña River and its tributaries (Fig. 15) and also through the extraction of water to supply the local population (Comunidad de Madrid 2001). Renewable resources are estimated at 13 $\text{hm}^3 \text{year}^{-1}$ (IGME 1985).

The rest of the groundwater resources in the study area were small aquifers with low transmissivity and storage capacities. The most interesting of these was the Quaternary Aquifer associated with the Jarama River and its tributaries (Fig. 15). This aquifer is formed by alluvial deposits (in valleys and on the first terraces), and is generally composed of gravel and sand with a variable content of silt-clay particles (IGME 1981). Its thickness rarely reaches 10 metres, except along some parts of the Jarama River, where it exceeds 40 metres (Alcolea and García Alvarado 2006). Its transmissivity is high (1500-4000 $\text{m}^2 \text{day}^{-1}$) and the average renewable resources are 111 $\text{hm}^3 \text{year}^{-1}$ (IGME 1985). This system receives high contributions of nitrogen compounds from agricultural activities (Ministerio de Medio Ambiente 2001) and is connected to the underlying Tertiary aquifers (IGME 1981) and to surface waters by its associated rivers (Arauzo et al. 2008).

The low permeability of the Tertiary Evaporite System (marl and gypsum facies), located in the eastern part of the *Comunidad de Madrid*, gives them aquiclude characteristics (Fig.15). The natural quality of this groundwater resource is not good and these waters cannot be used to supply human needs due to the high soluble salt concentration resulting from gypsum dissolution. (Alcolea and García Alvarado 2006). Finally, in the western part of the *Comunidad de Madrid* there are aquifuges formed by fissured igneous and metamorphic formations from the Paleozoic age. These include granitic rocks interlayered with schist and mica rocks (Fig. 15).

4.1.2.3. Soil types

The main types of soil in the study area were Fluvisol, Luvisol and Cambisol (Monturiol & Alcalá 1990). Fluvisols are usually located on alluvial deposits from the Quaternary Aquifer (Monturiol & Alcalá 1990). These are relatively young and highly permeable soils and play an important role in agricultural activities. The typical textural composition of the dominant Fluvisols in the study area corresponds to loam, sandy loam and sandy-clay loam soils. Luvisols are usually located on the arkosic sands of the Tertiary Detrital Aquifer, on the terrace sediments of the alluvial systems and on the limestone rocks of the Moor Limestone Aquifer. They are usually used for cereal cultivation and are characterized by a clay B horizon that provides them with a great water-holding capacity (Monturiol & Alcalá 1990). Their typical texture varies from clay loam, mainly corresponding to the alluvial terraces and the northeast of the arkosic sands, and sandy loam, in the southwest. Cambisols are located on the Palaeozoic rocks (granitic, schist, shale, slate, quartz and mica rocks) from mountainous areas and in zones of arkosic facies (Monturiol and Alcalá 1990). Their water-holding capacity is medium, with intermediate yields between sandy and clay soils (Monturiol

and Alcala 1990). The dominant Cambisols in the study area are classified as sandy loam soils with an elevated fraction of gravel and stones. Finally, Gypsisols dominate the limestone and gypsum deposits in the southern part of the region (Monturiol and Alcala 1990). They are usually clay loam soils with a high content of gravel or stones in some cases.

4.1.2.4. Land uses

Fig. 16 shows the *Comunidad de Madrid* CORINE Land Cover map 2000 (European Environmental Agency 2000). There is a high level of urban development in the central area, corresponding to the city of Madrid and its metropolitan area (which is in some areas corresponding to the Tertiary Detrital Aquifer, the Quaternary Aquifer and the Tertiary Evaporite System). The implications of high population density are rapid urbanization, the large-scale development of industrial and commercial sectors, and a high volume of urban and industrial waste water and sewage (Alcolea and García Alvarado 2006).

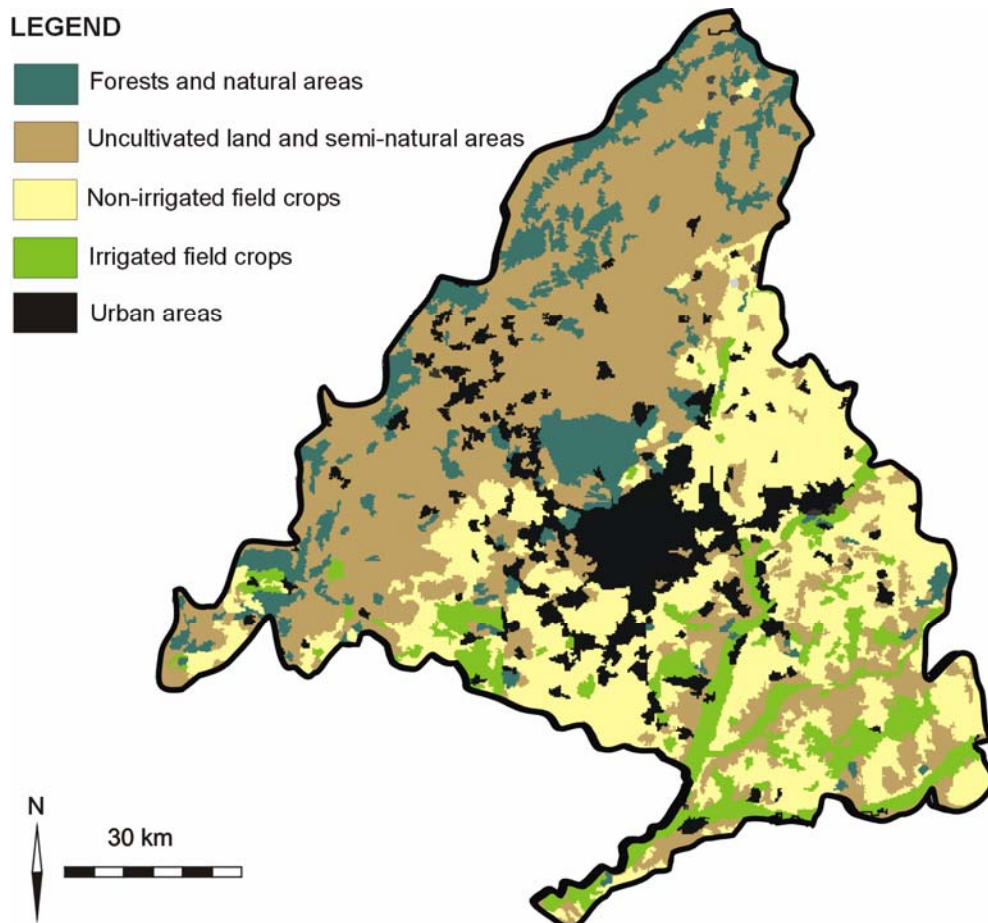


Figure 16. *Comunidad de Madrid* CORINE Land Cover map 2000 (Source: European Environmental Agency 2000).

Agricultural zones cover about 38% of the land surface of the irrigated and non-irrigated field crops. The main non-irrigated crops are cereals, vineyards, olive trees and aromatic plants. Most of the irrigated crops in the region are present on the alluvial deposits of the Quaternary Aquifer, with corn as the dominant crop. Farmers in Central Spain use traditional irrigation schedule as surface-furrow irrigation (Roman et al. 1999). Semi-natural areas, uncultivated land (shrubbery and agroforestry systems) and forests are present in the northwest of the area.

4.1.3. Material and methods

4.1.3.1. Intrinsic vulnerability

4.1.3.1.1. The DRASTIC index

The DRASTIC index (Aller et al. 1987) is based on the evaluation of seven hydrogeological parameters related to groundwater vulnerability: depth to the water-table (D), net aquifer recharge (R), aquifer media (A), soil media (S), topography slope (T), impact of the vadose zone (I) and hydraulic conductivity (C). Two values are assigned to each parameter: a relative weight (w, on a scale from 1 to 5; Table 6), according to the relative impact on potential pollution in comparison with the rest of the parameters, and a rating (r, on a scale from 1 to 10), according to the magnitude of each parameter in the different zones of the study area (Aller et al. 1987).

The DRASTIC index ranges from 23 to 230 and is calculated according to the following equation:

$$DRASTIC\ index = Dw \cdot Dr + Rw \cdot Rr + Aw \cdot Ar + Sw \cdot Sr + Tw \cdot Tr + Iw \cdot Ir + Cw \cdot Cr \quad [1]$$

Where,

Dw = relative weight of the depth to the water-table.

Dr = rating of the depth to the water-table.

Rw = relative weight of the net aquifer recharge.

Rr = rating of the net aquifer recharge.

Aw = relative weight of the aquifer media.

Ar = rating of the aquifer media.

Sw = relative weight of the soil media.

Sr = rating of the soil media.

Tw = relative weight of the topography slope.

Tr = rating of the topography slope.

Iw = relative weight of the impact of the vadose zone.

Ir = rating of the impact of the vadose zone.

Cw = relative weight of the hydraulic conductivity.

Cr = rating of the hydraulic conductivity.

Aller et al. (1987) did not propose any classification for their DRASTIC results so the vulnerability ranges of the DRASTIC index used in this study correspond to the most commonly used references in the literature (Civita and De Regibus 1995; Corniello et al. 1997; Table 7). This classification is the result of dividing the final index into vulnerability classes, such as low, moderate, high, and very high potential. Civita and De Regibus (1995) applied it for the ISIS index,

a hybrid method developed taking into account the rating and weighting systems of DRASTIC and SINTACS (Civita 1994) methods, and the GOD method for the general structure design.

Table 6. Relative weights given to the DRASTIC parameters (Source: Aller et al. 1987).

Parameters	Relative weight
Depth to the water table	5
Impact of the vadose zone	5
Net aquifer recharge	4
Aquifer media	3
Hydraulic conductivity of the aquifer	3
Soil media	2
Topography slope	1

Table 7. Vulnerability ranges corresponding to the DRASTIC index (Sources: Civita and De Regibus 1995, Corniello et al. 1997).

Vulnerability	Ranges (DRASTIC index)
Very low	< 80
Low	80 - 120
Moderate	120 - 160
High	160 - 200
Very high	≥ 200

Seven raster maps were generated for each DRASTIC index parameter and were combined by overlaying according to the index equation. Geographic Information System ArcGIS 9.2 (Environmental Systems Research Institute 2006) was used for this task, employing a mesh composed of 142 rows and 130 columns and a 1000m x 1000m pixel resolution. Depth to the water-table in the Tertiary aquifers and in the Cretaceous Limestone Aquifer was obtained from average values of long term data (1985-2003; unpublished data) corresponding to the Piezometric Sampling Network of the *Confederación Hidrográfica del Tajo* (CHT: River Tajo Water Authority), with a total of 29 sampling points throughout the area. Depth to the water-table in the Quaternary Aquifer was obtained from Arauzo et al. (2008), using average values from two sampling events performed during March and August 2005, with information corresponding to 17 sampling points over the alluvial deposits. ArcGIS 9.2 was used as the interpolation tool to perform parameter estimation throughout the study area. Topographic information was obtained from the Digital Elevation Model of the *Comunidad de Madrid* using ArcGIS 9.2 to calculate slopes. Data relating to lithology were obtained from IGME (1988), while the source of the soil data was Monturiol and Alcalá (1990). The hydraulic conductivity and net aquifer recharge (annual renewable resources)

for each aquifer were obtained from IGME (1985; 1993). Net recharge values for irrigated field crops were corrected in order to incorporate return flows which were estimated using the average volume of irrigation applied in the *Comunidad de Madrid* ($7000 \text{ m}^3 \text{ ha}^{-1}$, IGME 1985) and the percentage of irrigation water that drains to the aquifer with the conventional farming methods used in Central Jarama basin (20% of applied irrigation water; Román et al. 1996). Table 8 shows the ranges and ratings assigned to each parameter for the DRASTIC index.

Table 8. Ranges and ratings of the DRASTIC parameters (Source: Aller et al. 1987).

Depth to the water-table (m)		Net Recharge (mm)		Topography (%)		Hydraulic Conductivity (m day^{-1})	
Range	Rating	Range	Rating	Range	Rating	Range	Rating
0.0 - 1.5	10	0 - 51	1	0 - 2	10	0 - 4.1	1
1.5 - 4.6	9	51 - 102	3	2 - 6	9	4.1 - 12.2	2
4.6 - 9.1	7	102 - 178	6	6 - 12	5	12.2 - 28.5	4
9.1 - 15.2	5	178 - 254	8	12 - 18	3	28.5 - 40.7	6
15.2 - 22.9	3	> 254	9	> 18	1	40.7 - 81.5	8
22.9 - 30.5	2						
> 30.5	1						

Soil media		Aquifer media ^a		Impact of the vadose zone	
Range	Rating	Range	Rating	Range	Rating
Thin or Absent	10	Massive shale	1 - 3 (2)	Confining layer	1
Gravel	10	Metamorphic/igneous	2 - 5 (3)	Silt/clay	2 - 6 (3)
Sand	9	Weathered metamorphic/igneous	3 - 5 (4)	Shale	2 - 6 (3)
Peat	8	Glacial till	4 - 6 (5)	Limestone	2 - 5 (3)
Shrinking and/or aggregated clay	7	Bedded sandstone, limestone and shale sequences	5 - 9 (6)	Sandstone	2 - 7 (6)
Loam	5	Massive sandstone	4 - 9 (6)	Bedded limestone, sandstone, shale	4 - 8 (6)
Silty loam	4	Massive limestone	4 - 9 (8)	Sand and gravel with significant silt and clay	4 - 8 (6)
Clay loam	3	Sand and gravel	4 - 9 (8)	Sand and gravel	4 - 8 (8)
Muck	2	Basalt	2 - 10 (9)	Basalt	2 - 10 (9)
Non-shrinking and non-aggregated clay	1	Karst limestone	9 - 10 (10)	Karst limestone	8 - 10 (10)

^a Typical ratings between brackets according to Aller et al. (1987)

4.1.3.1.2. The GOD index

The God index (Foster and Hirata 1991; Foster et al. 2002) is calculated by assigning ratings from 0 to 1 for the following three parameters: groundwater confinement (G), overlying strata (O) and depth to groundwater (D). This index can vary from 1 (greatest vulnerability) to 0 (least vulnerability) according to the following equation:

$$GOD \text{ index} = G \cdot O \cdot D \quad [2]$$

The vulnerability ranges of the GOD index (Table 9) and the ranges and ratings for each parameter in each aquifer (Table 10) were designed according to Foster et al. (2002). Vulnerability mapping of the GOD index was performed according to the same methodology used in the DRASTIC index calculation (overlying of thematic maps using ArcGIS 9.2). The data sources were the same as those used with the DRASTIC index.

Table 9. Vulnerability ranges corresponding to the GOD index
(Source: Foster et al. 2002).

Vulnerability	Ranges (GOD index)
Negligible	0 - 0.1
Low	0.1 - 0.3
Moderate	0.3 - 0.5
High	0.5 - 0.7
Extreme	≥ 0.7

4.1.3.2. Specific vulnerability to nitrate pollution

4.1.3.2.1. The Composite DRASTIC index (additive method)

The Composite DRASTIC index (CD index; Secunda et al. 1998) is an adaptation of the DRASTIC index based on the addition of a new parameter defining the potential risk associated with land use (L). The objective of this approach is to evaluate the potential affect of extensive land use upon groundwater quality resulting from alteration over time of the soil matrix and unsaturated zone media. This was applied by Secunda et al. (1998) to assess the potential level of groundwater vulnerability to pollution in Israel's Sharon region. Al-Adamat et al. (2003) also applied this model to assess groundwater vulnerability and produce risk maps for an aquifer of the Azraq basin of Jordan.

Table 10. Ranges and ratings of the GOD parameters (Source: Foster et al. 2002).

Groundwater confinement		Depth to groundwater	
Range	Rating	Range	Rating
none	0	all depths (karst limestones)	0.9
overflowing	0	< 5 m	0.9
confined	0.2	5 - 20 m	0.8
semi-confined	0.4	20 - 50 m	0.7
uncovered (confined)	0.6	> 50 m	0.6
unconfined	0.7 - 1.0		

Overlying strata	
Range	Rating
estuarine clays	< 0.4
residual soils	0.4
alluvial silt, loess, glacial till	0.5
mudstones	0.5
shales	0.5
aeolian sands	0.6
siltstones	0.6
igneous/metamorphic formations and older volcanics	0.6
volcanic tuffs	0.6 - 0.7
alluvial and fluvio-glacial sands	0.7
alluvial fan gravels	0.8
sandstones	0.7 - 0.8
recent volcanic lavas	0.8
chalky limestone clacarenites	0.9
calcretes + karst limestones	0.9 - 1.0

The specific vulnerability to nitrate pollution ranges from 28 to 280 according to this index and is calculated using the following equation:

$$CD \text{ index} = Dw \cdot Dr + Rw \cdot Rr + Aw \cdot Ar + Sw \cdot Sr + Tw \cdot Tr + Iw \cdot Ir + Cw \cdot Cr + Lw \cdot Lr \quad [3]$$

Where,

Lw = relative weight of the potential risk associated with land use

Lr = rating of the potential risk associated with land use

The rest of the parameters are the same as in equation [1].

The map of the potential risk associated with land use (CORINE Land Cover 2000: European Environmental Agency 2000) was produced using the same methodology applied to the rest of the DRASTIC index parameters. Table 11 shows the ratings assigned to the potential risk associated with land use (L) in the CD index, according to Secunda et al. (1998). These ratings characterize extensive land uses as potential sources of groundwater pollution. The greatest impacts corresponded to irrigated field crops and urban areas, with scores twice as high as for non-irrigated

field crops. The lowest impact corresponded to natural areas, such as forests. The intrinsic vulnerability map based on the DRASTIC index and the potential risk associated with land use map were combined using ArcGIS 9.2 to generate a new map showing specific vulnerability to nitrate pollution according to the CD index. The vulnerability ranges for the CD index are shown in Table 12.

Table 11. Ranges and ratings applied to the potential risk associated to land use (L) according to the CD index (Source: Secunda et al 1998).

Potential risk associated to land use (L)			
Range	Rating	Range	Rating
Site-specific land usage		Citrus orchards	7
Toxic-waste disposal	9	Orchards of other fruit	6
Oil spillage	7	Pasture or other land unsuitable for agricultural use	5 ^a
Industries	6	Uncultivated land	5 ^a
Solid-waste disposal (regional)	6	Temporarily uncultivated land	5 ^a
Domestic-waste disposal (local)	5	Vineyards	5
Effluent irrigated fields	4	Olives	5
Effluent reservoirs	3	Quarries	5
Extensive land usage		Non-irrigated field crops	4 ^a
Cotton	10	Avocados	2
Urban areas*	8	Forests	1 ^a
Irrigated field crops*	8	Natural areas or reserves	1 ^a
Greenhouses/tomatoes	8	Dune sands – Open areas	1

^a Land uses observed in the *Comunidad de Madrid*

Table 12. Vulnerability ranges corresponding to the CD index (Source: Secunda et al. 1998) and the NV index.

Vulnerability	Ranges (CD index)	Ranges (NV index)
Very low	< 100	< 70
Low	100 - 145	70 - 110
Moderate	145 - 190	110 - 150
High	190 - 235	150 - 190
Very high	≥ 235	≥ 190

4.1.3.2.2. Nitrate Vulnerability index (multiplicative model)

This is a new specific vulnerability index which is proposed as another adaptation of the DRASTIC index and has been developed with the objective of achieving greater accuracy in the estimation of specific vulnerability to nitrate pollution, based on the real impact of each land use. The model attempts to integrate the risks of groundwater pollution by nitrates related to land uses (as potential

sources of nitrogen). It incorporates both the negative impacts, over time, of some of these uses and also the protective effects that others may have upon aquifer media (uses that do not bring significant quantities of nitrate and do not enhance leaching, such as the protected natural areas). This is possible because it is based on a multiplicative model, involving the addition of a new parameter called the potential risk associated with land use (LU), which is calculated according to the following equation:

$$NV\ index = (Dw \cdot Dr + Rw \cdot Rr + Aw \cdot Ar + Sw \cdot Sr + Tw \cdot Tr + Iw \cdot Ir + Cw \cdot Cr) \cdot LU \quad [4]$$

Where,

NV index = Nitrate Vulnerability index.

LU = potential risk associated with land use.

The rest of the parameters are the same as in equation [1].

The NV index ranges from 23 to 230. The ratings applied to the potential risk associated with land use (LU) are shown in Table 13. LU ranges from 0.1 to 1.0, with the lowest values corresponding to areas occupied with land uses that “protect” water resources from nitrate pollution and the highest values associated with areas occupied by land uses that contribute significant amounts of nitrate. It can be observed that natural areas, which do not usually have an impact on aquifer quality, receive a low rating (0.2). It should, however, be noted that this rating does not correspond to the lowest possible value of the LU parameter due to the presence of nitrogen inputs such as atmospheric deposition (Heuer et al. 1999; Lin et al. 2000). The lowest value (0.1) would be assigned to large natural areas (that are free for any anthropic influences in their surrounding areas) and which hardly receive any nitrogen contribution. The ratings applied to the potential risk associated with agricultural land uses were estimated in a directly proportional relationship to the amount of excess nitrogen (in kg N ha⁻¹) associated with the calculated nitrate balance for different agricultural activities in Spanish agricultural systems in 2005 (Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación 2007; Table 13). The greatest amount of excess nitrogen was associated with irrigated field crops, with almost 83 kg N ha⁻¹ (which is consistent with available information about the role of intensive agriculture as the main source of nitrate pollution; Cabrera et al. 1995; Guimera et al. 1995; Arrate et al. 1997; Sanchez Perez et al. 2003). Therefore, the highest rating was assigned (1.0) to this land use. In the case of non-irrigated field crops, levels of excess nitrogen were around 39 kg N ha⁻¹; about half of the total contribution from irrigated land. The quantity of excess nitrogen from uncultivated land and semi-natural areas, including agroforestry systems and grazing areas, was around 10 kg N ha⁻¹. For these reasons, in the LU parameter the different levels of excess nitrogen correspond to proportional ratings of 0.6 and 0.3, respectively. The rating applied to urban areas depends on population density and on the possible existence of discharges and leakage from sewer networks serving metropolitan areas. Regional studies indicate that urban uses are the other main nitrate source in the study area (Hernández-García and Custodio 2004; IGME 1985; Comunidad de Madrid 1995; Comunidad de Madrid 2001). The existence of important leakages from sewer networks serving the metropolitan area of Madrid (IGME 1993) generates not quantified

pollution events, but also dilution processes from leakages from supply networks (not quantified as well) should be consider. As there was not enough available data to make an accurate estimation, the rating assigned (0.8) was an intermediate value between the highest rating (for irrigated field crops) and the moderate rating assigned to non-irrigated field crops. The specific vulnerability ranges established for the NV index are shown in Table 12.

Table 13. Ranges and ratings applied to the potential risk associated to land use (LU) as a source of nitrate pollution for the NV index. Sources used to assign the ratings are shown.

Potential risk associated to land use (LU)		
Range	Rating	Source
Irrigated field crops	1.0	MAPA (2007)
Urban areas	0.8	Arauzo et al. (2008); IGME (1993)
Non-irrigated field crops	0.6	MAPA (2007)
Uncultivated land, semi-natural areas	0.3	MAPA (2007)
Forests, natural areas	0.2	Heuer et al. (1999) ; Lin et al. (2000)

4.1.3.3. Nitrate pollution map

The map showing nitrate pollution of groundwater in the *Comunidad de Madrid* was generated from a long term data set (1985-2005; there were a few years of this time serial data without measures recorded) showing nitrate concentrations in the Tertiary aquifers and in the Cretaceous Limestone Aquifer and from data for the year 2005 for the Quaternary Aquifer (because there was no other information available). In the first case, the data corresponded to the Groundwater Quality Sampling Network of the Tertiary aquifers (unpublished data; CHT 2005) and related to a total of 29 sampling points located on the surface above these aquifers (Fig 17). In the second case, the data were obtained from the Groundwater Quality Sampling Network of the CAM Quaternary Aquifer (Arauzo et al. 2008), relating to 17 points (Fig. 17). For the Tertiary aquifers and the Cretaceous Limestone Aquifer, the sampling points were mainly boreholes, with depths ranging from 10 to 200 metres (depending on the thickness of the aquifers), but in the case of the Moor Limestone Aquifer, most of the sampling points were springs. For the Quaternary Aquifer, the sampling points were shallow wells scattered across the alluvial area and mainly used for agricultural irrigation. This aquifer was sampled in March and August 2005. For the Tertiary aquifers and the Cretaceous Limestone Aquifer, data were available from two sampling events per year in most cases. These samples were mainly taken in April or May and in November or December. In all cases (except in some boreholes of the Tertiary Detrital Aquifer), samples were taken from the upper layer of the aquifer in question.

LEGEND

- Sampling points in the Cretaceous Limestone Aquifer
- Sampling points in the Quaternary Aquifer
- Sampling points in the Tertiary aquifers

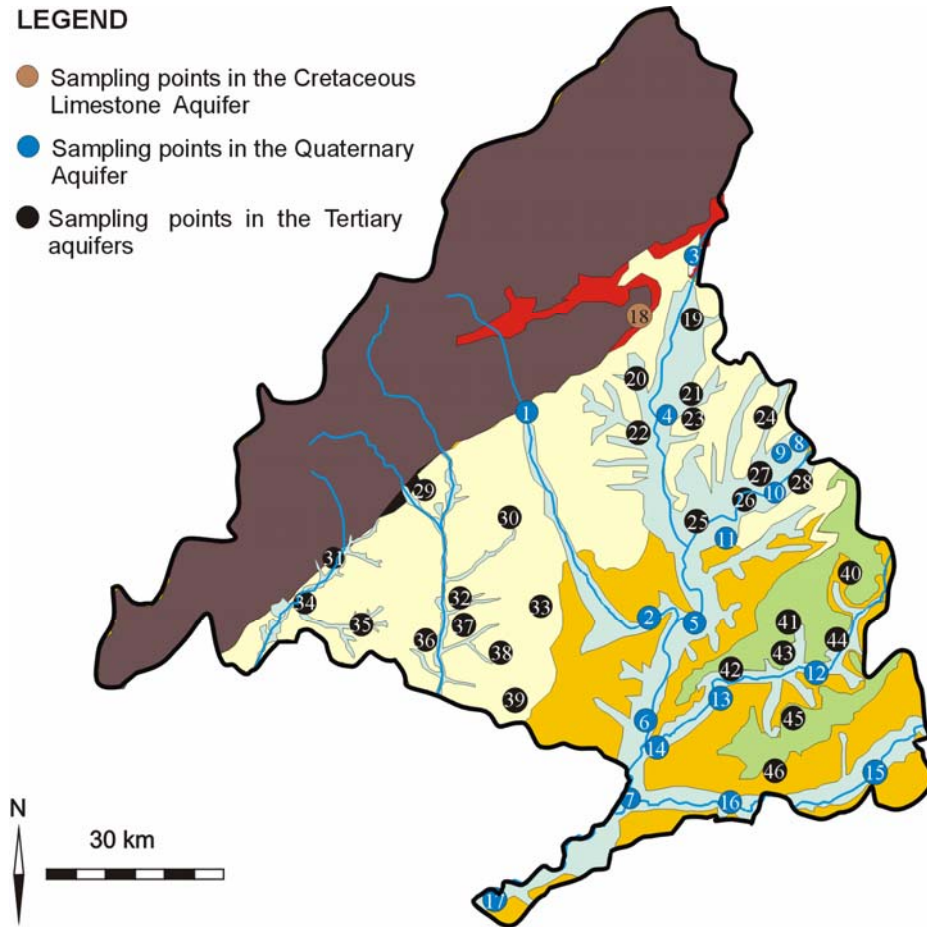


Figure 17. Location of the sampling points in the main aquifers of Central Spain (Sources: CHT 2005; Arauzo et al. 2008).

The nitrate pollution map was based on average values for all of the measurements of nitrate concentration recorded for each sampling point (as there were no significant intra-annual variations). ArcGIS 9.2 was used to interpolate the nitrate concentrations used to generate the nitrate pollution map. Only one of the sampling points for the Cretaceous Limestone Aquifer was located within the administrative boundaries of the *Comunidad the Madrid*, so we also used three additional sampling points located in the *Comunidad de Castilla La Mancha* when making interpolations. Nitrate concentration classes were defined according to the official limits established by European regulations (25 mg L^{-1} , EU Directive 80/778/EEC and a permissible limit of 50 mg L^{-1} , EU Directive 91/676/EEC).

4.1.3.4. Statistical Analysis

A Pearson correlation matrix was generated in order to compare the four vulnerability indexes and to evaluate the consistence of each index with respect to the spatial distribution of nitrate pollution. A total of 37 sampling points were used to construct the correlation matrix. Sampling points removed from the matrix corresponded to boreholes of the Tertiary aquifers located over the

surface of the Quaternary Aquifer. This is because of the problem for assigning to them vulnerability values through the maps.

4.1.4. Results

4.1.4.1. Intrinsic Vulnerability of groundwater according to the DRASTIC and GOD indexes

Fig. 18 and 19 show intrinsic vulnerability maps obtained by application of the DRASTIC and GOD indexes. A great similarity can be observed in the distribution of the vulnerable zones recognised by both indexes. In addition, there was a positive correlation with a high statistical significance ($p < 0.001$) between the DRASTIC index and the GOD index (Table 14). The Quaternary Aquifer was the system with the highest intrinsic vulnerability values, corresponding to high vulnerability levels according to both indexes. The main differences between the two indexes are observed in karstic aquifers (Cretaceous Limestone Aquifer and Moor Limestone Aquifer), which were classified as exhibiting moderate vulnerability according to DRASTIC and high vulnerability according to GOD. On the other hand, the Tertiary Detrital Aquifer showed low vulnerability according to DRASTIC and moderate vulnerability according to GOD. Intrinsic vulnerability in the Paleozoic formations and the Tertiary Evaporite System was very low according to DRASTIC and low, according to GOD.

4.1.4.2. Specific vulnerability of groundwater to nitrate pollution according to the CD and NV indexes

Fig. 20 and 21 show the maps for specific vulnerability to nitrate pollution according to the CD and NV indexes. There was a positive correlation with a high statistical significance ($p < 0.001$) between the two indexes (Table 14). There was also significance ($p < 0.001$) in the positive correlation coefficient obtained between the two indexes and the intrinsic vulnerability indexes (Table 14).

According to the CD index, the areas with the highest risk of nitrate pollution of groundwater (high and very high) were situated in the Quaternary Aquifer (Fig 20), where irrigated field crops and urbanisation are the main land uses (see Fig. 16). Specific vulnerability was usually low in the Tertiary Detrital Aquifer, although there were also some moderate risk zones corresponding to urban territories and their respective areas of influence (e.g. metropolitan area of Madrid), whose unsaturated zone were less thick (see Fig. 18). Specific vulnerability was mainly low in the Cretaceous Limestone Aquifer, while ranged from low to moderate in the Moor Limestone Aquifer, with the highest vulnerability zones corresponding mainly to the lower sub-unit of the aquifer, where intensive agriculture covers most of the surface (see Fig. 16). Specific vulnerability to nitrate pollution in Paleozoic formations and in the Tertiary Evaporite System ranged from low to very low according to the CD index.

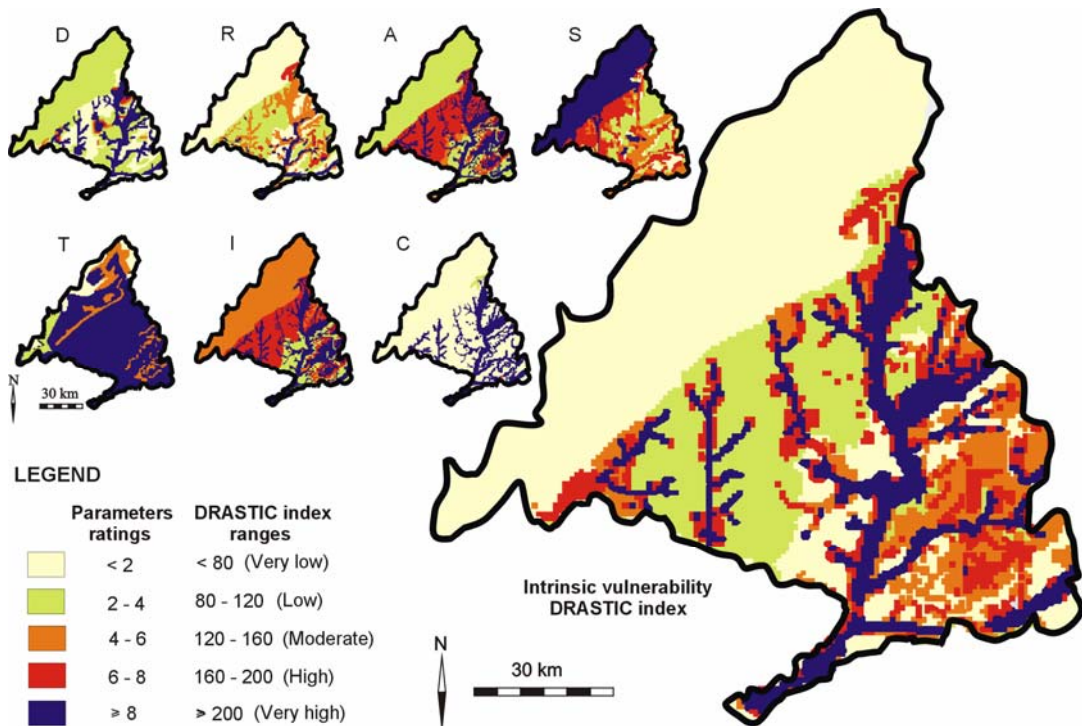


Figure 18. Thematic maps corresponding to each DRASTIC parameter and intrinsic vulnerability map for groundwater in Central Spain, according to the DRASTIC method. The parameters used for the DRASTIC index are: depth to the water table (D), net aquifer recharge (R), aquifer media (A), soil media (S), topography slope (T), impact of the vadose zone (I), hydraulic conductivity of the aquifer (C). The vulnerability classes of the DRASTIC index were designed according to Civita and De Regibus (1995).

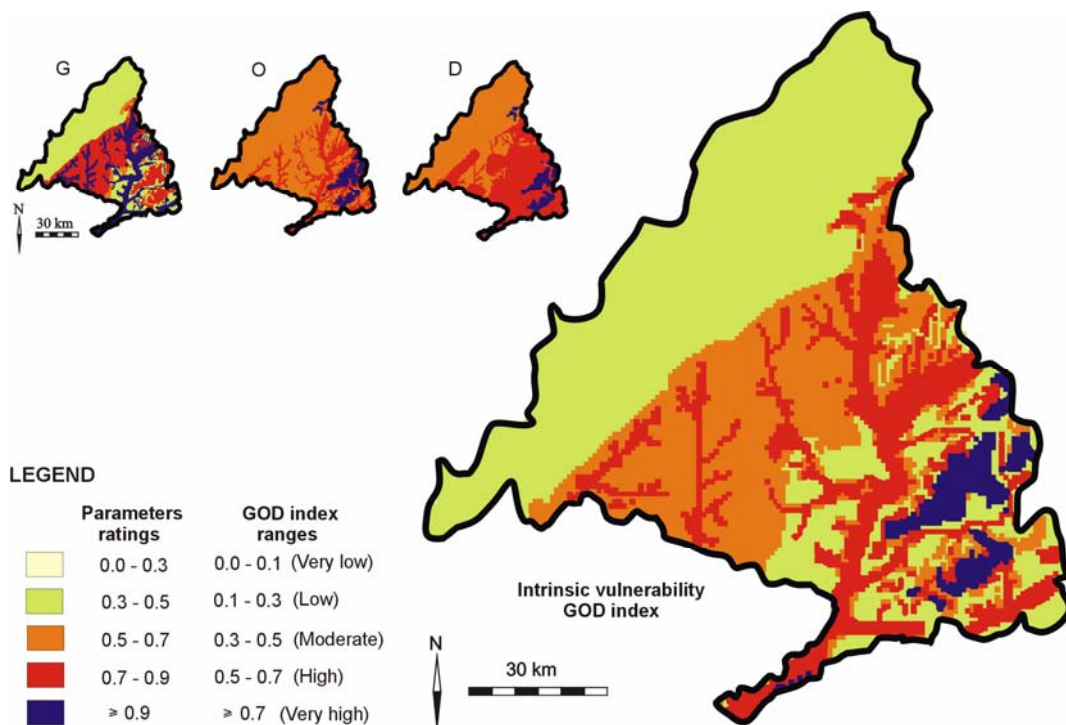


Figure 19. Thematic maps corresponding to each GOD parameter and intrinsic vulnerability map for groundwater in Central Spain, according to the GOD method. The parameters used for the GOD index are: groundwater confinement (G), overlying strata (O), depth to groundwater (D). The vulnerability classes of the GOD index were designed according to Foster et al. (2002). Specific vulnerability of groundwater to nitrate pollution according to the CD and NV indexes.

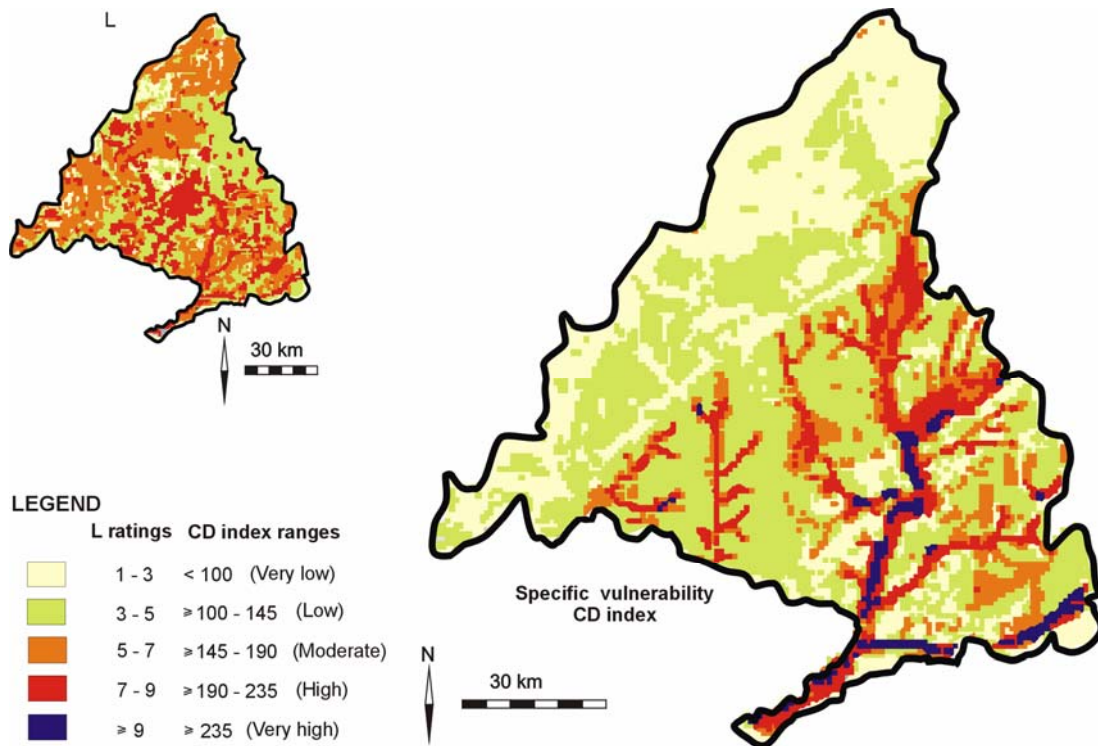


Figure 20. Map of specific vulnerability to nitrate pollution for groundwater in Central Spain according to the CD index (Secunda et al 1998); a thematic map of the potential risk associated with land use (L) is also shown.

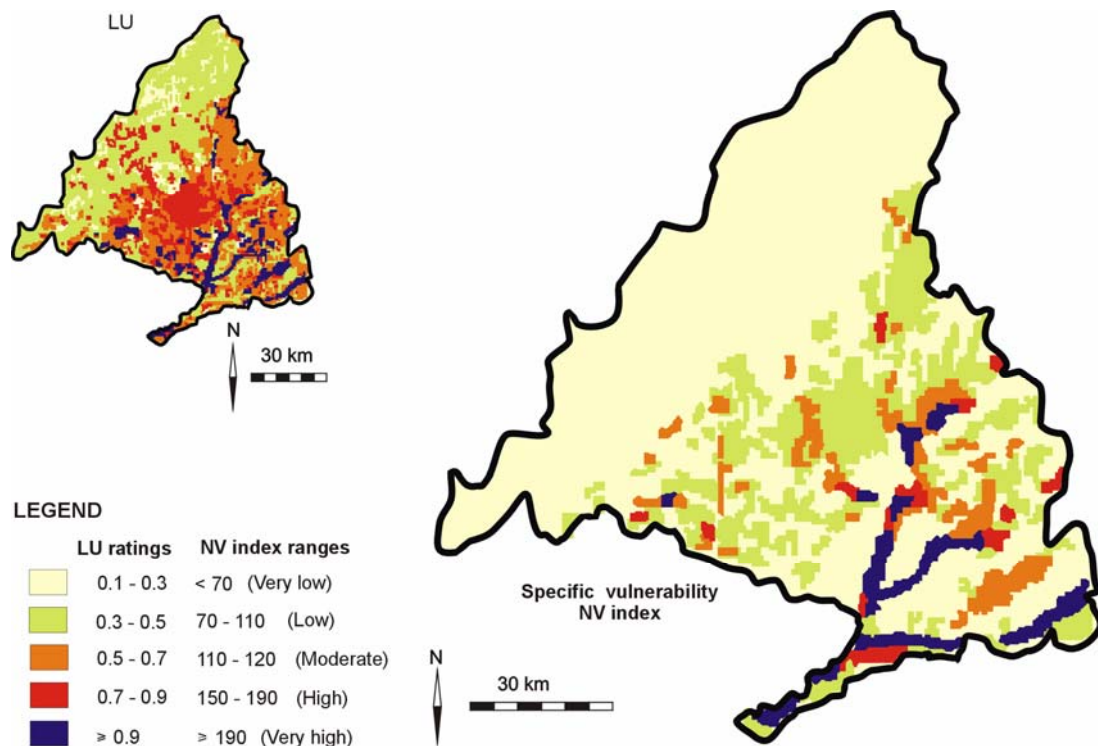


Figure 21. Map of specific vulnerability to nitrate pollution for groundwater in Central Spain according to the NV index; a thematic map of the potential risk associated with land use (LU) is also shown.

Table 14. Pearson correlation matrix between mean nitrate concentration of groundwater in the Comunidad de Madrid (Spain), DRASTIC index, GOD index, CD index and NV index. Number of data points=37. **: Statistical significance at $p < 0.01$. ***: Statistical significance at $p < 0.001$.

	[NO ₃]	DRASTIC	GOD	CD
DRASTIC	0,47**			
GOD	0,46**	0,74***		
CD	0,51**	0,99***	0,73***	
NV	0,66***	0,77***	0,55***	0,83***

The NV index (Fig. 21), unlike the CD index, allowed improved accuracy in estimations of the vulnerability of the Quaternary Aquifer, according to the real impact of each land use over its total area. According to the NV index, the zones with the highest risk of nitrate pollution (high and very high) corresponded to the middle and lower parts of the Quaternary Aquifer (the Jarama, Henares, Tajuña, Manzanares and Tajo river basins), where irrigated agriculture is the main land use. Nitrogen pollution from urban sources also affects the groundwater in these middle and lower parts of the Jarama, Henares and Manzanares rivers alluvial deposits (see Fig. 16). However, the upper parts of the Quaternary Aquifer (corresponding to the alluvial deposits of the Jarama and Manzanares rivers), were classified as exhibiting low vulnerability zone according to the NV index (see Fig. 16), because the dominant land uses are non-irrigated field crops, uncultivated land and semi-natural areas. The specific vulnerability in the area corresponding to the Cretaceous Limestone Aquifer and the Tertiary Detrital Aquifer ranged usually from low to very low, presenting a slightly higher risk (moderate) in zones of urban influence. Specific vulnerability in the area corresponding to the Moor Limestone Aquifer generally ranged from low (in the northern part) to moderate (in the southern part), this being largely determined by the distribution of irrigated land (see Fig. 16). Specific vulnerability to nitrate pollution was very low in the areas corresponding to Paleozoic formations and to the Tertiary Evaporite System, according to the NV index.

4.1.4.3. Groundwater nitrate pollution and vulnerability indexes

Table 15 shows average values and standard deviations for nitrate concentrations at each sampling point on the aquifers in the *Comunidad de Madrid*. The standard deviations show only a low level of variation at most of the sampling points. Furthermore, some of the twelve sampling points that showed high standard deviations corresponded to highly polluted areas in which variations did not signify changes in their status as polluted sites. Fig. 22 shows the groundwater nitrate pollution map for the *Comunidad de Madrid*. The most polluted areas can be observed in the middle and lower parts of the Quaternary Aquifer (Jarama, Henares, Tajuña, Manzanares and Tajo river basins), with nitrate concentrations in some areas that were much higher than the limit established by the EU Nitrate Directive 91/676/EEC. In the Tertiary aquifers, the highest values corresponded to the Moor Limestone Aquifer and to isolated areas at the northern and southern

Table 15. Mean nitrate concentration and standard deviation in each sampling point. Average values from long term data (1985-2005) were used for the Tertiary aquifers and the Cretaceous Limestone Aquifer, and average values of data for 2005 were used for the Quaternary Aquifer. *n*= number of available data for each sampling point.

Sampling point	Aquifer	n	Nitrate (mg L ⁻¹) mean ± sd
1	Quaternary Aquifer	1	0
2	Quaternary Aquifer	2	89 ± 3
3	Quaternary Aquifer	1	1
4	Quaternary Aquifer	2	10 ± 13
5	Quaternary Aquifer	2	32 ± 3
6	Quaternary Aquifer	2	50 ± 2
7	Quaternary Aquifer	2	58 ± 21
8	Quaternary Aquifer	2	70 ± 13
9	Quaternary Aquifer	2	31 ± 34
10	Quaternary Aquifer	2	64 ± 3
11	Quaternary Aquifer	2	13 ± 5
12	Quaternary Aquifer	2	85 ± 26
13	Quaternary Aquifer	2	21 ± 8
14	Quaternary Aquifer	2	30 ± 3
15	Quaternary Aquifer	2	16 ± 21
16	Quaternary Aquifer	2	68 ± 1
17	Quaternary Aquifer	2	103 ± 22
18	Cretaceous Limestone Aquifer	23	14 ± 7
19	Tertiary Detrital Aquifer	28	14 ± 4
20	Tertiary Detrital Aquifer	21	8 ± 4
21	Tertiary Detrital Aquifer	24	64 ± 28
22	Tertiary Detrital Aquifer	24	14 ± 5
23	Tertiary Detrital Aquifer	25	23 ± 10
24	Tertiary Detrital Aquifer	27	40 ± 19
25	Tertiary Detrital Aquifer	20	41 ± 16
26	Tertiary Detrital Aquifer	26	13 ± 21
27	Tertiary Detrital Aquifer	27	60 ± 22
28	Tertiary Detrital Aquifer	27	54 ± 35
29	Tertiary Detrital Aquifer	28	23 ± 6
30	Tertiary Detrital Aquifer	28	11 ± 3
31	Tertiary Detrital Aquifer	26	5 ± 5
32	Tertiary Detrital Aquifer	26	25 ± 8
33	Tertiary Detrital Aquifer	26	58 ± 18
34	Tertiary Detrital Aquifer	26	34 ± 7
35	Tertiary Detrital Aquifer	25	23 ± 45
36	Tertiary Detrital Aquifer	26	20 ± 8
37	Tertiary Detrital Aquifer	27	27 ± 6
38	Tertiary Detrital Aquifer	25	39 ± 17
39	Tertiary Detrital Aquifer	26	77 ± 29
40	Moor Limestone Aquifer	26	33 ± 3
41	Moor Limestone Aquifer	23	31 ± 4
42	Moor Limestone Aquifer	22	40 ± 5
43	Moor Limestone Aquifer	24	26 ± 3
44	Moor Limestone Aquifer	26	31 ± 3
45	Moor Limestone Aquifer	25	89 ± 28
46	Moor Limestone Aquifer	22	55 ± 5

ends of the Tertiary Detrital Aquifer. The lowest values corresponded to the Cretaceous Limestone Aquifer, to the northern sector of the Tertiary Detrital Aquifer, and to the upper parts of the Quaternary Aquifer.

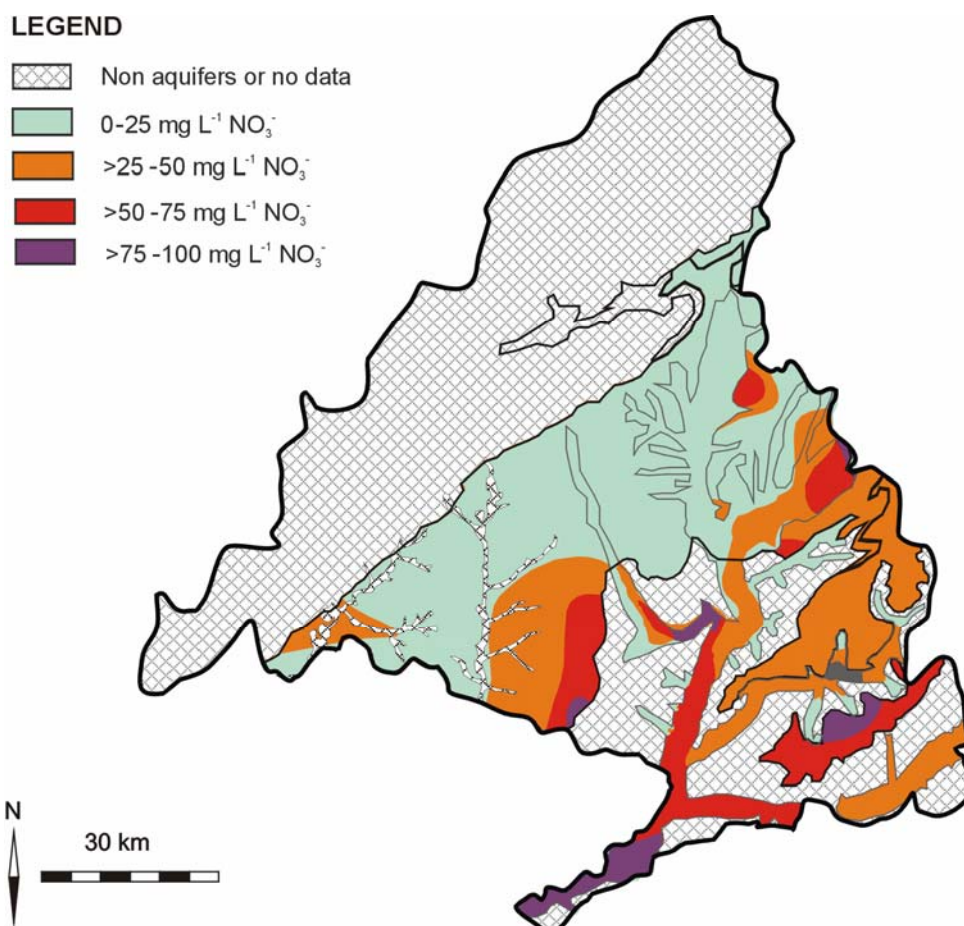


Figure 22. Map of nitrate pollution of groundwater in the Comunidad de Madrid. Average values obtained from long term data (1985-2005) were used for the Tertiary aquifers and the Cretaceous Limestone Aquifer and average values of data for 2005 were used for the Quaternary Aquifer.

Positive coefficient correlations were obtained between groundwater nitrate concentration in the study area and DRASTIC, GOD and CD index values, with statistical significance at $p < 0.01$. The NV index proposed by the authors, based on a multiplicative model, showed better statistical significance ($p < 0.001$) than the other vulnerability indexes in relation to nitrate distribution (Table 14).

4.1.5. Discussion

The application of vulnerability indexes on a regional scale in Central Spain has permitted the identification and description of vulnerable areas in the main aquifers located in *Comunidad de*

Madrid (Fig. 18, 19, 20 and 21; Table 14). The results of this study highlight the usefulness of these intrinsic (DRASTIC and GOD) and specific (CD and NV) vulnerability indexes in studies to evaluate groundwater vulnerability and are consistent with the observations of Secunda et al. (1998), McLay et al. (2001), Al-Adamat et al. (2003) and Debernardi et al. (2007). The great similarity observed between maps based on the GOD and DRASTIC indexes and the high correlation between these indexes indicate that these two methods could be equally useful for evaluating intrinsic vulnerability on a regional scale. However, the simplicity of the GOD method probably makes it more attractive to use. This similarity could be explained by the fact that, on a regional scale, the vulnerability indexes were over-influenced by the lithological characteristic. Thus, the two parameters of the DRASTIC index with higher ratings (impact of the vadose zone and depth to water table) represent the major influence in the final vulnerability value, which correspond to two of the three parameters of the GOD index (Overlying strata and Depth to groundwater). Moreover, recharge, a parameter incorporated in the DRASTIC index, shows problems to its estimation on a regional scale, once all anthropogenic activities change the aquifer recharge. These are the main reasons because the simplicity of the GOD method probably makes it more attractive to use on a regional scale. However, the DRASTIC index could be more accurate in studies developed on a local scale or when a more detailed data is available (Gogu and Dassargues 1998).

As expected, specific vulnerability indexes produced higher coefficient correlation values for nitrate concentrations in groundwater because of the incorporation of the “potential risk associated with land use” parameter that considers potential inputs of nitrogen associated with different land uses. The NV index was more consistent than the CD index with respect to the spatial distribution of nitrate in the study area (Fig. 20 and 21; Table 14). This result could be explained by the improvement achieved in estimating the specific vulnerability according to the impact of each specific land use (intrinsic vulnerability values tend to be attenuated in areas in which land uses do not have any adverse effects and therefore “protect” water resources) achieved by applying the multiplicative model of the NV index (equation [4]). In the case of the Quaternary Aquifer, whose alluvial nature results in high intrinsic vulnerability on all of its surfaces, it is easier to appreciate this effect (Fig. 18 and 19). Applying the NV index allowed to distinguish low specific vulnerability zones in the upper parts of the alluvial system (traditionally associated with uses with a low risk of pollution; Fig. 16 and 21) from zones in the middle-lower parts of the same system with the highest levels of specific vulnerability (associated with irrigated land uses; Fig. 16 and 21). The CD index, based on an additive model, does not achieve that level of accuracy which explains the lower statistical significance obtained from its correlation with nitrate concentration in the study area (Table 14).

Both maps of intrinsic and specific vulnerability for the *Comunidad de Madrid* (Fig. 18 and 19) show the zones of the Quaternary Aquifer (medium-lower part, according to the NV index) and the lower sub-unit of the Moor Limestone Aquifer as the most vulnerable areas. These results are consistent with the distribution of the main polluted areas (nitrate concentrations higher than 50 mg L^{-1}) in the nitrate pollution map (Fig. 22). Nevertheless, it is necessary to analyse these results carefully as

contamination from surface sources regularly generate stratifications and production wells with long screen section frequently take water from different levels and mix them. Anyway, nitrate pollution map (Fig. 22) shows also consistence with previous information about nitrate distribution in aquifers of the *Comunidad de Madrid* (IGME 1985; Comunidad de Madrid 2001; CHT 2005; Martínez-Bastida et al. 2006; Arauzo et al. 2008). The significant proportion of irrigated field crops corresponding to the middle and lower parts of the Quaternary Aquifer results in a high risk of diffuse nitrate pollution affecting the underlying aquifer. This is the result of: nitrogen fertilization, poorly optimized irrigation techniques (Arauzo et al. 2008), the high permeability of the alluvial sediments and the shallow depth to water table, all of which encourage the development of nitrate leaching processes. Furthermore, the risk of nitrate pollution increases with irrigation return flows that proceed from fluvial waters used in irrigation systems that contain high levels of nitrate from urban sources (Arauzo et al 2008). There is also an important irrigation field crops development in the lower sub-unit of the Moor Limestone Aquifer (Fig. 16), which is consistent with the vulnerability estimations obtained.

In the Tertiary Detrital Aquifer the risk of nitrate pollution is low, although there are small zones with moderate specific vulnerability (Fig. 19 and 20), mainly associated with urban and industrial activities (Fig. 16), that are consistent with the highest nitrate concentration areas (Fig. 22). There is, however, a considerable discrepancy in the southern part of the Tertiary Detrital Aquifer, where a polluted area can be observed (Fig. 22) that is not consistent with the degree of vulnerability projected by any of the vulnerability maps (Fig. 18, 19, 20 and 21). There are two possible reasons for this: one is the lack of complete land use information for the area corresponding to the southern part of the Tertiary Detrital Aquifer (resulting in less accurate mapping of potential risk associated with land use, which was used to estimate specific vulnerability in this area); and the other, which seems more likely, involves the possible movement of nitrate, carried by groundwater flows, from the highest risk areas (such as the metropolitan area of Madrid) to stagnant zones, which could result in an accumulation of pollutants.

It should also be highlighted that none of the parameters in the DRASTIC and GOD intrinsic vulnerability indexes consider the influence of groundwater flow direction within vulnerable areas. The groundwater flow direction implies that some points of a given aquifer receive groundwater (and its corresponding pollutants) from a larger area than other points within the same aquifer. This tends to favour an increase in the concentration of these pollutants in stagnant areas, where there are convergence of groundwater flows (accumulation process), or a reduction in the concentration of these pollutants (dilution process), depending on the quality of the groundwater received. This also explains the origins of pollution plumes, which are phenomena that should also be considered when constructing vulnerability indexes. Although some of the parameters included in the DRASTIC index have a direct relation with saturated zone properties (the groundwater flow velocity within the aquifer), they do not take into account the influence of flow direction. Furthermore, ratings assigned to the hydraulic conductivity parameter of the DRASTIC index increase with the velocity of the groundwater flow, reflecting the potential capacity of the system to extend the

pollution process. These criteria do not, however, consider the effect of a high flow rate on preventing the accumulation of pollutants at specific points within the aquifer. These limitations could explain the recent general trend to incorporate flow models into intrinsic and specific vulnerability methods (Al-Adamat et al. 2003, Gogu et al. 2003, Debernardi et al. 2007; Nobre et al. 2007) and points to the need to replace qualitative models with quantitative models (Conell and den Daele 2003, Gogu et al. 2003, Debernardi et al. 2007). Another weakness of the DRASTIC method is the difficulty to achieve an accurate estimation of certain parameters, such as hydraulic conductivity and net aquifer recharge (Fritch et al. 2000, Stigter et al. 2006). As a result, same values could be assigned to large and non-homogeneous areas. Stigter et al. (2006) also point out another limitation of the DRASTIC index: the excessive emphasis on the attenuation capacity of the unsaturated zone in the case of mobile pollutants such as nitrate. As a result, high unsaturated thicknesses, of the type found in some areas of the Tertiary Detrital Aquifer, do not attenuate the pollutant process but rather delay the arrival of nitrate to the aquifer (Foster 1987). Along the same lines, Aller et al. (1987) stressed the risk of error, in the case of stable and mobile pollutants such as nitrate, when dilution processes are more important than attenuation processes. For all of the above reasons, and as noted by several other authors, it could sometimes be necessary to modify some of the ranges and weightings of the different parameters used to calculate the DRASTIC index. It is also necessary to adapt the ratings of the LU and L parameters in all the vulnerability indexes so that they can consider the specific circumstances of each setting, particularly with respect to urban land uses.

Despite these limitations, the results of this study support the great utility of vulnerability indexes and their status as a very useful tool for decision making to promote the sustainable management of different land uses and the identification of Nitrate Vulnerable Zones at the regional scale. The global perspective of the hydrogeological characteristics of the study region provided by these methods favours a better understanding and interpretation of nitrate pollution processes. Given that the distribution of areas subject to nitrate pollution is quite consistent with that of vulnerable zones identified by the vulnerability indexes for the Quaternary Aquifer and the lower sub-unit of the Moor Limestone Aquifer, both areas should be analysed in greater detail in order to consider the possibility of designating them as Nitrate Vulnerable Zones within the *Comunidad de Madrid* (in compliance with the EU Directive 91/676/EEC). Whatever the case, complementary studies are necessary at the local scale and these should specifically focus on heterogeneous aquifers in areas with specific problems of nitrate pollution.

4.1.6. Conclusions

The results of this study confirm the utility of intrinsic vulnerability indexes (DRASTIC and GOD) and specific vulnerability to nitrate pollution indexes (CD and NV) for evaluating the vulnerability of the groundwater in Central Spain on a regional scale. The great degree of similarity observed between maps based on the GOD and DRASTIC indexes indicates the usefulness of applying a simple model, such as the GOD method, to evaluate intrinsic vulnerability on a regional scale. The

map of specific vulnerability based on the NV index proved to be the most consistent with respect to the real nitrate distribution in groundwater within the study area. This model, which was proposed as an adaptation based on the DRASTIC index (although results indicate that it could also be used as an adaptation of the GOD index), has been developed with the objective of achieving greater accuracy in the estimation of specific vulnerability to nitrate pollution. It is based on a multiplicative model that integrates the risk of groundwater pollution by nitrates related to different land uses and considers both the negative impacts, over time, of some of these uses on aquifer media and also the protective effects of others. Both intrinsic and specific vulnerability maps showed areas corresponding to the Quaternary Aquifer (the medium-lower part according to the NV index) and the lower sub-unit of the Moor Limestone Aquifer, where intensive agriculture is the dominant land use, to be the most vulnerable areas in the *Comunidad de Madrid*. These results are consistent with available information about the nitrate pollution in these aquifers. In the southern part of the Tertiary Detrital Aquifer, there is a polluted area that is not consistent with the degree of vulnerability assigned to it by any of the vulnerability maps. This result could be explained by incomplete land use information for this area or by movements of nitrate due to groundwater flows from the areas of highest risk to stagnant zones. In this respect, the DRASTIC and GOD intrinsic vulnerability indexes show certain limitations that should be improved, related to a lack of parameters that consider the effects of groundwater flow direction on the distribution of vulnerable zones.

The results of this study provide a basis for considering the Quaternary Aquifer and the lower sub-unit of the Moor Limestone Aquifer as possible Nitrate Vulnerable Zones in the *Comunidad de Madrid*, as defined by EU Directive 91/676/EEC.

Acknowledgements. This research was funded by the *Comunidad de Madrid* and the European Social Fund (GR/AMB/0745/2004). The *Confederación Hidrográfica del Tajo* and *Instituto Geológico y Minero* provided hydrogeological data relating to piezometric and quality sampling of the groundwater networks in the study area.

4.1.7. References

- Adams B, Foster S (1992) Land surface zoning for groundwater protection. *J Inst Water Environ Management* 6: 312-320.
- Al-Adamat RAN, Foster IDL, Baban SMJ (2003) Groundwater vulnerability and riskmapping for the Basaltic aquifer of the Azraq basin of Jordan using GIS, Remote sensing and DRASTIC. *Appl Geogr* 23: 303-324.
- Alcolea MA, García Alvarado JM (2006) El agua en la Comunidad de Madrid [Water resource in the Comunidad de Madrid]. *Observatorio medioambiental* 9: 63-96.
- Aller L, Bennet T, Lehr JH, Petty RJ (1987) DRASTIC. A standardized system for evaluating groundwater pollution potencial using hydrogeologic settings. U.S. EPA Report 600/2-87-035 Ada, Oklahoma. 622 pp.
- Antonakos AK, Lambrakis NJ (2007) Development and testing of three hybrid methods for the assessment of aquifer vulnerability to nitrates, based on the drastic model, an example from NE Korinthia, Greece. *J of Hydrol* 333: 288-304
- Arauzo M, Martínez-Bastida JJ, Valladolid M (2008) Contaminación por nitrógeno en el sistema "río-acuífero aluvial" de la cuenca del Jarama (Comunidad de Madrid, España): ¿origen agrícola o urbano? [Nitrogen

- pollution of the "river-aquifer system" in the Jarama basin (Comunidad de Madrid, Spain): is it from agricultural or urban sources? *Limnetica* 27: 195-210.
- Arrate I, Sánchez-Pérez JM, Antigüedad I, Vallecillo MA, Iribar V, Ruiz M (1997) Groundwater pollution in quaternary aquifer of the Vitoria-Gasteiz (Basque Country, Spain). *Environ Geol* 30: 257–265.
- Auge M (2004) Vulnerabilidad de Acuíferos (Aquifers vulnerability). *Revista Latino-Americana de Hidrogeología* 4: 85-103.
- Babiker IS, Mohamed MAA, Hiyama T, Kato K (2005) A GIS-based DRASTIC model for assessing aquifer vulnerability in Kakamigahara Heights, Gifu Prefecture, central Japan. *Sci of the Total Environ* 345: 127–140.
- Cabrera F, Fernandez-Bohy E, Aparicio MG, Murillo JM, Moreno F (1995) Leaching of nitrate from a sandy loam soil under corn and two N-fertilizations. *Fres. Environ Bull* 4: 250–255.
- Civita M (1994) Le Carte délia Vulnerabilitâdegli Acquiferiall'Inquinamento. *TeoriaiPratica (Aquifer vulnerability maps to pollution)*. Pitagora Ed. (publisher), Bologna.
- Civita M, De Regibus C (1995) Sperimentazione di alcune metodologie per la valutazione della vulnerabilita` degli aquiferi (in Italian) [Testing methodologies for assessing aquifers vulnerability (in Italian)]. *Quaderni di Geologia Applicata*, Pitagora Ed. Bologna 3: 63–71.
- Colman IP, Palmer RC, Bellamy PH, Hollis JM (2005) Validation of an intrinsic groundwater pollution vulnerability methodology using a national nitrate database. *Hydrogeol J* 13: 665-674.
- Comunidad de Madrid (1995) Plan de saneamiento y depuración de las aguas residuales de la Comunidad de Madrid 1995-2005 [Action programme for the treatment of the Comunidad de Madrid' waste waters 1995-2005]. Madrid. España. 81 pp.
- Comunidad de Madrid (2001) Plan regional de actuaciones en materia de suelos contaminados de la Comunidad de Madrid 2001-2006 [Action program on a regional scale for polluted soils restoration in the Comunidad de Madrid]. Madrid. España. 184 pp.
- Conell LD, den Daele GV (2003) A quantitative approach to aquifer vulnerability mapping. *J of Hydrol* 276: 71–88.
- Confederación Hidrográfica del Tajo (2005) Informe Anual de Aguas Subterráneas de la Confederación Hidrográfica del Tajo año 2005 [Annual report on groundwater of the Confederación Hidrográfica del Tajo for the year 2005]. Available on the Internet at: http://www.chtajo.es/redes/cantidad/aguas_subte.htm
- Corniello A, Ducci D, Napolitano P (1997) Comparison between parametric methods to evaluate aquifer pollution vulnerability using GIS: an example in the "Piana Campana", southern Italy. In: Marinos PG, Koukis GC, Tsiambaos GC, Stournaras GC (eds). *Eng Geol and the Environ*, Balkema Rotterdam, pp: 1721–1726.
- Debernardi L, De Luca DA, Lasagna M (2007) Correlation between nitrate concentration in groundwater and parameters affecting aquifer intrinsic vulnerability. *Environ Geol*. doi: 10.1007/s00254-007-1006-1.
- Denny SC, Allen DM, Journeay JM (2007) DRASTIC-Fm: a modified vulnerability mapping method for structurally controlled aquifers in the southern Gulf Islands, British Columbia, Canada. *Hydrogeol J* 15: 483-493
- Environmental Systems Research Institute (2006) ESRI ArcGIS 9.2, Environmental Systems Research Institute Ltd., Redlands, California.
- European Environment Agency (2000) Mapa de ocupación del suelo para España del año 2000 [CORINE Land Cover map 2000; for Spain]. Available on the Internet at: http://www.ign.es/ign_iberpix/index.htm.
- Evans BM, Myers WL (1990) A GIS-based approach to evaluating regional groundwater pollution potential with DRASTIC. *J Soil Water Conserv* 45: 242– 5.
- Foster SSD (1987) Fundamental concepts in aquifer vulnerability, pollution risk and protection strategy. In: van Duijvenbooden W, van Waegeningh HG (eds) TNO Committee on Hydrological Research, The Hague. Vulnerability of soil and groundwater to pollutants, *Proc Inf* 38: 69–86.
- Foster SSD, Hirata R (1991) Determinación del riesgo de contaminación de aguas subterráneas, una metodología basada en datos existentes [Groundwater Pollution Risk Assessment: a methodology using available data]. Lima, CEPIS. 81pp.
- Foster S, Hirata R, Gómez D, D'Elia M, Paris M (2002) Ground water Quality Protection. A guide for water utilities, municipal authorities, and environment agencies. The World Bank, Washington, DC. 104 pp.

- Fritch TG, Mcknight CL, Yelderman JC, Arnold JG (2000) An aquifer vulnerability assessment of the Paluxy aquifer, central Texas, USA, using GIS and a modified DRASTIC approach. *Environ Manage* 25: 337–345.
- Garrett P, Williams JS, Rossoll CF, Tolman AL (1989) Are ground water vulnerability classification systems workable? In: Proc. Focus Conference on Eastern Regional Ground Water Issues, NWWA, Dublin, Ohio, USA, pp. 329–343.
- Gogu RC, Dassargues A (2000) Sensitivity analysis for the EPIK method of vulnerability assessment in a small karstic aquifer, southern Belgium. *Hydrogeol J* 8: 337-345.
- Gogu RD, Hallet V, Dassargues A (2003) Comparison of aquifer vulnerability assessment techniques. Application to the Néblon river basin (Belgium). *Environ Geol* 44: 881-892.
- Guimera J (1993) Metodología de estudio de la contaminación de acuíferos por nitratos. Aplicación al acuífero del Maresme. [Methodology for studying the aquifer pollution by nitrates. Applicability in the Maresme aquifer] In: Candela L, Varela M, editors. La zona no saturada y la contaminación de las aguas subterráneas [Non saturated zone and groundwaters pollution]. Barcelona: CIMNE: 197–219.
- Guo QH, Wang YX, Gao XB, Ma T (2007) A new model (DRARCH) for assessing groundwater vulnerability to arsenic contamination at basin scale: a case study in Taiyuan basin, northern China. *Environ Geol* 52: 923-932
- Hamza MH, Added A, Frances A, Rodriguez R (2007) Validity of the vulnerability methods DRASTIC, SINTACS and SI applied to the study of nitrate pollution in the phreatic aquifer of Metline-Ras Jebel-Raf Raf. *Comptes Rendus Geoscience* 339: 493-505
- Hernández-García MA, Custodio E (2004). Natural baseline quality of Madrid Tertiary Detrital Aquifer groundwater (Spain): a basis for aquifer management. *Environ Geol* 46: 173-188.
- Heuer K, Brooks P, Tonnessen KA (1999) Nitrogen dynamics in two high elevation catchments during spring snowmelt 1996, Rocky Mountains, Colorado. *Hydrol Process* 13: 2203-2214.
- Hiscock KM, Lovett AA, Brainerd JS, Parfitt JP (1995) Groundwater vulnerability assessment- 2 cases studies using GIS methodology quarterly. *J of Eng Geol* 28: 179-194.
- Instituto Geológico y Minero de España (1981) Plan Nacional de Investigación de Aguas Subterráneas (PNIAS): Proyecto de investigación hidrogeológica de la cuenca del Tajo. Informes técnicos: 1, 2, 3, 4, 5 [National Plan for Groundwater Research (PNIAS). Research Project of the hydrogeology of the Tajo basin. Technical reports: 1, 2, 3, 4 and 5]. Madrid.
- Instituto Geológico y Minero de España (1985) Calidad y contaminación de las aguas subterráneas en España [Groundwater quality and groundwater contamination in Spain]. Informe de síntesis. Tomo II. Anejos. Madrid. 385 pp. Available on the Internet at: <http://aguas.igme.es/igme/publica/libro43/lib43.htm>.
- Instituto Geológico y Minero de España (1988) Mapa Geológico de la Comunidad de Madrid [Geological map of the Comunidad de Madrid]. Escala 1:200000.
- Instituto Geológico y Minero de España (1993) Las aguas subterráneas en España [Groundwater in Spain]. 531 pp. Available on the Internet at: <http://aguas.igme.es/igme/publica/libro20/lib20.htm>.
- Instituto Geológico y Minero de España (1999) Programa de actualización del inventario hidrogeológico (PAIH) [Update program of hydrogeological inventory]. Madrid. 183 pp. Available on the Internet at: http://aguas.igme.es/igme/publica/libros3_RHS/paih/lib32.htm
- Instituto Geológico y Minero de España (2004) Protección de las aguas subterráneas frente a vertidos directos e indirectos [Groundwater protection from direct and indirect discharges]. In: Fernández Ruiz Loreto, Fernández Sánchez, José Antonio y López Geta, Juan Antonio, eds. *Hidrogeología y Aguas Subterráneas [Hydrogeology and Groundwater]* 13. Madrid. 352 pp. Available on the Internet: <http://aguas.igme.es/igme/publica/lib120/lib120.htm>
- Knapp, MF (2005) Diffuse pollution threats to groundwater: a UK water company perspective. *Quarterly J of Eng Geol and Hydrogeol* 38: 39-51.
- Lin B, Sakoda A, Shibasaki R, Goto N, Suzuki M (2000) Modelling a global biogeochemical nitrogen cycle in terrestrial ecosystems. *Ecol Model* 135: 89–110
- Llamas MR, López Vera CF (1975) Estudio sobre los recursos hidráulicos subterráneos del área metropolitana de Madrid y su zona de influencia: avance de las características hidrogeológicas del Terciario Detrítico de la Cuenca del Jarama [Hydraulic resources of the metropolitan area of Madrid and its area of influence: hydrogeological characteristics study of the Tertiary Detrital Aquifer of the Jarama basin]. *Agua* 88:36–55.
- Margat (1968). Vulnérabilité des nappes d'eau souterraines á la pollution [Groundwater vulnerability to pollution]. Bases de la cartographie. BRGM#68. SLG198 HYD. Orléans.

- Martínez-Bastida JJ, Arauzo M, Valladolid M (2006) Contaminación por nitrato en el acuífero aluvial [Nitrate contamination in the alluvial aquifer]. In: Camargo J (ed) Ecología y conservación del río Henares y sus tributarios [Ecology and conservation of the river Henares and its tributaries]. Universidad de Alcalá de Henares, Ediciones Cersa Madrid, pp: 23-34.
- McLay CDA, Dragden R, Sparling G, Selvarajah N (2001) Predicting groundwater nitrate concentrations in a region of mixed agricultural land use: a comparison of three approaches. *Environ Pollut* 115:191–204
- Ministerio de Medio Ambiente (2001) Caracterización de las fuentes agrarias de contaminación de las aguas por nitratos [Description of agricultural sources that originate water pollution by nitrates]. Secretaría de estado de Aguas y Costas. Dirección General de Obras Hidráulicas y Calidad de Aguas. Madrid. 151 pp.
- Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación (2007) Balance del nitrógeno en la agricultura española durante 2005 [Nitrate balance in Spanish agricultural systems in 2005]. Secretaría General de Agricultura y Alimentación, Dirección General de Agricultura. Madrid. 51 pp.
- Monturiol F, Alcalá L (1990) Mapa de asociación de suelos de la Comunidad de Madrid [Soil types map of the Comunidad de Madrid] Escala 1:200.000. Consejería de Agricultura y Cooperación, Comunidad de Madrid y Consejo Superior de Investigaciones Científicas, 71 pp.
- Naqa AE (2004). Aquifer vulnerability assessment using the DRASTIC model at Russeifa landfill, northeast Jordan. *Environ Geol* 47:51–62.
- Nobre RCM, Rotunno OC, Mansur WJ, Nobre MMM, Cosenza CAN (2007) Groundwater vulnerability and risk mapping using GIS, modeling and a fuzzy logic tool. *J of Contam Hydrol* 94: 277-292
- Observatorio de la Sostenibilidad en España (2006) Cambios de ocupación del suelo en España. Implicaciones para la sostenibilidad [Land use changes in Spain. Implications for the sustainability] Ministerio de Medio Ambiente. Univ. Alcalá de Henares. 428 pp.
- Panagopoulos GP, Antonakos AK, Lambrakis NJ (2006) Optimization of the DRASTIC method for groundwater vulnerability assessment via the use of simple statistical methods and GIS. *Hydrogeol J* 14: 894-911
- Piscopo G (2001) Groundwater vulnerability map explanatory notes-MacIntyre Catchment. NSW Department of Land and water Conservation, 13 pp.
- Ribeiro L (2000) IS: um novo índice de susceptibilidade de aquíferos á contaminação agrícola [SI: a new index of aquifer susceptibility to agricultural pollution]. Internal report, ERSHA/ CVRM, Instituto Superior Técnico, Lisbon, Portugal, 12 pp
- Robins N, Adams B, Foster S, Palmer R (1994) Groundwater vulnerability mapping: the British perspective. *Hydrogeol* 3: 35-42.
- Román R, Caballero R, Bustos A (1999) *Field Water Drainage under Traditional and Improved Irrigation Schedules for Corn in Central Spain. Soil Sci Soc of Am J* 63: 1811-1817.
- Román R, Caballero R, Bustos A, Díez J.A, Cartagena M.C, Vallejo A, Caballero A (1996) Water and solute movement under conventional corn in Central Spain. I. Water balance. *Soil Sci Soc Am J* 60: 1530-1536.
- Rosen L (1994) A study of the DRASTIC methodology with emphasis on Swedish conditions. *Ground Water* 32:278–285.
- Rupert MG (2001) Calibration of the DRASTIC ground water vulnerability mapping method. *Ground Water* 39: 625–630.
- Sanchez-Pérez JM, Antigüedad I, Arrate I, García-Linares C, Morell I (2003) The influence of nitrate leaching through unsaturated soil on groundwater pollution in an agricultural area of the Basque country: a case of study. *Sci of the Total Environ* 317: 173-187.
- Secunda S, Collin ML, Melloul AJ (1998) Groundwater vulnerability assessment using a composite model combining DRASTIC with extensive agricultural land use in Israel's Sharon region. *J of Environ Manag* 54: 39-57.
- Stigter T, Almeida P, Carvalho Dill A, Ribeiro L (2002) Influence of irrigation on groundwater nitrate concentrations in areas considered to have low vulnerability to contamination. In: Proc XXXII IAH & VI ALHSUD Congress, Oct. 2002, Mar del Plata, Argentina (CD-ROM)
- Stigter, TY, Ribeiro L, Carvalho Dill, AMM (2006) Evaluation of an intrinsic and a specific vulnerability assessment method in comparison with groundwater salinisation and nitrate contamination levels in two agricultural regions in the south of Portugal. *Hydrogeol J* 14:79–99.
- Thirumalaivasan D, Karmegam M, Venugopal K (2003) AHP-DRASTIC: software for specific aquifer vulnerability assessment using DRASTIC model and GIS. *Environ Model & Softw* 18: 645-656.

- Vias JM, Andreo B, Perales MJ, Carrasco F (2005) A comparative study of four schemes for groundwater vulnerability mapping in a diffuse flow carbonate aquifer under Mediterranean climatic conditions. *Environ Geol* 47: 586-595.
- Vrba J, Zaporozec A (1994) Guidebook on mapping groundwater vulnerability. (Ed.: J. Vrba y A. Zaporozec). Verlag Heinz Heise. Hannover. IAH Int Contrib to Hydrogeol 16, 131 pp.
- Worral F, DW Kolpin (2004) Aquifer vulnerability to pesticide pollution—combining soil, land-use and aquifer properties with molecular descriptors. *J of Hydrol* 293: 191–204.

4.2. CONTAMINACIÓN POR NITRATO EN LOS PRINCIPALES ACUÍFEROS DE LA ZONA CENTRO DE ESPAÑA



Calizas del Páramo (Comunidad de Madrid)

Título original:

Long-term trends and environmental factors affecting diffuse nitrate pollution in the major aquifers of Central Spain

The Science of the Total Environment (2009): en revisión

Long-term trends and environmental factors affecting diffuse nitrate pollution in the major aquifers of Central Spain

Abstract. The objectives of this research were: (1) to describe long-term trends in nitrate concentrations (from 1985 to 2004) in the four major aquifers of Central Spain (Cretaceous Limestone Aquifer, Guadalajara Detrital Aquifer, Madrid-Talavera Detrital Aquifer and Moor Limestone Aquifer); (2) to analyse the environmental factors related with groundwater nitrate pollution (physical and hydrogeological factors and land uses) and how these could affect nitrate distribution; (3) to explore the main sources of nitrogen (agricultural and urban areas); and (4) to identify the location of Nitrate Vulnerable Zones (Directive 91/676/EEC) in Central Spain according to scientific criteria. To help achieve these aims, seven nitrate concentration contour maps were generated (for the years 1985, 1989, 1992, 1995, 1998, 2001 and 2004). Multivariate analysis was also applied using physical, hydrochemical and hydrogeological data combined with information about the impact of different land uses.

The most nitrate-polluted areas corresponded to the southern ends of the Moor Limestone Aquifer (an area not designed as a Nitrate Vulnerable Zone until now) and the Madrid-Talavera Detrital Aquifer (part of which was designed as a Nitrate Vulnerable Zone in 2003). Agriculture seemed to be the main source of nitrogen in the Moor Limestone Aquifer, while urban uses and, to a lesser extent, mixed land uses (agricultural and urban activities) were the main nitrogen sources in the Madrid-Talavera Detrital Aquifer. According to the multivariate approach, the most important factors influencing the threat of groundwater pollution by nitrates were the risk associated with land uses, with aquifer media, with the impact of the vadose zone, and with the depth to the water table. To explain the presence of nitrate pollution in areas without a visible source of pollution, it seems necessary to consider the effects of groundwater flow.

The results of this investigation provide a basis for reviewing the distribution of currently designated Nitrate Vulnerable Zones in Central Spain considering a combination of hydrochemical, hydrogeological and land use criteria. The whole water body seems to be the most suitable unit of analysis in order to incorporate the effects of groundwater flow.

Keywords: Aquifer, diffuse nitrate pollution, environmental factors, land uses, Nitrate Vulnerable Zones

4.2.1. Introduction

The restoration of polluted groundwaters and conservation of aquifers as important reservoirs and source of water supplies currently constitutes one of the most important environmental objectives (IGME 1985; Arrate et al. 1997). Within this context, nitrate is one of the most common inorganic pollutants affecting aquifers throughout the world (Spalding and Exner 1993; Groeneveld et al. 1998; Livingston and Cory 1998; Verstraete and Philips 1998). Nitrate concentrations in water resources are often high enough to constitute a risk to both human health and environmental quality (due to the pollution of water supply systems and the eutrophication of aquatic ecosystems; Bogárdi & Kuzelka, 1991).

Nitrate pollution may stem from point (waste water discharges, sewage treatment plants and livestock waste) or diffuse sources (nitrogen fertilizer and extensive livestock systems). Both intensive agriculture and urban uses are closely associated with nitrate concentration in aquifers

(Chen et al. 2005; Oenema et al. 2005; Kurosawa et al. 2006; Arauzo et al. 2008; Hussain et al. 2008; Strauch et al. 2008). However, according to the European Environment Agency (1999), diffuse pollution from agricultural sources is the main cause of groundwater degradation.

Monitoring the diffuse nitrate pollution affecting groundwater is very difficult because of the different locations involved and the many sources of nitrates. European Directive 91/676/EEC, concerning the protection of waters against pollution caused by nitrates from agricultural sources, aims to prevent the diffuse pollution of groundwater resources by nitrates and to restore nitrate-polluted areas (where nitrate concentrations are above the maximum permissible level of 50 mg L^{-1}). This directive requires member states to designate Nitrate Vulnerable Zones (NVZ) every four years and to develop action programmes for the restoration of polluted areas that must be based on a code of good agricultural practices.

The definition of a NVZ is perfectly established in Directive 91/676/EEC. There are not, however, such clearly specified criteria for accurately identifying the limits of these NVZ. In fact, to date, there are no commonly accepted, normalized, criteria for different public administrations in the European Union to refer to how delimiting NVZ. It is therefore reasonable to ask whether it would be more appropriate to establish the limits of NVZ according to hydrogeological and hydrochemical factors, instead of only according to administrative (municipal, provincial, etc.) boundaries. Another interesting question is whether it would be better to apply the NVZ designation not only to areas located directly over the part of the aquifer with nitrate concentrations above 50 mg L^{-1} , but also to the polluting areas (nitrogen sources, considering nitrate movements due to groundwater flows) in the wider context of the whole water mass. Finally, it is necessary a reflection about what level of importance to assign to land uses in NVZ designation, regardless of the intrinsic vulnerability of the physical environment in question.

Studying the diffuse pollution problem considering the whole water body as the basic unit of analysis could help to provide a better interpretation of nitrate distribution in relation to the environmental factors involved in the pollution process (Arauzo et al. 2006; Arauzo et al. 2008). Intrinsic and specific vulnerability maps have been a very useful tool for identifying nitrate vulnerable areas on a regional scale (Secunda et al. 1998; Al-Adamat et al. 2003; Vias et al. 2005; Stigter et al. 2006, Martínez-Bastida et al. 2009). Different vulnerability indexes have been used for this purpose (Aller et al. 1987; Foster and Hirata 1991; Martínez-Bastida et al. 2009). They are based on (natural and anthropogenic) environmental parameters affecting the potential contributions of nitrate to the aquifers. During the last decade, several authors have also used stable isotopes to detect sources of nitrate in groundwaters (Leenhouts et al. 1998; Widory et al. 2004; Seiler 2005; Moore et al. 2006; Choi et al. 2007; Strauch et al. 2008). Other authors have analysed the relationship between spatial and temporal variations in nitrate concentrations and the distribution of land uses (Ford and Tellam 1994; Trauth and Xanthopoulos 1997; Jeong 2001; Demirel 2005; Zhou 2007; Arauzo et al. 2008).

The main objectives of this research were: (1) to describe long-term trends in nitrate concentrations (from 1985 to 2004) in the four major aquifers of Central Spain (Cretaceous Limestone Aquifer, Guadalajara Detrital Aquifer, Madrid-Talavera Detrital Aquifer and Moor Limestone Aquifer); (2) to analyse the environmental factors related with groundwater nitrate pollution (physical and hydrogeological factors and land uses) and how these could affect nitrate distribution; (3) to explore the main sources of nitrogen (agricultural and urban areas); and (4) and to identify the locations of NVZ (Directive 91/676/EEC) in Central Spain, based on scientific criteria.

4.2.2. Study area

The study area is defined by the surface area corresponding to three Tertiary aquifers (Guadalajara Detrital Aquifer, Madrid-Talavera Detrital Aquifer and Moor Limestone Aquifer) and one Mesozoic aquifer (the Cretaceous Limestone Aquifer), belonging to the Tajo river basin in Central Spain (Fig. 23). Table 16 shows some of their main hydrogeological characteristics. This region is subject to a high level of human impact, with large metropolitan areas (with high concentrations of urban and industrial activity) and large areas destined to agriculture activity (irrigated and non-irrigated land). This makes it difficult to identify the precise origins of nitrates in polluted areas and to evaluate the impact of different land uses in the study area.

The Cretaceous Limestone Aquifer is the smallest aquifer in the study area, with a surface area of 672 km². It is located in the provinces of Madrid and Guadalajara. It is formed by compact limestone rocks with pores and cracks caused by the solvent water effect (IGME 1981). This has produced channels of various sizes, caves and karst structures. Recharge is by rain infiltration, lateral groundwater flow from surrounding systems, and water draining from the bottom of rivers and streams. Discharge is through springs and also through the extraction of water to supply the local population (Comunidad de Madrid 2001). Forests, natural areas and semi-natural areas (zones of shrubbery with a predominance of agroforestry systems) are the dominant land uses (Fig. 24).

The Guadalajara Detrital Aquifer is also located in the provinces of Madrid and Guadalajara (Fig. 23) and corresponds to a surface area of 2140 km². This is a heterogeneous and anisotropic aquifer composed of detrital deposits from the Miocene age, which have formed a silt-clay system of low permeability surrounding small and permeable arkosic sand lenses (IGME 1981). Recharge is mainly associated with the infiltration of rainwater in the Tertiary interfluvial area (Llamas and Lopez Vera 1975) and discharge occurs at the valley bottoms (IGME 1981). This aquifer is also hydraulically connected in the south end to some parts of the Quaternary aquifers associated with the rivers Jarama and Henares (IGME 1981). Agriculture is the dominant land use, with a great presence of irrigated land in the Henares river valley and a large surface destined to non-irrigated land above the rest of the aquifer. There is also a high level of urban and industrial development above the southern part of the aquifer (Fig. 24). The part of the aquifer corresponding to the administrative territory in the province of Guadalajara was designated as a NVZ (Fig. 23) in 2003

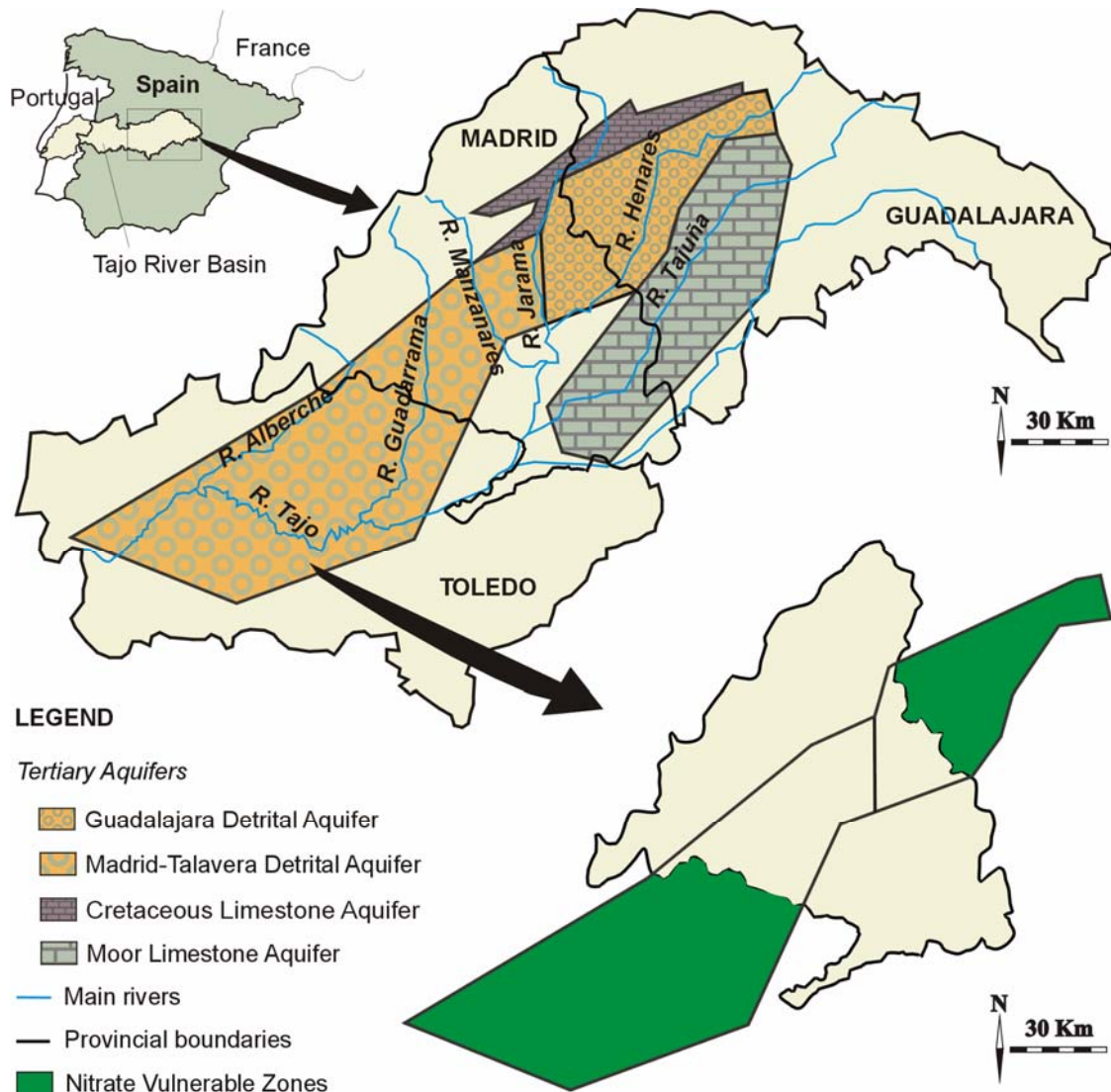


Figure 23. Geographic location of the four major aquifers in Central Spain. Distribution of the current designated Nitrate Vulnerable Zones (NVZ) in the study area in compliance with EU Directive 91/676/EEC.

Table 16. Hydrogeological characterization of the four major aquifers in Central Spain (Source: IGME 2001).

Aquifers	Surface (km ²)	Average thickness (m)	Specific storage	Transmissivity (m ² day ⁻¹)	Specific discharge flow (L s ⁻¹ m ⁻¹)
Cretaceous Limestone Aquifer	672	130	10 ⁻³ -10 ⁻⁴		
Guadalajara Detrital Aquifer	2140	300-480	0.8·10 ⁻⁴	7.2	< 0.5
Madrid-Talavera Detrital Aquifer	6081	1500	0.01-0.001	5-200	0.27
Moor Limestone Aquifer	3075	100-190		90-550	0.01-24

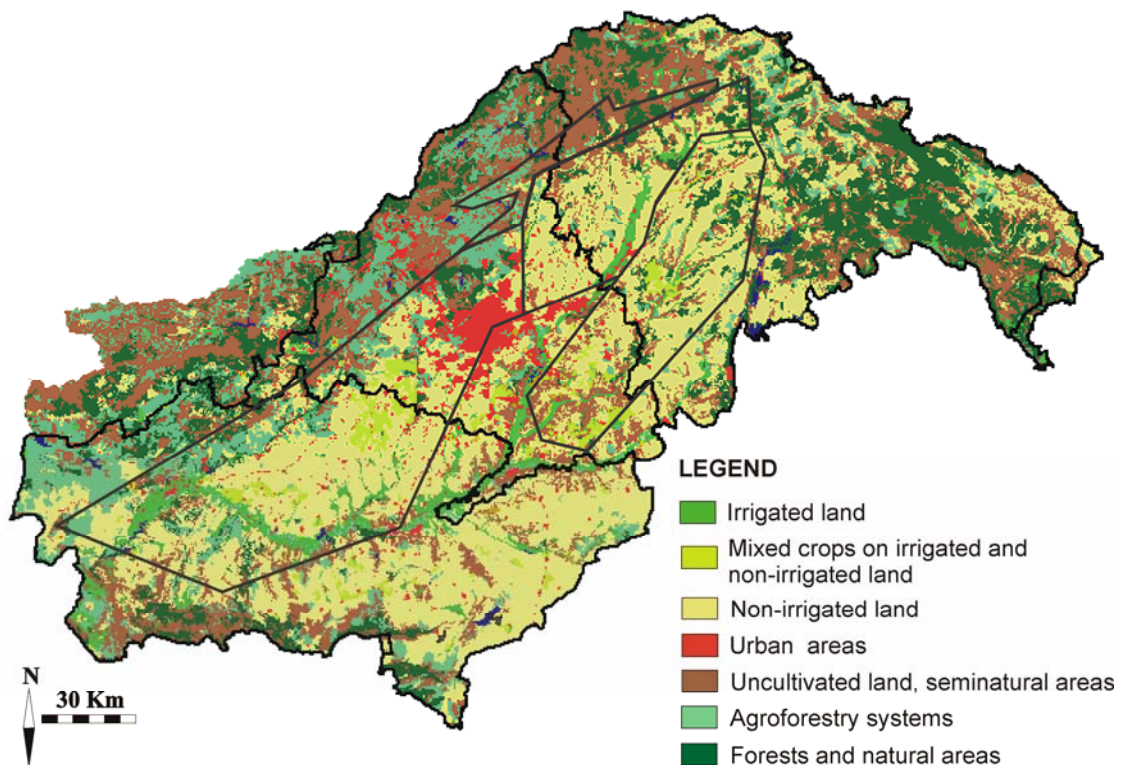


Figure 24. CORINE Land Cover map 2000 for Central Spain (Source: European Environmental Agency 2000).

(*Diario Oficial de Castilla la Mancha* 26/2003). The section of this aquifer located in the province of *Madrid* has not, however, received any designation.

The Madrid-Talavera Detrital Aquifer is the largest aquifer in the study area with a surface area of 6081 km². It is located in the provinces of Toledo and Madrid and connected to the Guadalajara Detrital Aquifer by a lateral facies change (IGME, 1981). It is formed by detrital sediments dating from the Miocene period that filled the Tajo trench. These sediments have a complex structure, forming a low permeability silt-clay system which alternate with small, more permeable lenses of arkosic sand (IGME 1981). The groundwater flow dynamics are complex, due to the presence of local, intermediate and, even, regional flows (IGME 1993). This area contains most of the boreholes used to supply the *Comunidad de Madrid* with water during periods of drought. Again, agriculture is the dominant land use, with a major presence of cereal crops on non-irrigated land and mosaics of mixed crops on irrigated and non-irrigated land. There is a sizeable area of irrigated land in the Tajo valley, corresponding to the southern sector of the aquifer, and a semi-natural area (with agroforestry systems) corresponding to its western part (Fig. 24). There is also a large surface area characterized by major human impact (the metropolitan area of Madrid) over the northeast part of the aquifer, with a high concentration of urban and industrial activity (Fig. 24). The southern half of the aquifer, whose surface area corresponds to the province of Toledo, was

designated as a NVZ (Fig. 23) in 2003 (*Diario Oficial de Castilla la Mancha* 26/2003). However, no such designation was made in the administrative area corresponding to the province of Madrid.

The Moor Limestone Aquifer is located in the eastern part of the study area, between the provinces of Madrid and Guadalajara, and has a surface area of 3075 km² (Fig. 23). It is formed from limestone-detrital materials of river and lake origins, separated by an erosive discordance from the Evaporite system (marl and gypsum facies) of the Tajo trench (IGME 1993). There are numerous changes of facies throughout the system, with notable variations in levels of permeability and karstification. Due to fluvial erosion, Tajuña River and its tributaries have divided this aquifer into four separate and low-thickness subunits that constitute isolated aquifers (IGME 1981). Recharge occurs directly from rainfall infiltration and discharge takes place through numerous springs and Quaternary aquifers that are connected with the Tajuña River and its tributaries (IGME 1981). These groundwater resources have traditionally been used to supply local demands (Alcolea and García Alvarado 2006). Agriculture is the main land use in this area, with a predominance of non-irrigated land and mosaics of mixed crops in the south sector (Fig. 24). Forests and semi-natural areas are the dominant land uses over the northern half of the aquifer. In the Tajuña river valley, there is a large presence of irrigated land (Fig. 24).

4.2.3. Material and methods

The long-term trends in nitrate concentrations affecting the Cretaceous Limestone Aquifer, the Guadalajara Detrital Aquifer, the Madrid-Talavera Detrital Aquifer and the Moor Limestone Aquifer in the years 1985, 1989, 1992, 1995, 1998, 2001 and 2004, were analysed using nitrate concentration contour maps. These maps were generated using mean annual nitrate concentrations from seasonal hydrochemical data from the Groundwater Quality Sampling Network provided by the *Confederación Hidrográfica del Tajo* (CHT). Fig. 25 shows the location of the 69 sampling points used in this study: 5 sampling points corresponded to the Cretaceous Limestone Aquifer, 13 to the Guadalajara Detrital Aquifer, 34 to the Madrid-Talavera Detrital Aquifer and 17 sampling points corresponding to the Moor Limestone Aquifer. The Geographic Information System ArcGIS 9.2 (Environmental Systems Research Institute 2006) was used to perform nitrate concentration interpolation for each aquifer, using the Kriging method (Mathéron 1963). Nitrate concentration classes were defined in five groups (0-25, >25-50, >50-75, >75-100 and >100 mg L⁻¹), according to the limits established by European regulations as guide level (25 mg L⁻¹, EU Directive 80/778/EEC) and as permissible limit (50 mg L⁻¹, EU Directive 91/676/EEC).

A Two-way Analysis of Variance was performed for each aquifer using version 15.0 of the SPSS statistical package (SPSS Inc. 2006) in order to evaluate the significance of differences in nitrate concentrations observed between the different years for which time series data were studied. Time was used as the fixed factor, with seven different levels (corresponding to the seven years of the time series) and Space (sampling points) was set as the random factor. Multiple comparisons were performed between years using the Bonferroni test in the SPSS statistical package.

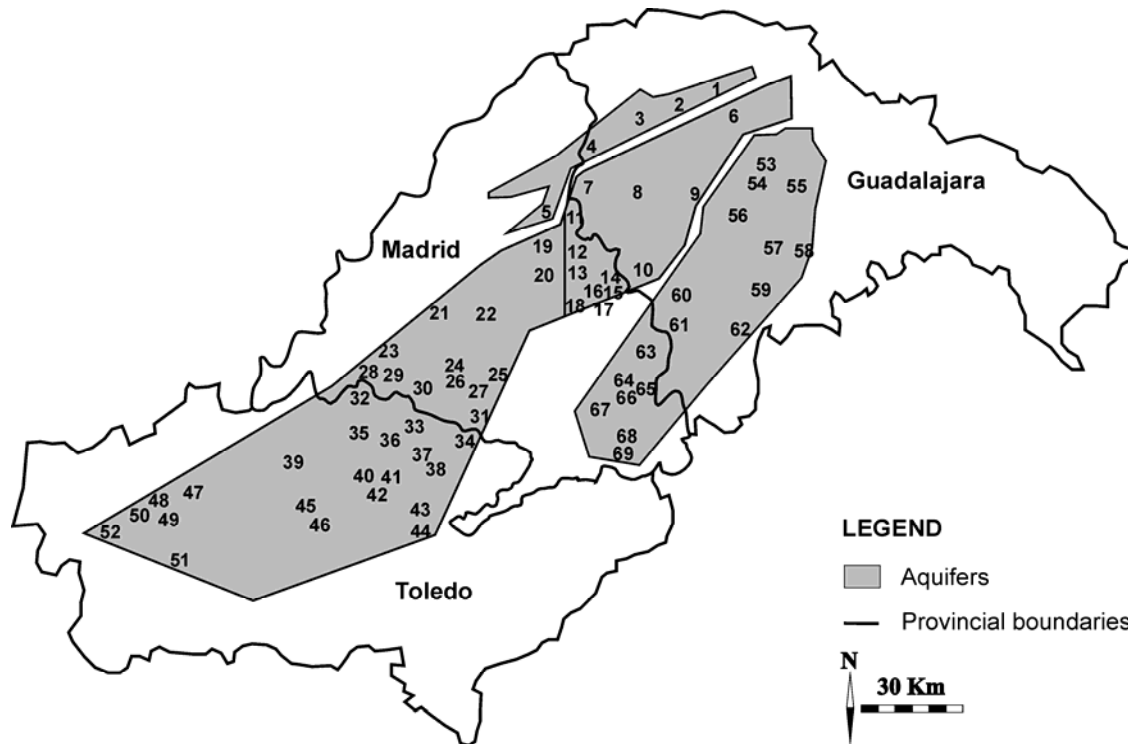


Figure 25. Distribution of sampling points from the Groundwater Quality Sampling Network of the CHT corresponding to the four major aquifers of Central Spain.

Principal Components Analysis (PCA) was performed using the SPSS statistical package with the aim of analysing the environmental factors associated with groundwater nitrate distribution and to explore the main sources of nitrogen in polluted areas. All the sampling points in the study area, except twelve points without enough available information, were included in the PCA. This provided data relating to the following parameters: potential risks associated with depth to the water table, with the aquifer media, with the soil media, with the topography, with the impact of the vadose zone and with the land uses; and the N/P ratio. The first six parameters were selected because they are commonly used when constructing nitrate vulnerability indexes (Aller et al. 1987; Foster and Hirata. 1991; Martínez-Bastida et al. 2009). The ratings applied to these parameters (Table 17) were calculated according to the criteria respectively used by Aller et al. (1987) and Martínez-Bastida et al. (2009) for the DRASTIC and NV indexes. Data relating to the depth to the water table were obtained as mean values for the period 1985-2003 (Piezometric Sampling Network of the CHT, unpublished data), and those relating to the land use were obtained from the CORINE Land Cover map for 2000 (European Environment Agency 2000). Topographic information was obtained from the Digital Elevation Model of the *Comunidad de Madrid* and Spain, using ArcGIS 9.2 to calculate the slopes. Data relating to lithology were obtained from IGME (1988, 1991), while the sources of the soil data were Monturiol and Alcalá (1990), the *Instituto Provincial de Investigaciones y Estudios Toledanos* (1984) and the *Instituto Nacional de Edafología y Agrobiología Jose María Albareda* (1970).

Table 17. Ratings applied to ranges of risks associated with environmental parameters commonly used when constructing nitrate vulnerability indexes (Sources: Aller et al 1987; Martinez-Bastida et al. 2009).

Depth to the water-table (m)		Topography (%)		Potential risk associated with land uses	
Range	Rating	Range	Rating	Range	Rating
0.0 - 1.5	10	0 - 2	10	Irrigated land	1.00
1.5 - 4.6	9	2 - 6	9	Mixed crops on irrigated and non-irrigated land	0.85
4.6 - 9.1	7	6 - 12	5	Urban areas	0.80
9.1 - 15.2	5	12 - 18	3	Non-irrigated land	0.70
15.2 - 22.9	3	> 18	1	Uncultivated land, semi-natural areas	0.50
22.9 - 30.5	2			Forests and natural areas	0.30
> 30.5	1				

Soil media		Aquifer media ^a		Impact of the vadose zone ^a	
Range	Rating	Range	Rating	Range	Rating
Thin or Absent	10	Massive shale	1 - 3 (2)	Confining layer	1
Gravel	10	Metamorphic/igneous	2 - 5 (3)	Silt/clay	2-6 (3)
Sand	9	Weathered metamorphic/igneous	3 - 5 (4)	Shale	2-6 (3)
Peat	8	Glacial till	4 - 6 (5)	Limestone	2-5 (3)
Shrinking and/or aggregated clay	7	Bedded sandstone, limestone and shale sequences	5 - 9 (6)	Sandstone	2-7 (6)
Loam	5	Massive sandstone	4 - 9 (6)	Bedded limestone, sandstone, shale	4-8 (6)
Silty loam	4	Massive limestone	4 - 9 (8)	Sand and gravel with significant silt and clay	4-8 (6)
Clay loam	3	Sand and gravel	4 - 9 (8)	Sand and gravel	4-8 (8)
Muck	2	Basalt	2 - 10 (9)	Basalt	2-10 (9)
Non-shrinking and non-aggregated clay	1	Karst limestone	9 - 10 (10)	Karst limestone	8-10(10)

^a Typical ratings between brackets according to Aller et al. (1987)

In the PCA, the N/P ratio was included in order to explore its utility as an indicator of the urban or agricultural origin of the nitrogen in polluted aquifers. N/P ratios were calculated as mean values for the period 1985-2003 and based on inorganic nitrogen and phosphorus forms (data provided by the Groundwater Quality Sampling Network). According to Arauzo et al. (2008), N/P values ranging between 12 and 16 indicate the absence of nitrogen water pollution or nitrogen pollution from urban sources (San Diego-McGlone et al. 2000), whereas high N/P values (frequently of one to three orders of magnitude above the cited range) may indicate nitrate pollution from agricultural sources (nitrate leaching). This could be explained by the fact that phosphorus, unlike nitrate from fertilizers, quickly becomes water insoluble in alkaline soils or soils with a high calcium content, like those in

the study area (Guerra & Monturiol 1970; Monturiol & Alcalá 1990). It is present as tricalcium phosphate in most Spanish soils, where it remains water insoluble and gradually moves towards the soil solution. As a consequence, phosphorus is not generally affected by the leaching process (College of Agricultural Sciences, Agricultural Research and Cooperative Extension 2001). The low solubility of phosphorus in the soil media makes the N/P ratio a suitable indicator for identifying urban (leaky sewers) and agricultural (nitrate leaching from fertilizers) sources in nitrate-polluted groundwater (Arauzo et al. 2008).

Two grouping variables, based on land use classes (Fig. 24) and nitrate concentrations, were used to improve the interpretation of the cases projected in the PCA. Land use classes were assigned according to the uses in the area surrounding each sampling point. Five levels were established for the first grouping variable: (1) non-polluting land uses (including forests and natural, semi-natural and uncultivated areas); (2) non-irrigated land uses; (3) irrigated land uses; (4) mixed crops on irrigated and non-irrigated land; and (3) urban land uses. Three levels were established for the second grouping variable: (1) nitrate concentration below 25 mg L⁻¹ (unpolluted waters); (2) nitrate concentration between 20 and 50 mg L⁻¹ (pollution risk); and (3) nitrate concentration over 50 mg L⁻¹ (polluted waters).

4.2.4. Results and discussion

The sequence of nitrate concentration contour maps of the aquifers in the study area (from 1985-2004, Fig. 26) show that there has been a persistent problem of nitrate pollution of groundwaters over wide areas of the three Tertiary aquifers of the Central Spain during the last two decades. The Cretaceous Limestone Aquifer has remained unpolluted instead, with nitrate concentrations lower than the guide level established by Directive 80/778/EEC (25 mg L⁻¹). The most polluted areas corresponded to the southern parts of the Madrid-Talavera Detrital Aquifer and the Moor Limestone Aquifer. The northern half of Madrid-Talavera Detrital Aquifer contained small, permanently polluted sites and the southern half of the aquifer contained a large and highly polluted zone. Nitrate concentration apparently increased in this highly polluted zone during the last years of the time series. The lower subunit of the Moor Limestone Aquifer exhibited pollution problems throughout the study period, although it was also possible to observe a slight decrease in nitrate levels during the last few years. Other polluted sites appeared sporadically in the northern half of this aquifer. Nitrate concentrations in the rest of the aquifer were usually higher than that established by the guide level. The Guadalajara Detrital Aquifer exhibited low nitrate concentrations, although there were small polluted sites towards the southern end of the area that frequently appeared during the time series studied.

Results of the Two-way Analysis of Variance tests (Table 18) show that there were no significant differences between years in the time series with in far as nitrate concentrations in the Cretaceous Limestone Aquifer and the Moor Limestone Aquifer were concerned. However, in the Guadalajara Detrital Aquifer, nitrate concentrations in 2001 were significantly higher than in 1985, 1992 and

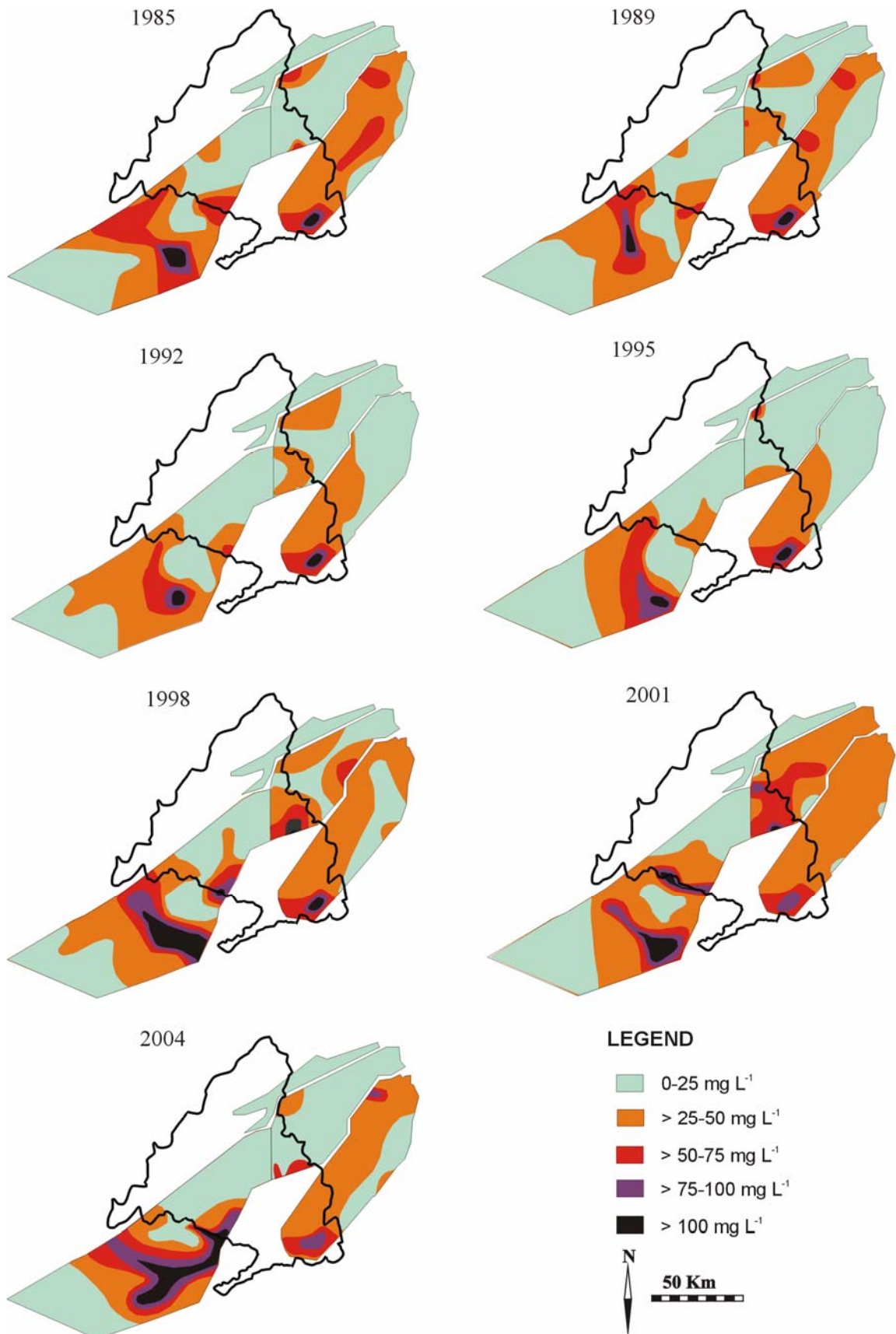


Figure 26. Nitrate concentration contour maps of the four aquifers for the years: 1985, 1989, 1992, 1995, 1998, 2001 and 2004.

1995 (Table 19). Likewise, nitrate levels in the Madrid-Talavera Detrital Aquifer in 2001 were also high with respect to those in 1989, 1992 and 1995 (Table 19). On the other hand, it should be noted that the distribution of pollution zones (Fig. 26) is not completely consistent with the distribution of the currently designated NVZ in Central Spain, limited by administrative boundaries (Fig. 23).

Table 18. Two-way Analysis of Variance to test the effects of Time and Space on nitrate concentrations in each aquifer.

Aquifer	Source of variation	SS	DF	MS	F	p
Cretaceous Limestone Aquifer	Time	261	6	43	0.97	0.473
	Space	152	3	51	1.14	0.362
Guadalajara Detrital Aquifer	Time	7061	6	1177	3.00	0.001**
	Space	15672	8	1959	5.00	0.000***
Madrid-Talavera Detrital Aquifer	Time	22425	6	3738	4.34	0.000***
	Space	473514	28	16911	19.63	0.000***
Moor Limestone Aquifer	Time	783	6	130	2.05	0.070
	Space	44499	12	3708	58.27	0.000***

* Statistical significance at $p < 0.05$

** Statistical significance at $p < 0.01$

*** Statistical significance at $p < 0.001$

Table 19. Bonferroni test for multiple comparisons of means between years (Time factor) for each aquifer. Means in the same column with different letters differ significantly at $p < 0.05$.

Time	Cretaceous Limestone Aquifer	Guadalajara Detrital Aquifer	Madrid-Talavera Detrital Aquifer	Moor Limestone Aquifer
1985	12.0 ^a	24.2 ^a	45.8 ^{ab}	40.4 ^a
1989	12.5 ^a	27.6 ^{ab}	28.4 ^a	36.0 ^a
1992	16.5 ^a	23.7 ^a	33.6 ^a	31.1 ^a
1995	12.0 ^a	22.7 ^a	33.5 ^a	33.0 ^a
1998	10.5 ^a	44.8 ^{ab}	50.7 ^{ab}	38.4 ^a
2001	14.0 ^a	47.2 ^b	63.0 ^b	37.6 ^a
2004	5.3 ^a	35.4 ^{ab}	40.6 ^{ab}	36.2 ^a

The PCA (Fig. 27) was performed in order to obtain a clearer idea of the relative influence of the environmental factors most commonly associated with groundwater nitrate pollution and their relationship with land use and nitrate distribution (grouping variables). The first three Principal

Components (PC) explained 76% of total variance. PC 1 (which explained 39% of total variance) collects information about intrinsic vulnerability associated with hydrogeological factors (negative correlations with associated risk to the aquifer media, the impact of the vadose zone and the depth to the water table) and the N/P ratio (also a negative correlation). PC 2 (which explained 19% of total variance) collects information about threats related to soil properties (positive correlation with associated risk to the soil media, and negative correlation with associated risk to the topography). PC 3 (18% of total variance) collects information about risk associated with land uses (positive correlation). The observations by Aller et al. (1987), Foster and Hirata (1991), Arauzo et al. (2008) and Martínez-Bastida et al. (2009) relating to the influence of these environmental parameters on nitrate distribution were all consistent with these results.

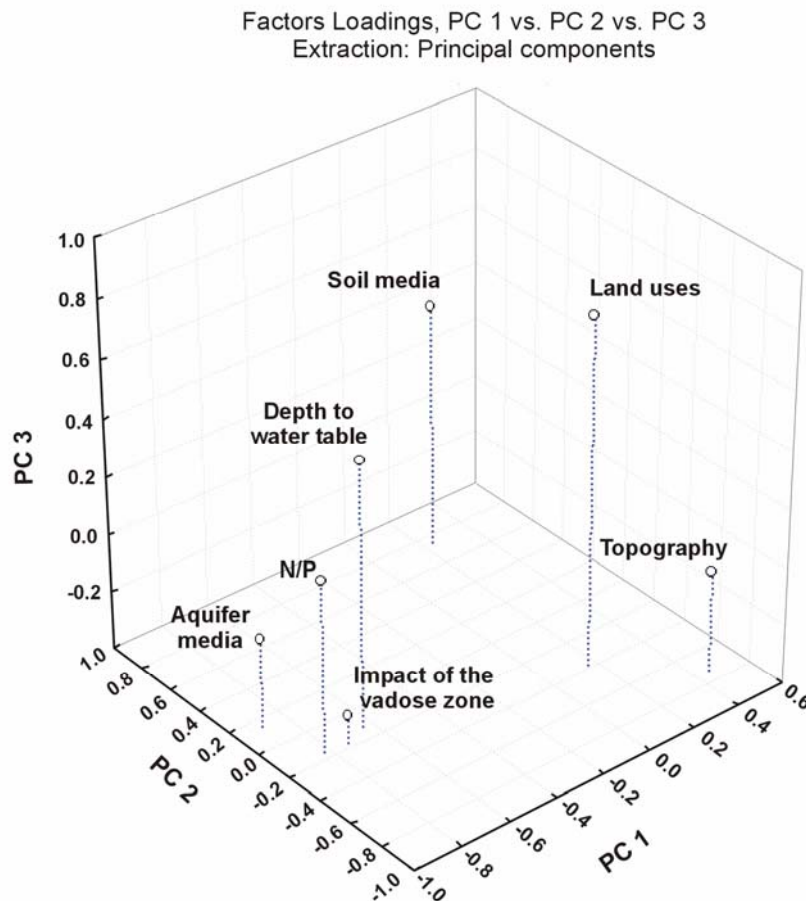


Figure 27. Projection of the environmental factors with respect to the first three principal components extracted from the PCA.

Case projection (sampling points) over PC 1 and PC 2 (Fig. 28 A) allowed us to organize the distribution of sampling points in four groups. Groups 1 and 2 correspond to areas with high intrinsic vulnerability associated with lithological and hydrogeological properties. All the sampling points in these groups belonged to the Moor Limestone Aquifer and Cretaceous Limestone Aquifer.

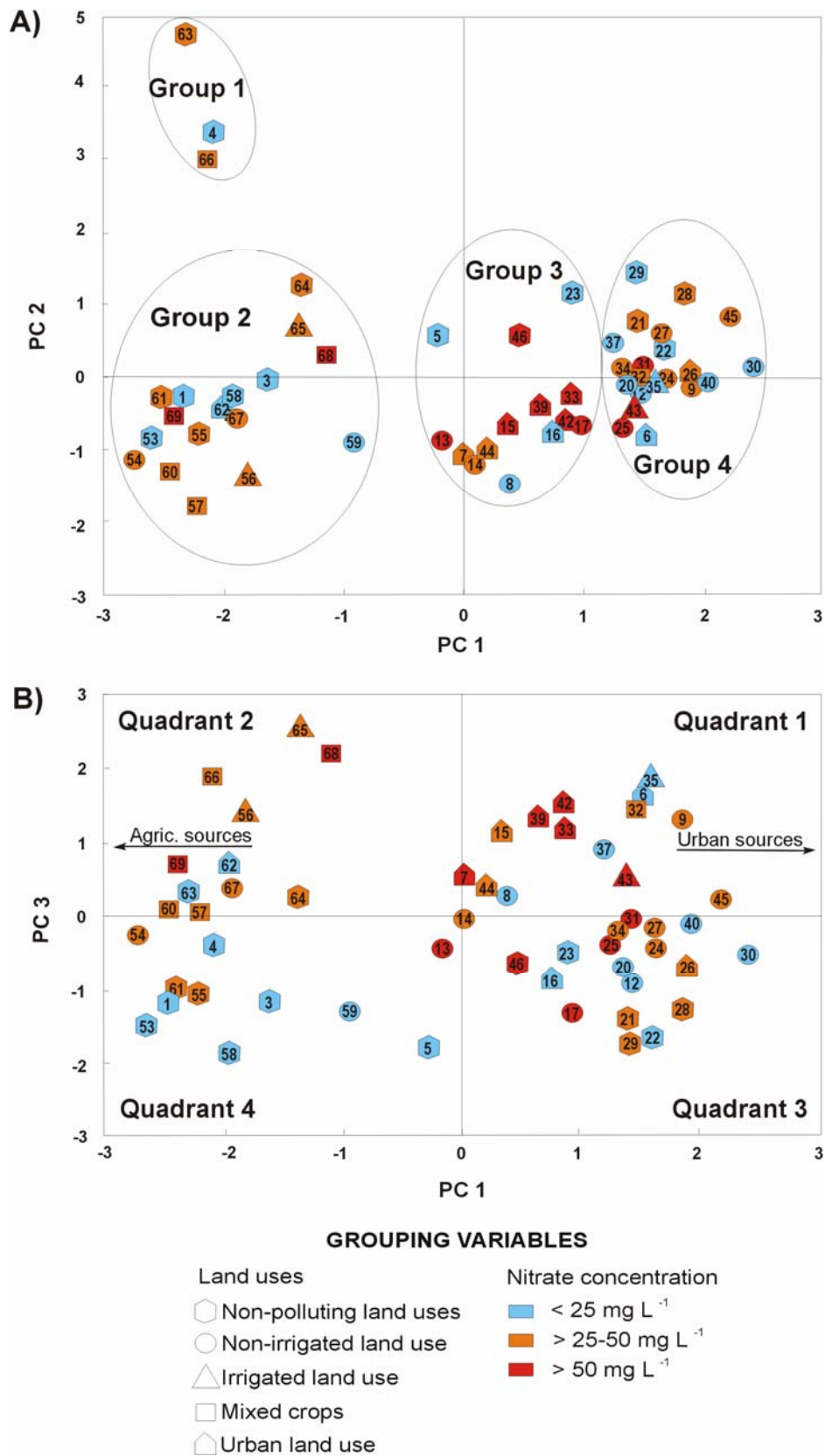


Figure 28. A) Projection of the cases (sampling points) with respect to the first two principal components extracted from the PCA; four groups are shown according to different levels of intrinsic vulnerability. B) Projection of cases (sampling points) respect to the first and third principal components extracted from the PCA. Grouping variables: land uses and nitrate concentrations.

This was the result of high vulnerability associated with the karstic nature (producing high permeability linked to high crack density) of this aquifer and its shallow water table. Group 1 also shows a high risk associated with soil media (PC 2), but no major areas of pollution were observed because non-polluting land uses were present (according to the grouping variables). Nevertheless, nitrate concentrations at the sampling points used in Group 2 ranged from unpolluted to polluted levels, under a variety of land uses. Group 3 corresponds to areas with a moderate intrinsic vulnerability, where there is a predominance of urban, agricultural, and mixed land uses. Most of its sampling points were located on the Guadalajara Detrital Aquifer and the Madrid-Talavera Detrital Aquifer, which contained the greatest number of polluted areas. In this case, medium-low intrinsic vulnerability was associated with low permeability (higher clay content) but a relatively shallow water table. Group 4 corresponds to areas of low intrinsic vulnerability associated with lithological and hydrogeological factors, under the influence of agricultural uses and mixed land uses. Nitrate concentrations ranged from polluted to unpolluted levels. Most of the sampling points in Group 3 belonged to the Madrid-Talavera Detrital Aquifer, which has low permeability and a higher depth to the water table.

Case projection over PC 1 and PC 3 (Fig. 28 B) allowed us to explore the distribution of the sampling points in relation to the associated risk to land uses (PC 3) and the origin of nitrogen pollution (PC1; attention was focused on the negative correlation between the N/P ratio and PC 1 in order to better identify urban and agricultural sources of nitrogen). The cases located in Quadrant 1 (Fig. 28 B) correspond to sampling points with low N/P values and high risk associated with land uses, where most of the polluted points could be interpreted as cases affected by urban sources (points 33, 39, 42 and 15). This hypothesis is consistent with information associated with both grouping variables, and also with the fact that there is a greater probability of pollution in less vulnerable areas (Groups 3 and 4, Fig. 28 A) being caused by urban waste discharges. The cases located in Quadrant 2 correspond to sampling points with high N/P values and a high associated risk to land uses. Nitrate polluted points in this Quadrant seem to belong to areas affected by agricultural sources (points 68, 69, 56, 57, 60, 65, 66 and 67), which is again consistent with the information obtained from the grouping variables. Quadrants 3 and 4 indicate low risk associated with land uses. The presence of polluted points in both quadrants is probably associated with the transportation of solutes by groundwater flow, which could move nitrates from sites of pollution to more stagnant areas. This may explain the polluted points in Quadrant 3 (17, 25, 31 and 46; characterized by low risk associated with land uses and low N/P values), where nitrogen pollution could come from urban sources in other areas (plume impact).

The nitrate polluted points, or those at risk from pollution, corresponding to the Moor Limestone Aquifer were located in Quadrant 2 (Fig. 28 B), where agriculture seems to be the source of main pollution. The highest levels of pollution occurred in areas with mixed crops (mainly in the lower subunit; Fig. 24). This could be explained by poorly optimized irrigation and fertilization practices which typically produce a large amount of nitrate leaching (Cabrera et al. 1995; Guimera et al. 1995; Arrate et al. 1997; Sanchez Perez et al. 2003). Changes in land uses during recent decades,

from irrigated land to non-irrigated lands (MAPYA 2005), could perhaps explain the decrease in nitrate content observed in the lower subunit of this aquifer (Fig. 26).

The sampling points corresponding to the Madrid-Talavera Detrital Aquifer were mostly located in Quadrants 1 and 3 (Fig. 28 B). This implies that most of the nitrogen content in its polluted areas could be from urban sources. In the polluted area in Quadrant 3, most of the nitrate content could be explained by the effects of groundwater flow. In fact, they were possibly affected by pollution plumes from discharges and leakage from the sewer networks serving the metropolitan area of Madrid (Fig. 24); this would be consistent with the low N/P values.

The Guadalajara Detrital Aquifer largely corresponded to Quadrants 1 and 3 (Fig. 28 B), although most of its points were located near the middle of the graph (Group 3, Fig.28 A). This indicates a medium level of intrinsic vulnerability, with a moderate associated risk to land uses and moderate N/P values, predominantly associated with urban uses.

In the Cretaceous Limestone Aquifer, there have not been signs of pollution until now. The specific vulnerability to nitrate pollution of this aquifer was low (Quadrant 4) because of the low impact of its associated land uses (forests and natural areas; Fig. 24).

Agriculture and urban uses constitute the two main nitrogen sources in this region (Hernández-García and Custodio 2004; IGME 1985; Comunidad de Madrid 1995; Comunidad de Madrid 2001). In territories that are subject to such a high degree of human impact, it is difficult to identify which potential source has been responsible for any observed cases of pollution. This is an important point to highlight, because until we are able to identify the sources of nitrogen, it is difficult to formulate plans to take corrective action that is likely to be effective in the NVZ. The inclusion of the N/P ratio in the PCA helped to improve the interpretation of possible sources of nitrogen pollution (whether agricultural or urban) in a very anthropized area. The results of the PCA also showed the need to incorporate the effect of groundwater flow in explanations of the presence of nitrate polluted areas that have no evident source of pollution immediately above them (Garfías et al. 2002; Al-Adamat et al. 2003; Remesan & Panda 2008). In fact, some of the nitrate polluted areas in the southern half of Madrid-Talavera Detrital Aquifer (that belong to *Comunidad de Castilla La Mancha*) could be explained by pollution plumes from the metropolitan area of Madrid (*Comunidad de Madrid*).

As previously mentioned, one of the main obstacles to the efficient application of EU Directive 91/676/ECC is the lack of any common, normalized criteria for delimiting the NVZ. The results of this study show that these criteria must be based on a combined analysis of land uses and certain hydrogeological and hydrochemical factors and that it is necessary to consider the whole water body as the basic unit of analysis (in order to incorporate the effects of groundwater flow). The current situation in Central Spain is largely the consequence of this lack of normalized criteria for designating the NVZ. The two designed NVZ in Central Spain currently correspond to sections of the Guadalajara and Madrid-Talavera Detrital Aquifers that respectively fall within the administrative boundaries of the provinces of Guadalajara and Toledo (*Comunidad de Castilla La*

Mancha) (see Fig. 23). However, no NVZ has yet been designated in the middle zone of the study area (corresponding to the *Comunidad de Madrid*). According to the results of this study, the Tertiary aquifers of *Comunidad de Madrid* contains at least one zone that has been polluted by nitrates from agricultural sources, which corresponds to the lower subunit of the Moor Limestone Aquifer. This area should be proposed as a Nitrate Vulnerable Zones in compliance with EU Directive 91/676/EEC. Likewise, there are also zones polluted by nitrogen from urban sources and other zones polluted by nitrogen from mixed sources in the southern end of the Guadalajara Detrital Aquifer and in the middle part of the Madrid-Talavera Detrital Aquifer (very close to the designed NVZ in Guadalajara and Toledo, respectively). Action programmes for water resources restoration in the polluted part of the Moor Limestone Aquifer must be based on the application of a code of good agricultural practices (Directive 91/676/ECC), because agriculture is the main source of nitrate pollution. However, in areas in which there is a high human impact (Madrid-Talavera Detrital Aquifer and the southern end of the Guadalajara Detrital Aquifer) and with the influence of mixed land uses (agricultural and urban uses), the application of a code of good agricultural practices should also be accompanied by improvements in the treatment waste waters and by eliminating leakage from the sewerage networks of the metropolitan areas.

4.2.6. Conclusions

This investigation shows that there has been a persistent problem of nitrate pollution of groundwaters over wide areas of the three Tertiary aquifers of Central Spain during the last two decades. The Cretaceous Limestone Aquifer has remained unpolluted instead. Using multivariate analysis (PCA), it was possible to classify the sampling points into groups, according to the vulnerability to nitrate pollution associated with the hydrogeological and soil properties (PC 1 and 2) and with the impact of land uses (PC 3), and considering also nitrate sources and different levels of pollution by nitrates. Each group exhibits specific characteristics that make it different from the others and has a specific surface area that can be identified on the regional map. The most persistently polluted areas were mainly located in the lower subunit of the Moor Limestone Aquifer and the southern half of the Madrid-Talavera Detrital Aquifer. Agricultural uses seemed to be the main sources of the nitrate pollution that affected the Moor Limestone Aquifer, while urban uses and, to a lesser extent, mixed land uses (urban areas and agricultural land) were the main sources of nitrates affecting the Madrid-Talavera Detrital Aquifer. The Guadalajara Detrital Aquifer contained several small, scattered polluted sites which have also been affected by a variety of sources, but with a predominance of urban uses.

The multivariate approach showed that the environmental factors most associated with groundwater nitrate pollution were the risk associated with the land uses, with the aquifer media, with the impact of the vadose zone, and with the depth to the water table. It also showed the need of incorporating the effect of groundwater flow in order to understand nitrate distribution within the aquifer and to explain the presence of nitrate pollution in areas that do not have sources of

pollution located directly above them. The N/P ratio has proved a useful indicator of the urban or agricultural origins of nitrogen found in polluted areas.

Action programmes for water resources restoration in polluted areas of the Moor Limestone Aquifer must be based on applying good agricultural practices (Directive 91/676/ECC) because agriculture is the main source of nitrate pollution. However, in areas with a high human impact (Madrid-Talavera Detrital Aquifer and the southern end of the Guadalajara Detrital Aquifer) and that are subject to the impact of mixed land uses (agricultural and urban uses) the application of a code of good agricultural practices should be accompanied by improvements in the treatment of waste waters and eliminating leakage from the sewerage networks that serve the metropolitan areas. The current situation in Central Spain shows the consequences of the lack of any generally applicable criteria for designating the NVZ. Criteria must be based on a combined analysis of land uses and certain hydrogeological and hydrochemical factors, considering the whole water body as the basic unit of analysis in order to incorporate the effects of groundwater flow.

Acknowledgements. This research was funded by *Comunidad de Madrid* and the European Social Fund (GR/AMB/0745/2004). *Confederación Hidrográfica del Tajo* has provided piezometric and hydrochemical data from the Groundwater Sampling Network of the study area.

4.2.7. References

- Al-Adamat RAN, Foster IDL, Baban SMJ (2003) Groundwater vulnerability and riskmapping for the Basaltic aquifer of the Azraq basin of Jordan using GIS, Remote sensing and DRASTIC. *Appl Geogr* 23: 303-324.
- Alcolea MA, García Alvarado JM (2006). El agua en la Comunidad de Madrid. *Observatorio medioambiental*, 9: 63-96.
- Aller L, Bennet T, Lher JH, Petty RJ (1987) DRASTIC. A standardized system for evaluating groundwater pollution potencial using hydrogeologic settings. U.S. EPA Report 600/2-87-035 Ada, Oklahoma. 622 pp.
- Arauzo M, Valladolid M, Martínez-Bastida JJ, Gutierrez C (2006) Dinámica espacio-temporal del contenido en nitrato de las aguas superficiales y subterráneas de la cuenca del río Oja (La Rioja, España): Vulnerabilidad del acuífero aluvial [Spatio-temporal dynamic of nitrate in surface waters and groundwaters of the Oja river basin (La Rioja, Spain): vulnerability of its alluvial aquifer]. *Limnetica* 25: 753-762.
- Arauzo M, Martínez-Bastida JJ, Valladolid M (2008) Contaminación por nitrógeno en el sistema "río-acuífero aluvial" de la cuenca del Jarama (Comunidad de Madrid, España): ¿origen agrícola o urbano? [Nitrogen pollution of the "river-aquifer system" in the Jarama basin (*Comunidad de Madrid*, Spain): is it from agricultural or urban sources? *Limnetica* 27: 195-210.
- Arrate I, Sánchez-Pérez JM, Antigüedad I, Vallecillo MA, Iribar V, Ruiz M (1997) Groundwater pollution in quaternary aquifer of the Vitoria-Gasteiz (Basque Country, Spain). *Environ Geol* 30: 257 –265.
- Bogárdi I, Kuzelka RD (1991) Nitrate contamination. Exposure, consequence and control. (Eds.: Bogárdi and Kuzelka). Springer-Verlag, Berlin. 520 pp.
- Cabrera F, Fernandez-Bohy E, Aparicio MG, Murillo JM, Moreno F (1995) Leaching of nitrate from a sandy loam soil under corn and two N-fertilizations. *Fres. Environ Bull* 4: 250 –255.
- Chen J, Tang C, Sakura Y, Yu J, Fukushima Y (2005) Nitrate pollution from agriculture in different hydrogeological zones of the regional groundwater flow system in the North China Plain. *Hidrogeol J* 13: 481-492.
- Choi WJ, Han GH, Lee SM, et al. (2007) Impact of land-use types on nitrate concentration and delta N-15 in unconfined groundwater in rural areas of Korea. *Agr Ecosyst Environ* 120: 259-268.
- College of agricultural sciences, agricultural research and cooperative extension (2001). Managing phosphorus for agriculture and the environment. The Pennsylvania State University, USA. 16 pp.

- Comunidad de Madrid (1995) Plan de saneamiento y depuración de las aguas residuales de la Comunidad de Madrid 1995-2005 [Action programme for the treatment of the *Comunidad de Madrid* waste waters 1995-2005]. Madrid. España. 81 pp.
- Comunidad de Madrid (2001) Plan regional de actuaciones en materia de suelos contaminados de la Comunidad de Madrid 2001-2006 [Action program on a regional scale for polluted soils restoration in the *Comunidad de Madrid*]. Madrid. España. 184 pp.
- Demirel Z, Kulege K (2005) Monitoring of spatial and temporal hydrochemical changes in groundwater under the contaminating effects of anthropogenic activities in Mersin region, Turkey. *Environ Monit Assess* 101: 129-145.
- European Environment Agency (1999) Nutrients in European Ecosystems. Environmental assessment report nº 4. EEA. Copenhagen.
- European Environment Agency (2000) Mapa de ocupación del suelo para España del año 2000 [CORINE Land Cover map 2000; for Spain]. Available on the Internet at: http://www.ign.es/ign_iberpix/index.htm.
- Environmental Systems Research Institute (2006) ESRI ArcGIS 9.2, Environmental Systems Research Institute Ltd., Redlands, California.
- Ford M, Tellam JH (1994) Source, type and extent of inorganic contamination within the Birmingham urban aquifer system. *J of Hydrol* 156: 101-135.
- Foster SSD, Hirata R (1991) Determinación del riesgo de contaminación de aguas subterráneas, una metodología basada en datos existentes [Groundwater Pollution Risk Assessment: a methodology using available data]. Lima, CEPIS. 81pp.
- Garfías J, Franco R, Llanos H (2002). Análisis de la vulnerabilidad intrínseca y su adecuación mediante un modelo de flujo con trazado de partículas para evaluar la vulnerabilidad del acuífero del curso alto del río Lerma, estado de México. *Revista Latino-Americana de Hidrogeología*, 2: 115-126.
- Guerra A, Monturiol F (1970). Mapa de suelos de la provincia de Guadalajara. Escala 1:250.000. Instituto Nacional de Edafología y Agrobiología José María Albareda, CSIC, Madrid. Memoria de 89 pp. + 1 mapa.
- Guimera J (1993) Metodología de estudio de la contaminación de acuíferos por nitratos. Aplicación al acuífero del Maresme. [Methodology for studying the aquifer pollution by nitrates. Applicability in the Maresme aquifer] In: Candela L, Varela M, editors. La zona no saturada y la contaminación de las aguas subterráneas [Non saturated zone and groundwaters pollution]. Bar celona: CIMNE: 197–219.
- Groeneveld R, Bouwman AF, Kruitwagen S, Van Ierland EC (1998) Nitrate leaching in dairy farming: Economic effects of environmental restrictions. *Environ. Pollut* 102: 755–761.
- Hernández-García MA, Custodio E (2004). Natural baseline quality of Madrid Tertiary Detrital Aquifer groundwater (Spain): a basis for aquifer management. *Environ Geol* 46: 173-188.
- Hussain M, Ahmed SM, Abderrahman W (2008) Cluster analysis and quality assessment of logged water at an irrigation project, eastern Saudi Arabia. *J of environ manage* 86: 297-307.
- Instituto Geológico y Minero de España (1981) Plan Nacional de Investigación de Aguas Subterráneas (PNIAS): Proyecto de investigación hidrogeológica de la cuenca del Tajo. Informes técnicos: 1, 2, 3, 4, 5 [National Plan for Groundwater Research (PNIAS). Research Project of the hydrogeology of the Tajo basin. Technical reports: 1, 2, 3, 4 and 5]. Madrid.
- Instituto Geológico y Minero de España (1985) Calidad y contaminación de las aguas subterráneas en España [Groundwater quality and groundwater contamination in Spain]. Informe de síntesis. Tomo II. Anejos. Madrid. 385 pp. Available on the Internet at: <http://aguas.igme.es/igme/publica/libro43/lib43.htm>
- Instituto Geológico y Minero de España (1988). Mapa Geológico de la Comunidad de Madrid [Geological map of the *Comunidad de Madrid*]. Escala 1:200000.
- Instituto Geológico y Minero de España (1991). Mapa Geológico de España [Geological map of Spain]. Escala 1:200000. Available on the internet at: <http://www.igme.es/internet/default.asp>.
- Instituto Geológico y Minero de España (1993) Las aguas subterráneas en España [Groundwater in Spain]. 531 pp. Available on the Internet at: <http://aguas.igme.es/igme/publica/libro20/lib20.htm>.
- Instituto Nacional de Edafología y Agrobiología Jose María Albareda (1970). Mapa de suelos de la Provincia de Guadalajara [Soil types map of the province of Guadalajara]. Escala 1:250000. Memoria explicativa. 89 pp.
- Instituto Provincial de Investigaciones y Estudios Toledanos (1984) Estudio agrobiológico de la provincia de Toledo [Agrobiological study of the province of Toledo]. Ciencia y técnica toledanas, núm. 1. Diputación provincial de Toledo. 378 pp.

- Jeong CH (2001) Effect of land use and urbanization on hydrochemistry and contamination of groundwater from Taejon area, Korea. *J of Hydrol* 253: 194-210
- Kurosawa K, Hai DN, Thanh NH, Tra HTL, Ha TTL, Canh NT, Egashira K (2006) Temporal and spatial variations of inorganic nitrogen levels in surface and groundwater around Hanoi, Vietnam. *Commun in soil sci and plant anal* 37: 403-415.
- Leenhouts JM, Bassett RL, Maddock T (1998) Utilization of intrinsic boron isotopes as co-migrating tracers for identifying potential nitrate contamination sources. *Ground Water* 36: 240-250.
- Livingston ML, Cory DC (1998) Agricultural nitrate contamination of ground water: An evaluation of environmental policy. *J Am Water Resour. Assoc* 34: 1311-1317.
- Llamas MR, López Vera CF (1975) Estudio sobre los recursos hidráulicos subterráneos del área metropolitana de Madrid y su zona de influencia: avance de las características hidrogeológicas del Terciario Detrítico de la Cuenca del Jarama [Hydraulic resources of the metropolitan area of Madrid and its area of influence: hydrogeological characteristics study of the Tertiary Detrital Aquifer of the Jarama basin]. *Agua* 88: 36-55.
- MAPYA (2005). Mapa de cultivos y aprovechamientos de España. Escala 1:50.000. Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación. Available on the Internet at: <http://www.mapa.es>.
- Martínez-Bastida JJ, Arauzo M, Valladolid M (2009) Intrinsic and specific vulnerability of groundwater in Central Spain: the risk of nitrate pollution. *Hydrogeol J* (En prensa).
- Matheron G (1963) Principles of geostatistics. *Econom Geol* 58: 1246-1266.
- Monturiol F, Alcalá L (1990) Mapa de asociación de suelos de la Comunidad de Madrid [Soil types map of the *Comunidad de Madrid*] Escala 1:200.000. Consejería de Agricultura y Cooperación, Comunidad de Madrid y Consejo Superior de Investigaciones Científicas, 71 pp.
- Moore KB, Ekwurzel B, Esser BK, et al. (2006) Sources of groundwater nitrate revealed using residence time and isotope methods. *Appl Geochem* 21: 1016-1029.
- Onema O, van Liere, L, Schoumans O (2005) Effects of lowering nitrogen and phosphorus surpluses in agriculture on the quality of groundwater and surface water in the Netherlands. *J of Hydrol* 304: 289-301.
- Remesan R, Panda RK (2008). Groundwater Vulnerability Assessment, Risk Mapping, and Nitrate Evaluation in a Small Agricultural Watershed: Using the DRASTIC Model and GIS. *Environ Qual Manage*, 17: 53-75.
- San Diego-MCglone ML, Smith VS, Nicolas VF (2000). Stoichiometric interpretations of C:N:P ratios in organic waste material. *Marine Poll Bulletin*, 40: 325-330.
- Sanchez-Pérez JM, Antigüedad I, Arrate I, García-Linares C, Morell I (2003) The influence of nitrate leaching through unsaturated soil on groundwater pollution in an agricultural area of the Basque country: a case of study. *Sci of the Total Environ* 317: 173-187.
- Secunda S, Collin ML, Melloul AJ (1998) Groundwater vulnerability assessment using a composite model combining DRASTIC with extensive agricultural land use in Israel's Sharon region. *J of Environ Manag* 54: 39-57.
- Seiler RL (2005) Combined use of N-15 and O-18 of nitrate and B-11 to evaluate nitrate contamination in groundwater. *Appl Geochem* 20: 1626-1636.
- Spalding RF, Exner ME (1993) Occurrence of nitrate in groundwater: A review. *J Environ Qual* 22: 392-402.
- SPSS 15.0 Command Syntax Reference 2006, SPSS Inc., Chicago Ill.
- Stigter, TY, Ribeiro L, Carvalho Dill, AMM (2006) Evaluation of an intrinsic and a specific vulnerability assessment method in comparison with groundwater salinisation and nitrate contamination levels in two agricultural regions in the south of Portugal. *Hydrogeol J* 14:79-99.
- Strauch G, Moder M, Wennrich R, Osenbruck K, Glaser HR, Schladitz T, Muller C, Schirmer K, Reinstorf F, Schirmer M (2008) Indicators for assessing anthropogenic impact on urban surface and groundwater. *J of soil sediment* 8: 23-33.
- Trauth R, Xanthopoulos C (1997) Non-point pollution of groundwater in urban areas. *Water Res* 31: 2711-2718.
- Verstraete W, Philips S (1998) Nitrification-denitrification processes and technologies in new context. *Environ Pollut* 102: 717-726.
- Vias JM, Andreo B, Perales MJ, Carrasco F (2005) A comparative study of four schemes for groundwater vulnerability mapping in a diffuse flow carbonate aquifer under Mediterranean climatic conditions. *Environ Geol* 47: 586-595.

Widory D, Kloppmann W, Chery L, Bonnin J, Rochdi H, Guinamant JL (2004) Nitrate in groundwater: an isotopic multi-tracer approach. *J of contaminant Hydrol* 72: 165-188.

Zhou F, Guo HC, Liu Y, Hao ZJ (2007) Identification and spatial patterns of coastal water pollution sources based on GIS and chemometric approach. *J of Environ Sci-China* 19: 805-810.

4.3. Contaminación por nitrógeno en el acuífero Cuaternario de la cuenca del Jarama (Comunidad de Madrid)



Río Jarama (Comunidad de Madrid)

Título original:

Contaminación por nitrógeno en el sistema “río-acuífero aluvial” de la cuenca del Jarama (Comunidad de Madrid, España): ¿Origen agrícola o urbano?

Limnetica 27 (2008): 195-210

Contaminación por nitrógeno en el sistema “río-acuífero aluvial” de la cuenca del Jarama (Comunidad de Madrid, España): ¿Origen agrícola o urbano?

Resumen. Se ha realizado una caracterización hidroquímica del sistema “río-acuífero aluvial” situado en los depósitos cuaternarios de la cuenca del Jarama, incluyendo los ríos Jarama, Henares, Manzanares, Tajuña y una parte del Tajo, así como el acuífero aluvial asociado a dicha red fluvial. Se ha explorado el papel de los usos agrícolas y urbanos como fuentes potenciales de contaminación por nitrógeno de los recursos hídricos superficiales y subterráneos.

Se desarrollaron dos campañas de muestreo, en marzo (final del invierno) y agosto de 2005 (cuando la demanda de agua para riego era máxima), con recogida de muestras de agua en 35 estaciones de muestreo (16 pozos sobre el acuífero aluvial y 19 estaciones fluviales).

En los tramos medios y bajos de los ríos Manzanares, Jarama, Tajuña y Tajo no se alcanzaban los objetivos de calidad establecidos en el Plan Hidrológico de la Cuenca del Tajo, debido a los elevados valores de amonio, DQO y conductividad eléctrica, atribuibles a la incorporación de efluentes de depuradora procedentes de las áreas urbanas (los niveles de conductividad pueden explicarse por el propio contexto geológico en algunas zonas). Los tramos medios y bajos del acuífero aluvial (en cada subcuenca) mostraron valores muy elevados de nitrato y conductividad, imposibilitando su uso para el abastecimiento y restringiéndolo para el riego agrícola. Se aprecia una clara concordancia entre la distribución espacial de la contaminación por nitrato en el acuífero aluvial y las zonas agrícolas de regadío. Utilizando el cociente N/P como indicador del origen agrícola o urbano de la contaminación por nitrógeno, se interpreta una procedencia principalmente urbana en los ríos y una procedencia agrícola en el acuífero aluvial (atribuible a las malas prácticas de riego y abonado). El problema se complica cuando los riegos se realizan con aguas fluviales contaminadas por nitrógeno, produciéndose un trasvase de nitrógeno de origen fluvial hacia el acuífero aluvial con los retornos de riego (nitrógeno urbano + nitrógeno de los fertilizantes). Por otra parte, se ha observado que el riego en exceso invierte la dinámica hídrica natural del acuífero, produciendo ascensos en el nivel freático en amplias zonas durante el verano. Estos resultados proporcionan una base científica para considerar la designación de los aluviales cuaternarios de la cuenca del Jarama como Zona Vulnerable a la contaminación por nitrato de origen agrícola, tal como se establece en la Directiva 91/676/CEE.

Palabras clave: “Río-acuífero aluvial”, cuenca del Jarama, nitrógeno, nitrato, amonio, agricultura de regadío, efluentes urbanos, Zonas Vulnerables a la contaminación por nitrato.

4.3.1. Introducción

La contaminación difusa tiende a adquirir cada vez mayor protagonismo en la degradación de los recursos hídricos (Knapp, 2005). Cuando además se produce en territorios intensamente antropizados, con frecuencia no es fácil identificar la procedencia de los contaminantes. Aspectos generalmente ignorados, como el estudio de las interacciones entre el río y su acuífero aluvial asociado, o el papel de los usos del territorio en el deterioro de la calidad del agua, pueden proporcionar una información esencial para la gestión sostenible de los recursos hídricos a escala de cuenca.

Bajo las premisas de observación a escala de cuenca y de interpretación del sistema “río-acuífero aluvial”, se ha realizado una caracterización hidroquímica del sistema “río-acuífero aluvial” situado en los depósitos cuaternarios de la cuenca del río Jarama (Comunidad de Madrid, España), incluyendo el río Jarama, sus afluentes Henares, Manzanares y Tajuña, una parte del río Tajo (a su paso por la Comunidad de Madrid), y el acuífero aluvial asociado a dicha red fluvial. Los objetivos principales de la investigación fueron determinar los niveles de contaminación por nitrógeno en los ríos y en el acuífero aluvial, identificar las formas químicas de nitrógeno dominantes en cada parte del sistema río-acuífero y explorar el papel de las principales fuentes de nitrógeno en el proceso de contaminación (lixiviación de fertilizantes, en las zonas agrícolas de regadío, y vertido de efluentes de depuradora, en las áreas urbanas).

La cuenca del río Jarama es la más extensa y antropizada de la Comunidad de Madrid. Sus recursos hídricos superficiales se ven sometidos a una intensa e insostenible demanda de agua y a una elevada carga de contaminantes de origen urbano e industrial. Existe abundante información sobre el deficiente estado de calidad en los tramos medios y bajos del río Jarama y en algunos de sus tributarios (Confederación Hidrográfica del Tajo, 2005^a), siendo el nitrógeno uno de los contaminantes de mayor presencia. De hecho, en el Plan Hidrológico de la Cuenca del Tajo (R.D. 1664/1998; Orden 18236 de 13 de agosto de 1999) se reconoce implícitamente la imposibilidad de recuperación de la calidad del agua en esos tramos, al excluir entre sus objetivos de calidad los usos para abastecimiento, vida piscícola y baño. Por otra parte, sobre los depósitos aluviales de la cuenca del Jarama se sitúan las denominadas Vegas de la Comunidad de Madrid (Vegas del Jarama, el Henares, el Tajuña y el Tajo), cuyas economías se basan principalmente en la agricultura de regadío. La infiltración en el terreno de aguas con alto contenido en nitrato, como resultado de una excesiva fertilización nitrogenada y unas prácticas de riego poco optimizadas (Hall *et al.*, 2001), contribuye al deterioro de los recursos hídricos subterráneos (Nixon *et al.*, 2000; Ball *et al.*, 2005; Heathwaite *et al.*, 2005; Abrantes *et al.*, 2006). El Ministerio de Medio Ambiente (2001) señala que la cuenca media-baja del río Jarama es una de las que soportan mayores aportes globales de nitrógeno en España, debido a los usos agrícolas.

El exceso de nitrato en las aguas destinadas a abastecimiento puede afectar a la salud humana (Varela, 1994; Morales-Suárez *et al.*, 1995; Sandor *et al.*, 2001; Forman, 2004; Thorpe & Shirmohammadi, 2005) y contribuye al desarrollo de procesos de eutrofización en las aguas superficiales (FAO, 1991; Neal & Jarvie, 2005). La Directiva 91/676/CEE regula la protección de las aguas contra la contaminación por nitrato de origen agrícola. En esta Directiva se define como Zona Vulnerable a aquella superficie del territorio cuya escorrentía o filtración afecte o pueda afectar a la contaminación del agua por el nitrato procedente de los fertilizantes, considerándose aguas afectadas por la contaminación aquellas con contenido en nitrato superior a 50 mg/l, así como las que manifiestan una tendencia que haga prever la necesidad de medidas de protección. La Directiva Marco del Agua fija los plazos de cumplimiento de los objetivos medioambientales en las Zonas Vulnerables y determina los programas de seguimiento de las masas de agua.

Asimismo, adopta como unidad de planificación para el control de los procesos de contaminación (puntual y difusa) la cuenca fluvial.

El seguimiento del contenido en nitrógeno en las masas de agua de la Comunidad de Madrid se ha circunscrito a los acuíferos del Terciario, no habiendo dado lugar declaraciones de Zonas Vulnerables (Instituto Tecnológico Geominero de España, 1998; Ministerio de Medio Ambiente, 2001; Confederación Hidrográfica del Tajo, 2005^b). La naturaleza permeable del sustrato y la escasa profundidad del nivel freático en los terrenos aluviales contribuyen a incrementar la vulnerabilidad de las masas de agua subyacentes. Sin embargo, a pesar de la combinación de factores de riesgo que convierten a los acuíferos aluviales de los depósitos cuaternarios de la Comunidad de Madrid en altamente vulnerables, hasta ahora no se había abordado su estudio. Navas *et al.* (1998) describen a la unidad cuaternaria como “de vulnerabilidad muy alta, constituida por depósitos fluviales de gravas y arenas, y en menor proporción limos y arcillas, con una zona no saturada altamente permeable y nivel freático a menos de 5 m de profundidad”, si bien no detallan los procesos de contaminación que afectan a los recursos hídricos de los depósitos cuaternarios. La carencia de información sobre el estado de calidad del acuífero aluvial de la cuenca del Jarama podría explicarse por la gran dificultad en la localización de puntos de muestreo, puesto que existen ya pocos pozos accesibles (las Vegas de la Comunidad de Madrid cuentan con sistemas de acequias para el riego, con agua procedente de la red fluvial, habiendo desaparecido la mayor parte de los pozos en el área aluvial). De ahí que uno de los objetivos preliminares para el desarrollo de este trabajo haya sido establecer una primera red de puntos de muestreo para la caracterización hidroquímica del acuífero aluvial de la cuenca del Jarama.

Para abordar el problema de la contaminación por nitrógeno en el sistema “río-acuífero aluvial” de la cuenca de Jarama es preciso esclarecer el origen de las posibles fuentes de contaminación, así como sus efectos sobre cada parte del sistema. Sin embargo, en áreas tan antropizadas como la que nos ocupa, existe un importante grado de incertidumbre en el diagnóstico de las fuentes de contaminación que nos obliga a plantearnos algunos interrogantes: ¿Dónde y cuándo se produce la contaminación por nitrógeno? ¿En que formas químicas? ¿Cómo afecta a cada parte del sistema “río-acuífero aluvial”? ¿La contaminación por nitrógeno es atribuible a un origen urbano, agrícola o mixto?

4.3.2. Material y métodos

4.3.2.1. Área de estudio

El área de estudio queda delimitada por la superficie que ocupan los depósitos aluviales del Cuaternario de la Comunidad de Madrid (España), sobre los que se sitúa el sistema “río-acuífero aluvial” de la cuenca del río Jarama, incluyendo el río Jarama y sus afluentes Henares, Manzanares y Tajuña, una parte del río Tajo (a su paso por la Comunidad de Madrid) y el acuífero aluvial asociado a dicha red fluvial.

El acuífero aluvial es de tipo libre y su extensión queda definida por la propia superficie aluvial (1480 km²). Su sustrato geológico lo constituyen gravas poligénicas, arenas y limos (primeras terrazas aluviales) y arenas, limos arenosos y cantos (fondos de valle), todos ellos depósitos de alta permeabilidad (ITGME-CAM, 1988). Los perfiles edáficos dominantes son de tipo Fluvisol y Luvisol, también muy permeables (Guerra y Monturiol, 1970; Monturiol y Alcalá 1990). Debido a su probable desconexión con el acuífero aluvial principal, las masas de agua de menor entidad, situadas en las terrazas medias y altas, no han sido incluidas en el estudio.

En la figura 29 se muestra un mapa de la red fluvial y se delimita la extensión de los depósitos cuaternarios, en los que se encuentra el acuífero aluvial. Las estaciones de muestreo de la red fluvial se denominaron RJn°, RHn°, RMn°, Rtñn° y RTn°, mientras que los pozos para el muestro del acuífero aluvial se nombraron como PJn°, PHn°, PMn°, Ptñn° y PTn°, asignándose una numeración creciente desde las zonas de cabecera hasta los tramos bajos y utilizando los siguientes códigos de cuenca: Jarama (J), Henares (H), Manzanares (M), Tajuña (tñ) y Tajo (T). También se representan las superficies destinadas a agricultura de regadío en la Comunidad de Madrid (MAPYA, 2005), denominadas localmente Vegas del Jarama, el Henares, el Tajuña y el Tajo, y se sitúan los principales núcleos urbanos. Cabe destacar que sólo el área metropolitana de Madrid cuenta con una población de más de 5800000 habitantes, sobrepasándose en Alcalá de Henares, Torrejón, Coslada, Guadalajara y Aranjuez los 40000 habitantes. Según la localización de los principales núcleos urbanos (Fig. 29), los ríos que potencialmente podrían verse más afectados por el vertido de efluentes de depuradora serían el Manzanares, el Jarama, el Henares y el Tajo (aguas abajo de su confluencia con el Jarama).

En la Tabla 20 se muestran algunos parámetros de localización de las estaciones de muestreo y se especifican los objetivos de calidad establecidos en el Plan Hidrológico de la Cuenca del Tajo para cada tramo de los ríos y del acuífero aluvial.

4.3.2.2. Metodología

Del 6 al 8 de marzo y del 1 al 3 de agosto de 2005 se realizaron dos campañas de muestreo, con recogida de muestras de agua en 19 estaciones fluviales (ríos Jarama, Henares, Manzanares, Tajuña y Tajo) y en 16 pozos situados en el acuífero aluvial (Fig. 29). La elección de los periodos de muestreo responde a la necesidad de explorar los efectos de la agricultura de regadío sobre la calidad del agua y la dinámica hídrica en el sistema río-acuífero: periodo final del invierno (tras la recarga invernal, momento en el se esperaba que la superficie freática se encontrarse en su nivel más alto) y periodo de verano (después de la fertilización y durante la máxima demanda de agua para riego, con extracciones por bombeo desde los cauces fluviales).

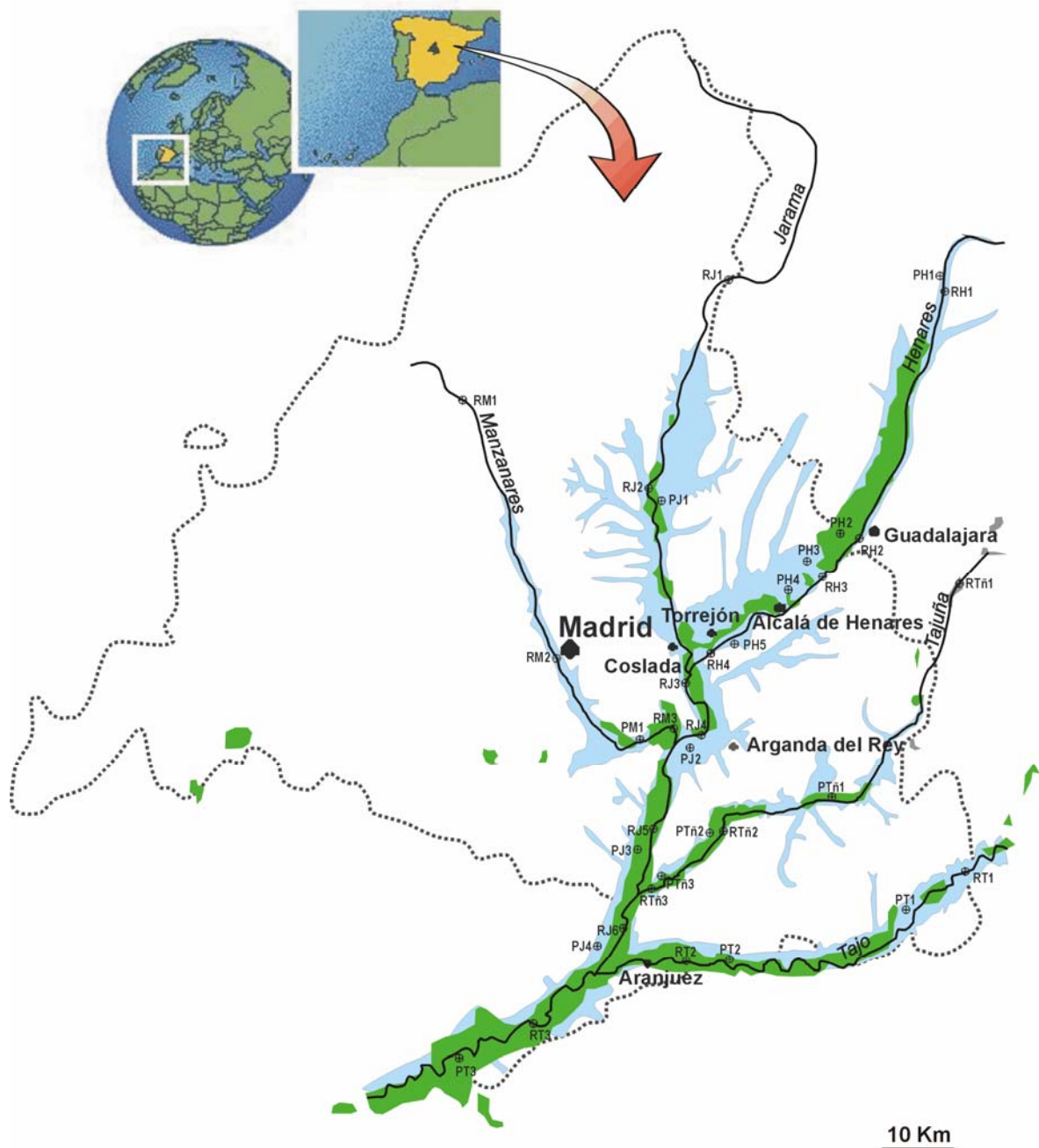


Figura 29. Localización de las estaciones de muestreo en los ríos y en el acuífero aluvial. En color azul: Extensión del acuífero aluvial sobre los depósitos cuaternarios de la cuenca del Jarama (incluyendo una parte de la cuenca del Tajo). En color verde: Distribución del área agrícola de regadío en la Comunidad de Madrid (fuente: MAPYA, 2005). Se muestra la situación de los principales núcleos urbanos (>25000 habitantes). Location of the sampling stations on the rivers and alluvial aquifer. Blue: Extent of the alluvial aquifer in the quaternary deposits of the Jarama catchment (including a part of the Tajo catchment). Green: Distribution of irrigated agriculture in Comunidad de Madrid (source: MAPYA, 2005). Main urban areas are shown (>25000 inhabitants).

Tabla 20. Parámetros de localización de las estaciones de muestreo, objetivos de calidad establecidos en el Plan Hidrológico de la Cuenca del Tajo y clasificaciones del agua según la dureza y el diagrama de Piper. Location parameters of the sampling stations, objectives of water quality in Plan Hidrológico de la Cuenca del Tajo and classifications based on the water hardness and the Piper diagram.

Estación	Enclave	Coordenadas UTM	Altitud (m)	Objetivos de calidad Plan Hidrológico	Dureza		Diagrama de Piper
					°F	Clasificación	Clasificación
RH1	Río Henares	30T 0490257 4521152	700	A3	50	dura	sulfatada cálcica
RH2	Río Henares	30T 0480489 4491619	685	A3	60	muy dura	sulfatada cálcica
RH3	Río Henares	30T 0480458 4491621	622	-	49	dura	sulfatada cálcica
RH4	Río Henares	30T 0461100 4476681	566	-	48	dura	sulfatada cálcica
RM1	Río Manzanares	30T 0424998 4510670	910	A2	1	muy blanda	bicarbonatada sódica
RM2	Río Manzanares	30T 0436721 4479229	664	-	10	blanda	bicarbonatada sódica
RM3	Río Manzanares	30T 0455431 4463738	540	-	36	dura	bicarbonatada sódica
Rtñ1	Río Tajuña	30T 0499474 4491742	755	A2	31	medianam. dura	bicarbonatada cálcica
Rtñ2	Río Tajuña	30T 0451511 4432779	511	A3	74	muy dura	sulfatada cálcica
Rtñ3	Río Tajuña	30T 0451211 4442648	510	A3	78	muy dura	sulfatada cálcica
RJ1	Río Jarama	30T 0460729 4524400	916	A2	22	medianam. dulce	bicarbonatada cálcica
RJ2	Río Jarama	30T 0451866 4492768	603	A2	37	dura	sulfatada cálcica
RJ3	Río Jarama	30T 0456864 4471829	551	-	36	dura	sulfatada cálcica
RJ4	Río Jarama	30T 0458842 4464220	533	-	49	dura	sulfatada cálcica
RJ5	Río Jarama	30T 0454076 4454079	520	-	39	dura	sulfatada cálcica
RJ6	Río Jarama	30T 0448153 4437763	507	-	45	dura	sulfatada cálcica
RT1	Río Tajo	30T 0499442 4450505	730	A2	57	muy dura	sulfatada cálcica
RT2	Río Tajo	30T 0451507 4432708	514	A2	93	muy dura	sulfatada cálcica
RT3	Río Tajo	30S 0436933 4423813	491	A2	59	muy dura	sulf. clor. cálcica-sódica
PH1	Acuífero aluvial, Henares	30T 0489886 4520641	706	A3	30	medianam. dura	sulfatada cálcica
PH2	Acuífero aluvial, Henares	30T 0483281 4498618	652	A3	75	muy dura	sulfatada cálcica
PH3	Acuífero aluvial, Henares	30T 0478599 4493268	634	-	58	muy dura	sulf. bic. cálc. magnésica
PH4	Acuífero aluvial, Henares	30T 0475736 4485694	599	-	91	muy dura	sulf. cálcico magnésica
PH5	Acuífero aluvial, Henares	30T 0461997 4476072	576	-	168	muy dura	sulf. cálcico-magnésica
PM1	Acuífero aluvial, Manzanares	30T 0453886 4464873	546	-	178	muy dura	sulfatada cálcica
Ptñ1	Acuífero aluvial, Tajuña	30T 0472644 4453911	578	A3	131	muy dura	sulfatada cálcica
Ptñ2	Acuífero aluvial, Tajuña	30T 0459527 4447349	540	A3	104	muy dura	sulfatada cálcica
Ptñ3	Acuífero aluvial, Tajuña	30T 0452402 4443247	506	A3	108	muy dura	sulfatada cálcica
PJ1	Acuífero aluvial, Jarama	30T 0452814 4491800	587	A2	56	muy dura	sulfatada cálcica
PJ2	Acuífero aluvial, Jarama	30T 0458922 4463226	537	A2	54	muy dura	sulfatada cálcica
PJ3	Acuífero aluvial, Jarama	30T 0451776 4451772	510	-	67	muy dura	sulfatada cálcica
PJ4	Acuífero aluvial, Jarama	30T 0447148 4436826	487	-	203	muy dura	clor. sulfatada sódica
PT1	Acuífero aluvial, Tajo	30T 0484078 4438055	548	A2	163	muy dura	sulfatada cálcica
PT2	Acuífero aluvial, Tajo	30T 0453997 4434530	501	A2	115	muy dura	sulfatada cálcica
PT3	Acuífero aluvial, Tajo	30S 0429397 4420288	475	A2	86	muy dura	sulfatada cálcica

En cada campaña se realizaron medidas *in situ* de temperatura del agua, porcentaje de saturación de oxígeno, pH y conductividad eléctrica en todas las estaciones de muestreo (ríos y acuífero). Para ello se utilizó un sistema multiparamétrico portátil conectado a multisonda y kit pH/redox modelo YSI 556. Las medidas de coordenadas UTM y altitud se realizaron mediante un GPS modelo Garmin GPS 12. Se efectuaron anotaciones sobre los usos del suelo en cada punto de muestreo (zona natural, uso terciario, erial, agricultura de regadío, tipo de cultivo, tipo de riego, etc.). En los pozos también se midió la profundidad del nivel freático, mediante un Hidronivel Meyer. Se extrajeron muestras de agua de tipo simple en los ríos, e integradas cada dos metros de profundidad en los pozos. Las muestras de agua de pozo se recogieron mediante una botella muestreadora de apertura horizontal de 2,5 L, o bien usando un Hidronivel Meyer dotado de botella tomamuestras. Sobre cada muestra se analizaron los siguientes parámetros: nitrógeno total, nitrato, nitrito, amonio, fósforo total, sulfatos, carbonatos, bicarbonatos, cloruros, calcio, potasio, magnesio, sodio, sílice y demanda química de oxígeno (DQO). Los aniones se determinaron mediante cromatografía iónica, mientras que para el análisis de cationes se utilizó la espectrometría de emisión ICP-AES (plasma de acoplamiento inductivo). Se realizaron clasificaciones del agua según la dureza y según el contenido iónico (diagrama de Piper). La DQO se determinó mediante la técnica del dicromato potásico (APHA, 1998). El nitrógeno total y el fósforo total por colorimetría, el primero mediante el método 2.6-dimetil fenol (Lange, 1998) y el segundo mediante el método del fosfomolibdeno (Murphy & Riley, 1962). Para la determinación del amonio se usó el método colorimétrico del indofenol azul (Lange, 1998).

El cociente N/P se calculó a partir de las medidas de nitrógeno total y de fósforo total, y se utilizó como un indicador del origen agrícola o urbano de la contaminación por nitrógeno. En aguas naturales no contaminadas, o cuando se sospecha que la procedencia del enriquecimiento en nitrógeno es de origen urbano (efluentes de depuradora) los valores de cociente N/P se encuentran en torno a 12-16 (San Diego-McGlone *et al.*, 2000). Valores más elevados (que pueden superar en uno y en dos órdenes de magnitud los anteriores) podrían indicar contaminación de origen agrícola. Esto se debe a que en suelos básicos o muy ricos en calcio, como los del área de estudio (Guerra y Monturiol, 1970; Monturiol y Alcalá 1990), o bien cuando el agua de riego es calcárea (Tabla 20), el fósforo pasa rápidamente a ser insoluble, a diferencia del nitrato, y no presenta problemas de lixiviación (College of Agricultural Sciences, Agricultural Research and Cooperative Extension, 2001).

Con el objetivo explorar la relación entre la superficie dedicada al regadío en el área de influencia de cada punto de muestreo del acuífero y los niveles de nitrato observados, se elaboró una variable denominada "superficie de regadío aguas arriba de cada pozo". Para ello se superpuso el mapa de las superficies destinadas a agricultura de regadío (MAPYA, 2005) y el mapa con los puntos de muestreo situados sobre el acuífero aluvial (Fig. 29), a fin de estimar las distancias lineales máximas (en Km) indicadoras de la extensión agrícola aguas arriba de cada pozo.

Los mapas de isolíneas de concentración de nitrato en el acuífero aluvial se elaboraron a partir de las concentraciones de nitrato obtenidas en cada punto, trazando isolíneas por interpolación triangular e interpretativa, teniendo en cuenta el sentido del flujo del agua. En los mapas de isolíneas de nitrato también se representa la distribución del contenido en nitrógeno total en los ríos de la cuenca.

Los datos de precipitación se obtuvieron de una estación meteorológica modelo Vantage Pro Plus situada en la zona media del área de estudio (Finca Experimental La Poveda CCMA-CSIC). La información geológica y edáfica se recopiló a partir de ITGME-CAM (1988), Guerra y Monturiol (1970) y Monturiol y Alcalá (1990).

4.3.3. Resultados y discusión

La distribución del territorio destinado a la agricultura de regadío en la Comunidad de Madrid (MAPYA, 2005) presenta un apreciable solapamiento con los tramos medios y bajos del acuífero aluvial situado en los depósitos cuaternarios (Fig. 29). Durante la campaña de marzo se observó la dominancia de rastrojeras de cereal de invierno, mientras que en el verano el cultivo principal era el maíz, seguido de hortalizas y otras forrajeras. Cultivos arbóreos, viñedos, zonas de recuperación de soto, eriales y áreas destinadas a uso terciario, coexistían con los cultivos herbáceos, aunque en menor extensión. Durante la campaña de agosto se constató el uso generalizado del riego por inundación en los cultivos de maíz, alfalfa y arbóreos de las zonas correspondientes a las estaciones PH2, PH3, PJ3, PT1 y PT2, mientras que en el resto de la superficie dedicada al regadío se aplicaba riego por aspersión.

La escasa profundidad del nivel freático en el área de estudio (valor medio anual \pm desviación estándar: 4.3 ± 1.9 m; Fig. 30) y la elevada permeabilidad del suelo (mayoritariamente de tipo Fluvisol, Luvisol) y del sustrato litológico (gravas arenas y limos en fondos de valle y primeras terrazas aluviales), confieren una alta vulnerabilidad al acuífero aluvial, ya referida con anterioridad por Navas *et al.* (1998). Las variaciones invierno-verano del nivel freático revelan una situación singular, observándose una clara inversión en la dinámica natural de recarga del acuífero en amplias zonas del mismo (Fig. 30). El notable ascenso del nivel freático durante agosto de 2005 en los puntos PH3, Pñ3, PJ3, PJ4, PT1, PT2 y PT3 respecto a los niveles de marzo, podría explicarse por las recargas procedentes de los retornos de riego (Arauzo *et al.* 2007; Martínez-Bastida *et al.* 2007), puesto que apenas se registraron precipitaciones (aporte total de 29 mm entre marzo y agosto de 2005). En los puntos en los que se practica el riego por inundación, el ascenso estival del nivel freático fue significativamente superior con relación al resto de los puntos del acuífero (test t de Student: $t=3.74$, $p<0.01$). La procedencia mayoritariamente fluvial de las aguas de riego en la cuenca del Jarama, en un contexto de prácticas de riego poco optimizadas y alta permeabilidad de la zona no saturada, favoreció el trasvase artificial de agua desde la red fluvial al acuífero aluvial, alterando la dinámica hídrica natural en el sistema río-acuífero.

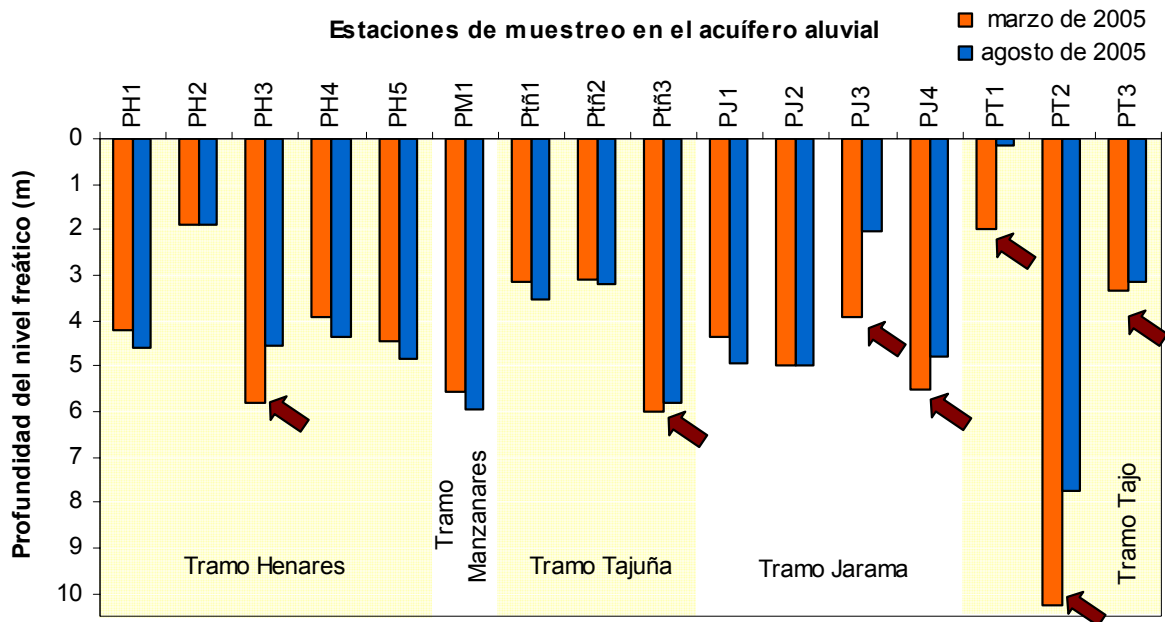


Figura 30. Nivel freático del acuífero aluvial al final del invierno (tras la recarga invernal) y durante el verano de 2005 (periodo de máxima demanda de agua para riego agrícola). Las flechas señalan los puntos del acuífero en los que se produjeron ascensos del nivel freático durante el verano. Phreatic level of the alluvial aquifer at the end of the winter (after winter recharge) and during the summer of 2005 (highest water demand for agriculture irrigation). The arrows show the points of the aquifer where a higher phreatic level were observed during summer.

La composición iónica del agua en la red fluvial y en el acuífero aluvial se representa en el diagrama de Piper de la figura 31. En la cuenca domina el agua sulfatada-cálcica (con ciertas variaciones en concordancia con el contexto geológico local), si bien el río Manzanares presenta un agua de tipo bicarbonatada sódica y las cabeceras del Jarama y el Tajuña de tipo bicarbonatada cálcica (Tabla 20). La clasificación según la dureza del agua muestra tipologías que varían de dura a muy dura, tanto en los ríos como en el acuífero, excluyendo las zonas de cabecera y tramo medio del río Manzanares, de tipo muy blanda a blanda (Tabla 20). En las figuras 32 y 33 se representan los parámetros de calidad analizados en la red fluvial y en el acuífero aluvial. En general, se observa un buen nivel de calidad del agua en las zonas altas del sistema río-acuífero. Sin embargo, en los puntos RM3, Rtñ2, Rtñ3, RJ3, RJ4, RJ5, RJ6, RT2 y RT3 de la red fluvial no se alcanzan los objetivos de calidad establecidos en el Plan Hidrológico de la Cuenca del Tajo (R.D. 1664/1998; Orden 18236 de 13 de agosto de 1999). Se observan valores muy elevados de amonio y DQO en el tramo bajo del río Manzanares, el tramo medio-bajo del Jarama y el tramo del Tajo posterior la incorporación del Jarama, atribuibles a la incorporación de efluentes de aguas residuales tratadas, procedentes de los principales núcleos urbanos (Fig. 29). En el tramo bajo del río Manzanares también se excede el límite fijado para el fósforo (igualmente explicable por los aportes urbanos). Los tramos medio del Henares y medio-bajo del Tajuña, localizados en el área de influencia de facies margo-yesíferas del Mioceno, presentan valores de conductividad eléctrica por encima del valor de referencia. Respecto a la calidad del agua en el acuífero aluvial, la conductividad y la concentración de nitrato también exceden los límites

establecidos como objetivos de calidad en el Plan Hidrológico en una parte considerable de su extensión (Fig. 32 y 33), lo cual imposibilita su uso como reserva para abastecimiento y confiere un grado de restricción para el uso en riego agrícola de moderado a severo (Ayers & Westcot, 1985).

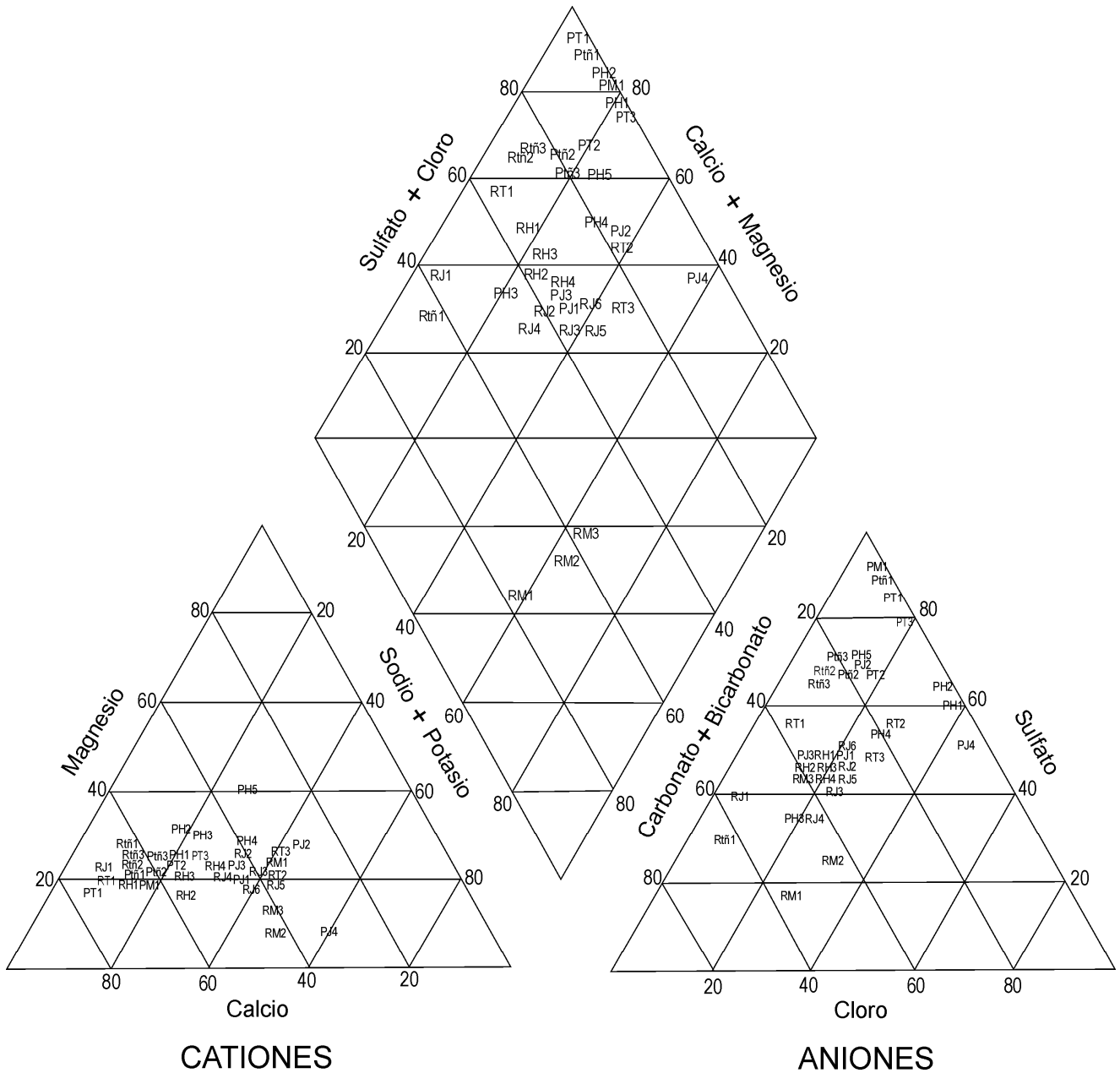


Figura 31. Diagrama de Piper. Piper diagram.

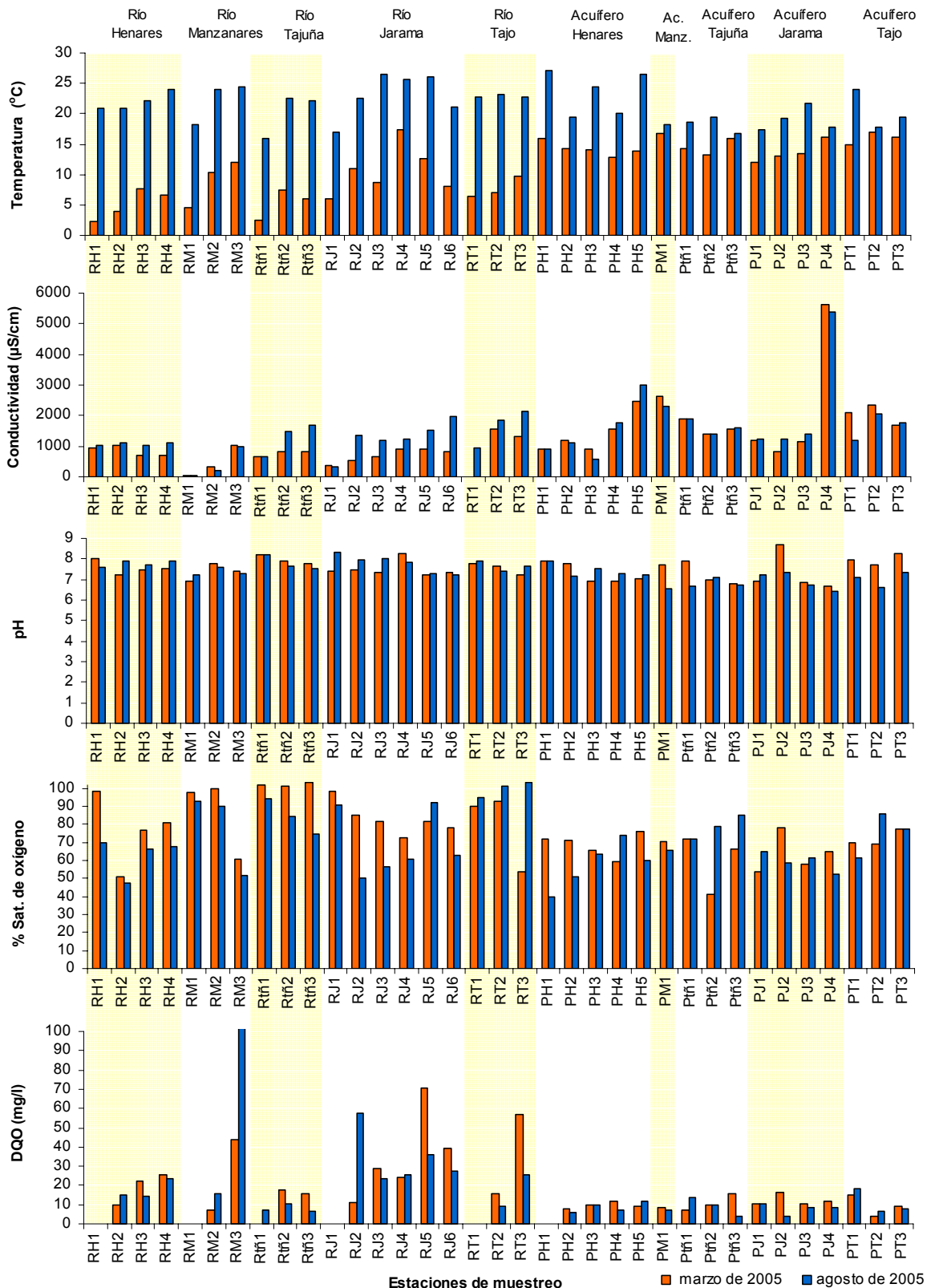


Figura 32. Temperatura del agua, conductividad eléctrica, pH, porcentaje de saturación de oxígeno y DQO en los ríos y en el acuífero aluvial al final del invierno y durante el verano de 2005. Water temperature, electric conductivity, pH, percentage of dissolved oxygen and QOD in the rivers and alluvial aquifer at the end of the winter and during the summer of 2005.

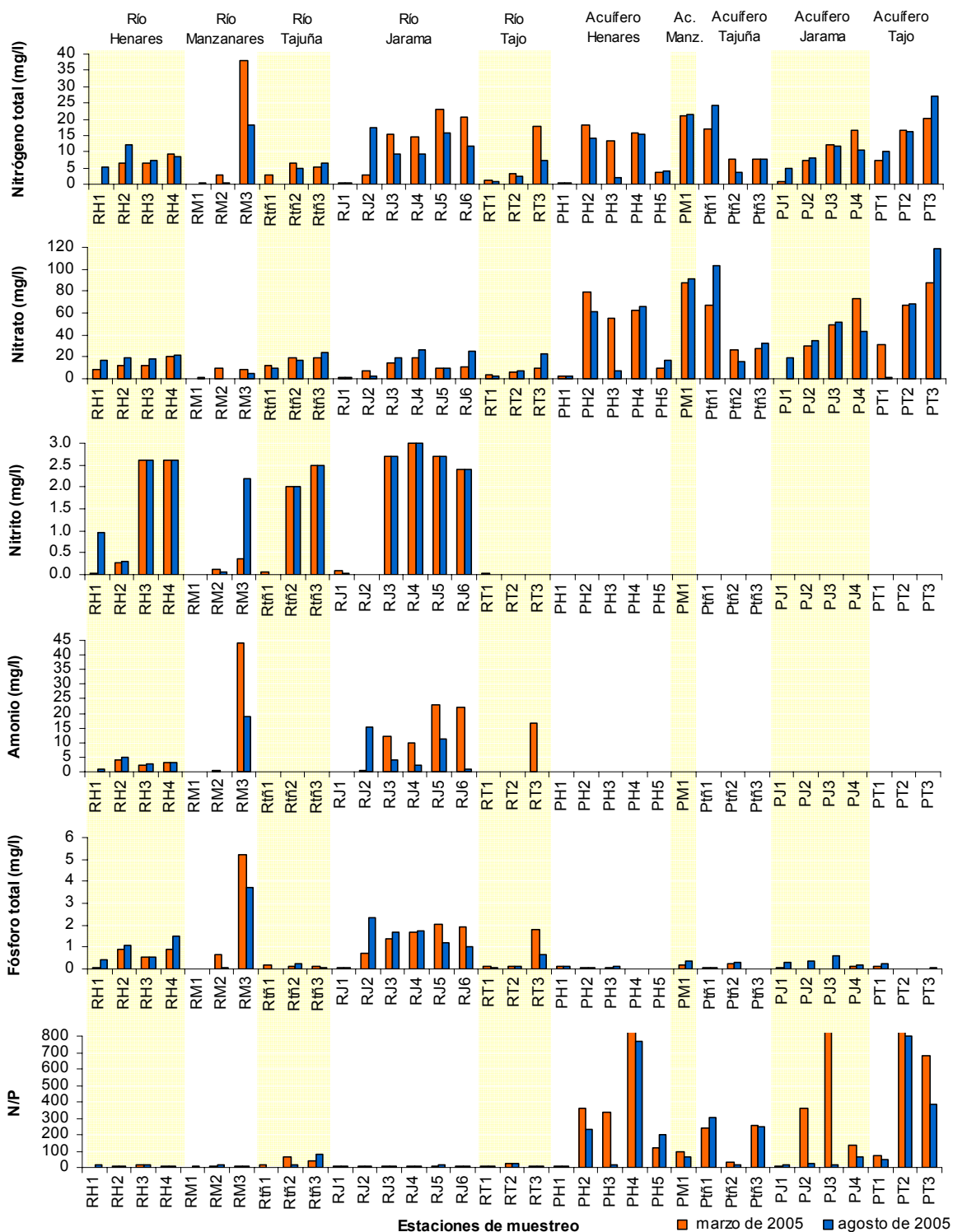


Figura 33. Nitrógeno total, nitrato, nitrito, amonio, fósforo total y cociente N/P en los ríos y en el acuífero aluvial al final del invierno y durante el verano de 2005. Total nitrogen, nitrate, nitrite, ammonia, total phosphorous and N/P ratio in the rivers and alluvial aquifer at the end of the winter and during the summer of 2005.

En la red fluvial el nitrógeno total presentó una distribución creciente desde las zonas de cabecera hacia los tramos bajos de cada subcuenca (Fig. 33). En el acuífero aluvial, sin embargo, no se apreció siempre un patrón similar, apareciendo áreas con mayores concentraciones de nitrógeno en los tramos medios de las subcuencas del Henares y el Tajuña (Fig. 33). Las diferentes formas químicas del nitrógeno tampoco mostraron una distribución uniforme en el sistema río-acuífero. Al ser la zona no saturada un sistema oxidante abierto, la forma química dominante en todo el acuífero aluvial es el nitrato (Fig. 33). Sin embargo, en los tramos medios y/o bajos de los ríos Manzanares, Jarama, Henares y Tajo (después de la incorporación del Jarama) el amonio es con frecuencia más abundante que el nitrato y las concentraciones de nitrito son generalmente muy elevadas (Fig. 33), en concordancia con los valores máximos de DQO y fósforo total y los valores más bajos en saturación de oxígeno (Fig. 32 y 33), parámetros todos ellos que indican la incorporación de aguas residuales urbanas con un mayor o menor grado de tratamiento.

En la figura 34 se muestran los mapas de distribución del contenido en nitrato en el acuífero aluvial de la cuenca del Jarama y parte de la cuenca del Tajo (a su paso por la Comunidad de Madrid) durante las dos campañas de muestreo. Se estima que el 36% del área total del acuífero aluvial presentó concentraciones de nitrato superiores a 50 mg/l (límite máximo establecido por la Directiva 91/676/CEE), el 25 % entre 25 y 50 mg/l (la Directiva 75/440/CEE establece un límite guía de 25 mg/l), y únicamente en el 39 % se registraron concentraciones inferiores a 25 mg/l. La distribución espacial del nitrato no presentó incrementos importantes entre el final del invierno y el periodo estival, salvo en el tramo medio del Tajuña, el tramo bajo del Jarama y el tramo del Tajo posterior a la incorporación del Jarama, con concentraciones de nitrato entre 75 y 125 mg/l. Arauzo et al. (2006a y b) observaron una dinámica invierno-verano en la concentración de nitrato mucho más acusada en los acuíferos aluviales de la cuenca del Oja-Tirón (La Rioja - Castilla y León) explicable, en ese caso, por la alta tasa de recarga de los mismos al final del invierno, que permitía cierta recuperación temporal.

A diferencia del acuífero aluvial, el nitrógeno en los ríos de la cuenca del Jarama aparece bajo distintas formas químicas (Fig. 33), de ahí que en la figura 34 se opte por su representación como nitrógeno total. Ya se ha mencionado el probable origen urbano del nitrógeno en los tramos contaminados de los ríos (Fig. 34), sólo cabe precisar que no se aprecian diferencias importantes en los niveles de contaminación fluvial por nitrógeno entre el invierno el verano.

En áreas tan antropizadas como la que nos ocupa existe un amplio grado de incertidumbre en el diagnóstico de las fuentes de contaminación difusa de los recursos hídricos. Una primera aproximación visual nos ha permitido apreciar el solapamiento entre la distribución de las áreas destinadas al regadío en la Comunidad de Madrid (Fig.29) y las zonas que presentan máximas concentraciones de nitrato en el acuífero aluvial (Fig 34). Las correlaciones significativas entre la concentración de nitrato en el acuífero y la extensión dedicada al regadío aguas arriba de cada pozo, y entre la concentración de nitrato y el cociente N/P en todas las estaciones (Tabla 21) vienen a reforzar esta hipótesis. El cociente N/P se ha utilizado en este caso como un indicador

del origen agrícola o urbano del nitrógeno (véase Metodología), prescindiendo de su uso común como indicador del factor limitante para el desarrollo de procesos de eutrofización. En la mayoría de los suelos españoles el fósforo se encuentra en forma de fosfatos tricálcicos, insolubles en agua, que lentamente pasan a la solución del suelo. La escasa solubilidad del fósforo en este tipo de suelos confiere al cociente N/P un interesante valor como indicador de la existencia de procesos de lixiviación de nitrato procedente de los fertilizantes hacia las masas de agua de la zona saturada. En la figura 33 se observan valores bajos en el cociente N/P en los ríos y en los tramos altos del acuífero, correspondientes a zonas no contaminadas o a zonas contaminadas por nitrógeno de procedencia urbana. El acuífero aluvial, sin embargo, presenta valores muy elevados en los tramos medios y/o bajos de cada una de las subcuencas (Fig. 33), en concordancia con las áreas destinadas al regadío.

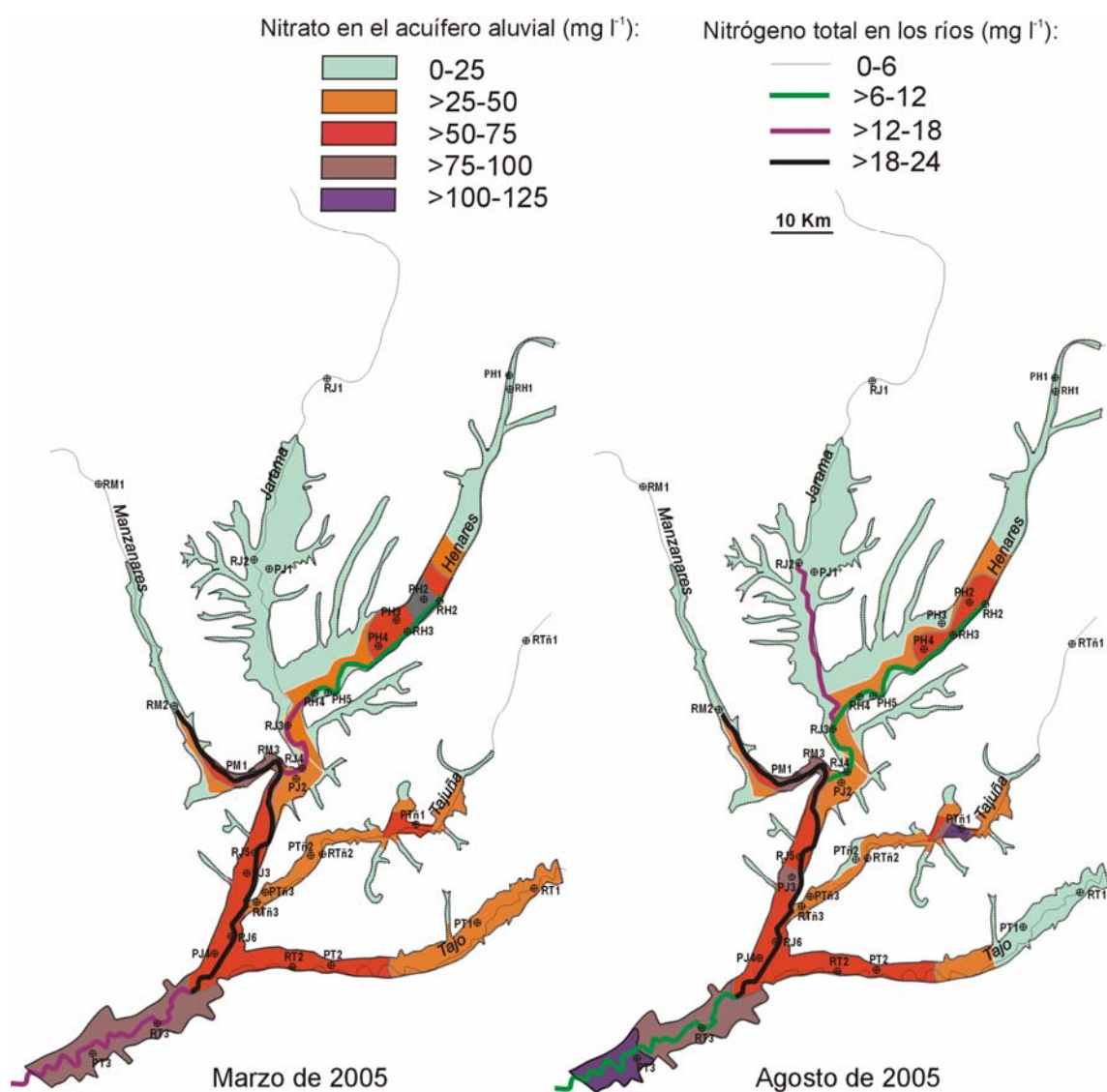


Figura 34. Distribución del contenido en nitrato en el acuífero aluvial y del contenido en nitrógeno total en los ríos, al final del invierno y durante el verano de 2005. Nitrate distribution in the alluvial aquifer and total nitrogen content in the rivers, at the end of the winter and during the summer of 2005.

Tabla 21. Correlaciones de Pearson entre la concentración de nitrato en las estaciones de muestreo del acuífero y la superficie de regadío aguas arriba de cada pozo, y entre la concentración de nitrato y el cociente N/P en todas las estaciones de muestreo, durante las campañas de marzo y agosto de 2005. *: Significación estadística para $p < 0.05$; ***: Significación estadística para $p < 0.001$. Pearson correlations between the nitrate content in the aquifer and the upstream irrigation area for each well, and between the nitrate content and the N/P ratio in all sampling stations, during March and August 2005. *: Statistical significance at $p < 0.05$; ***: Statistical significance at $p < 0.001$.

	[NO ₃] marzo 2005	[NO ₃] agosto 2005
Superficie de regadío aguas arriba de cada pozo (estaciones de acuífero)	0.61* (n=16)	0.49* (n=16)
N/P (estaciones fluviales y de acuífero)	0.59*** (n=35)	0.60*** (n=27)

En términos generales puede decirse que la contaminación por nitrato del acuífero aluvial es atribuible a la lixiviación de los fertilizantes, debido a las malas prácticas de riego y abonado, al sustrato muy permeable y a la escasa profundidad del nivel freático. Debe excluirse la zona del acuífero en el tramo bajo del Manzanares, con escasa dedicación a la agricultura, niveles muy elevados de contaminación fluvial y cociente N/P moderado, datos que apuntan más bien a un origen urbano del nitrógeno. En el tramo medio-bajo del Jarama y el tramo del Tajo posterior a la incorporación del Jarama debe considerarse que el nitrógeno del acuífero aluvial procede de fuentes difusas de origen mixto (efecto aditivo agrícola y urbano; Fig. 34). En estos tramos el riego en exceso con agua fluvial contaminada por nitrógeno de origen urbano, genera retornos de riego en los que se suma la carga de nitrógeno lixiviado procedente de los fertilizantes y la del agua de riego (Esteller, 2002).

A pesar de la complejidad del área de estudio, debido a la intensa presión antrópica, estos resultados proporcionan una base científica preliminar para considerar la posible declaración de los aluviales cuaternarios de la cuenca del Jarama como Zona Vulnerable a la contaminación por nitrato de origen agrícola en la Comunidad de Madrid, tal como indica la Directiva 91/676/CEE. La Directiva Marco del Agua no sólo establece como uno de sus objetivos el conocimiento de los procesos de interacción entre las aguas superficiales y subterráneas a escala de cuenca, sino también el estudio de los flujos de los contaminantes entre las distintas partes del ciclo hidrológico y del impacto sobre los ecosistemas acuáticos y terrestres. Iniciar la aplicación de “buenas prácticas agrícolas” en las Vegas de la Comunidad de Madrid y generalizar la depuración terciaria en las áreas urbanas de la cuenca, son iniciativas esenciales para poder afrontar el problema de la contaminación por nitrógeno de los recursos hídricos en el sistema “río-acuífero aluvial” de la cuenca del Jarama.

4.3.4. Conclusiones

1. Se ha realizado una caracterización hidroquímica del sistema “río-acuífero aluvial” situado en los depósitos cuaternarios de la cuenca del Jarama (Comunidad de Madrid, España), incluyendo el río Jarama, sus afluentes Henares, Manzanares y Tajuña, una parte del río Tajo (a su paso por la Comunidad de Madrid), y el acuífero aluvial asociado a dicha red fluvial. Se han determinado los niveles de contaminación por nitrógeno, se han identificado las formas químicas de nitrógeno dominantes en cada parte del sistema río-acuífero y se ha evaluado el papel de los usos agrícolas y urbanos como fuente de nitrógeno en el proceso de contaminación del agua.
2. La naturaleza permeable de los sustratos aluviales, la escasa profundidad del nivel freático y las labores agrícolas de fertilización y riego en exceso, son los factores principales que determinan el desarrollo de los procesos lixiviación de nitrato. En el área de estudio confluyen estos factores de riesgo, lo cual confiere un alto grado de vulnerabilidad para sus recursos hídricos.
3. La procedencia mayoritariamente fluvial de las aguas de riego favoreció el trasvase de agua desde la red fluvial al acuífero aluvial, alterándose la dinámica hídrica natural del sistema río-acuífero. Las variaciones invierno-verano del nivel freático revelaron una inversión en la dinámica natural de recarga del acuífero, observándose ascensos de nivel en algunas zonas durante el verano, relacionados con los retornos de riego.
4. En la red fluvial el nitrógeno total presentó una distribución creciente desde las zonas de cabecera hacia los tramos bajos de cada subcuenca. En el acuífero aluvial no se apreció un patrón similar, observándose una clara concordancia con la distribución de las zonas dedicadas a regadío.
5. La forma química de nitrógeno dominante en el acuífero aluvial fue el nitrato (de origen agrícola). En los tramos medios y/o bajos de los ríos Manzanares, Jarama, Henares y Tajo (después de la incorporación del Jarama) el amonio fue con frecuencia más abundante que el nitrato, y el nitrito presentó concentraciones elevadas (de origen urbano).
6. A partir de los mapas de distribución del contenido en nitrato en el acuífero aluvial se estima que el 36% del mismo presentó concentraciones superiores a 50 mg/l, el 25 % entre 25 y 50 mg/l, y el 39 % inferiores a 25 mg/l.
7. El cociente N/P, utilizado como indicador del origen agrícola o urbano del nitrógeno, presentó valores bajos en los ríos y en los tramos altos del acuífero (zonas no contaminadas, o contaminadas por nitrógeno de procedencia urbana). En el acuífero aluvial se registraron valores muy elevados en los tramos medios y/o bajos de cada una de las subcuencas, en concordancia con las áreas destinadas a regadío. El origen mixto (agrícola y urbano) del nitrógeno en el acuífero en tramo medio-bajo del Jarama y en la zona del Tajo posterior a la incorporación del Jarama, se explica por el efecto aditivo de la carga de nitrógeno procedente

de la lixiviación de los fertilizantes y la carga de nitrógeno de las aguas de riego (extraídas en tramos fluviales contaminados por efluentes urbanos).

8. Los resultados de este trabajo proporcionan una base científica para considerar la posible declaración de los aluviales cuaternarios de la cuenca del Jarama como Zona Vulnerable a la contaminación por nitrato de origen agrícola en la Comunidad de Madrid, tal como se establece en la Directiva 91/676/CEE.

Agradecimientos. Este Proyecto de Investigación ha sido financiado por la Consejería de Educación de la Comunidad de Madrid, el Fondo Europeo para Desarrollo Regional y el Fondo Social Europeo (Ref.: GR/AMB/0745/2004). La Consejería de Educación de la Comunidad de Madrid y el Fondo Social Europeo han colaborado con la dotación de una beca de Formación de Personal Investigador.

4.3.5. Bibliografía

- ABRANTES, N., R. PEREIRA & F. GONCALVES. 2006. First step for an ecological risk assessment to evaluate the impact of diffuse pollution in lake Vela (Portugal). *Environ. Monitoring Assessment*, 117: 411-431.
- APHA, 1998. *Standard methods for the examination of water and wastewater*. 20th Ed. American Public Health Association, American Water Works Association and Water Environment Federation. USA. 1134 pp.
- ARAUZO, M., J. J. MARTÍNEZ-BASTIDA y M. VALLADOLID. 2006a. Dinámica espacio-temporal del contenido en nitrato de las aguas superficiales y subterráneas en la cuenca del río Oja (La Rioja, España): vulnerabilidad del acuífero aluvial. *Limnetica*, 25: 753-762.
- ARAUZO, M., M. VALLADOLID y J. J. MARTÍNEZ-BASTIDA. 2006b. *Contaminación por nitrato en los acuíferos aluviales del Oja y el Tirón. Una aproximación a escala de cuenca*. CCMA-CSIC. Madrid. 59 pp.
- ARAUZO, M., J. A. DÍEZ, J. J. MARTÍNEZ-BASTIDA, M. VALLADOLID y P. HERNÁIZ. 2007. Comparación de un método directo y un método indirecto para la estimación del drenaje y el balance hídrico en la zona no saturada. En: *Estudios de la zona no saturada, Vol. VIII, ZNS'07*. J. V. Giráldez y F.J. Jiménez (eds.): 77-82. Universidad de Córdoba, CSIC, Junta de Andalucía. Córdoba.
- AYERS, R. S. & D. W. WESTCOT. 1985. *Water quality for agriculture. FAO Irrigation and Drainage. Paper, n° 29*. Food and Agriculture Organization of the United Nations. Rome. 174 pp.
- BALL, D. F., A. M. MACDONALD & A. LILLY. 2005. Agriculture and diffuse pollution: groundwater nitrate vulnerable zones in Scotland. *Scottish J. Geology*, 41: 61-68.
- COLLEGE OF AGRICULTURAL SCIENCES, AGRICULTURAL RESEARCH AND COOPERATIVE EXTENSION. 2001. *Managing phosphorus for agriculture and the environment*. The Pennsylvania State University, USA. 16 pp.
- CONFEDERACIÓN HIDROGRÁFICA DEL TAJO. 2005a. *Redes de control. Calidad de agua*. www.chtajo.es/redes/calidad.htm.
- CONFEDERACIÓN HIDROGRÁFICA DEL TAJO. 2005b. *Informe anual de las aguas subterráneas de la Confederación Hidrográfica del Tajo, año 2005*. Confederación Hidrográfica del Tajo, Madrid. Memoria de 23 pp. + 10 Anexos.
- ESTELLER, M. V. 2002. Vulnerabilidad de acuíferos frente al uso de aguas residuales y lodos en agricultura. *Revista Latino-Americana de Hidrogeología*, 2: 103-113.
- FAO. 1991. *Legislation and Measures for the Solving of Environmental Problems Resulting from Agricultural Practices (With Particular Reference to Soil, Air and Water), Their Economic Consequences and Impact on Agrarian Structures and Farm Rationalization*. Report N° 7. United Nations, Geneva. 53 pp.
- FORMAN, D. 2004. Commentary: Nitrites, nitrates and nitrosation as causes of brain cancer in children: epidemiological challenges. *Internat. J. Epidemiology*, 33: 1216-1218.

- GERRA, A. y F. MONTURIOL. 1970. *Mapa de suelos de la provincia de Guadalajara*. Escala 1:250.000. Instituto Nacional de Edafología y Agrobiología José María Albareda, CSIC, Madrid. Memoria de 89 pp. + 1 mapa.
- HALL, M. D., M. J. SHAFFER, R. M. WASKOM & J. A. DELGADO. 2001. Regional nitrate leaching variability: What makes a difference in northeastern Colorado. *J. Am. Water Res. Ass.*, 37:130-150.
- HEATHWAITE, A. L., P. F. QUINN & C. J. M. HEWETT. 2005. Modelling and managing critical source areas of diffuse pollution from agricultural land using flow connectivity simulation. *J. Hydrol.*, 304: 446-461.
- ITGME-CAM 1988. *Atlas geocientífico del medio natural de la Comunidad de Madrid*. Ed: Instituto Tecnológico Geominero de España y Comunidad de Madrid. Madrid. Memoria de 83 pp. + 7 mapas.
- INSTITUTO TECNOLÓGICO GEOMINERO DE ESPAÑA. 1998. *Mapa de contenido en nitrato de las aguas subterráneas en España*. Escala 1:1.500.000. Ministerio de Medio Ambiente. Madrid. Memoria de 45 pp. + 1 mapa.
- KNAPP, M. F. 2005. Diffuse pollution threats to groundwater: a UK water company perspective. *Quarterly J. Engin. Geol. Hydrogeol.*, 38: 39-51.
- LANGE, 1998. *Handbook of photometrical operation analysis*. LASA/IP/CADAS/ISIS. Germany. 320 pp.
- MAPYA, 2005. *Mapa de cultivos y aprovechamientos de España*. Escala 1:50.000. Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación. www.mapa.es
- MARTÍNEZ-BASTIDA, J. J., M. ARAUZO, DÍEZ, J. A, M. VALLADOLID y P. HERNÁIZ. 2007. The influence of irrigation on soil water dynamics and nitrate leaching. En: *15th N Workshop: Towards a better efficiency in N use*. A.D. Bosch, M.R. Teira y J.M. Villar (eds.): 191-193. Universitat de Lleida, RUENA. Lleida.
- MINISTERIO DE MEDIO AMBIENTE. 2001. *Caracterización de las fuentes agrarias de contaminación de las aguas por nitratos*. Secretaría de estado de Aguas y Costas, Dirección General de Obras Hidráulicas y Calidad de Aguas. Madrid. Memoria de 151 pp. + 11 mapas.
- MONTURIOL, F. y L. ALCALÁ. 1990. *Mapa de capacidad potencial de uso agrícola de la Comunidad de Madrid*. Escala 1:200.000. Consejería de Agricultura y Cooperación, Comunidad de Madrid y Consejo Superior de Investigaciones Científicas. Madrid. Memoria de 3 pp. + 1 mapa.
- MORALES-SUÁREZ, M.M., A. LLOPIS-GONZÁLEZ & M.L. TEJERIZO-PÉREZ . 1995. Impact of nitrates in drinking water on cancer mortality in Valencia, Spain. *Eur. J. Epidemiol.*, 11: 15-21.
- MURPHY, J. & J. P. RILEY. 1962. A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters. *Anal. Chim. Acta*, 27: 31-36.
- NAVAS, E., M. GARCÍA, R. LLAMAS y J. VRBA. 1998. La vulnerabilidad de las aguas subterráneas en el Plan Regional de la Comunidad Autónoma de Madrid. En: *Jornadas sobre la contaminación de las aguas subterráneas: un problema pendiente*: 429-436. AIH-GE. Valencia.
- NEAL, C. & H. P. JARVIE. 2005. Agriculture, community, river eutrophication and the water framework directive. *Hydrol. Processes*, 19: 1895-1901.
- NIXON, S. C., T. J. LACK, D. T. E. HUNT, C. LALLANA & A. F. BOSCHET. 2000. *¿Es sostenible el uso del agua? Situación, perspectivas y problemas*. Informe de evaluación ambiental, Agencia Europea de Medio Ambiente. Copenhague. 36 pp.
- SAN DIEGO-MCGLONE, M. L., V. S. SMITH & V. F. NICOLAS. 2000. Stoichiometric interpretations of C:N:P ratios in organic waste material. *Marine Poll. Bulletin*, 40: 325-330.
- SANDOR, J., I. KISS, O. FARKAS & I. EMBER. 2001. Association between gastric cancer mortality and nitrate content of drinking water: Ecological study on small area inequalities. *Europ. J. Epidemiol.*, 17: 443-447.
- THORPE, N. & A. SHIRMOHAMMADI A. 2005. Herbicides and nitrates in groundwater of Maryland and childhood cancers: A geographic information systems approach. *J. Environ. Sci. and Health Part C- Environmental Carcinogenesis & Ecotoxicology Reviews*, 23: 261-278.
- VARELA, M. 1994. *Nitrate contamination of drinking water source. International Workshop of health aspects of nitrate and its metabolite (particularly nitrite)*. Council of Europe. RIVM. Bilthoven, 8-10 noviembre 1994.



Muestreo del acuífero aluvial y determinación "in situ" de algunos parámetros físico-químicos



Riego en las Vegas de la Comunidad de Madrid: riego por gravedad (izquierda arriba), riego por aspersión (izquierda abajo) y vista de la Real Acequia del Jarama (derecha)

4.4. ESTUDIO DE CAMPO SOBRE LA IDONEIDAD DEL LÍSIMETRO CAPILAR PASIVO DE GEE PARA LA ESTIMACIÓN DEL DRENAJE Y EL NITRATO LIXIVIADO EN ÁREAS ALUVIALES



Lisímetro Capilar Pasivo de Gee

Título original:

Field evaluation of Gee Passive Capillary Lysimeters for monitoring drainage in non-gravelly and gravelly alluvial soils: a useful tool to estimate nitrogen leaching from agriculture

Agricultural Water Management (2009): en revisión

Field evaluation of Gee Passive Capillary Lysimeters for monitoring drainage in non-gravelly and gravelly alluvial soils: a useful tool to estimate nitrogen leaching from agriculture

Abstract. The development of accurate methodologies for monitoring drainage and evaluating nitrogen leaching from agricultural land is an absolute necessity, particularly considering the growing problem of nitrogen pollution of groundwater throughout *the* world. In this context, the Gee Passive Capillary Lysimeter appears to be an innovative tool that allows direct and continuous measurement of drainage and enables drainage water to be sampled for chemical analysis. The main objective of this study was to evaluate how the Gee Passive Capillary Lysimeter works in alluvial soils in an area with a Continental Mediterranean climate. The study was conducted at two agricultural field stations: Site 1 (central Spain), with a non-gravelly soil, and Site 2 (north of Spain), with a gravelly soil. An installation procedure that leaves part of the soil profile undisturbed was selected for the soil without gravel, whereas a procedure that may alter the soil physical properties was used for the gravelly soil. The experiment was carried out over two consecutive crop cycles at both field stations. Soil water balances were obtained through two different methods: a direct method based on direct measurements of drainage using the Gee Passive Capillary Lysimeter, and an indirect method based on the calculation of daily crop evapotranspiration. A statistical comparison of results obtained by the two methods showed no significant differences in estimates of drainage or crop evapotranspiration from both the non-gravelly and the gravelly soil. The efficiency of leachate collection with the Gee Passive Capillary Lysimeter in the non-gravelly soil was 101 ± 1 % (mean \pm standard deviation), while in the gravelly soil, it was 142 ± 52 %. Drainage and nitrogen leaching below the root zone were determined to be primarily triggered by excessive irrigation. This study helps to validate the use of the Gee Passive Capillary Lysimeter in gravelly and non-gravelly alluvial soils under irrigated agriculture and a Continental Mediterranean climate.

Keywords: Gee Passive Capillary Lysimeter, monitoring drainage, nitrogen leaching, gravelly and non-gravelly alluvial soils.

4.4.1. Introduction

Nitrogen pollution of groundwater from agriculture is a growing concern throughout the world (Spalding & Exner, 1993; Livingston & Cory, 1998; European Environment Agency, 1999; Nixon et al., 2000). Accordingly, sustainable management of water resources in agricultural settings has become a challenging issue for public administrations. In the European Union, the protection of waters against nitrogen pollution from agricultural sources is governed by the Nitrogen Directive (91/676/EEC; European Commission 1991), which aims to reduce existing pollution and prevent new polluting processes.

In recent years, several studies have been conducted on the polluted state of ground water bodies due to leaching of nitrogen from agricultural sources, describing the spatial-temporal distribution of the pollutant, the hydrogeological factors involved, and a possible linkage with land use (Schot & Vanderwall, 1992; Meinardi et al., 1995; Arrate et al., 1997; Clawges & Vowinkel, 1996; Hudak, 2000; Arauzo et al., 2006, 2008; Martínez-Bastida et al., 2006). Similarly, much research has been carried out on how to improve irrigation strategies and optimise dosing and application of nitrogen

fertilisers (Archer & Thompson, 1993; Rass et al., 1999; Domingo-Olivé et al., 2005; Quemada et al., 2006; Andreu et al., 2006). However, in order to gather reliable quantitative information on nitrogen leaching to ground water bodies, further and deeper understanding is required of the interactions between the unsaturated and saturated zones. Nitrogen leaching due to rain or irrigation is directly related to the drainage processes through the soil profiles (Sánchez-Pérez et al., 2003). There are numerous questions which need to be addressed before adopting any measure to regenerate river basins affected by diffuse nitrogen pollution (as Nitrogen Directive indicates), such as “when, how and why does leaching occur”, “what is the amount of nitrogen reaching the saturated zone”, “to what extent does land use account for nitrogen leaching”, “to what extent is it attributable to natural (edaphic, climatic and hydrogeological) factors”.

At present, certain methodological limitations prevent the accurate quantification of water fluxes and of the degree of nitrogen leaching associated with agricultural practises. A soil water balance takes into consideration the inputs, losses and storage of water in the soil profile, but while all the other components of the water balance can be either measured or estimated relatively easily and with some confidence, deep drainage has been typically computed, in a rather inaccurate way, as the remainder. Indirect methods for the measurement of water flow through the vadose zone, based either on dynamic representation of water flow from certain equations or on water volume balance over a period of time (Wagenet, 1986), typically suffer from uncertainties in the estimation of parameters such as hydraulic conductivity and evapotranspiration. On the other hand, direct methods (i.e., monolith lysimeters) modify the soil structure during the installation, which may give rise to preferential flow paths and alter the natural drainage patterns in the soil profile. To date, no standard methods have been adopted for the measurement of direct drainage and draining solution in the European Union (Ministerio de Medio Ambiente, 2001). Ramos & Kücke (1999) reviewed the methods of measurement of nitrogen leaching in agricultural soils, evaluating both methods of measurement of drainage and methods for estimating the nitrogen concentration in the soil solution. For measurement of drainage in particular, the authors cited indirect methods (i.e., those based on hydraulic gradient, water balance and simulation models) as the most widely used. As for limitations regarding the use of direct methods, they pointed out the local nature of the measurement and the modification of the soil structure during the installation as major problems.

Several studies on the efficiency of different models of lysimeter (direct methods), including pan (zero-tension) lysimeters, wick (fixed tension) lysimeters and equilibrium tension lysimeters, have been published in the last decade (Zhu et al., 2002, Masarik et al., 2004, Gee et al., 2005, van der Velde et al. 2005) and have shown that they all have their advantages and disadvantages. Pan lysimeters seem to operate reasonably well under very wet conditions and in soils with large macro-pores. However, as soils dry, and in fine soils, there is a tendency for water to divert around this type of lysimeter in response to water-potential gradients that exist in the soil at the device interface and the soil surrounding the lysimeter. There is therefore a tendency for this type of unit to underestimate water drainage (Zhue et al., 2002). To prevent divergence, Brye et al. (1999) developed an equilibrium tension lysimeter that maintains the equilibrium between the lysimeter

and the soil mass. This device can be manually adjusted so that the lysimeter suction matches the soil-water matric potential. Masarik et al. (2004) improved the design of Brye et al. (1999) introducing an automated tension control system that continuously matches the lysimeter tension to the soil-water matric potential of the surrounding soil. In the case of wick-type lysimeters, Gee et al. (2002, 2003) suggested that divergence could be further minimised by placing an extension tube (the divergence control tube) above the wick. Whatever the case, it seems clear that there is currently no perfect system for monitoring drainage. The system used should be chosen according to the objectives and specific field conditions (soil type, climate, land use) of the case in question. For this reason, more field studies are necessary to improve and validate this promising new generation of water fluxmeters.

A suitable procedure for monitoring drainage and evaluating nitrogen leaching should not only provide reliable information under field conditions, but should also be applicable in extensive field studies (i.e., studies conducted in nitrate vulnerable zones at the catchment and regional scale, in accordance with Nitrate and Water Framework Directives). This implies easy to handle and inexpensive equipment. In this context, the Gee Passive Capillary Lysimeter (also called the Drain Gauge; Decagon Devices, Pullman, Washington, USA) appears to be a promising tool that allows direct, continuous measurement of the deep drainage component of the soil water balance (Gee et al., 2002, 2004, 2005). It belongs to the group of wick (fixed tension) lysimeters, maintaining a fixed tension on the soil through the use of an inert wicking material (in this case, fibreglass). The Lysimeter is installed below the root zone, and a syringe, attached to the water reservoir sampling port of the Lysimeter, can draw drainage water samples out of the reservoir (Decagon Devices, 2006) for chemical analysis (i.e., nitrate, nitrite, ammonium, total nitrogen, etc.).

The main objective of this research was to evaluate the Gee Passive Capillary Lysimeter under field conditions in order to assess its accuracy for monitoring drainage and its utility for estimating nitrogen leaching in the non-gravelly and gravelly alluvial soils of central and northern Spain, under Continental Mediterranean climatic conditions. Alluvial soils were chosen because intensive irrigated agriculture has often been linked with fertile soils developed on alluvial deposits along river banks in the interior of Spain (European Environment Agency, 2004). The underlying alluvial aquifers are consequently particularly vulnerable to nitrogen pollution (Arauzo et al. 2006, 2008). At each of the two study sites, soil water balances obtained by two different methods were compared: a direct method, based on direct measurements of drainage using the Gee Passive Capillary Lysimeter; and an indirect method, based on a calculation of daily crop evapotranspiration (Allen et al., 1998). The causes of drainage and nitrogen leaching below the root zone were explored. The effects of the presence or absence of gravel in the alluvial soils on the efficiency of leachate collection with the Gee Passive Capillary Lysimeter were also evaluated.

4.4.2. Materials and methods

4.4.2.1. Description of the study sites

4.4.2.1.1. Site 1

Site 1 was located at the *La Poveda* field station (*Centro de Ciencias Medioambientales-Consejo Superior de Investigaciones Científicas*), in the middle of the River Jarama basin (UTM: 30T 0452814 4491800, *Comunidad de Madrid*, central Spain). Intensive irrigated agriculture is widely practised in this area (Arauzo et al. 2008), which is subject to the influence of a Continental Mediterranean climate (a variant of the Mediterranean climate in the interior of Spain, with some typical continental features, such as cold, dry winters and warm summers).

The experimental plot was 10000 m² in area, and was mainly devoted to growing maize. The soil was a Typic Xerofluvent (Soil Survey Staff, 1999; an Eutric Fluvisol according to FAO, 2006), which was free of gravel and had a sandy loam texture (according to the USDA textural classification) in the upper 50 cm. The proportion of sand in the soil profile increased to a depth of 150 cm, a depth at which some small-sized gravel (2-8 mm diameter) began to appear. A selection of the soil properties at Site 1 at the beginning of the experiment are shown in Table 22 (from five random replications sampled at a depth of 0-30 cm). The plot was selected because of the low spatial variability in its soil properties (Table 22). Details of the methods used to analyse the soil can be found in Walkley & Black (1934), ISO 11265 (1994), ISO 11261 (1995), ISO 11272 (1998), ISO 11277 (1998) and ISO 10390 (2005). The groundwater level at Site 1 ranges between 3.7 and 4.2 m over the year, which implies a high risk of nitrogen leaching from the unsaturated zone (Arauzo et al. 2008).

Table 22. Selected soil properties (0-30 cm depth) at the beginning of the experiment at Sites 1 and 2.

Soil property	Site 1	Site 2
Gravel (g Kg ⁻¹)	0 ± 0	480 ± 70
Sand USDA (g Kg ⁻¹)	520 ± 120	220 ± 30
Silt USDA (g Kg ⁻¹)	350 ± 90	200 ± 40
Clay (g Kg ⁻¹)	130 ± 50	100 ± 10
Permeability (mm h ⁻¹)	18 ± 2	707 ± 7
Apparent density (Kg m ⁻³)	1450 ± 50	1730 ± 30
pH (H ₂ O)	8.1 ± 0.2	6.8 ± 0.2
Electrical conductivity (dS m ⁻¹)	0.63 ± 0.03	0.19 ± 0.01
Organic matter (g Kg ⁻¹)	12 ± 2	15 ± 1
Kjeldahl nitrogen (g Kg ⁻¹)	1.1 ± 0.1	1.0 ± 0.1
C/N	7.5 ± 0.1	8.7 ± 0.1

Mean values (± standard deviation) of five random replications at each study site.

The overall duration of the experiment at Site 1 was 18 months, with three distinct periods: first maize (*Zea mays*_L. cv. Dracma) growing season (15 April - 21 November 2005), inter-crop period (22 November 2005 - 4 April 2006) and second maize growing season (5 April - 15 October 2006). On 15 April 2005 maize was sown with a row spacing of 75 cm and a density of 90000 plants ha⁻¹. On 1 June, a top dressing of nitrogen fertiliser (urea, 46% nitrogen) was applied at 150 kg N ha⁻¹. Twenty-three irrigation sessions took place during the maize growing season using an overhead, mobile-line sprinkler irrigation system. Irrigation was applied for 3-4 h, with water inputs of 30-39 mm. The farmer decided the frequency and amount of irrigation, based on visual observations and following standard *agricultural management practice for the zone*. The maize was harvested (at 19 % moisture) with a combine harvester on 21 November 2005. The land remained uncultivated with a layer of waste vegetable matter covering approximately 50% of the area from 21 November 2005 until 1 February 2006, at which point some ploughing and other tasks were done to incorporate waste organic matter (i.e., crop residue) into the soil, prevent weed growth and prepare the land for the sowing. The second maize cropping cycle started on 5 April 2006 with the same variety of maize, the same sowing density, and same number of irrigation events as in 2005. Nitrogen input was 220 kg N ha⁻¹ (as ammonium nitrosulphate) in two applications: 33% before sowing and 66 % on 1 June 2006. The second maize crop was harvested (at 19 % moisture) on 15 October 2006.

The experimental plot was equipped with one Gee Passive Capillary Lysimeter, one EnviroSCAN probe (Sentek Sensor Technologies, Stepney, South *Australia, Australia*) and a Vantage Pro Plus weather station (Davis Instruments, Hayward, California, USA). The Lysimeter, connected to an Em5b data-logger (Decagon Devices, Pullman, Washington, USA), was used for hourly direct monitoring of drainage water below the root zone at a depth of 110 cm, as well as for monthly extraction of drainage water when drainage did occurred for leachate analysis. The sandy loam texture and the absence of gravel in the soil profile allowed the Lysimeter to be installed using the "intact soil monolith" installation method (Decagon Devices, 2006), which leaves part of the soil profile undisturbed (the installation method and the Lysimeter itself are described below).

Moisture in the soil profile was monitored with an EnviroSCAN probe equipped with four Frequency Domain Reflectometry (FDR) sensors (EnviroSCAN, Sentek Sensor Technologies, Stepney, South *Australia, Australia*) located at 10, 30, 60 and 110 cm depths. The volumetric soil water content was calculated from measurements of capacitance using the calibration equation (1):

$$Y = 0.19570 * \theta^{0.40400} + 0.02852 \quad (1)$$

Where Y is the universal frequency, defined as "(air count - field count) / (air count - water count)" and θ is the volumetric soil water content (Sentek, 2000). Total water content in the soil profile from the surface to 110 cm depth was obtained by interpolation from data measured at 10, 30, 60 and 110 cm depth. Gain or loss of water in the upper 110 cm soil profile (ΔH_{FDR}) during each period (first growing season, inter-crop period and second growing season) was calculated by difference from values of total water content on the sowing and harvest dates.

Meteorological data (precipitation, relative humidity, wind speed, and reference crop evapotranspiration) for the estimation of crop evapotranspiration (ET_c ; Allen et al., 1998) were collected with a Vantage Pro Plus weather station located next to the experimental plot, which recorded its measurements here on an hourly basis.

4.4.2.1.2. Site 2

Site 2 was located in Carracarrros field station, which lies in the middle of the River Oja basin (UTM: 30T 0503531 4702049, *Comunidad de La Rioja*, north of Spain). Intensive irrigated agriculture is widely practised in this area (Arauzo et al. 2006), which has a Continental Mediterranean climate. The experimental plot had an area of 5800 m² where organic farming with crop rotation was practised. The soil was a Typic Xerofluvent (Soil Survey Staff, 1999; an Eutric Fluvisol according to FAO, 2006), which had plenty of gravel of varying sizes (2-230 mm diameter) throughout the profile (48 % in the upper 50 cm, while the proportion of gravel increased steadily to 90% between 50 and 100 cm depth). Some physico-chemical properties of the soil at Site 2 at the beginning of the experiment are shown in Table 22 (from five random replications sampled at a depth of 0-30 cm). The plot was selected because of the low spatial variability in its soil properties (Table 22). Details of the methods used to analyse the soil can be found in Walkley & Black (1934), ISO 11265 (1994), ISO 11261 (1995), ISO 11272 (1998), ISO 11277 (1998) and ISO 10390 (2005). The groundwater level at Site 2 fluctuates between 3 and 4 m over the year, which implies a high degree of vulnerability for the subjacent alluvial aquifer (Arauzo et al. 2006).

The experiment duration at Site 2 lasted for 13 months with three distinct periods: “caparrón pinto” (*Phaseolus vulgaris* L. ssp. *volubilis*) growing season (15 June - 26 October 2006), inter-crop period (27 October - 29 November 2006) and winter wheat (*Triticum aestivum* L. cv. *Soissons*) growing season (30 November 2006 - 16 July 2007).

On 15 June 2006, a local variety of bean called “caparrón pinto” was sown with a row spacing of 50cm and a density of 220000 plants ha⁻¹. Irrigation was applied sixteen times during the cropping period, using a sprinkler irrigation system. Irrigation lasted for 2-6 h, with water inputs of 4-38 mm. As at Site 2, the farmer decided the frequency and amount of irrigation, based on visual observations and standard *agricultural management practice for the zone*. The bean crop was harvested on 26 October 2006. After harvest, farm tasks were performed to incorporate waste organic matter into the soil, prevent weed growth and prepare the land for the next sowing. The soil remained bare from 27 October to 29 November 2006. On 30 November 2006, winter wheat was sown with a row spacing of 12 cm and a density of 3800000 plants ha⁻¹. The crop was harvested on 16 July 2007. No fertiliser was applied during the experimental period because the land had last received composted manure (40% cow, 60 % sheep) at 15000 Kg ha⁻¹ (120 Kg N ha⁻¹, approximately) in February 2005.

The field station was equipped with one Gee Passive Capillary Lysimeter connected to an Em50 data-logger (Decagon Devices, Pullman, Washington, USA). The Lysimeter was used for hourly

direct monitoring of drainage water below the root zone at the 90 cm depth, as well as for monthly extraction of drainage water for leachate analysis. Unlike at Site 1, the Lysimeter could not be installed by the "intact soil monolith" method due to the abundant presence of large-sized stones. Instead, the "disturbed sample" technique (Decagon Devices, 2006) was employed, which involves rebuilding the soil during the installation (as described in the next section). Water input (precipitation + irrigation water) was recorded on an hourly basis with an ECRN Rain Gauge (Decagon Devices, Pullman, Washington, USA) connected to the Em50 data-logger. Moisture in the soil profile was monitored using three FDR probes model ECH₂O EC-20 (Decagon Devices, Pullman, Washington, USA) located at 15, 50 and 100 cm depths and connected to the Em50 data-logger. The volumetric soil water content was determined from measurements of capacitance according to the calibration equation (2):

$$\theta = 0.000424 * X - 0.29 \quad (2)$$

Where θ is the volumetric soil water content and X is the raw value recorded by the Em50 (Decagon Devices, 2006). Total water content in the soil profile from the surface to 90 cm depth was obtained by interpolation from data measured at 15, 50 and 100 cm depth. Gain or loss of water in the 90 cm soil profile (ΔH_{FDR}) during each period ("caparrón pinto" growing season, inter-crop period and winter wheat growing season) was calculated by difference from values of total water content at sowing and at harvest.

Meteorological data (precipitation, relative humidity, wind speed and reference crop evapotranspiration) for estimation of crop evapotranspiration (ET_c ; Allen et al., 1998) were measured at an official weather station operated by *Servicio de Información Agroclimática de La Rioja* (Gobierno de La Rioja, 2008), located 3 Km from the site.

4.4.2.2. Direct method for monitoring drainage (Gee Passive Capillary Lysimeter) and estimating soil water balances and nitrogen leaching

The Gee Passive Capillary Lysimeter is a novel technology for continuous direct monitoring of drainage water in the deepest soil layer. In addition, this device allows for periodic sampling of drainage water for chemical analysis of potential leachates (Gee et al., 2002; Decagon Devices, 2006). The Lysimeter is installed below the root zone (Fig. 35). Drainage water infiltrates down through the soil, inside the divergence control tube (DCT), 66 cm tall and 20 cm in diameter, and then down a fibreglass wick into a collector. The DCT may be shortened, depending on the soil texture. The tension in the wick must be transferred to the bottom of the soil column inside the DCT. There must be good capillary continuity between the soil column in the DCT and the fibreglass wick, which is established by placing a 2 cm thick layer of diatomaceous earth on the top of the fibreglass fabric of the collector (to provide continuity and overcome the irregularities of the soil). As collected water fills the measurement reservoir, a sensor monitors the water level. When the water level reaches the top of the siphon tube inside the measurement reservoir, the water

empties and the event is recorded by an attached data-logger. The emptied water drains into the sampling reservoir. A syringe, attached to the water reservoir sampling port, is used to draw drainage water samples out of the sampling reservoir for chemical analysis. The resolution of the Lysimeter for measurement of drainage is 1 mm.

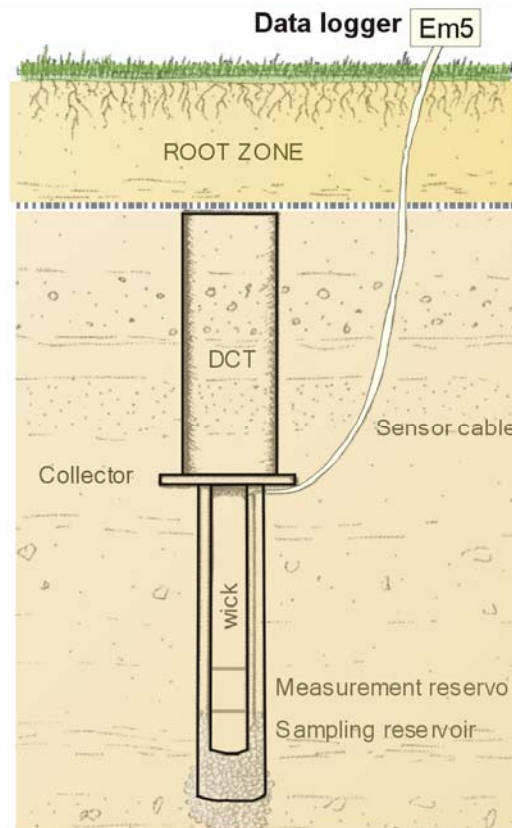


Figure 35. Final Gee Passive Capillary Lysimeter installation (Source: Decagon Devices, 2006). DCT: divergence control tube.

The collector (Fig. 35) was located below the root zone, at a depth of 110 cm at Site 1, and at 90 cm at Site 2. Throughout the experiment, the measurements of drainage rate were made at 60 minute intervals at the two field stations. Drainage water samples from the lysimeters were collected on a monthly basis (when drainage did occurred).

Different installation methods were used, according to the physical soil characteristics at each site. The sandy loam texture of the soil and the absence of gravel at Site 1 allowed the Lysimeter to be installed using the “intact soil monolith” method (Decagon Devices, 2006), which makes it possible to obtain an undisturbed soil monolith inside the DCT. To do this, the soil was carefully removed to a depth of 44 cm at Site 1, where the top of the DCT was going to be located (the DCT used at Site 1 was 66 cm tall). The DCT was then driven into the soil (in the central part of the bottom of the hole), while a board was placed on top of the tube to prevent it being damaged when it was

repeatedly struck with a sledgehammer. The soil around the portion of DCT driven into the soil was dug away while the DCT was being inserted. The DCT was then completely filled with undisturbed soil. The DCT (containing the intact soil monolith) was then separated and laid aside. A narrower hole (7.5 cm diameter and 122 cm deep) to contain the PVC pipe surrounding the wick section was then dug in the central part of the bottom of the first hole, at a depth of 110 cm. When the installation of the wick section was concluded, the DCT containing the intact soil monolith was set into a mass of diatomaceous earth that was applied on top of the fiberglass fabric of the collector, to ensure a good capillary connexion. Finally, the soil from the root zone was carefully put back in place (Decagon Devices, 2006; Fig. 35). Note that the limitations concerning the estimation of drainage by conventional lysimeters mentioned above (Ramos & KücKe, 1999) do not apply when using the “intact soil monolith” method of installation.

The presence of large-sized gravel throughout the soil profile at Site 2 prevented use of the “intact soil monolith” method of installation. In this case, the “disturbed sample” method had to be used (Decagon Devices, 2006), which involved manually rebuilding the soil contained in the DCT (this could imply a loss of accuracy in the quantification of the drainage rate; Ramos & KücKe, 1999). The rest of the installation procedure at Site 2 was similar to that used at Site 1, with the main difference being that the DCT used at Site 2 was cut to a length of 40 cm to simplify the rebuilding of the soil inside the DCT. Care had to be taken to repack the soil layers in the same order in which they had been removed, and with a similar density as the adjacent undisturbed soil (Decagon Devices, 2006).

Once the lysimeters were installed at Site 1 and Site 2, the farmers carried out their work in the root zone as normal, working just above the soil level in which the DCT was placed. After installation, tillage practices helped to homogenize the disturbed upper layer of the soils.

Daily soil water balance is described by the equation (3), which states that water input ($P + I$) is equal to water output ($ET_c + D$) plus the variation in soil water storage (Allen et al., 1998):

$$P + I = ET_c + D + \Delta H \quad (3)$$

Where P was the precipitation (mm); I was the irrigation (mm); ET_c was the crop evapotranspiration (mm), defined as the sum of evaporation from the soil, evaporation from crop interception and crop evapotranspiration; D was the drainage (mm); and ΔH was the variation in soil water storage (mm). Runoff and capillary rise were not included in the soil water balance equation, because there were no runoff events at Site 1 or 2 and because capillary rise was assumed to be zero, due to the fact that the water table was more than 1 m below the bottom of the root zone (Allen et al., 1998) at both sites.

Precipitation and irrigation were obtained from direct measurements at a daily frequency. In the direct method for the estimation of the soil water balance, drainage was obtained through direct monitoring using the Gee Passive Capillary Lysimeter. Hourly drainage values recorded by the Lysimeter were added together to give daily values. The value of “($ET_c + \Delta H$)” was calculated by

difference, from equation (3). Variation in soil water storage (ΔH) during each cropping or inter-crop period was determined via an EnviroSCAN probe at Site 1 and ECH₂O EC-20 probes at Site 2 (referred to above as ΔH_{FDR}). Once ΔH_{FDR} was known, we found the value of ET_c for each period. The values of ET_c so estimated were checked against those obtained by means of the indirect method described below (Allen et al., 1998) so as to gauge the degree of agreement between the two methods.

Total nitrogen and nitrate concentrations in drainage water samples were determined using the 2,6-dimethylphenol method (Lange, 1998). It was found that the percentage of nitrate nitrogen to total nitrogen was 72 ± 27 % (mean \pm standard deviation) in the drainage water samples ($n=15$). Therefore, the nitrogen leached during the cropping and intercrop periods was calculated as the product of the total nitrogen concentration in drainage water and the volume of drainage measured by the lysimeters in the month before the water sampling took place (nitrate concentrations were not used in order to avoid underestimating nitrogen leaching).

4.4.2.3. Indirect method for estimating crop evapotranspiration and soil water balances

Daily soil water balance by the indirect method is also given by the equation (3). As with the direct method, P and I were obtained from daily direct measurements, while daily crop evapotranspiration (ET_c ; Allen et al., 1998) was estimated indirectly from the equation (4):

$$ET_c = ET_o * K_c \quad (4)$$

Where ET_o was the reference crop evapotranspiration (mm d^{-1}), estimated from meteorological data according to the FAO Penman-Monteith equation (Allen et al., 1998); and K_c was the crop coefficient (dimensionless) during the different phenological stages of the crop, with specific adjustments based on local meteorological data (i.e., magnitude and time interval between wetting events, mean daily minimum relative humidity, mean daily wind speed) and on crop and soil conditions at Site 1 and Site 2. In order to maximise the accuracy of ET_c estimations, the K_c values for each crop stage and site were carefully calculated (Table 23) following the guidelines of Allen et al. (1998) for ET_c estimation under standard and non-standard conditions (i.e., non-growing periods and non-pristine conditions).

The value of “ $(\Delta H + D)$ ” was estimated by difference from equation (3). Variation in soil water storage (ΔH) during each period (cropping and inter-crop periods) was measured in the same way as in the previous case above (as ΔH_{FDR}). Once ΔH_{FDR} was known, D was calculated for each period. The estimated D values were compared with those obtained by means of the direct method (Gee Passive Capillary Lysimeter) in order to assess the level of agreement between the two methods.

Table 23. Daily values of K_c (Allen et al., 1998) at Sites 1 and 2.

Site	Crop	Lengths of crop growth stages	K_c	
Site 1	Maize 15-04-05 / 21-11-05	Initial, 30 days	0.22	
		Development, 50 days	0.22-1.30	
		Mid-season, 30 days	1.30	
		Late, 40 days	1.30-0.11	
		Dry plant, 71 days	0.11	
	Intercrop 22-11-05 / 04-04-06	Soil covered with <i>PR</i> , 71 days	0.17	
		Bare soil, 63 days	0.22	
	Maize 05-04-06 / 15-10-06	Initial, 35 days	0.22	
		Development, 55 days	0.22-1.31	
		Mid-season, 30 days	1.31	
		Late, 40 days	1.31-0.17	
		Dry plant, 33 days	0.17	
	Site 2	Beans 15-06-06 / 26-10-06	Initial, 20 days	0.53
			Development, 40 days	0.53-0.72
			Mid-season, 40 days (<i>ENPV</i>)	0.72
Late, 20 days			0.72-0.35	
Dry plant, 14 days			0.35	
Intercrop 27-10-06 / 29-11-06		Bare soil, 34 days	0.60	
Wheat 30-11-06 / 16-07-07		Initial, 30 days	0.30	
		Development, 120 days	0.30-1.00	
		Mid-season, 40 days	1.00	
		Late, 30 days	1.00-0.15	
		Dry plant, 9 days	0.15	

PR: plant residue (50% of soil surface covered by dead organic matter); *ENPV*: Estimation for non-pristine vegetation (40% of ground covered with weeds).

4.4.2.4. Efficiency of leachate collection

The efficiency of leachate collection with the Gee Passive Capillary Lysimeter was defined as measured drainage (using the Lysimeter and applying the direct method) divided by estimated drainage (obtained by the indirect method and based on the soil water balance). It was calculated for both the cropping and intercrop periods, at the two field stations.

4.4.2.5. Statistical analyses

Two-factor Analyses of Variance (ANOVAs) Without Replication (Microsoft Excel 2002) were used to examine differences between the direct and indirect methods (factor "Method", with two levels) and the cropping periods (factor "Period", with three levels) with respect to drainage and evapotranspiration at Site 1 and Site 2. The tests were performed with a 0.05 alpha-level.

4.4.3. Results

4.4.3.1. Drainage, soil water balances and nitrogen leaching at Site 1

The total water input (precipitation + irrigation) during the maize growing seasons in 2005 and 2006 was 990 mm and 868 mm, respectively, 88-90% of which was by irrigation alone (Fig. 36, Table 24). During the inter-crop period water input from precipitation was 85 mm. The persistently low rainfall observed throughout the experimental period at Site 1 reflects the drought conditions that prevailed in central Spain in 2005 and 2006, compared to the average annual rainfall for this area of 386 mm for a 30-year period (1971-2000; AEMET, 2008). Maize grain yields were 13300 and 13570 Kg ha⁻¹ during the first and second cropping years, respectively.

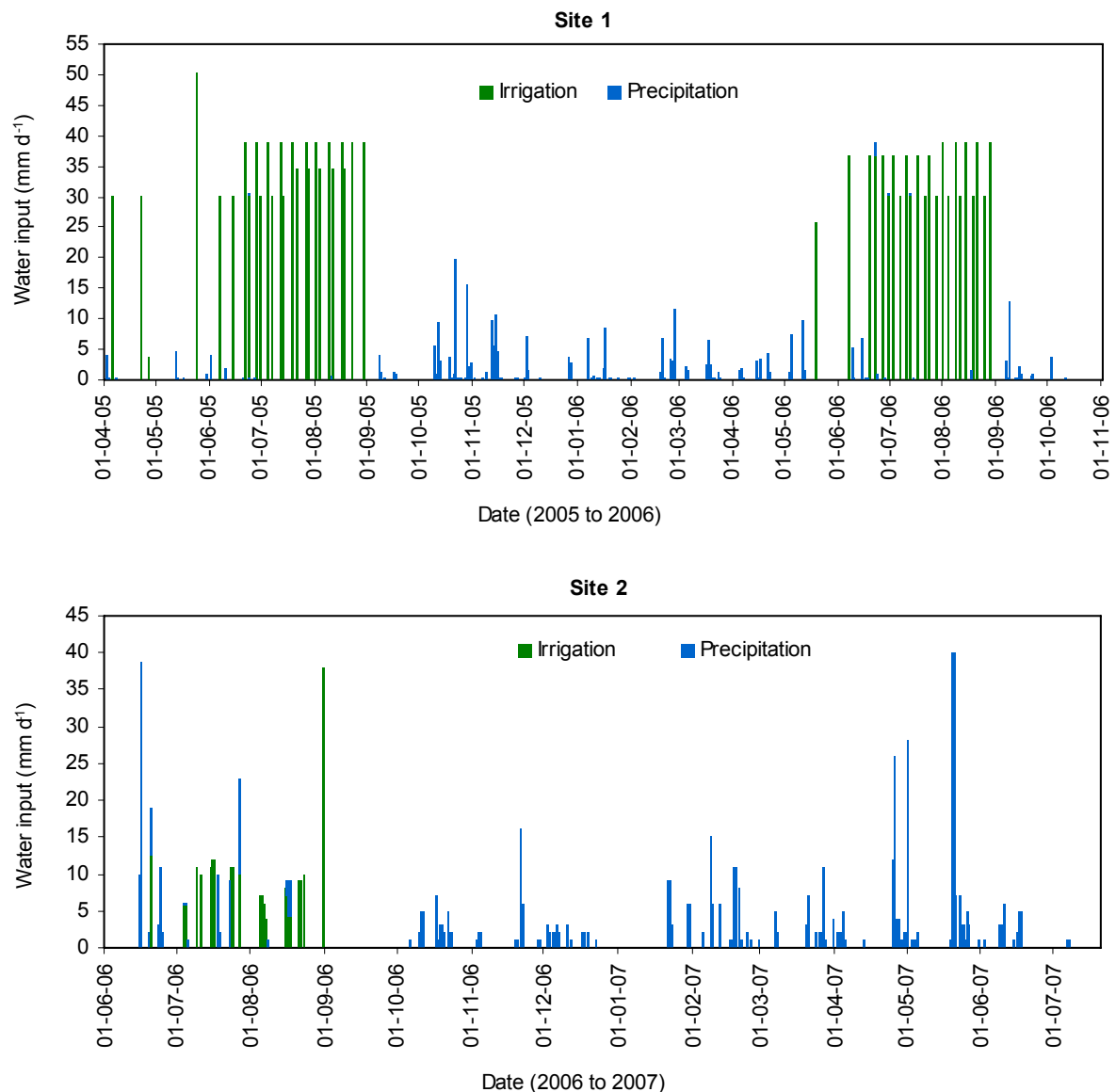


Figure 36. Water input (Precipitation + Irrigation) stacked column charts for Site and Site 2.

Table 24. Soil water balances by the indirect method (Allen et al., 1998) and the direct method (Gee Passive Capillary Lysimeter) for Site 1 during the growing seasons and the intercrop period. The efficiencies of leachate collection with the Gee Passive Capillary Lysimeter and the values of nitrogen leaching are shown.

Parameters at Site 1	Maize	Intercrop	Maize
	15-04-05 / 21-11-05	22-11-05 / 04-04-06	05-04-06 / 15-10-06
<i>P</i> (mm)	122	85	81
<i>I</i> (mm)	868	0	787
Water input (mm)	990	85	868
ΔH_{FDR} (mm)	22	-8	15
INDIRECT METHOD:			
ET_c (mm)	725	52	851
" $D + \Delta H$ " (mm)	265	33	17
Water output + ΔH (mm)	990	85	868
$D = "D + \Delta H" - \Delta H_{\text{FDR}}$ (mm)	243	41	2
DIRECT METHOD:			
<i>D</i> (mm)	242	42	2
" $ET_c + \Delta H$ " (mm)	748	43	866
Water output + ΔH (mm)	990	85	868
$ET_c = "ET_c + \Delta H" - \Delta H_{\text{FDR}}$ (mm)	726	51	851
Nitrogen leaching (Kg Ha⁻¹)	41.6	11.7	0.3
<i>Efficiency of leachate collection (%)</i>	100	102	100

P: precipitation, *I*: irrigation, Water input: $P + I$, ΔH_{FDR} : variation in soil water storage using an FDR probe, ET_c : crop evapotranspiration, *D*: drainage, ΔH : variation in soil water storage (included in the estimations of " $D + \Delta H$ " and " $ET_c + \Delta H$ "), Water output: $ET_c + D$.

In order to facilitate comparisons between the direct and the indirect methods of estimating the soil water balance at Site 1, the graph of accumulated values of daily water input ($P + I$), *D* obtained using the direct method (Gee Passive Capillary Lysimeter) and " $ET_c + \Delta H$," were presented together with the graph of accumulated values of daily water input, giving ET_c by the indirect method (Allen et al., 1998) and " $D + \Delta H$ " (Fig. 37). The total water input during the experiment was 1943 mm. There is a great similarity between the *D* and the " $D + \Delta H$ " curves in Figure 37 (showing values of 286 and 315 mm at the end of the experiment, respectively), as well as the ET_c and the " $ET_c + \Delta H$ " curves (with final accumulated values of 1628 and 1657 mm, respectively), although admittedly there is a degree of uncertainty in the comparisons due to the daily variations in ΔH . Crop evapotranspiration reached its highest values in the months of June and July of 2005 and 2006, coinciding with the crop development and mid-season stages (Table 23) and the maximum water input through irrigation (Fig. 36). During the first half of August 2005, ET_c became less intense and began to level off (Fig. 37) as the crop approached physiological maturity and temperatures became more moderate. Meanwhile, the irrigation continued with the same frequency and intensity as in previous months (Figures 36 and 37). This lack of balance between excessive water input and evapotranspiration losses set off drainage processes, which reached a maximum in the first half of August 2005 (Fig. 37). During the inter-crop period, low intensity drainage events

occurred in November, January and March and were attributable exclusively to rainfall inputs. During the 2006 maize growing season, no drainage was observed (Fig. 37).

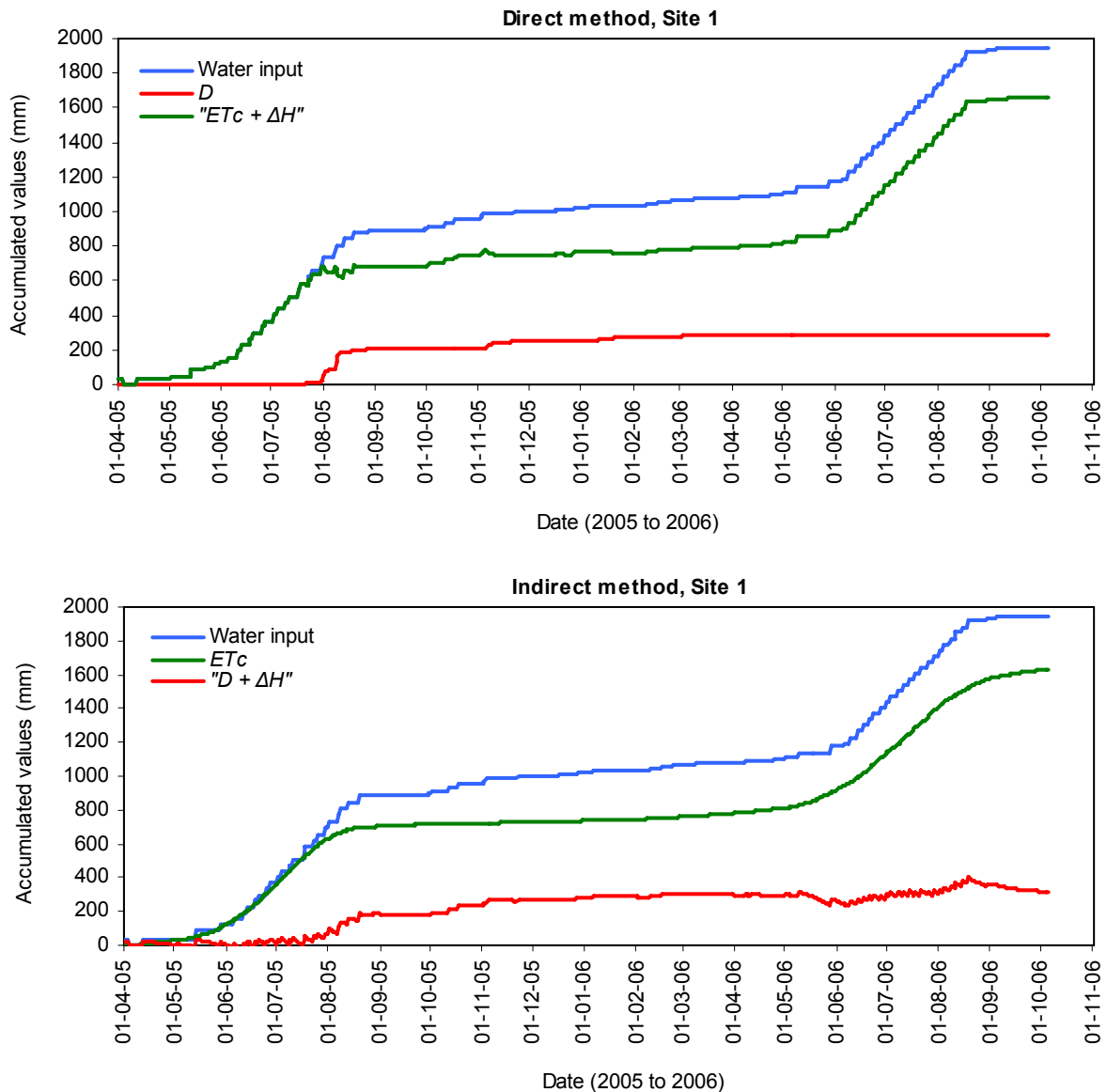


Figure 37. Accumulated values of daily water input (Precipitation + Irrigation), daily drainage (D) by the direct method (Gee Passive Capillary Lysimeter) and, daily " $ET_c + \Delta H$ " (from the soil water balance equation according to the direct method) at Site 1. The graph below shows the accumulated values of daily water input, daily crop evapotranspiration (ET_c) by the indirect method (Allen et al., 1998) and " $D + \Delta H$ " (from the soil water balance equation according to the indirect method) at Site 1. ΔH : variation in soil water storage.

The water balances for the two maize growing seasons and the inter-crop period at Site 1, estimated by the direct and indirect methods (the variable ΔH_{FDR} was introduced to give a breakdown of all the components making up the water balance), showed that drainage and evapotranspiration obtained from both methods were virtually identical (Table 24). The Two-factor ANOVA showed that the differences in drainage obtained by the direct and indirect methods at Site

1 were not statistically significant (Table 25). Similarly, both methods did not differ in the estimation of crop evapotranspiration (Table 25). Significant differences did arise, however, between the various time periods considered (cropping and inter-crop periods). Crop evapotranspiration was slightly higher during the 2006 cropping period compared to that of 2005, and, as expected, much lower during the inter-crop period in winter (Table 24). Drainage during the 2005 cropping period was intense in relation to the 2006 cropping period and the inter-crop period (Table 24). Nitrogen leaching below the root zone was notably greater during the 2005 cropping season (Table 24), which was likely due to the greater intensity of the drainage events.

Table 25. Two-factor ANOVAs Without Replication to examine differences between the direct and the indirect methods (factor "Method", with two levels) and the cropping periods (factor "Period", with three levels) on drainage (D) and evapotranspiration (ET_c) at Site 1.

Source of variation	SS	df	MS	F	P-value	F critical
D at Site 1:						
Period	66541.3708	2	33270.6854	72951.1364	<0.0001	19.0000
Method	0.0001	1	0.0001	0.0001	0.9914	18.5128
Error	0.9121	2	0.4561			
Total	66542.2830	5				
ET_c at Site 1:						
Period	740467.0000	2	370233.5000	2221401.0005	<0.0001	19.0000
Method	0.1667	1	0.1667	1.0000	0.4226	18.5128
Error	0.3333	2	0.1667			
Total	740467.5000	5				

SS: Sum of squares; df: degrees of freedom; MS: mean squares.

The efficiency of leachate collection with the Gee Passive Capillary Lysimeter in the non-gravelly soil at Site 1 was $101 \pm 1\%$ (mean \pm standard deviation), including the cropping and intercrop periods (Table 24).

4.4.3.2. Drainage, soil water balances and nitrogen leaching at Site 2

During the "caparrón pinto" growing season a total of 176 mm of water were supplied in the form of irrigation at Site 2, together with a contribution of 145 mm from precipitation. During the inter-crop period and the wheat cropping season, the plot received 28 mm and 307 mm of water respectively, from precipitation only (Fig. 36, Table 26). The rainfall observed throughout the experimental period was normal in terms of the average annual rainfall of 399 mm over a 30-year period (1971-2000) for this area (AEMET, 2008). "Caparrón pinto" yield was 1000 Kg ha^{-1} , less than expected, as 40% of the ground was covered with weeds due to the organic farming production system, which does not permit the use of herbicides (in this case, the value of K_c was estimated following guidelines for non-pristine conditions set by Allen et al. (1998); Table 23). Wheat yield was 4000 Kg ha^{-1} .

Table 26. Soil water balances by the indirect method (Allen et al., 1998) and the direct method (Gee Passive Capillary Lysimeter) for Site 2 during the growing seasons and the intercrop period. The efficiencies of leachate collection with the Gee Passive Capillary Lysimeter and the values of nitrogen leaching are shown.

Parameters at Site	Beans	Intercrop	Wheat
	15-06-06 / 26-10-06	27-10-06 / 29-11-06	30-11-06 / 16-07-07
<i>P</i> (mm)	145	28	307
<i>I</i> (mm)	176	0	0
Water input (mm)	321	28	307
ΔH_{FDR} (mm)	-40	-13	-23
INDIRECT METHOD:			
ET_c (mm)	340	35	287
" $D + \Delta H$ " (mm)	-19	-7	20
Water output + ΔH (mm)	321	28	307
$D = "D + \Delta H" - \Delta H_{\text{FDR}}$ (mm)	21	6	43
DIRECT METHOD:			
<i>D</i> (mm)	22	0	77
" $ET_c + \Delta H$ " (mm)	299	28	230
Water output + ΔH /mm	321	28	307
$ET_c = "ET_c + \Delta H" - \Delta H_{\text{FDR}}$ (mm)	339	41	253
Nitrogen leaching (Kg Ha⁻¹)	2.6	0.0	8.0
Efficiency of leachate collection (%)	105	-	179

Abbreviations as in Table 24.

The graphs of accumulated values of daily water input ($P + I$), D by the direct method (Gee Passive Capillary Lysimeter) and " $ET_c + \Delta H$ " at Site 2 and of accumulated values of daily water input, ET_c by the indirect method (Allen et al., 1998) and " $D + \Delta H$ ", are shown together in Figure 38. The total water input during the experiment was 1943 mm. Again, there is a remarkable similarity between the D and " $D + \Delta H$ " curves in Figure 38 (showing values of 99 and -6 mm, respectively, at the end of the experiment), and also between the ET_c and " $ET_c + \Delta H$ " curves (with final accumulated values of 662 and 557 mm, respectively). In the case of Site 2, the stony nature of the soil and its high permeability (Table 22) might explain the wide variations in ΔH and, therefore, the fact that the curves are less similar, compared to what was observed at Site 1 (Fig. 37).

Evapotranspiration reached peak values in the months of July, August and September 2006 and from February to June 2007, coinciding with the crop development and mid-season stages (Table 23), and the greatest water inputs (Figures 36 and 38). Low intensity drainage episodes occurred in July 2006, whereas the largest drainage events were observed in February and March 2007 (Fig. 38).

The water balances for the "caparrón pinto" growing season, inter-crop period and wheat growing season at Site 2, estimated by the direct and indirect methods (Table 26), showed that drainage and evapotranspiration obtained from both methods were similar, although the similarity was less striking than at Site 1 (Table 24). The Two-factor ANOVA showed that the differences between drainages obtained by the direct and the indirect method at Site 2 were not statistically significant

(Table 27). Similarly, no differences between both methods were observed in the estimation of crop evapotranspiration, although some logical significant differences did emerge between the time periods considered (cropping and inter-crop periods). Nitrogen leaching below the root zone was limited during the experiment at Site 2, but was slightly higher during the wheat growing season (Table 27), which was likely of the greater intensity of the drainage events.

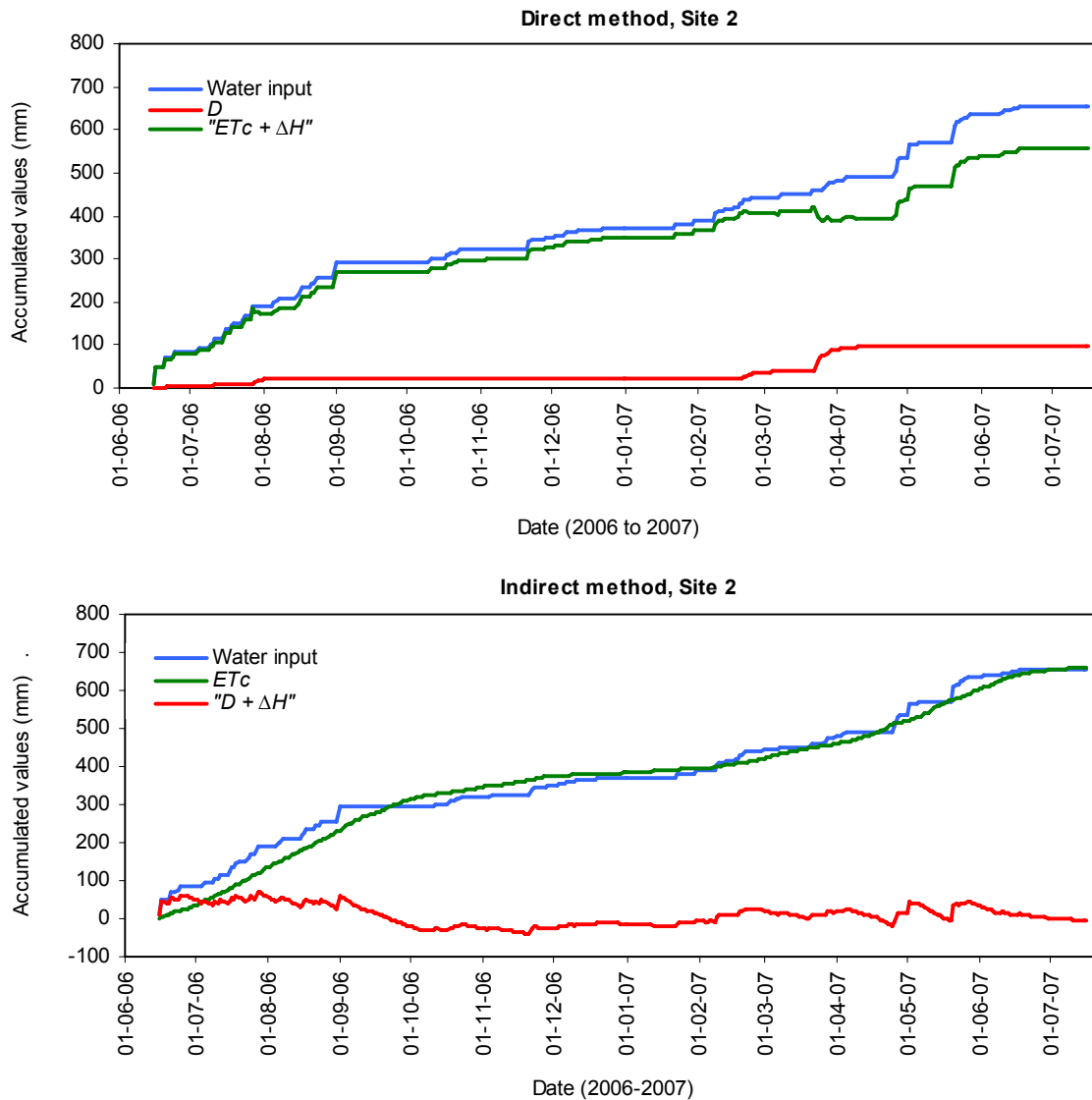


Figure 38. Accumulated values of daily water input (Precipitation + Irrigation), daily drainage (D) by the direct method (Gee Passive Capillary Lysimeter) and, daily " $ET_c + \Delta H$ " (from the soil water balance equation according to the direct method) at Site 2. The graph below shows the accumulated values of daily water input, daily crop evapotranspiration (ET_c) by the indirect method (Allen et al., 1998) and " $D + \Delta H$ " (from the soil water balance equation according to the indirect method) at Site 2. ΔH : variation in soil water storage.

Table 27. Two-factor ANOVAs Without Replication to examine differences between the direct and the indirect methods (factor “Method”, with two levels) and the cropping periods (factor “Period”, with three levels) on drainage (D) and evapotranspiration (ET_c) at Site 2.

Source of variation	SS	df	MS	F	P-value	F critical
D at Site 1:						
Period	3382.3333	2	1691.1667	7.4120	0.1189	19.0000
Method	140.1667	1	140.1667	0.6143	0.5153	18.5128
Error	456.3333	2	228.1667			
Total	3 978.8333	5				
ET_c at Site 1:						
Period	99704.3333	2	49852.1667	218.4901	0.0046	19.0000
Method	140.1667	1	140.1667	0.6143	0.5153	18.5128
Error	456.3333	2	228.1667			
Total	100300.8333	5				

SS: Sum of squares; df: degrees of freedom; MS: mean squares.

The efficiency of leachate collection with the Gee Passive Capillary Lysimeter in the gravelly soil at Site 2 presented greater variability than at Site 1, showing values of 105% during the “caparrón pinto” growing season and of 179% during the wheat growing season (Table 26).

4.4.4. Discussion

Studies of nitrate vulnerable zones require accurate procedures for monitoring drainage and nitrogen leaching that are applicable in extensive field investigations. Measurement of unsaturated water flow is complicated for various reasons, namely: the vadose zone flow is highly variable, the installation of water-flux sensors can disrupt the flow and there is no standard method available for the direct measurement of water fluxes *in situ* (Gee et al., 2004). The Gee Passive Capillary

Lysimeter has recently been presented as a novel, reliable, robust, and relatively inexpensive method for assessing the quantity and quality of drainage waters (Gee et al., 2002, 2004). It has been suggested that this device could help to achieve a better understanding of drainage processes and the nitrogen cycle under a variety of land uses. Even so, it is necessary to collect information so as to validate the use of the Lysimeter in a wide range of field conditions, including different soil parameters, scales, agricultural practices, and natural land uses, by assessing the degree of agreement between the results achieved with the Lysimeter and those obtained from other methods commonly accepted by the scientific community.

The results of this work indicate that there are no significant differences between the estimates of drainage obtained by the direct method, using the Lysimeter, and the indirect method, both in non-gravelly soils with an “intact soil monolith” installation procedure and in gravelly soils with a “disturbed sample” installation procedure. No appreciable differences between methods were found either in the estimation of evapotranspiration. These results provide a contribution to validating the use of the Gee Passive Capillary Lysimeter for monitoring drainage in alluvial soils, with or without gravel, under irrigated agriculture and a Continental Mediterranean climate. Optimal leachate collection efficiency was observed in the non-gravelly soil at Site 1 (101 ± 1 %; Table 24), where

there was very little variability between cropping periods. However, in the gravelly soil at Site 2, a higher degree of variability was observed, with a good level of leachate collection efficiency during the “caparrón pinto” growing season (105 %) and a higher value during the wheat growing season (179%; Table 26). Zhue et al. (2002) similarly obtained a mean leachate collection efficiency of 101% for wick lysimeters on tilled and untilled plots on a silt loam soil, though anomalous results were also occasionally observed. However, Van der Velde et al. (2005) concluded that wick lysimeters overestimated drainage in a volcanic clay soil under tropical conditions.

It should be considered that the indirect method of estimating the water balance provides information of a more general nature, representative of the whole plot, as it is based on the calculation of ET_c from the phenological stages of the crop and meteorological data. But accurate estimations using the indirect method also require more complex calculations than the direct one. The direct method, by contrast, yields information of a more local nature, corresponding to the specific area of the plot where the Lysimeter is installed. The high degree of concordance between the results obtained applying the two methods is also evidence of the low spatial variability in soil texture and permeability on the two plots selected for this study (Table 22).

A Gee Passive Capillary Lysimeter can be coupled to a rain gauge and some FDR probes, all connected to the same data-logger, so that a single set-up can provide real-time quantitative information on water input, drainage and soil moisture, as well as enabling drainage water sampling for leachate analysis. Another advantage of this equipment is its low power consumption and extended autonomy. The Lysimeter runs on batteries, so there are no leads to hinder the work of the farmer. The hardest part is the installation, which must be carried out with meticulous care, in order to alter the soil structure as little as possible. The right conditions to use the “intact soil monolith” installation method are not always present. The presence of gravel imposes the need to manually rebuild the soil contained inside the DCT. At Site 2, the fact that the alluvial soil was only slightly structured, with a 48 % gravel content in the upper 0.5 m, allowed the soil profile to be reasonably well rebuilt without significantly altering drainage estimations, with respect to the results reported above.

On the other hand, the determination of nitrogen leaching from soil has its own specific difficulties (Kücke & Kleeberg, 1997). In the estimation of nitrogen leaching, two kinds of errors combine: errors in the measurement of drainage (the main purpose of this study) and errors in the measurement of nitrogen concentrations in the draining solution (Ramos & Kücke, 1999). The latter measurement is not without its difficulties either, mainly due to the procedure followed to extract samples of the draining solution in the deepest soil layer. Some authors suggest that the widely used porous ceramic cup suction samplers may modify the chemical composition of the soil solution during the extraction (Grover & Lamborn, 1970; Sánchez-Pérez & Morrell, 1994; Marques *et al.*, 1996). Moreover, since the different fractions of soil water (gravitational water, capillary water, hygroscopic water) are held at different potentials, the length and intensity of suction would influence the degree of mixture of the different fractions during the extraction of the draining

solution (Sánchez-Pérez & Morrell, 1994). Marques *et al.* (1996) concluded that soil solutions collected by ceramic suction samplers could be more useful when equilibrium between the solution and solid phase or when plant nutrition are considered, but they are not suited for hydrochemical input-output budgets. Thus, while ceramic suction samplers may collect different fractions of the soil water depending on the amount of negative pressure that is applied, Gee Passive Capillary Lysimeters offer the advantage that they only collect drainage water. Water samples collected with these devices are therefore suitable for determining nitrogen leaching.

Since much intensively irrigated farming is carried out on alluvial terraces and plains along river banks in the interior of Spain (European Environmental Agency, 2004), spreading the use of this type of device to the alluvial areas may represent a major advance in understanding and monitoring the leaching of nitrogen from agricultural sources. Setting up networks of Lysimeters across the alluvial surfaces in river basins affected by nitrogen vulnerable zone designations will help provide answers, in the near future, to the questions of when, how, why and to what extent leaching of nitrogen to alluvial aquifers occurs, as the Directive 91/676/EEC requires. These networks could also offer some insight into the role of the different land uses in leaching processes.

4.4.5. Summary and conclusions

This study was conducted at two agricultural field stations in soils formed on alluvial deposits with high permeability and alluvial aquifers at just a few metres depth. The main difference between the soil profiles related to their respective gravel contents. The installation of the Lysimeters was the most delicate part of the process. The “intact soil monolith” installation procedure, which allows part of the soil profile to remain undisturbed, was selected for the soil without gravel, whereas the “disturbed sample” procedure was used for the gravel soil. The soil water balances during the cropping and intercrop periods at both field stations were obtained through two different methods: the direct method, based on measurements of drainage with the Gee Passive Capillary Lysimeter, and the indirect method, based on the calculation of daily crop evapotranspiration (Allen *et al.*, 1998). The estimates of drainage obtained by the direct method and the indirect method did not differ significantly across cropping periods, in both the non-gravelly and the gravelly soil. Similarly, both methods did not statistically differ in the estimation of evapotranspiration.

The use of Gee Passive Capillary Lysimeters provides a way to accurately monitor drainage in agricultural alluvial soils, where improved water balance estimations can lead to more efficient water use and, as a result, a reduction of nitrogen pollution in water bodies. Another convenient feature of this device is the fact that it permits the collection of drainage water samples for chemical analysis. The passive method of extraction has the advantage that it only collects drainage water. It is therefore suitable for the determination of nitrogen leaching.

This study helps to validate the use of the Gee Passive Capillary Lysimeter for monitoring drainage in alluvial soils, either with or without gravel, under irrigated agriculture and a Continental

Mediterranean climate. More research is needed, however, to gather further information and explore whether this tool is applicable to other soil types and to other land uses.

Acknowledgements. This research was funded by Comunidad de Madrid (GR/AMB/0745/2004) and Ministerio de Educación y Ciencia (AGL2006-07087/AGR). We would like to thank Mr. Jesús Ochoa and Mr. Pedro Hernáiz for their technical support throughout the study.

4.4.6. References

- AEMET, 2008. Valores Climatológicos Normales. Agencia Estatal de Meteorología. Ministerio de Medio Ambiente y Medio rural y Marino. Available on the Internet at: <http://www.aemet.es/es/elclima/datosclimatologicos/valoresclimatologicos>.
- Allen, R.G., Pereira, L.A., Raes, D., Smith, M., 1998. Crop evapotranspiration (guidelines for computing crop water requirements). FAO Irrigation and Drainage, Paper n° 56, Rome.
- Andreu, J., Betrán, J., Delgado, I., Espada, J.L., Gil, M., Gutiérrez, M., Iguácel, F., Isla, R., Muñoz, F., Orús, F., Pérez, M., Quílez, D., Sin, E., Yagüe, M.R., 2006. Fertilización nitrogenada. Guía de actualización. Informaciones Técnicas. Gobierno de Aragón, Departamento de Agricultura y Alimentación, Zaragoza.
- Arauzo, M., Valladolid, M., Martínez-Bastida, J.J., Gutiérrez, C., 2006. *Dinámica espacio-temporal del contenido en nitrato de las aguas superficiales y subterráneas en la cuenca del río Oja (La Rioja, España): vulnerabilidad del acuífero aluvial*. *Limnetica* 25, 753-752.
- Arauzo, M., Martínez-Bastida, J.J., Valladolid, M., 2008. *Contaminación por nitrógeno en el sistema "río-acuífero aluvial" de la cuenca del Jarama (Comunidad de Madrid, España): ¿Origen agrícola o urbano?* *Limnetica* 27, 195-210.
- Archer, J., Thompson, R., 1993. Solving the nitrogen problem: Progress in research and development. MAFF Publ., London.
- 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). *Environ. Geol.* 30, 257-265.
- Brye, K.R., Norman, J.M., Bundy, L.G., Gower, S.T., 1999. An equilibrium tension lysimeter for measuring drainage through the soil. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 63, 536-5343.
- Clawges, R.M., Vowinkel, E.F., 1996. Variables indicating nitrogen contamination in bedrock aquifers, Newark Basin, New Jersey. *Water Res. Bull.*, 32, 1055-1066.
- European Commission, 1991. *Council Directive of 12 December 1991 concerning the protection of waters against pollution caused by nitrogen from agricultural sources (91/676/EEC)*. Available on the Internet at: <http://ec.europa.eu/environment/waterwater-nitrogens/directiv.html>.
- Decagon Devices, 2006. *Drain gauge. Gee Passive Capillary Lysimeter. Operator's manual. Ver. 3. Pulman, Washington*.
- Domingo-Olivé, F., Serra, J., Roselló, A., Teixidor, N., 2005. Lavado de nitratos en un cultivo de maíz con diferentes tipos de riego. In: Samper, F.J., Paz, A. (Eds.), VII Jornadas de Investigación de la Zona No Saturada del Suelo. Universade da Coruña, Xunta de Galicia, La Coruña, pp. 115-130.
- European Environment Agency, 1999. Nutrients in European Ecosystems. Environmental Assessment Report N° 4, Copenhagen.
- European Environment Agency, 2004. CORINE land over 2000 by country. Available on the Internet at: <http://dataservice.eea.europa.eu/atlas/viewdata/viewpub.asp?id=816>.
- FAO, 2006. World reference base for soil resources 2006. A framework for international classification, correlation and communication. IUSS-ISRIC-FAO. World Soil Resources Reports No. 103, Rome.
- Gee, G.W., Ward, A.L., Caldwell, T.G., Ritter, J.C., 2002. A vadose-zone water-flux meter with divergence control. *Water Resour. Res.* 38, 1141-1141.
- Gee, G.W., Zhang, Z.F., Ward, A.L., Keller, J.M., 2004. Passive-wick water fluxmeters: theory and practice. In: SuperSoil 2004: 3rd Australian New Zeland Soils Conference. Sidney, pp. 1-9.

- Gee, G.W., Zhang, Z.F., Ward, A.L., Keller, J.M., 2005. Passive-wick water fluxmeters. In: 11. Gumpensteiner Lysimetertagung. Irdning, pp. 49-54.
- Gobierno de La Rioja, 2008. Servicio de Información Agroclimática. Available on the Internet at: <http://www.larioja.org/npRioja/default/defaultpage.jsp?idtab=438495>.
- Grover, B.L., Lamborn, R.E., 1970. Preparation of porous ceramic cups to be used for extraction of soil water having low soluble concentration. *Soil Sci. Soc. Am. Pro.* 34, 706-708.
- Hudak, P.F., 2000. Regional trends in nitrogen content of Texas groundwater. *J. Hydrol.* 228, 37-47.
- ISO 11265, 1994. Soil quality. Determination of the specific electrical conductivity.
- ISO 11261, 1995. Soil quality. Determination of total nitrogen. Modified Kjeldahl method.
- ISO 11272, 1998. Soil quality. Determination of dry bulk density.
- ISO 11277 1998. Soil quality. Determination of particle size distribution in mineral soil material. Method by sieving and sedimentation.
- ISO 10390, 2005. Soil quality. pH determination.
- Kücke, M., Kleeberg, P., 1997. Nitrogen balance and soil nitrogen dynamics in two areas with different soil, climatic and cropping conditions. *Eur. J. Agron.*, 6, 80-100.
- Lange, D., 1998. Handbook of photometrical operation analysis. LASA/IP/CADAS/ISIS, Germany.
- Livingston, M.L., Cory, D.C., 1998. Agricultural nitrogen contamination of ground water: An evaluation of environmental policy. *J. Am. Water Resour. Assoc.* 34, 1311-1317.
- Marques, R., Ranger, J., Gelhaye, D., Pollier, B., Ponette, Q., Gedert, O., 1996. Comparison of chemical composition of soil solutions collected by Zero-tension plate lysimeters with those from ceramic-cup lysimeters in a forest soil. *Eur. J. Soil Sci.* 47, 407-417.
- Martínez-Bastida, J.J., Arauzo, M., Valladolid, M., 2006. Contaminación por nitrato del acuífero aluvial. In: Camargo, J. (Ed.), *Ecología y conservación del río Henares y sus tributarios*. Universidad de Alcalá de Henares, Ediciones Cersa, Madrid, pp. 23-34.
- Masarik, K.C., Norman, J.M., Brye, K.R., Baker, J.M., 2004. Improvements to measuring water flux in the vadose zone. *J. Environ. Qual.*, 33, 1152-1158.
- Meinardi, C.R., Beusen, A.H.W., Bollen, M.J.S., Klepper, O., Willems, W.J., 1995. Vulnerability to diffuse pollution and average nitrogen contamination of European soils and groundwater. *Water Sci. Technol.* 31, 159-165.
- Ministerio de Medio Ambiente, 2001. *Caracterización de las fuentes agrarias de contaminación de las aguas por nitratos*. Secretaría de estado de Aguas y Costas, Dirección General de Obras Hidráulicas y Calidad de Aguas, Madrid.
- Navas, E., García, M., Llamas, R., Vrba, J., 1998. La vulnerabilidad de las aguas subterráneas en el Plan Regional de la Comunidad de Madrid. In: *Jornadas sobre la contaminación de las aguas subterráneas: un problema pendiente*. AIH-GE, Valencia, pp. 429-436.
- Nixon, S.C., Lack T.J., Hunt, D.T.E., Lallana, C., Boschet A.F., 2000. Sustainable use of Europe's water? Environmental assessment series No 7. Environmental Agency, Copenhagen.
- Quemada, M. (Ed.), 2006. Balance de nitrógeno en sistemas de cultivo de cereal de invierno y de maíz en varias regiones españolas. Monografías INIA, Serie Agrícola nº 22, Madrid.
- Ramos, C., Kücke, M., 1999. Revisión crítica de los métodos de medida de la lixiviación de nitrato en suelos agrícolas. In: Muñoz-Carpena, R., Ritter, A., Tascón, C. (Eds.), *Estudios de la zona no saturada del suelo*. ICIA, La Laguna, pp. 25-32.
- Rass, D.P., Ritchie, J.T., Peterson, W.R., Loudon, T.L., Martin, E.C., 1999. Nitrogen management impacts on yield and nitrogen leaching in inbred maize systems. *J. Environ. Qual.* 28, 1365-1371.
- Sánchez-Pérez, J.M., Morrell, I., 1994. Precauciones de uso de los tomamuestras de succión equipados con porcelana porosa. In: Morrell, I. (Ed.), *Investigación en Zona No Saturada*. Publicacions de la Universitat Jaume I. Castellón de la Plana, pp. 9-15.

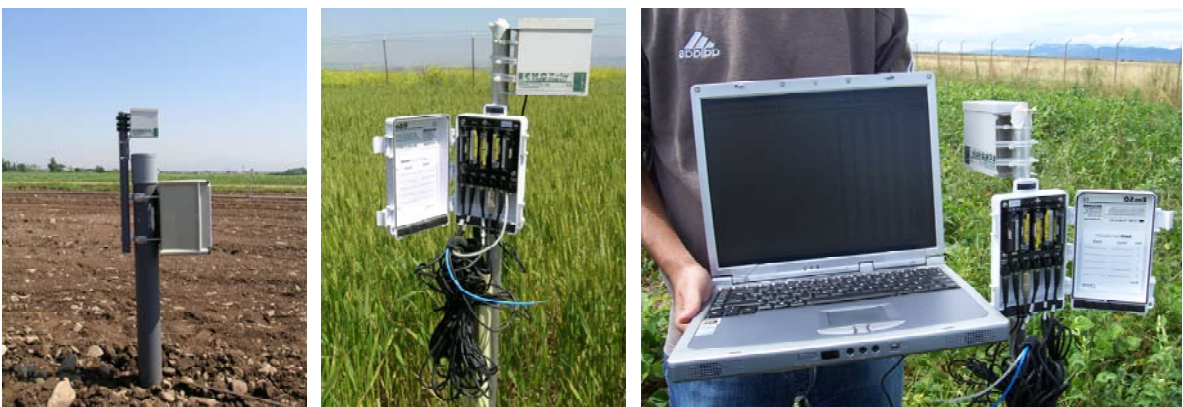
- Sánchez-Pérez, J.M., Antigüedad, I., Arrate, I., García-Linares, C., Morell, I., 2003. The influence of nitrogen leaching through unsaturated soil on groundwater pollution in an agricultural area of the Basque country. *Sci. Total Environ.* 317, 173-187.
- Schot, P.P., Vanderwal, J., 1992. Human impact on regional groundwater composition through intervention in natural flow patterns and changes in land-use. *J. Hydrol.* 134: 297-313.
- Sentek, 2000. EnviroSCAN manual. 1999-2000 Sentek Pty Ltd. EnviroSCAN Version 4.1, Stepney.
- Soil survey Staff, 1999. Soil Taxonomy. A basic system of soil classification for making and Interpreting soil surveys. United States Department of Agriculture, Natural Resource Conservation Service. Agriculture Handbook Number 436, Washington.
- Spalding, R.F., Exner, M.E., 1993. Occurrence of nitrogen in groundwater: A review, *J. Environ. Qual.* 22, 392-402.
- Van der Velde, M., Green, S.R., Gee, G.W., Vanclooster, Clothier, B.E., 2005. Evaluation of drainage from passive suction and nonsuction flux meters in volcanic clay soil under tropical conditions. *Vadose Zone J.* 4, 1201-1209.
- Wagenet, R. J. 1986. Principles of modelling pesticide movement in the unsaturated zone. In: Garner, W.Y., Honeycutt, R.C., Nigg, H.N. (Eds.), *Evaluation of Pesticides in Groundwater*. ACS Symp. Ser., Washington, pp. 330-341.
- Walkley, A., Black, A.I., 1934. An examination of the Degtjareff method for determination soil organic matter, and proposed modification of the chromic acid titration method. *Soil Sci.*, 37, 29-38.
- Zhu, Y., Fox, R.H., Toth, J.D., 2002. Leachate collection efficiency of zero-tension pan and passive capillary fiberglass wick lysimeters. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 66, 37-43.



Perfil del suelo en Carracarros (Parcela 2, La Rioja; izquierda) y La Poveda (Parcela 1, Comunidad de Madrid; centro). Detalle de la pedregosidad en Carracarros (derecha)



Detalle de la instalación del Lisímetro Capilar Pasivo de Gee mediante el método del monolito intacto en La Poveda (Parcela 1)



Lisímetro Capilar Pasivo de Gee en Carracarros (Parcela 2). Detalle de la descarga de datos

5. DISCUSIÓN GENERAL

5.1. CONTAMINACIÓN DIFUSA POR NITRÓGENO EN LAS AGUAS SUBTERRÁNEAS DE LA COMUNIDAD DE MADRID

La nueva cultura del agua se basa en la gestión sostenible de los recursos disponibles, de modo que se satisfagan las necesidades de la población (urbanas, industriales, agrícolas) sin malograr los ecosistemas acuáticos y los recursos hídricos (Estevan & Prat 2006). Este enfoque más actual sobre el manejo del agua armoniza con las últimas directivas europeas, orientadas a la regeneración y conservación de los recursos hídricos (Directiva de Nitratos, DMA y DAS), e implica un cambio en la filosofía del que gobierna, del que gestiona el agua y del que la usa (Estevan & Prat 2006). Sin embargo, la aplicación de estas directivas ha dado lugar a unos resultados muy limitados hasta ahora (Estevan & Prat 2006), y parece complicado que se pueda alcanzar para el año 2015 un buen estado de los acuíferos (requerimiento de la DMA), dado el gran volumen de agua subterránea afectada por procesos de contaminación, en los que el nitrato es el principal protagonista.

En el caso concreto de la aplicación de la Directiva de Nitratos en el territorio español, los diferentes modos de abordar su implementación han dado lugar a grandes diferencias entre Comunidades Autónomas, debido a la escasa coordinación entre las administraciones competentes en la gestión de los recursos hídricos y a la carencia de criterios comunes para abordar las directrices establecidas por la Directiva. Este trabajo de investigación se desarrolla en un escenario que ejemplifica muy bien tal circunstancia, ya que los acuíferos objeto del estudio se extienden por los territorios de dos Comunidades Autónomas colindantes: Comunidad de Madrid y Comunidad de Castilla-La Mancha. La Comunidad de Madrid no cuenta con Zonas Vulnerables declaradas en la actualidad, pese a la existencia de estudios regionales previos que han señalado la existencia de contaminación por nitrato en algunos tramos de los distintos acuíferos de la región (Instituto Geológico y Minero de España 1985; Comunidad de Madrid 2001; Confederación Hidrográfica del Tajo 2005). Por otra parte, las provincias de Toledo y Guadalajara, pertenecientes a la Comunidad de Castilla-La Mancha y colindantes con la Comunidad de Madrid, presentan prácticamente todo su territorio hidrogeológico declarado como Zona Vulnerable a la contaminación por nitrato (véase Figura 23).

Los resultados de los tres primeros trabajos de investigación que se presentan en esta Tesis Doctoral (capítulos 4.1, 4.2 y 4.3) confirman y describen los problemas de contaminación difusa por nitrógeno (mayoritariamente de origen agrícola) en los acuíferos del Terciario y del Cuaternario de la Comunidad de Madrid. Esta problemática se hace patente, especialmente, en las zonas medias y bajas del sistema “río-acuífero aluvial” de la cuenca del Jarama, y en la subunidad meridional del Acuífero Cárstico de La Alcarria, por lo que serían susceptibles de ser declaradas Zonas Vulnerables a la contaminación por nitrato de origen agrícola. Un caso particular es el tramo bajo del aluvial del Manzanares, que es una zona con escasa dedicación a la agricultura y unos niveles muy elevados de contaminación fluvial, donde se observan altas concentraciones de amonio (con frecuencia, más abundante que el nitrato), DQO y nitrito, junto con bajos valores en

saturación de oxígeno. Estos resultados responden al efecto de la incorporación de efluentes de las depuradoras de aguas residuales urbanas, con un mayor o menor grado de tratamiento. Asimismo, en el tramo medio-bajo del acuífero aluvial del Jarama y en el tramo del aluvial del Tajo posterior a la incorporación del Jarama, debe considerarse que la contaminación por nitrógeno es atribuible a fuentes mixtas. En estos casos, la contaminación difusa de origen mixto se genera al efectuar los riegos con agua fluvial contaminada por nitrógeno de origen urbano. Así, las prácticas de riego poco optimizadas generan retornos de riego en cuyos lixiviados se suma la carga de nitrógeno del agua de riego (contaminada por fuentes urbanas), y la carga procedente de los fertilizantes. En cualquier caso, el solapamiento espacial y la correlación estadística significativa entre la distribución de las áreas destinadas al regadío en la Comunidad de Madrid y las zonas que presentan máximas concentraciones de nitrato en el acuífero aluvial confirman el origen mayoritariamente agrícola del nitrato en las áreas aluviales. La elevada permeabilidad del sustrato aluvial, la escasa profundidad del nivel freático y las malas prácticas de riego y abonado, favorecen el rápido desplazamiento del contaminante hacia la zona saturada. El impacto de algunas de las prácticas agrícolas que se desarrollan habitualmente en la región, y más concretamente del riego por gravedad, también se manifiesta en la alteración de la dinámica hídrica natural en amplias zonas del sistema “río-acuífero aluvial”, como consecuencia de los abundantes retornos de riego (Arauzo *et al.* 2008).

En el caso del Acuífero Cárstico de La Alcarria, la contaminación por nitrato de la subunidad inferior se corresponde con áreas de cultivos mixtos (secano y regadío). Cabe atribuir, sin embargo, el carácter de fuente principal de contaminación por nitrato a los cultivos de regadío, ya que la agricultura intensiva suele generar los mayores problemas de lixiviación (Cabrera *et al.* 1995; Guimera *et al.* 1995; Arrate *et al.* 1997; Sánchez-Pérez *et al.* 2003). De hecho, se observó cierta disminución en los niveles de concentración de nitrato durante los últimos años de la serie temporal en estudio, que podrían explicarse por la progresiva sustitución del regadío por el secano (MAPYA 2005). No obstante, sería necesario realizar estudios más detallados del Acuífero Cárstico de La Alcarria, ya que la intensa fracturación y fisuración de los acuíferos cársticos aumenta su susceptibilidad a desarrollar procesos de contaminación puntual. De hecho, en las últimas décadas se han detectado frecuentes casos de vertederos no controlados en las áreas cársticas de esta unidad (Instituto Geológico y Minero de España 1985) que podrían afectar a la calidad del acuífero. Asimismo, una evaluación más precisa de las conexiones hidráulicas entre las zonas contaminadas por nitrato del acuífero aluvial de la Vega del Tajuña (véase capítulo 4.3) y las zonas con altos niveles de nitrato en el acuífero terciario subyacente (véase capítulo 4.2) podría ofrecer resultados reveladores.

Existen otros núcleos de contaminación por nitrato de origen urbano y mixto en amplios sectores del Acuífero Detrítico de Madrid-Talavera. También se observan pequeñas zonas con problemas de contaminación esporádica, principalmente en el Acuífero Detrítico de Guadalajara y en el sector norte del Acuífero Cárstico de La Alcarria, con presencia de nitrito y amonio en algunos casos, que revelan la existencia de alguna actividad de origen urbano y/o ganadero. En cualquier caso, el

elevado grado de antropización, sumado a la gran heterogeneidad, asimetría y espesor de los acuíferos detríticos terciarios (con lentejones impermeables que afectan a la dinámica del flujo subterráneo), genera un amplio grado de incertidumbre en el diagnóstico de las fuentes de contaminación difusa en las zonas afectadas por fuentes de origen mixto.

El calendario de la DMA determina que a finales de 2009 debe estar establecido el Plan de Gestión del distrito de cuenca fluvial, con criterios basados en la sostenibilidad ambiental, la garantía de abastecimiento, la sostenibilidad económica y la implicación social (Niñerola 2008). Es, por tanto, un momento clave para unificar criterios y definir las herramientas que permitan acometer con eficacia las actuaciones derivadas de las directivas europeas, y en particular de la Directiva de Nitratos.

5.2. ACTUACIONES NECESARIAS

Los resultados de los trabajos de investigación que se presentan en esta Tesis Doctoral apuntan hacia la necesidad de acometer determinadas actuaciones, a corto y medio plazo, que contribuyan a mejorar la gestión sostenible de los recursos hídricos en la Comunidad de Madrid y su entorno geográfico, tales como:

- Proponer la declaración de los tramos medios y bajos del sistema “río-acuífero aluvial” de la cuenca del Jarama y de la subunidad inferior del Acuífero Cárstico de La Alcarria como Zonas Vulnerables a la contaminación por nitrato en la Comunidad de Madrid.

El argumento de la escasa entidad hidrogeológica como recurso de los acuíferos cuaternarios de la Comunidad (Plan Hidrológico del Tajo; Alcolea & García-Alvarado 2006) no debe excluirlos de la posibilidad de ser declarados Zona Vulnerable. Estos sistemas, intrínsecamente muy vulnerables (véanse Figuras 18 y 19), se encuentran históricamente asociados a la agricultura de regadío (dominante en las Vegas de la Comunidad de Madrid; véase Figura 16), que es la actividad que genera los mayores problemas de lixiviación de nitrato (Guimera *et al.* 1995; Arrate *et al.* 1997; Sánchez-Pérez *et al.* 2003). Además, los acuíferos aluviales tienen conexiones hidráulicas directas con las aguas superficiales (ríos, lagunas naturales, embalses), por lo que su contaminación repercute en el desarrollo de los procesos de eutrofización que se observan a lo largo de la Cuenca del Tajo (Ministerio de Medio Ambiente 2000). Los acuíferos aluviales también presentan conexiones hidráulicas con los acuíferos del terciario (Instituto Geológico y Minero de España 1981, Alcolea & García-Alvarado 2006), pudiendo contribuir a la contaminación de los mismos mediante la transferencia de agua contaminada por nitrato a través de los flujos subterráneos.

- Desarrollar los correspondientes Programas de Acción en las Zonas Vulnerables que se designen. En estos programas se ha de prestar una especial atención a la optimización de las dosis de abonado y de los sistemas de riego, ya que constituyen los factores determinantes para minimizar los procesos de lixiviación de nitrato (Díez & Arauzo 2008).

Como es sabido, las pérdidas de nitrato por lixiviación en zonas con riego convencional pueden llegar a multiplicar varias veces las producidas por el riego optimizado (Sánchez 2004). En las zonas de regadío de la Comunidad de Madrid el riego por gravedad todavía sigue siendo el sistema más generalizado, a diferencia de la tendencia observada en la mayor parte de las Comunidades Autónomas, en las que se viene produciendo una importante sustitución por el riego localizado (Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación 2006).

- Desarrollar medidas complementarias al Programa de Acción para mejorar la calidad del agua en el sistema “río-acuífero aluvial” de la cuenca de Jarama, orientadas a la depuración terciaria de las aguas residuales urbanas. El objetivo sería minimizar la contaminación de los sistemas fluviales por nitrógeno de origen urbano, cuyas aguas se emplean para el riego agrícola en las áreas de vega.
- Establecer medidas basadas en el manejo y diseño del paisaje, de forma complementaria a las incluidas en los Programas de Acción. El manejo del paisaje estaría orientado a generar zonas de amortiguación entre las áreas de cultivo y el área fluvial, reduciendo los procesos de escorrentía y la disponibilidad de los nutrientes a movilizarse (creación setos, humedales restaurados y humedales artificiales, que favorecen los procesos de desnitrificación, trazado de diques y drenes, son algunos elementos de la ingeniería del paisaje que pueden resultar eficaces para el control de la contaminación difusa).
- Evaluar la posibilidad de utilizar exclusivamente para el riego (agrícola, o de parques y jardines) las aguas del acuífero aluvial con altos niveles de nitrato, limitando paralelamente el aporte de fertilizantes. Con ello se conseguiría una disminución paulatina de los contenidos de compuestos nitrogenados en la zona no saturada y en la zona saturada.
- Desarrollar estudios de detalle que profundicen en la procedencia del nitrógeno en aquellos enclaves contaminados por fuentes mixtas, o de origen dudoso. En este sentido, la utilización de instrumentación de seguimiento en campo, como el Lisímetro Capilar Pasivo de Gee, en combinación con sondas FDR, pluviómetros, u otros dispositivos, puede considerarse un procedimiento adecuado para desarrollar un seguimiento preciso de la dinámica del agua y del nitrógeno en la zona no saturada. El uso de estos dispositivos permite una evaluación en continuo de los procesos de drenaje y lixiviación en las áreas de influencia hidrogeológica de aquellos enclaves contaminados. También permite conocer el grado de contribución de los usos del territorio al desarrollo de procesos de contaminación difusa por nitrógeno. Asimismo, la utilización de isótopos trazadores puede resultar una herramienta de gran utilidad para resolver situaciones dudosas (Thorburn *et al.* 2003; Oren *et al.* 2004).
- Revisar la designación actual de Zonas Vulnerables de la Comunidad de Castilla-La Mancha, evaluando las tendencias temporales y la distribución espacial del contenido en nitrato en las masas completas de agua (véase Figura 26), e integrando la interpretación

de la cartografía de vulnerabilidad específica a la contaminación por nitrato (índices CD o NV) a escala regional, la aplicación de modelos estadísticos (véanse Figuras 27 y 28) y el desarrollo de determinadas aproximaciones a escala local. La determinación de las Zonas Vulnerables debería realizarse, finalmente, incorporando el factor hidrológico a las zonas con riesgo, considerando la cuenca de drenaje aguas arriba de cada punto afectado (European Environment Agency 2007). En ese sentido, los trabajos para la designación de Zonas Vulnerables y el desarrollo de los Planes de Acción en las masas de agua comunes a las Comunidades de Madrid y de Castilla-La Mancha deberían realizarse de forma coordinada. Por otra parte, en los mapas de vulnerabilidad específica de la Comunidad de Madrid (véanse Figuras 20 y 21) se observa una zona de vulnerabilidad intermedia-alta, correspondiente al núcleo urbano y área metropolitana de Madrid, cuyo efecto pluma podría afectar (dado la dirección del flujo subterráneo) a las zonas que aparecen como contaminadas de la provincia de Toledo (véase Figura 26). Sería necesario abordar un estudio específico a escala local para evaluar la veracidad de esta hipótesis.

- Realizar el seguimiento a largo plazo de las tendencias del contenido en nitrógeno en las masas de agua (tanto en acuíferos del Terciario, como en los del Cuaternario), utilizando como unidades de análisis la masa de agua y la cuenca hidrológica, y profundizando en las interacciones hidráulicas entre los ríos de la cuenca, los acuíferos aluviales y los acuíferos terciarios.
- Aplicar el Código de Buenas Prácticas Agrarias a cualquier actividad agrícola desarrollada sobre los acuíferos cuaternarios y cársticos de la región, independientemente de si existe o no contaminación por nitrato (debido a la elevada vulnerabilidad intrínseca de estos tipos de sustrato). La alta permeabilidad del sustrato aluvial y la escasa profundidad del nivel freático hacen que exista un grave riesgo de contaminación difusa en las áreas aluviales (Arauzo *et al.* 2008). Por otra parte, la intensa fragmentación de los sistemas cársticos puede acentuar los efectos asociados a los distintos usos y aumentar la susceptibilidad del acuífero a la contaminación (Marsico *et al.* 2004). En el caso del Acuífero Cárstico de La Alcarria, además, la escasa pendiente favorece el estancamiento y limita la renovación hídrica.
- Definir criterios comunes y herramientas normalizadas para la designación de las Zonas Vulnerables y coordinar las medidas de protección y recuperación de los recursos hídricos por parte de los diferentes órganos administrativos encargados de su gestión (Comunidades Autónomas, Confederaciones Hidrográficas, Ministerio de Medio Ambiente y Medio Rural y Marino, Comunidad Europea). Como hemos visto a lo largo de este trabajo de investigación, la falta de coordinación en las designaciones, y la gestión desigual y sectorizada de los acuíferos de la zona centro de España puede comprometer seriamente la eficacia de las medidas de protección en las Zonas Vulnerables ya declaradas. Así, basándonos en los resultados de esta Tesis Doctoral, proponemos la

siguiente secuencia de actuaciones de cara a abordar con mayor eficacia la designación de las Zonas Vulnerables: en una primera fase, evaluar las zonas afectadas por la contaminación a partir de un análisis de tendencias temporales y de distribución espacial del contenido de nitrógeno en las masas completas de agua; en una segunda fase, elaborar e interpretar la cartografía de vulnerabilidad específica a la contaminación por nitrato a escala regional, completándola con modelos estadísticos y abordando determinadas aproximaciones a escala local cuando sea necesario; finalmente, considerar el factor hidrológico asociado a las zonas con riesgo de contaminación difusa (áreas contaminantes situadas en la cuenca de drenaje aguas arriba de cada punto contaminado; efecto desplazante del flujo subterráneo) (Figura 39). Tanto en las designaciones, como en las medidas de protección y recuperación, se hace evidente la necesidad de considerar como unidad de análisis la masa de agua completa, en el contexto de su cuenca hidrogeológica.

5.3. EFICACIA DE LAS HERRAMIENTAS PROPUESTAS

Un objetivo esencial de los trabajos de investigación que se presentan en esta Tesis Doctoral ha sido probar, desarrollar y proponer herramientas para alcanzar una mayor precisión en la designación y seguimiento de las Zonas Vulnerables a la contaminación por nitrato. Así, se ha evaluado la idoneidad de algunos índices paramétricos ya existentes, como los de vulnerabilidad intrínseca y vulnerabilidad específica de las aguas subterráneas a la contaminación por nitrato (DRASTIC, GOD y CD) y se ha desarrollado un nuevo índice de vulnerabilidad específica (índice NV), que mejora los resultados de los índices anteriores con respecto a la distribución real del nitrato en las masas de agua de la Comunidad de Madrid. La aproximación multidisciplinar a escala regional, basada en los índices de vulnerabilidad y en los métodos estadísticos multivariantes, utilizando como unidades básicas de análisis la cuenca hidrológica y la masa de agua, se completa con la interpretación de las interacciones entre la zona no saturada y la zona saturada (Figura 39). La validación de tecnologías como el Lisímetro Capilar Pasivo de Gee, para la medida directa del drenaje y la estimación del nitrógeno lixiviado, permite una evaluación más precisa, a escala local, de los procesos de contaminación difusa en las áreas aluviales, permitiendo interpretar las relaciones de causalidad entre la distribución del nitrógeno en las masas de agua, los usos del territorio y las características de la zona no saturada.

La metodología descrita permite, en su conjunto, una mejor evaluación y toma de decisiones, atendiendo a las diferentes escalas espaciales bajo las que debe abordarse el estudio y control de los procesos de contaminación difusa: la escala regional, donde se integran los trabajos de planificación, ordenación del territorio y declaración de las Zonas Vulnerables, según las directrices de las administraciones competentes, y la escala local, a nivel de parcela o de pequeñas cuencas, donde realmente se originan los procesos de contaminación difusa, se toman las decisiones agronómicas y deben desarrollarse las medidas incluidas en los Programas de Acción (Figura 39).

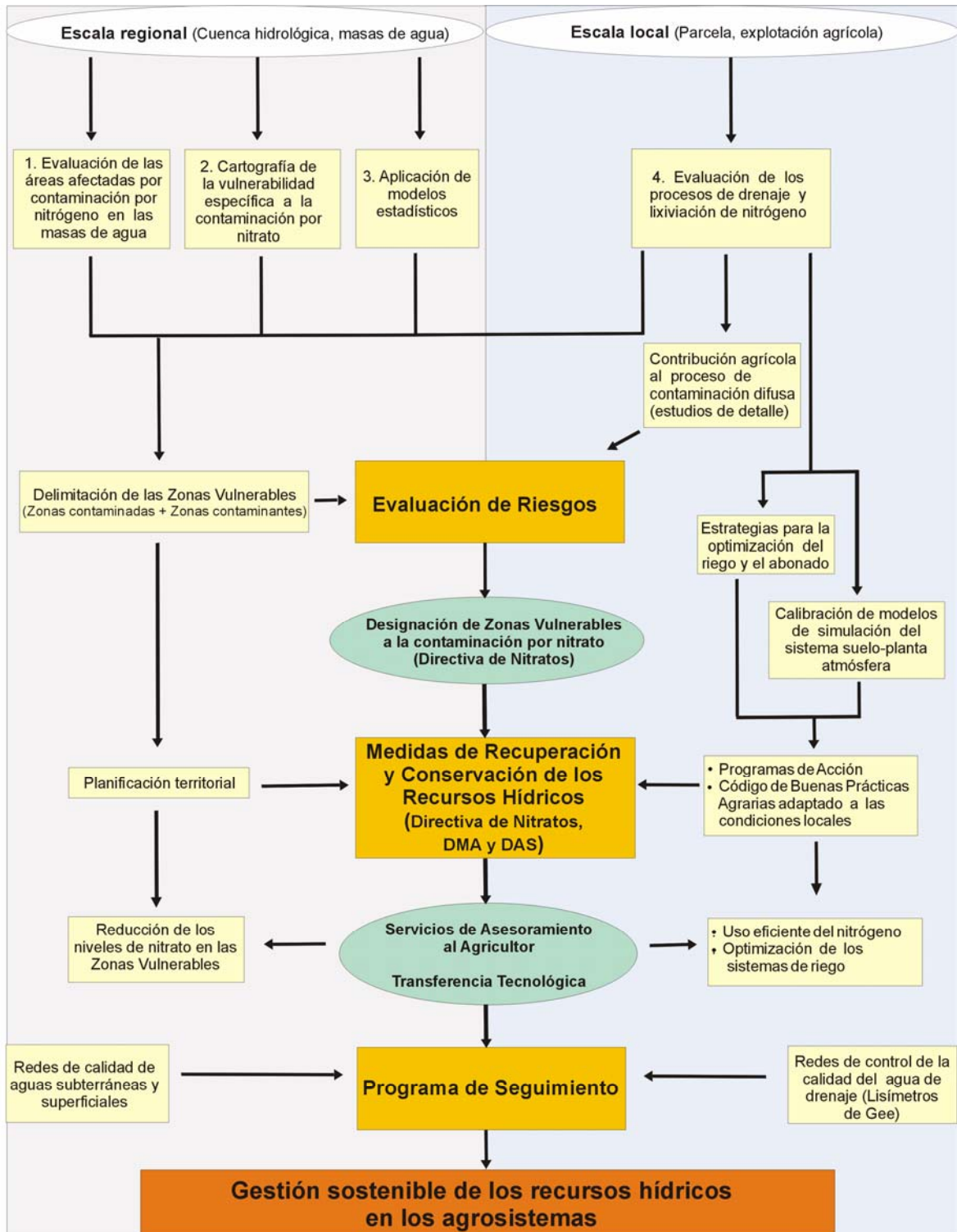


Figura 39. Diagrama-resumen de los principales criterios metodológicos para la identificación y gestión de las Zonas Vulnerables a la contaminación por nitrato.

Con relación a los índices de vulnerabilidad intrínseca aplicados en este estudio, el índice GOD puede resultar más práctico y de más fácil aplicación en trabajos a escala regional, cuando la disponibilidad de datos es limitada. El índice GOD prescinde de algunos de los parámetros hidrogeológicos que se utilizan en el índice DRASTIC, cuya obtención puede ser bastante dificultosa (Vias *et al.* 2005). Sin embargo, cuando se requiere un mayor nivel de detalle y se dispone de los datos necesarios, el índice DRASTIC proporciona un mayor grado de información, ya que también incluye información climatológica, relativa a las entradas de agua al sistema e información sobre el tipo de suelo. Ambos índices han sido valorados por distintos autores como herramientas clave para la evaluación de la contaminación difusa por nitrato (Foster 1987; Vrba & Zoporozec 1994; Bekesi & McConchie 1998; Fritch *et al.* 2000; Babiker *et al.* 2005; Stigter *et al.* 2006; Remesan & Panda 2008). Con relación a los índices de vulnerabilidad específica, el modelo multiplicativo en el que se basa el nuevo índice NV, ha permitido una mayor precisión en la estimación de la vulnerabilidad específica y un mejor ajuste con relación a la distribución del nitrato en las aguas subterráneas. Esto es debido a que el modelo multiplicativo incorpora el “efecto de protección” de los recursos hídricos en aquellas áreas intrínsecamente vulnerables donde, sin embargo, se dan usos del territorio no contaminantes. Tal es el caso de los tramos superiores del acuífero cuaternario en las áreas de cabecera de la cuenca del Jarama (áreas naturales protegidas, véase Figura 21). Así, la aplicación del índice NV en el contexto aluvial ha permitido, en este caso, discernir entre una vulnerabilidad específica moderada en los tramos de cabecera del acuífero (asociados a usos de escaso riesgo contaminante) y una máxima vulnerabilidad en los tramos medio-bajos (asociados principalmente a usos de agricultura intensiva). El índice CD, sin embargo, al ser un modelo de tipo aditivo, no posibilita este nivel de precisión en la evaluación, y por tanto refleja una menor significación estadística frente a la concentración de nitrato en el área de estudio (véase Tabla 14).

Con frecuencia ocurre que los procesos de contaminación difusa que se generan en un área determinada de la cuenca, se manifiestan en otras zonas situadas en la cuenca de drenaje aguas abajo del área contaminante, como consecuencia de las conexiones hidráulicas y de los flujos subterráneos. Por ello, en la evaluación de la vulnerabilidad, deben considerarse tanto aquellas áreas que aparecen contaminadas, como las potencialmente contaminantes, en el contexto de su unidad geográfica natural y teniendo en cuenta las conexiones hidráulicas. Tal es el caso de algunas zonas del área de estudio, donde se observan ciertas discordancias entre los mapas de vulnerabilidad (véanse Figuras 18, 19, 20 y 21) y los mapas de distribución de nitrato en los acuíferos (véanse Figuras 22 y 26). Estas diferencias podrían explicarse por el transporte horizontal del nitrato hacia las áreas de descarga hidrogeológica por efecto del flujo subterráneo (véase Figura 28 B), que desplazaría los solutos, pudiendo dar lugar tanto procesos de acumulación como de dilución (Garfías *et al.* 2002; Al-adamat *et al.* 2003; Remesan & Panda 2008). Si bien, otra posible explicación podría ser la falta de precisión en la estimación de algunos de los parámetros empleados en la elaboración de los índices de vulnerabilidad, principalmente los relativos a los usos del territorio (dado la dificultad que entraña la identificación de determinadas

fuentes puntuales de contaminación, como granjas de ganado, fosas sépticas, o fugas desde colectores de agua residual en áreas urbanas). Es necesario, por tanto, que la interpretación de los mapas de vulnerabilidad se realice por especialistas que conozcan las limitaciones del método y los rasgos específicos de la región en estudio, a fin de integrar aquellas peculiaridades locales de relevancia en la cartografía regional (Al-Adamat *et al.* 2003; Berkhoff 2007). Por otra parte, Garfias *et al.* (2002), Al-Adamat *et al.* (2003), Gogu *et al.* (2003), Debernardi *et al.* (2007) y Nobre *et al.* (2007) destacan la necesidad de incorporar el efecto del flujo subterráneo a los índices de vulnerabilidad, así como de elegir adecuadamente la escala de trabajo. En aproximaciones a escala local, la incorporación de información de detalle mejoraría en gran medida la precisión en la estimación de la vulnerabilidad, si bien, Arauzo (2009, comm. pers.) sugiere la necesidad de crear nuevos índices de vulnerabilidad específica para las áreas aluviales, que operen a escala local, de cara a incrementar la eficacia de los Programas de Acción en las Zonas Vulnerables declaradas en los acuíferos aluviales. Estos índices podrían basarse en parámetros como la posición de la parcela en la cuenca (áreas de acumulación, o áreas de mayor capacidad de atenuación natural), la permeabilidad del suelo y los usos del territorio. Asimismo, sería necesario integrar en el modelo conceptual la determinación del riesgo de contaminación asociado a la escorrentía superficial, para ajustarlo a los requerimientos de la Directiva de Nitratos y de la DMA.

El uso de determinados métodos estadísticos permite resolver alguna de las limitaciones de los índices de vulnerabilidad. Entre las técnicas estadísticas de análisis multivariantes, el Análisis de Componentes Principales resulta de especial utilidad, puesto que permite relacionar una gran cantidad de parámetros ambientales, y puede ayudar a identificar el papel de los distintos procesos biogeoquímicos naturales, como la desnitrificación, e incluso dilución, determinar si los niveles de los diferentes compuestos se deben a la composición natural de fondo, o a fuentes contaminantes (Helena *et al.* 1999; Vidal *et al.* 2000; Paz & Ramos 2001; Wayland *et al.* 2003; González-Vázquez *et al.* 2005), evaluar el peso de cada uno de los factores ambientales en los procesos de contaminación por nitrógeno, interpretar los efectos asociados al flujo subterráneo, e incluso explorar el posible origen del contaminante.

La incorporación de nuevas tecnologías, como el Lisímetro Capilar Pasivo de Gee, para la investigación de los flujos de agua en la zona no saturada, permite abordar el estudio del drenaje y la lixiviación de nitrógeno a escala local (de parcela, o de pequeñas cuencas) con mayor precisión, y facilita el análisis de los procesos de interacción entre la zona saturada y la zona no saturada. La generalización del uso de este tipo de tecnologías permitirá orientar con mayor precisión los Programas de Acción en las Zonas Vulnerables, especialmente con relación a la optimización de los sistemas de riego, además de conocer la contribución de las actividades agrícolas a los procesos de contaminación difusa por nitrógeno (información de gran interés en áreas contaminadas por fuentes agrícolas y por fuentes mixtas). Asimismo, este tipo de instrumentación facilitará la calibración de modelos de simulación del sistema suelo-planta-atmósfera (ej.: CROPSYST, Stockle & Nelson 1998). Estos modelos permiten analizar la respuesta productiva del

sistema en función del manejo y de las variables ambientales, por lo que resultan de gran utilidad para definir el resto de medidas a incluir en el Programa de Acción.

Dados los buenos resultados en la evaluación de los procesos de drenaje y lixiviación en las áreas aluviales mediante el Lisímetro Capilar Pasivo de Gee, podría resultar de gran interés para el desarrollo de los Programas de Seguimiento la implantación de Redes de Control de la Calidad del Agua de Drenaje (usando Lisímetros de Gee) en las superficies aluviales de las cuencas hidrológicas afectadas por la designación de Zonas Vulnerables (figura 39). Estas redes para el control de los procesos de lixiviación ayudarían a proporcionar respuestas a los interrogantes sobre cuando, cómo, por qué y en qué cantidad se produce lixiviación el nitrógeno hacia acuíferos aluviales. Para ampliar su uso a otras áreas no aluviales, sería necesario realizar nuevos ensayos que permitan validar la idoneidad del Lisímetro de Gee en un rango más amplio de condiciones ambientales, considerando diferentes usos y tipos de suelo, e incluyendo también el medio natural.

5.4. EL DESAFÍO DE LA SOSTENIBILIDAD EN LA GESTIÓN DE LOS RECURSOS HÍDRICOS Y EL MEDIO AGRARIO

La Unión Europea tiene como uno de sus principales objetivos medioambientales alcanzar la sostenibilidad en la gestión de los recursos hídricos. En este contexto, la agricultura sostenible constituye uno de los mayores desafíos, dado que los problemas más graves y preocupantes relacionados con la contaminación de las aguas subterráneas, especialmente en España, son los originados por los usos agrarios (sobreexplotación de las capas freáticas, salinización de los acuíferos costeros por intrusión marina y, en las últimas décadas, contaminación por nitratos; Ministerio de Medio Ambiente 2000; European Environmental Agency 2003; Molinero *et al.* 2008). A su vez, las perspectivas de crecimiento de la población mundial hacen prever un incremento en los niveles de producción, necesario para satisfacer la creciente demanda de alimento (Galloway *et al.* 2008). Por ello, se hace indispensable realizar un esfuerzo de difusión de los conceptos de agricultura sostenible y de nueva cultura del agua a escala global. La sostenibilidad supone que la agricultura no sólo es capaz de garantizar un suministro sostenido de alimentos, sino que sus efectos ambientales, socioeconómicos y sanitarios se reconocen y contemplan en los planes nacionales de desarrollo. Los avances en el campo biotecnológico se presentan como una estrategia para abordar, en cierta medida, este desafío de futuro, pero aún es pronto para analizar los resultados, y existen grandes controversias sobre la existencia de efectos colaterales adversos. En cualquiera de los casos, no sería posible afrontar el reto de la sostenibilidad en los agrosistemas, sin desarrollar un uso eficiente del nitrógeno y un manejo adecuado del agua en el ámbito agrícola, tal como requiere la Directiva de Nitratos, la DMA y la DAS.

El desarrollo de una agricultura competitiva y sostenible constituye un reto científico-técnico, ya que requiere de herramientas eficaces que proporcionen información inmediata al agricultor sobre aspectos como la cantidad de nitrógeno mineralizable en el suelo, o el contenido de humedad en el mismo (para las estimaciones de las dosis óptimas de fertilizante y de riego). También requiere

de productos, técnicas y prácticas agronómicas que permitan mejorar los rendimientos sin generar impactos ambientales; de modelos para realizar balances coste-beneficio, y de estrategias para reducir la lixiviación de nitrato y de otros contaminantes, sin repercutir en la producción de los cultivos. En el ámbito hidráulico, los retos científicos pasan por desarrollar métodos adecuados para la evaluación del riesgo de contaminación de los recursos hídricos (Molinero *et al.* 2008), estimaciones fiables del nitrógeno reactivo transferido entre sistemas, de los recursos disponibles en los acuíferos y de las tasa de recarga de los mismos (Fidalgo & Ferrer 2008), y programas de seguimiento efectivos de los distintos contaminantes (Molinero *et al.* 2008).

Por otra parte, el reto para las administraciones consiste en establecer un marco común para la aplicación de las directivas, desarrollando criterios comunes para coordinar los esfuerzos de los Estados miembros (López-Geta 2008) que permitan optimizar los resultados; en desarrollar políticas transversales que consideren al tiempo intereses agrícolas, ganaderos, de salud pública y municipales (Niñerola 2008); en establecer mecanismos para fomentar la participación pública, de modo que exista un diálogo real y efectivo entre la administración y la sociedad en la toma de decisiones (La Calle 2008); en iniciar cambios en el ordenamiento jurídico, configurando normativas que regulen adecuadamente las explotaciones agrícolas y ganaderas, así como la gestión de los residuos ganaderos. Además, deben fomentar la transferencia tecnológica a los agricultores, desarrollando mecanismos efectivos para convertir los resultados científicos en recomendaciones de manejo accesibles para todos los agricultores. Asimismo, deben sensibilizar al agricultor respecto a las repercusiones ambientales y sanitarias que genera el mal uso de los fertilizantes, e informarle sobre las pérdidas económicas (en abono y combustible) que conlleva la no optimización de sus prácticas de riego y abonado. Si el agricultor se familiariza con las tecnologías disponibles para el control de los procesos de drenaje y de lixiviación, estará en condiciones de desarrollar medidas correctoras de ajuste para evitar pérdidas económicas, consiguiendo paralelamente una disminución de los procesos de lixiviación de nitrógeno a escala local, que repercutiría en una mejora paulatina de la calidad de las aguas subterráneas a escala local y a escala de cuenca.

Esperamos que los trabajos de investigación que se han presentado en esta Tesis Doctoral contribuyan a aportar una base científica y metodológica de referencia para el desarrollo de una agricultura sostenible en el marco de la nueva cultura del agua, evitando medidas inconexas, ineficientes y poco equitativas. Su enfoque multidisciplinar ha permitido describir procesos hidrogeológicos, ambientales y agronómicos y conectar distintas escalas espaciales en las que tiene lugar la toma de decisiones (Figura 39), siendo su finalidad última la ordenación integrada, eficiente y sostenible de los usos agrícolas del territorio y de los recursos hídricos.

6. CONCLUSIONES

1. La complejidad para abordar el estudio de los procesos de contaminación difusa, la carencia de criterios comunes y metodologías estandarizadas para la identificación precisa de las Zonas Vulnerables a la contaminación por nitrato, la falta de eficacia en la transferencia tecnológica y las limitaciones por parte de las administraciones en el control de las buenas prácticas agrícolas, son algunas de las dificultades asociadas a la aplicación de la Directiva de Nitratos.
2. La situación actual de las masas de agua de la Zona Centro de España es una muestra de cómo la carencia de criterios normalizados para la designación de Zonas Vulnerables a la contaminación por nitrato, deriva en una gestión desigual y sectorizada de los acuíferos comunes a las Comunidades de Madrid y de Castilla-La Mancha.
3. Los índices de vulnerabilidad intrínseca (DRASTIC y GOD) y de vulnerabilidad específica a la contaminación por nitrato (CD y NV) han resultado herramientas muy eficaces para evaluar la vulnerabilidad de las aguas subterráneas a la contaminación por nitrato, a escala regional, en la Comunidad de Madrid.
4. El índice de vulnerabilidad específica NV es el que mostró una mayor correlación con la distribución del nitrato en las masas de agua. El modelo multiplicativo que se incorpora en el índice NV permite alcanzar una mayor precisión, al contabilizar tanto los efectos negativos de los usos contaminantes del suelo, como los efectos de protección en áreas intrínsecamente vulnerables con usos no contaminantes (áreas naturales protegidas).
5. Según los mapas de vulnerabilidad de la Comunidad de Madrid, las masas de agua más vulnerables son los acuíferos del Cuaternario (en sus sectores medio-bajos, según el índice NV) y la subunidad inferior del Acuífero Cárstico de La Alcarria. Estos resultados proporcionan una base científica para considerar su posible declaración como Zonas Vulnerables en la Comunidad de Madrid, tal como se establece en la Directiva 91/676/CEE.
6. La naturaleza permeable de los sustratos aluviales, la escasa profundidad del nivel freático y la dominancia de una agricultura de regadío poco optimizada en las áreas de vega, son los factores que determinan el desarrollo de los procesos lixiviación de nitrato en los sistemas aluviales. En los acuíferos cársticos, la intensa fragmentación y la fisuración del medio geológico aumentan la susceptibilidad del acuífero a la contaminación.
7. Los mapas de concentración de nitrato revelan la persistencia de un problema de contaminación en amplios sectores de los acuíferos terciarios de la Zona Centro de España durante las últimas décadas. Las principales áreas contaminadas se localizan en la subunidad inferior del Acuífero Cárstico de La Alcarria y en la mitad inferior del Acuífero Detrítico de Madrid-Talavera.
8. La aplicación de técnicas de análisis multivariante reveló que los usos agrícolas constituían la principal fuente de nitrato en las áreas contaminadas del Acuífero Cárstico de La Alcarria, mientras que los usos urbanos y mixtos eran las principales fuentes de nitrógeno en los núcleos contaminados de la mitad inferior del Acuífero Detrítico de Madrid-Talavera.

9. Se han detectado, asimismo, serios problemas de contaminación por nitrato en el Acuífero Cuaternario de la cuenca del Jarama, apreciándose una clara concordancia entre la distribución de las áreas contaminadas y las zonas dedicadas a regadío en las Vegas de la Comunidad de Madrid.
10. En la red fluvial de la cuenca del Jarama el nitrógeno total presentó una distribución creciente desde las zonas de cabecera hacia los tramos bajos de cada subcuenca. La forma química de nitrógeno dominante en los tramos medios y bajos de los ríos Manzanares, Jarama, Henares y Tajo era el amonio, presentando también altos niveles de nitrito y DQO, y valores bajos en el cociente N/P, que sugieren una procedencia urbana del nitrógeno.
11. El origen fluvial de las aguas de riego en las Vegas de la Comunidad de Madrid favoreció el trasvase de agua desde la red fluvial al acuífero aluvial, alterándose la dinámica hídrica natural del sistema río-acuífero. Se observaron ascensos significativos del nivel freático durante el periodo estival, atribuibles a los retornos de riego.
12. En los retornos de riego de las Vegas de la Comunidad de Madrid se suman la carga de nitrógeno procedente de la lixiviación de los fertilizantes (de origen agrícola) y la carga procedente del agua de riego (con nitrógeno de origen urbano que contamina la red fluvial).
13. Los Programas de Acción para la recuperación de los recursos hídricos en zonas sujetas al impacto de usos mixtos (tramo medio-bajo del Jarama y la zona media del Tajo) deben incluir medidas complementarias a la aplicación del Código de Buenas Prácticas Agrarias, tales como la depuración terciaria de las aguas residuales urbanas y la reparación de los puntos de fuga en las redes de alcantarillado.
14. La incorporación de nuevas tecnologías, como el Lisímetro Capilar Pasivo de Gee, para la investigación de los flujos de agua en la zona no saturada, permite abordar el estudio del drenaje y la lixiviación de nitrógeno en las áreas aluviales vulnerables con mayor precisión, facilitando el análisis a escala local de los procesos de interacción entre la zona no saturada y la zona saturada.
15. La generalización del uso de este tipo de tecnologías permitirá conocer la contribución de los diferentes usos del suelo a los procesos de contaminación, orientar con mayor precisión los Programas de Acción en las Zonas Vulnerables y facilitar la calibración de modelos de simulación del sistema de suelo-planta-atmósfera. De ahí el interés de proponer la creación de Redes de Control de la Calidad del Agua de Drenaje (utilizando Lisímetros de Gee) para el seguimiento de los procesos de lixiviación en las superficies aluviales.
16. Las medidas de recuperación y protección de los recursos hídricos en la Zona Centro de España deben coordinarse por parte de los diferentes órganos administrativos responsables de su gestión (Comunidades Autónomas, Confederaciones Hidrográficas, Ministerio de Medio Ambiente y Medio Rural y Marino), definiendo inicialmente criterios comunes y normalizados para la designación de las Zonas Vulnerables.

17. Los resultados de esta Tesis Doctoral sugieren que la declaración y el seguimiento de las Zonas Vulnerables deben plantearse desde un punto de vista multidisciplinar y dinámico, considerando las variaciones espacio-temporales del nitrógeno en las masas de agua, integrando información sobre la calidad química del agua, el medio físico y los usos del territorio. Herramientas como los índices de vulnerabilidad y las técnicas de análisis multivariante han resultado sumamente útiles para la identificación e interpretación de las Zonas Vulnerables a escala regional.

A través de estos trabajos de investigación esperamos haber contribuido al desarrollo de unas bases científicas y metodológicas de referencia para alcanzar una ordenación integrada, compatible, eficiente y sostenible de los recursos hídricos y de los usos agrícolas.

7. BIBLIOGRAFÍA

- Abrantes N, Pereira R & Goncalves F (2006). First step for an ecological risk assessment to evaluate the impact of diffuse pollution in lake Vela (Portugal). *Environ Monit Assess*, 117: 411-431.
- Adams B, Foster S (1992). Land surface zoning for groundwater protection. *J Inst Water Environ Management*, 6: 312-320.
- ADAS (2006). Good Agricultural Practices for the Reduction of Nitrate Leaching from the Production of Fruit and Vegetables. Report to ED DG Environment. Scientific and technical assistance in relation to the implementation of the Nitrates Directive (91/676/ECC). 45 pp.
- AEMET (2008). Valores Climatológicos Normales. Agencia Estatal de Meteorología. Ministerio de Medio Ambiente y Medio rural y Marino. <http://www.aemet.es/es/elclima/datosclimatologicos/valoresclimatologicos>.
- Agrawal GD, Lunkad SK, Malkhed T (1999). Diffuse agricultural nitrate pollution of groundwaters in India. *Water Sci Technol*, 39: 67-75.
- Al-Adamat RAN, Foster IDL, Baban SMJ (2003) Groundwater vulnerability and riskmapping for the Basaltic aquifer of the Azraq basin of Jordan using GIS, Remote sensing and DRASTIC. *Appl Geogr*, 23: 303-324.
- Albrigo G, Syvertsen P (2000). Foliar Urea as a Substitute for soil applied N Turing establishment in Citrus Trees. Proceeding 9th Int Soc Citriculture Orlando, Florida, 417-420.
- Alcolea MA, García Alvarado JM (2006). El agua en la Comunidad de Madrid. *Observatorio medioambiental*, 9: 63-96.
- Allen RG, Pereira LA, Raes D, Smith M (1998). Crop evapotranspiration (guidelines for computing crop water requirements). FAO Irrigation and Drainage, Paper n° 56, Rome. Food and Agriculture Organization of the United Nations. 300 pp.
- Aller L, Bennet T, Lehr JH, Petty RJ (1987). DRASTIC. A standardized system for evaluating groundwater pollution potencial using hydrogeologic settings. U.S. EPA Report 600/2-87-035 Ada, Oklahoma. 622 pp.
- Andersen J, Karup H, Nielsen UB (eds.) (1994). Scientific Symposium on the North Sea Quality Status Report 1993. Danish Environmental Protection Agency: Copenhagen.
- Andreu J, Betrán J, Delgado I, Espada JL, Gil M, Gutiérrez M, Iguácel F, Isla R, Muñoz F, Orús F, Pérez M, Quílez D, Sin E, Yagüe MR (eds.) (2006). Fertilización nitrogenada. Guía de actualización. Informaciones Técnicas. Gobierno de Aragón, Departamento de Agricultura y Alimentación, Zaragoza. 196 pp.
- Antonakos AK, Lambrakis NJ (2007). Development and testing of three hybrid methods for the assessment of aquifer vulnerability to nitrates, based on the drastic model, an example from NE Korinthia, Greece. *J Hydrol*, 333: 288-304.
- APHA (1998). Standard methods for the examination of water and wastewater. 20th Ed. American Public Health Association, American Water Works Association and Water Environment Federation. USA. 1134 pp.
- Appel T, Mengel K (1990). Importance of organic nitrogen fractions in sandy soils, obtained by electroultrafiltration or CaCl₂, for nitrogen mineralization and nitrogen uptake of rape. *Biol Fertil Soils*, 10: 97-101.
- Arauzo M, Valladolid M, Martínez-Bastida JJ, Gutierrez C (2006^a). Dinámica espacio-temporal del contenido en nitrato de las aguas superficiales y subterráneas de la cuenca del río Oja (La Rioja, España): Vulnerabilidad del acuífero aluvial. *Limnetica*, 25: 753-762.
- Arauzo M, Valladolid M, Martínez-Bastida JJ (2006^b). Contaminación por nitrato en los acuíferos aluviales del Oja y el Tirón. Una aproximación a escala de cuenca. CCMA-CSIC. Madrid. 59 pp.
- Arauzo M, Díez JA, Martínez-Bastida JJ, Valladolid M, Hernáiz P (2007). Comparación de un método directo y un método indirecto para la estimación del drenaje y el balance hídrico en la zona no saturada. En: Giráldez JV y Jiménez FJ (eds.). *Estudios de la zona no saturada*, Universidad de Córdoba, CSIC, Junta de Andalucía. Córdoba. Vol. VIII, ZNS'07, pp 77-82.
- Arauzo M, Martínez-Bastida JJ, Valladolid M (2008). Contaminación por nitrógeno en el sistema "río-acuífero aluvial" de la cuenca del Jarama (Comunidad de Madrid, España): ¿origen agrícola o urbano? *Limnetica*, 27: 195-210.
- Archer J, Thompson R (1993). Solving the nitrogen problem: Progress in research and development. MAFF Publ., London.
- Arnold JG, Srinivasan R, Muttiah RS, Williams JR (1998). Large area hydrologic modelling and assessment, Part I: model development. *J Am Water Resour As*, 34: 73-89.
- Arrate I, Sánchez-Pérez JM, Antigüedad I, Vallecillo MA, Iribar V, Ruiz M (1997). Groundwater pollution in quaternary aquifer of the Vitoria-Gasteiz (Basque Country, Spain). *Environ Geol*, 30: 257 -265.

- Auge M (2004). Vulnerabilidad de Acuíferos. *Revista Latino-Americana de Hidrogeología*, 4: 85-103.
- Avery AA (1999). Infantile methemoglobinemia: Reexamining the role of drinking water nitrates. *Environ Health Persp*, 107: 583-586.
- Ayers RS, & Westcot DW (1985). Water quality for agriculture. FAO Irrigation and Drainage. Paper, nº 29. Food and Agriculture Organization of the United Nations. Rome. 174 pp.
- Babiker IS, Mohamed MAA, Hiyama T, Kato K (2005). A GIS-based DRASTIC model for assessing aquifer vulnerability in Kakamigahara Heights, Gifu Prefecture, central Japan. *Sci Total Environ*, 345: 127-140.
- Ball DF, MacDonald AM, Lilly A (2005). Agriculture and diffuse pollution: groundwater nitrate vulnerable zones in Scotland. *Scottish J Geology*, 41: 61-68.
- Bardossy A, Haberlandt U, Krysanova V (2003). Automatic fuzzy-rule assessment and its application to the modelling of nitrogen leaching for large regions. *Soft computing*, 6: 370-385.
- Beisel WR (1982). Synergism and antagonism of parasitic diseases and malnutrition. *Rev Infect Dis*, 4: 746-750.
- Bechini L, Bocchi S, Maggiore T (2003). Spatial interpolation of soil physical properties for irrigation planning. A simulation study in northern Italy. *Eur J Agron*, 19: 1-14.
- Bekesi G, McConchie J (1998). Groundwater Protection through vulnerability assessment. <http://kfki.baw.de/conferences/ICHE/1998-Cottbus/61.pdf>
- Berkhoff K (2007). Groundwater vulnerability assessment to assist the measurement planning of the water framework directive – a practical approach with stakeholders. *Hydrol Earth Syst Sci Discuss*, 4: 1133-1151
- Birkinshaw SJ, Ewen J (2000). Nitrogen transformation component for SHETRAN catchment nitrate transport modelling. *J hydrol*, 230: 1-17.
- Bogárdi I, Kuzelka RD (eds.) (1991). Nitrate contamination. Exposure, consequence and control. Springer-Verlag, Berlin. 520 pp.
- Bonnemort Ch (2009). Raisonner la fertilisation azotée en grandes cultures. Les outils à disposition des agriculteurs dans le Sud de la France. VIII reunion RUENA. IRTA-Mas Badía, Girona.
- Brito G, Hardisson A, Herrera CD (1991). Toxicología de los nitratos y nitritos. Niveles de concentración en productos cárnicos. En: Miscel-lània Casassas E (ed.). Universitat Autònoma de Barcelona, 1991.
- Brye KR, Norman JM, Bundy LG., Gower ST (1999). An equilibrium tension lysimeter for measuring drainage through the soil. *Soil Sci Soc Am J*, 63: 536-5343.
- Burton C, Kross PHD, Amadu D, Ayebo PHD, Laurence J, Fuortes MD (1992). Methemoglobinemia: Nitrate toxicity in rural America. *Am Fam Phys*, 46: 183 -188.
- Busse LB, Venrick EL, Antrobus R, Miller PE, Vigilant V, Silver MW, Mengelt C, Mydiarz L, Prezelin BB (2006). Domoic acid in phytoplankton and fish in San Diego, CA. *Harmful Algae*, 5: 91-101.
- Cabrera F, Fernandez-Bohy E, Aparicio MG, Murillo JM, Moreno F (1995). Leaching of nitrate from a sandy loam soil under corn and two N-fertilizations. *Fres. Environ Bull*, 4: 250 -255.
- Calera A, Osann MA, Sanz D, Molina H (2008). Tecnologías de comunicación y observación de la tierra para mejorar la participación y transparencia en la gestión de las aguas subterráneas. En: Molinero J, Ortuño F, Valverde M, Lambán LJ (eds.). *Las aguas subterráneas en España ante las directivas europeas: retos y perspectivas*. Hidrogeología y Aguas Subterráneas, 26, pp 267-286.
- Camargo J, Alonso A (2006). Ecological and Toxicological effects of the inorganic nitrogen pollution in aquatic ecosystems: a global assesment. *Environ Int*, 32: 831-849.
- Camargo JA, Alonso A (2007). Contaminación por nitrógeno inorgánico en los ecosistemas acuáticos: problemas medioambientales, criterios de calidad del agua, e implicaciones del cambio climático. *Ecosistemas*, 16: 98-110. <http://www.revistaecosistemas.net/articulo.asp?id=486>.
- Candela (1998). La contaminación de las aguas subterráneas por las actividades agrarias en España: visión desde la investigación. En: *Jornadas sobre la contaminación de las aguas subterráneas: un problema pendiente*. AIH-GE, Valencia, pp 53-63.
- Causapé J, Quílez D, Aragués R (2004^a). Assessment of irrigation and environmental quality at the hydrological basin level. I. Irrigation quality. *Agr Wat Management*, 70: 195-209.
- Causapé J, Quílez D, Aragués R (2004^b). Assessment of irrigation and environmental quality at the hydrological basin level. II. Salt and nitrate loads in irrigation return flows. *Agr Wat Management*, 70: 211-228.

- Causapé J, Quílez D, Aragués R (2004^c). Salt and nitrate concentrations in the surface waters of the CR-V irrigation district (Bardenas I, Spain): diagnosis and prescriptions for reducing of site contamination. *J Hydrol*, 295: 87-100.
- Causapé J, Quílez D, Aragués R (2006). Groundwater quality in CR-V irrigation district (Bardenas I, Spain): Alternative scenarios to reduce off-site salt and nitrate contamination. *Agr Water Manage*, 84: 281-289.
- Cendrero A, Sánchez J, Antolin C, Arnal S, Díaz de Terán JR, Frances E, Martínez V, Monino M, Nieto M, Nogales I, Pérez E, Ríos C, Robles F, Romero A, Suárez C (1990). Geoscientific maps for planning in semi-arid regions: Valencia and Gran Canaria, Spain. *Eng Geol*, 29: 291-319.
- Chen J, Tang C, Sakura Y, Yu J, Fukushima Y (2005). Nitrate pollution from agriculture in different hydrogeological zones of the regional groundwater flow system in the North China Plain. *Hydrogeol J*, 13: 481-492.
- Chilton J, Besien T (2004). Introduction to the diffuse groundwater pollution papers. *Quarterly J Eng Geol Hydrogeol*, 37: 260-260.
- Choi WJ, Han GH, Lee SM, et al. (2007). Impact of land-use types on nitrate concentration and delta N-15 in unconfined groundwater in rural areas of Korea. *Agr Ecosyst Environ*, 120: 259-268.
- Chorus I (ed.) (2001). Cyanotoxins: occurrence, causes, consequences. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, New York, 357 pp.
- Civita M (1994). Le Carte della Vulnerabilità degli Acquiferi all'Inquinamento. Teoria e Pratica (Aquifer vulnerability maps to pollution). Pitagora Ed. (publisher), Bologna.
- Civita M, De Regibus C (1995). Sperimentazione di alcune metodologie per la valutazione della vulnerabilità degli acquiferi (in Italian). Quaderni di Geologia Applicata, Pitagora Ed. Bologna, 3: 63-71.
- College of agricultural sciences, agricultural research and cooperative extension (2001). Managing phosphorus for agriculture and the environment. The Pennsylvania State University, USA. 16 pp.
- Colman IP, Palmer RC, Bellamy PH, Hollis JM (2005). Validation of an intrinsic groundwater pollution vulnerability methodology using a national nitrate database. *Hydrogeol J*, 13: 665-674.
- Comisión de las Comunidades Europeas (1989). Eutrophication and Algal Blooms in North Sea Coastal Zones, the Baltic and Adjacent Areas: Prediction and Assessment of Preventive Actions. CEC: Brussels.
- Comisión Europea (1995). Opinion on nitrate and nitrite. Comité Científico para la Alimentación Humana. Anexo 4 del documento III/15611/95: 20.
- Comisión Europea (1997). Informe de la Comisión al Consejo y al Parlamento Europeo sobre la aplicación de la Directiva 91/676/CEE del Consejo relativa a la protección de las aguas contra la contaminación producida por nitratos utilizados en la agricultura. COM(97) 473 final.
- Comisión Europea (1998). Informe de la Comisión al Consejo y al Parlamento Europeo sobre la aplicación de la Directiva 91/676/CEE del Consejo relativa a la protección de las aguas contra la contaminación producida por nitratos utilizados en la agricultura. COM(98) 16 final.
- Comisión Europea (2007^a). Report from the commission to the council and the european parliament on implementation of Council Directive 91/676/EEC concerning the protection of waters against pollution caused by nitrates from agricultural sources for the period 2000-2003. Commission staff working document, Bruselas. 26 pp.
- Comunidad de Madrid (1995). Plan de saneamiento y depuración de las aguas residuales de la Comunidad de Madrid 1995-2005. Madrid. España. 81 pp.
- Comunidad de Madrid (2001). Plan regional de actuaciones en materia de suelos contaminados de la Comunidad de Madrid 2001-2006. Madrid. España. 184 pp.
- Comunidad de Madrid (2004^a). Introducción a la geología. Comunidad de Madrid. <http://www.madrimasd.org/cienciaysociedad/patrimonio/rutas/geologicas/ItinerariosGeologicos/introduccion/default.asp>.
- Comunidad de Madrid (2004^b). Naturaleza y medio ambiente. Comunidad de Madrid. <http://www.madrid.org/cs/Satellite?pagename=ComunidadMadrid/Home>
- Conell LD, den Daele GV (2003). A quantitative approach to aquifer vulnerability mapping. *J Hydrol*, 276: 71-88.
- Confederación Hidrográfica del Ebro (2003). Definición de la red de nitratos en aguas subterráneas, muestreo y determinaciones "in situ". Cuenca del Ebro. Memoria. IPROMA, INOCSA & ESHYG. Área de Calidad de Aguas, Confederación Hidrográfica del Ebro. 23 pp + Anejo I.

- Confederación Hidrográfica del Tajo (2005^a). *Redes de control. Calidad de agua*. <http://www.chtajo.es/redes/calidad.htm>.
- Confederación Hidrográfica del Tajo (2005^b). Informe Anual de Aguas Subterráneas de la Confederación Hidrográfica del Tajo, año 2005. Confederación Hidrográfica del Tajo, Madrid. Memoria de 23 pp. + 10 Anexos. http://www.chtajo.es/redes/cantidad/aguas_subte.htm
- Confederación Hidrográfica del Tajo (2005^c). La cuenca. Descripción general. <http://www.chtajo.es/cuenca/territorio.htm>.
- Confederación Hidrográfica del Tajo (2005^d). Informe resumen del artículo 5 y 6 de la Directiva Marco de Agua. Confederación Hidrográfica del Tajo. http://www.chtajo.es/otros/directiva_marco.htm.
- Corniello A, Ducci D, Napolitano P (1997). Comparison between parametric methods to evaluate aquifer pollution vulnerability using GIS: an example in the "Piana Campana", southern Italy. En: Marinos PG, Koukis GC, Tsiambaos GC, Stournaras GC (eds). *Eng Geol Environ*, Balkema Rotterdam, pp 1721-1726.
- Coss A, Cantor KP, Reif JS, Lynch CF, Ward MH. 2004. Pancreatic cancer and drinking water and dietary sources of nitrate and nitrite. *Int J Epidemiol*, 33: 1216-1218.
- Cotte J, Kahane E. (1946). Sur une nouvelle methode de la redution pour le dosage des nitrates. *Bull Sol Chim Fr*: 542-544.
- Clawges RM, Vowinkel EF (1996). Variables indicating nitrogen contamination in bedrock aquifers, Newark Basin, New Jersey. *Water Res Bull*, 32: 1055-1066.
- Custodio E (2007). Groundwater protection and contamination. En: Ragone S, de la Hera A, Hernández-Mora N (eds.) *The Global Importance of Groundwater in the 21st Century*. Proc. Intern. Symp. on Groundwater Sustainability, National Ground Water Association Press, Westerville, Ohio, 4, pp 219-231.
- Dachler M (2001). Sampling and Analytical Methods for the determination of Available Soil Nitrogen In Australia. *Acta Hort*, 506: 239-245.
- Dai FC, Lee CF, Zhang XH (2001). GIS-based geo-environmental evaluation for urban land-use planning: a case study. *Eng Geol*, 61: 257-271.
- Dangles, O, Gessner MO, Guérol F, Chauvet E (2004). Impacts of stream acidification on litter breakdown: implications for assessing ecosystem functioning. *J Appl Ecol*, 41: 365-378.
- De Clercq P, Gertsis AC, Hofman G, Jarvis SC, Neeteson JJ, Sinabell F (eds.) (2001). Nutrient Management Legislation in European Countries. Ghent University, Department of Soil Management and Soil Care: Ghent. 347 pp.
- De Mulder EFJ, Hillen R (1990). Preparation and application of engineering and environmental geological maps in the Netherlands. *Eng Geol*, 29: 279-290.
- De Paz, JM, Ramos C (2001). The use of a GIS-N model system to assess nitrate leaching in agricultural areas. En: Rahn CR, Lillywhite R, De Neve S, Fink M, y Ramos C (eds.). *Proc. Intl. Conf. on Environmental Problems Associated with Nitrogen Fertilisation of Field Grown Vegetable Crops*. *Acta Horticulturae*, 563: 225-231.
- De Wit M, Meinardi C, Wendland F, Kunkel R (2000). Modelling water fluxes for the análisis of diffuse pollution at the river basin scale. *Hydrol process*, 14: 1707-1723.
- Debernardi L, De Luca DA, Lasagna M (2007). Correlation between nitrate concentration in groundwater and parameters affecting aquifer intrinsic vulnerability. *Environ Geol*, 539-558.
- Decagon Devices (2006). Drain gauge. Gee Passive Capillary Lysimeter. Operator's manual. Ver. 3. Pulman, Washington.
- Demirel Z, Kulege K (2005). Monitoring of spatial and temporal hydrochemical changes in groundwater under the contaminating effects of anthropogenic activities in Mersin region, Turkey. *Environ Monit Assess*, 101: 129-145.
- Demmke C (2001). Towards effective environmental regulation: innovative approaches in implementing and enforcing European Environmental law and policy. Jean Monnet Working Paper 5/01, Harvard Law School, Cambridge, MA.
- Denny SC, Allen DM, Journeay JM (2007). DRASTIC-Fm: a modified vulnerability mapping method for structurally controlled aquifers in the southern Gulf Islands, British Columbia, Canada. *Hydrogeol J*, 15: 483-493.
- Díez JA (1999). Optimización de la fertilización nitrogenada: Procedimientos de análisis de suelo, toma de muestra y elección del tipo de fertilizante. *Edafología*, 6: 73-84.

- Díez JA (2000). Optimización de la fertilización nitrogenada: procedimiento de análisis de suelo, toma de muestra y elección del tipo de fertilizante. *Edafología*, 6: 73-84.
- Diez JA, Roman R, Caballero R, Caballero A (1997). Nitrate leaching from soils under a corn-wheat-corn sequence, two irrigation schedules and three types of fertilizers. *Agr Ecosyst Environ*, 65: 189-199.
- Diez JA, Caballero R, Roman R, Tarquis A, Cartagena MC, Vallejo A (2000). Integrated fertilizer and irrigation management to reduce nitrate leaching in Central Spain. *J Environ Qual*, 29: 1539-1547.
- Diez JA, Arauzo M, Hernáiz P (2005). Optimización del riego mediante sondas de capacitancia y su efecto sobre la lixiviación de nitrato. En: Estudios de la zona no saturada, Vol. VII, ZNS'05 (Eds.: J. Samper, A. Paz) Xunta de Galicia, Universidade da Coruña, Diputación da Coruña. La Coruña, 9-14.
- Diez JA, Arauzo M (2006). Balance de nitrógeno en maíz irrigado en la región central. En: *Balance de nitrógeno en sistemas de cultivo de cereal de invierno y de maíz en varias regiones españolas*. (Ed.: M. Quemada) Monografías INIA (en prensa).
- Díez JA, Hernaiz P, Arauzo M, Carrasco I (2008). Effect of a nitrification inhibitor (DMPP) on nitrate leaching yield during two growing seasons. *Span J Agric Res*, 6: 294-303.
- Díez JA, Arauzo M (2008). Balance de nitrógeno en maíz de regadío en la región central. *Tierras*, 150: 92-100.
- Díez JA, Arauzo M, Martínez-Bastida JJ (2009). Uso de inhibidores de la nitrificación para reducir la contaminación por nitrato en el cultivo del maíz. *Tierras*, 157: 52-56.
- Dixon B (2005) Groundwater vulnerability mapping: A GIS and fuzzy rule based integrated tool. *App Geo* 25: 327-347.
- DOE-DARD (2002). A Report on the Environmental Aspects of the Nitrates Directive in Northern Ireland, Prepared by a DOEDARD scientific working group, Belfast, UK.
- Doerflinger N, Jeannin PY, Zwahlen F (1999). Water vulnerability assessment in karst environments: a new method of defining protection areas using a multiattribute approach and GIS tools (EPIK method). *Environ Geol*, 39: 165-176.
- Domingo-Olivé F, Serra J, Roselló A, Teixidor N (2005). Lavado de nitratos en un cultivo de maíz con diferentes tipos de riego. En: Samper FJ, Paz A (eds.), *VII Jornadas de Investigación de la Zona No Saturada del Suelo*. Universade da Coruña, Xunta de Galicia, La Coruña, pp 115-130.
- Ellis JB, Mitchell G (2006). Urban diffuse pollution: key data information approaches for the Water Framework Directive. *Water Environ J*, 20: 19-26
- Engel BA, Navulur KCS, Cooper B, Hahn L (1996). Estimating groundwater vulnerability to nonpoint source pollution from nitrates and pesticides on a regional scale. En: Kovar K, Nachtnabel HP (eds.) *HydroGIS 96: Applications of Geographic Information Systems in Hydrology and Water Resources Management* (Proceedings of the Vienna Conference). International Association of Hydrological Sciences Publication, 235: 521-526.
- Environmental Systems Research Institute (2006). ESRI ArcGIS 9.2, Environmental Systems Research Institute Ltd., Redlands, California.
- Estevan A, Prat N (eds.) (2006). Alternativas para la gestión del agua en Cataluña. Una visión desde la perspectiva de la nueva cultura del agua. Fundación nueva cultura del agua. 213 pp.
- Esteller MV (2002). Vulnerabilidad de acuíferos frente al uso de aguas residuales y lodos en agricultura. *Revista Latino-Americana de Hidrogeología*, 2: 103-113.
- European Commission (1991). Council Directive of 12 December 1991 concerning the protection of waters against pollution caused by nitrogen from agricultural sources (91/676/EEC). <http://ec.europa.eu/environment/waterwater-nitrogens/directiv.html>.
- European Environment Agency (1995). Europe's Environment: the Dobris Assessment. Agencia Europea de Medio Ambiente: Copenhagen.
- European Environment Agency (1999^a). Nutrients in European Ecosystems. Environmental assessment report n° 4. EEA. Copenhagen.
- European Environment Agency (1999^b). Groundwater quality and quantity in Europe. Environmental Assessment report n° 3. Copenhagen.
- European Environment Agency (2000). Mapa de ocupación del suelo para España del año 2000. http://www.ign.es/ign_iberpix/index.htm.

- European Environment Agency (2003). Europe's water: An indicator-based assessment Summary. Copenhagen, 2003
- European Environment Agency (2004). CORINE land over 2000 by country. Available on the Internet at: <http://dataservice.eea.europa.eu/atlas/viewdata/viewpub.asp?id=816>.
- European Environment Agency (2007). Source Apportionment of Nitrogen and Phosphorus Inputs into the Aquatic Environment. European Environment Agency Report No. 2007:7.
- Evans BM, Myers WL (1990). A GIS-based approach to evaluating regional groundwater pollution potential with DRASTIC. *J Soil Water Conserv*, 45: 242-245.
- FAO (1991). Legislation and Measures for the Solving of Environmental Problems Resulting from Agricultural Practices (With Particular Reference to Soil, Air and Water), Their Economic Consequences and Impact on Agrarian Structures and Farm Rationalization. Report N° 7. United Nations, Geneva. 53 pp.
- FAO (2006). World reference base for soil resources 2006. A framework for international classification, correlation and communication. IUSS–ISRIC–FAO. World Soil Resources Reports N° 103, Rome.
- Ferrer PJ, Adam V, Bonet L, Vera J, Senchermés J, Sanz E (2008). El uso de sondas capacitivas multisensor en sociedades de riego y el ahorro de agua en la Comunidad Valenciana. En: Comité Español de Riegos y Drenajes (CERYD): Asociación Española de Riegos y Drenajes (eds.). *XXVI Congreso Nacional de Riegos*, Huesca, pp 51-52.
- Fidalgo A, Ferrer J (2008). Calidad y contaminación de las aguas subterráneas: caso de estudio en el río Júcar. En: Molinero J, Ortuño F, Valverde M, Lambán LJ (eds.) *Las aguas subterráneas en España ante las directivas europeas: retos y perspectivas*. Hidrogeología y Aguas Subterráneas, 26, pp 109-122.
- Fewtrell L (2004). Drinking-water nitrate, methemoglobinemia, and global burden of disease: A discussion. *Environ Health Persp*, 112: 1371-1374.
- Ford M, Tellam JH (1994). Source, type and extent of inorganic contamination within the Birmingham urban aquifer system. *J Hydrol*, 156: 101-135.
- Forman D (2004). Commentary: Nitrites, nitrates and nitrosation as causes of brain cancer in children: epidemiological challenges. *Int J Epidemiol*, 33: 1216-1218.
- Foster SSD (1987). Fundamental concepts in aquifer vulnerability, pollution risk and protection strategy. En: van Duijvenbooden W, van Waegeningh HG (eds.) *Vulnerability of soil and groundwater to pollutants*. TNO Committee on Hydrological Research, The Hague. Proceeding and information, 38: 69-86.
- Foster SSD, Hirata R (1991). Determinación del riesgo de contaminación de aguas subterráneas, una metodología basada en datos existentes. Organización Panamericana de la Salud, Lima, CEPIS. 81pp.
- Foster S, Hirata R, Gómez D, D'Elia M, Paris M (2002). Ground water Quality Protection. A guide for water utilities, municipal authorities, and environment agencies. The World Bank, Washington, DC. 104 pp.
- Fritch TG, Mcknight CL, Yelderman JC, Arnold JG (2000). An aquifer vulnerability assessment of the Paluxy aquifer, central Texas, USA, using GIS and a modified DRASTIC approach. *Environ Manage*, 25: 337-345.
- Galloway JN, Cowling EB (2002). Reactive nitrogen and the world: 200 years of change. *Ambio*, 31: 64-71.
- Galloway JN, Aber JD, Erisman JW, Seitzinger SP, Howarth RW, Cowling EB, Cosby BJ (2003). The nitrogen cascade. *Bioscience*, 53: 341-356.
- Galloway JN, Dentener FJ, Capone DG, Boyer EW, Howarth RW, Seitzinger SP, Asner GP, Cleveland CC, Green PA, Holland EA, Karl DM, Michaels AF, Porter JH, Townsend AR, Vorosmarty CJ (2004). Nitrogen cycles: Past, present and future. *Biogeochemistry*, 70: 153-226.
- Galloway JN, Raghuram N, Abrol YP (2008). A perspective on reactive nitrogen in a global, Asian and Indian context. *Current Sci*, 94: 1375-1381.
- Garfías J, Franco R, Llanos H (2002). Análisis de la vulnerabilidad intrínseca y su adecuación mediante un modelo de flujo con trazado de partículas para evaluar la vulnerabilidad del acuífero del curso alto del río Lerma, estado de México. *Revista Latino-Americana de Hidrogeología*, 2: 115-126.
- Garrett P, Williams JS, Rossoll CF, Tolman AL (1989). Are ground water vulnerability classification systems workable? En: *Proceeding Focus Conference on Eastern Regional Ground Water Issues*, NWWA, Dublin, Ohio, USA, pp 329-343.
- Gee GW, Ward AL, Caldwell TG, Ritter JC (2002). A vadose-zone water-flux meter with divergence control. *Water Resour Res*, 38: 1141-1141.
- Gee GW, Zhang ZF, Ward AL, Keller JM (2004). Passive-wick water fluxmeters: theory and practice. En: *SuperSoil 2004: 3rd Australian New Zeland Soils Conference*. Sidney, pp 1-9.

- Gee GW, Zhang ZF, Ward AL, Keller JM (2005). Passive-wick water fluxmeters. En: 11. *Gumpensteiner Lysimetertragung*. Irdning, pp 49-54.
- Giménez C, Parra M, Díaz M (2001). Characterization of Current Management Practices with High risk of nitrate contamination in Agricultural areas of Southern Spain. *Acta Hort*, 506: 73-80.
- Guerra A, Monturiol F (1970). Mapa de suelos de la provincia de Guadalajara. Escala 1:250.000. Instituto Nacional de Edafología y Agrobiología José María Albareda, CSIC, Madrid. Memoria de 89 pp. + 1 mapa.
- Gobierno de La Rioja (2008). Servicio de Información Agroclimática. <http://www.larioja.org/npRioja/default/defaultpage.jsp?idtab=438495>.
- ECCYSA (2003). Plan de actuación para reducir la contaminación de las aguas por nitratos agrícolas. Entidad de Control, Certificación, y Servicios Agroalimentarios, Consejería de Turismo y Medio Ambiente de La Rioja, Consejería de Agricultura Ganadería y Desarrollo Rural de La Rioja, Logroño.
- Gogu RC, Dassargues A (2000). Sensitivity analysis for the EPIK method of vulnerability assessment in a small karstic aquifer, southern Belgium. *Hydrogeol J*, 8: 337-345.
- Gogu RD, Hallet V, Dassargues A (2003). Comparison of aquifer vulnerability assessment techniques. Application to the Néblon river basin (Belgium). *Environ Geol*, 44: 881-892.
- Goldscheider N, Klute M, Sturm S, Hótzl H (2000). The PI method—a GIS-based approach to mapping groundwater vulnerability with special consideration on karst aquifers. *Z Angew Geol*, 46:157-166.
- Gonzalez-Vázquez J C, Grandes JA, Barragán FJ, Ocaña JA, de la Torre ML (2005). Nitrate accumulation and other components of the groundwater in relation to cropping system in an aquifer in Southwestern Spain. *Water Resour Manag*, 19: 1-22.
- Greer FR, Shannon M (2005). Infant methemoglobinemia: the role of dietary nitrate in food and water. *Pediatrics*, 116: 784-786.
- Grosse YR, Baan K, Straif B, Secretan F, Ghissassi EL, Cogliano V (2006). Carcinogenicity of nitrate, nitrite, and cyanobacterial peptide toxins. *Lancet oncology*, 7: 628-629.
- Grover BL, Lamborn RE (1970). Preparation of porous ceramic cups to be used for extraction of soil water having low soluble concentration. *Soil Sci Soc Am Pro*, 34: 706-708.
- Groeneveld R, Bouwman AF, Kruitwagen S, Van Ierland EC (1998). Nitrate leaching in dairy farming: Economic effects of environmental restrictions. *Environ Pollut*, 102: 755-761.
- Gruber N (2004). The dynamics of the marine nitrogen cycle and its influence on atmospheric CO₂. En: Oguz T, Follows, M (eds.) *The ocean carbon cycle and climate*. NATO ASI series, Kluwer Academic, Dordrecht, pp 97-148.
- Gruber N, Galloway JN (2008). An Earth-system perspective of the global nitrogen cycle. *Nature*, 451: 293-296.
- Guimera J (1993). Metodología de estudio de la contaminación de acuíferos por nitratos. Aplicación al acuífero del Maresme. En: Candela L, Varela M (eds.) *La zona no saturada y la contaminación de las aguas subterráneas*. Barcelona: CIMNE, pp 197-219.
- Guo QH, Wang YX, Gao XB, Ma T (2007). A new model (DRARCH) for assessing groundwater vulnerability to arsenic contamination at basin scale: a case study in Taiyuan basin, northern China. *Environ Geol*, 52: 923-932.
- Gupta S, Gupta RC, Gupta AB (2007). Nitrate toxicity and human health. En: Abrol YP, Raghuram N, Sachdev MS (eds.) *Agricultural Nitrogen Use and its Environmental Implications*, IK International, New Delhi, 2007, pp 517-548.
- Gutschick VP (1981). Evolved strategies in nitrogen acquisition by plants. *Am Nat*, 118: 607-637
- Hall MD, Shaffer MJ, Waskom RM, Delgado JA (2001). Regional nitrate leaching variability: What makes a difference in northeastern Colorado. *J Am Water Res Ass*, 37: 130-150.
- Hallberg GR (1989): Nitrate in ground water in the United States. En: Follet RF (ed.): *Nitrogen Management and ground water protection*, Elsevier, Amsterdam, pp 35-138.
- Hammond A, Mathews E (eds.) (1999). Critical consumption trends and implications. Degrading Earth's ecosystems. World Resource Intitute, Washington, 72 pp.
- Hamza MH, Added A, Frances A, Rodriguez R (2007). Validity of the vulnerability methods DRASTIC, SINTACS and SI applied to the study of nitrate pollution in the phreatic aquifer of Metline-Ras Jebel-Raf Raf. *Comptes Rendus Geoscience*, 339: 493-505.

- Harbaugh AW, Banta ER, Hill MC, McDonald MG (2000). MODFLOW-2000, the U.S. Geological Survey modular ground-water model –User guide to modularization concepts and the Ground-Water Flow Process. U.S. Geological Survey Open-File Report 00-92, 121 pp.
- Hartkamp AD, White JW, Rossing WAH, Van Ittersum MK, Bakker EJ, Rabbinge R (2004). Regional application of a cropping systems simulation model: crop residue retention in maize production systems of Jalisco, Mexico. *Agr Syst*, 82: 117-138.
- Hartz TK (2003). The assessment of soil and crop nutrient status in the development of efficient fertilizer recommendations. *Acta Hort*, 627: 231-240.
- Haycock NE, Pinay G (1993). Nitrate retention in grass and poplar vegetated riparian buffer strips during the winter. *J Environ Qual*, 22: 273-278.
- Heathwaite A L, Quinn PF, Hewett CJM (2005). Modelling and managing critical source areas of diffuse pollution from agricultural land using flow connectivity simulation. *J Hydrol*, 304: 446-461.
- Helena B, Pardo R, Vega M, Barrado E, Fernandez JM, Fernandez I (2000). Temporal evolution of groundwater composition in an alluvial aquifer (Pisuerga River, Spain) by principal component analysis. *Water Res*, 34: 807-816.
- Herbke N, Dworak T, Zbigniew, Karaczun M (2005). WFD and Agriculture – Analysis of the pressures and impacts. Broaden the problem's scope. Working Report Version 3 – 12/10/2005 (Warsaw Agricultural University). 49 pp.
- Hernández-Mora N (2008). Participación pública en la gestión del agua subterránea: visión desde la sociedad civil. En: Molinero J, Ortuño F, Valverde M, Lambán LJ (eds.) *Las aguas subterráneas en España ante las directivas europeas: retos y perspectivas*. Hidrogeología y Aguas Subterráneas, 26, 177-196.
- Hernández-García MA, Custodio E (2004). Natural baseline quality of Madrid Tertiary Detrital Aquifer groundwater (Spain): a basis for aquifer management. *Environ Geol*, 46: 173-188.
- Heuer K, Brooks P, Tonnessen KA (1999). Nitrogen dynamics in two high elevation catchments during spring snowmelt 1996, Rocky Mountains, Colorado. *Hydrol Process*, 13: 2203-2214.
- Hiscock KM, Lovett AA, Brainerd JS, Parfitt JP (1995). Groundwater vulnerability assessment- 2 cases studies using GIS methodology quarterly. *J Eng Geol*, 28: 179-194.
- Hitzfeld BC, Hoger SJ, Dietrich DR (2000). Cyanobacterial toxins: removal during water treatment, and human risk assessment. *Environ Health Persp*, 108: 113-122.
- Hoffman M, Johnsson H (1999). A method for assessing generalised nitrogen leached estimates for agricultural land. *Environ Model Assess*, 4: 35-44.
- Howarth RW, Boyer EW, Pabich WJ, Galloway JN (2002). Nitrogen use in the United States from 1961-2000 and potential future trends. *Ambio*, 31: 88-96.
- Hudak PF (2000). Regional trends in nitrogen content of Texas groundwater. *J Hydrol*, 228: 37-47.
- Hussain M, Ahmed SM, Abderrahman W (2008). Cluster analysis and quality assessment of logged water at an irrigation project, eastern Saudi Arabia. *J Environ manage*, 86: 297-307.
- Iguacel F (2006). Estiércoles y fertilización nitrogenada. En: Andreu J, Betrán J, Delgado I, Espada JL, Gil M, Gutiérrez M, Iguacel F, Isla R, Muñoz F, Orús F, Pérez M, Quílez D, Sin E, Yagüe MR (eds). Fertilización nitrogenada. Guía de actualización. Informaciones Técnicas. Gobierno de Aragón, Departamento de Agricultura y Alimentación, Zaragoza, pp 53-62.
- Infante-Rivard C, Olson E, Jacques L, Ayotte P (2001). Drinking water contaminants and childhood leukaemia. *Epidemiology*, 12: 13-19.
- Instituto Geológico y Minero de España (1981). Plan Nacional de Investigación de Aguas Subterráneas (PNIAS): Proyecto de investigación hidrogeológica de la cuenca del Tajo. Informes técnicos: 1, 2, 3, 4, 5. Madrid.
- Instituto Geológico y Minero de España (1985). Calidad y contaminación de las aguas subterráneas en España. Informe de síntesis. Tomo II. Anejos. Madrid. 385 pp. <http://aguas.igme.es/igme/publica/libro43/lib43.htm>.
- Instituto Geológico y Minero de España (1988). Mapa Geológico de la Comunidad de Madrid. Escala 1:200000.
- Instituto Geológico y Minero de España (1991). Mapa Geológico de España [Geological map of Spain]. Escala 1:200000. <http://www.igme.es/internet/default.asp>.

- Instituto Geológico y Minero de España (1993). Las aguas subterráneas en España. 531 pp. <http://aguas.igme.es/igme/publica/libro20/lib20.htm>.
- Instituto Geológico y Minero de España (1999). Programa de actualización del inventario hidrogeológico (PAIH). Madrid. 183 pp. http://aguas.igme.es/igme/publica/libros3_RHS/paih/lib32.htm
- Instituto Geológico y Minero de España (2001). Hidrogeología y aguas subterráneas. http://www.igme.es/internet/web_aguas.
- Instituto Geológico y Minero de España (2004). Protección de las aguas subterráneas frente a vertidos directos e indirectos. En: Fernández Ruiz L, Fernández Sánchez JA y López Geta, JA (eds.) *Hidrogeología y Aguas Subterráneas*. Madrid. 352 pp. <http://aguas.igme.es/igme/publica/lib120/lib120.htm>
- Instituto Nacional de Edafología y Agrobiología Jose María Albareda (1970). Mapa de suelos de la Provincia de Guadalajara [Soil types map of the province of Guadalajara]. Escala 1:250000. Memoria explicativa. 89 pp.
- Instituto Provincial de Investigaciones y Estudios Toledanos (1984) Estudio agrobiológico de la provincia de Toledo [Agrobiological study of the province of Toledo]. Ciencia y técnica toledanas, núm. 1. Diputación provincial de Toledo. 378 pp.
- ITGME-CAM (1988). Atlas geocientífico del medio natural de la Comunidad de Madrid. Ed: Instituto Tecnológico Geominero de España y Comunidad de Madrid. Madrid. Memoria de 83 pp. + 7 mapas.
- Instituto Tecnológico Geominero de España (1998). Mapa de contenido en nitrato de las aguas subterráneas en España. Escala 1:1.500.000. Ministerio de Medio Ambiente. Madrid. Memoria de 45 pp. + 1 mapa.
- Introglio F, Giuffrida A, Caruso A, Russo G, Torris B (2000). Territorial variability in chemicals and physical soil characteristics in Calabrian Bergamot growing areas. Proceeding 9th Int soc Citriculture Orlando Florida, 2000, 533-536.
- ISO 11265 (1994). Soil quality. Determination of the specific electrical conductivity.
- ISO 11261 (1995). Soil quality. Determination of total nitrogen. Modified Kjeldahl method.
- ISO 11272 (1998). Soil quality. Determination of dry bulk density.
- ISO 11277 (1998). Soil quality. Determination of particle size distribution in mineral soil material. Method by sieving and sedimentation.
- ISO 10390 (2005). Soil quality. pH determination.
- Irañeta J, Lasa B, Bozal JM, Santos A, Betelu F, Romero JM, Amézqueta J (2007). Fertilización en zonas vulnerables en Navarra. *Navarra Agraria*, 160: 40-46.
- Izcara-Palacios SP (2000). La directiva nitratos en España (el ejemplo del Campo de Dalías, Almería). *Estudios Agrosociales y Pesqueros*, 186: 203-226.
- Jeong CH (2001). Effect of land use and urbanization on hydrochemistry and contamination of groundwater from Taejon area, Korea. *J Hydrol*, 253: 194-210.
- Jhones PJ & Heathwaite AL (1997). Modelling the impact of land use change on water quality in agricultural catchments. *Hydrol process*, 11: 269-286.
- Jordan C, Smith RV (2005). Methods to predict the agricultural contribution to catchment nitrate loads: designation of nitrate vulnerable zones in Northern Ireland. *J Hydrol*, 304: 316-329.
- Keeney DR, Walsh LW (1972). Available Nitrogen in rural ecosystems. Sources and fate. *Hortscience*, 7: 219-223.
- Kennish MJ (1997). Practical Handbook of Estuarine and Marine Pollution. CRC Press: New York. 524 pp.
- Knapp MF (2005). Diffuse pollution threats to groundwater: a UK water company perspective. *Q J Eng Geol Hydrogeol*, 38: 39-51.
- Knisel WG (Ed.) (1993). GLEAMS: Groundwater Loading Effects of Agricultural Management Systems, Version 2.10. Biological, Version 2.10. Biological and Agricultural Engineering Department, University of Georgia, Coastal Plain Experiment Station, Tifton. BAED Publ. 5, 260 pp.
- Knobeloch L, Salna B, Hogan A, Postle J, Anderson H (2000). Blue babies and nitrate contaminated well water. *Environ Health Persp*, 108: 675-8.
- Knotek Z, Schmidt P (1964). Pathogenesis, incidence and possibilities of preventing alimentary nitrate and methaemoglobinaemia in infants. *Pediatr*, 34: 78-80.

- Kopáček J, Ulrich KU, Hejzlar J, Borovec J, Stuchlík E (2001). Natural inactivation of phosphorus by aluminum in atmospherically acidified water bodies. *Water Res*, 35: 3783-3790.
- Korom S (1992). Natural denitrification in the saturated zone: A review. *Water Resour Res*, 28: 1657-1668.
- Kücke M, Kleeberg P (1997). Nitrogen balance and soil nitrogen dynamics in two areas with different soil, climatic and cropping conditions. *Eur J Agron*, 6, 80-100.
- Kurosawa K, Hai DN, Thanh NH, Tra HTL, Ha TTL, Canh NT, Egashira K (2006). Temporal and spatial variations of inorganic nitrogen levels in surface and groundwater around Hanoi, Vietnam. *Commun soil sci plant anal*, 37: 403-415.
- La Calle A (2008). El nuevo marco jurídico de las directivas europeas y las nuevas oportunidades de participación. En: Molinero J, Ortuño F, Valverde M, Lambán LJ (eds.) *Las aguas subterráneas en España ante las directivas europeas: retos y perspectivas*. Hidrogeología y Aguas Subterráneas, 26, pp 217-230.
- Laegreid M, Bockman OC, Kaarstad O (1999). Agriculture, Fertilizers and the Environment. Norsk Hydro ASA, Porsgrunn, Norway. CABI Publishing. 294 pp.
- Lake I, Lovett A, Hiscock K, Betson M, Foley A, Súnnerberg G, Evers S, Fletcher S (2003). Evaluating factors influencing groundwater vulnerability to nitrate pollution: developing the potential of Gis. *J Environ Manage*, 68: 315-328.
- Lamelas MT, Marinoni O, Hoppe A, de la Riva J (2007). Groundwater vulnerability map for the Ebro alluvial aquifer between Jalon and Ginel tributaries (Spain). *Environ Geol*, 53: 861-878
- Landsberg JH (2002). The effects of harmful algal blooms on aquatic organisms. *Rev Fish Sci*, 10: 113-390.
- Lange D (1998). Handbook of photometrical operation analysis. LASA/IP/CADAS/ISIS, Germany.
- Lasserre F, Razack M, Banton O (1999). A GIS-linked model for the assessment of nitrate contamination in groundwater. *J Hydrol*, 224: 81-90.
- Laws EA (2000). Aquatic Pollution: an Introductory Text (3rd edn). Wiley: New York. 639 pp
- Leenhouts JM, Bassett RL, Maddock T (1998). Utilization of intrinsic boron isotopes as co-migrating tracers for identifying potential nitrate contamination sources. *Ground Water*, 36: 240-250.
- Leip A, Marchi G, Koeble R, Kempen M, Britz W, Li C (2008). Linking an economic model for European agriculture with a mechanistic model to estimate nitrogen and carbon losses from arable soils in Europe. *Biogeosciences*, 5: 73-94.
- Lerch C, Hoppe A (2007). Development of a geological 3D-model for improved calculations of groundwater vulnerability. *Grundwasser*, 12: 144-153.
- Lerner DN, Yang Y, Barrett MH, Tellam JH (1999). Loading of non-agricultural nitrogen in urban groundwater. En: Ellis JB (ed.) *Impacts of urban growth on surface and groundwater quality*. IAHS publ. N° 259. IAHS Press, pp 117-123.
- Levallois P, Thériault M, Rouffignat J, Tessier S, Landry R, Ayotte P, Girard M, Gingras S, Guavin D, Chiasson C (1998). Groundwater contamination by nitrates associated with intensive potato culture in Québec. *Sci Total Environ*, 217: 91-101.
- L'Hirondel J, L'Hirondel JL (1996). Les nitrates et l'homme, le mythe de leur toxicité. Institut del'Environnement (ed.). Laffré, France. 142 pp.
- Lilburne L, Web T (2002). Effect of soil variability, within and between soil taxonomic units, on simulated nitrate leaching under arable farming. *Aust J Soil Res*, 40: 1187-1199.
- Lilly A, Malcolm A, Edwards AC (2001). Development of a methodology for the designation of groundwater nitrate vulnerable zones in the designation of groundwater Nitrate Vulnerable Zones in Scotland. Report prepared for Environmental Protection Unit (Water Unit) Scottish Executive Rural Affairs Department. 32 pp.
- Lin B, Sakoda A, Shibasaki R, Goto N, Suzuki M (2000). Modelling a global biogeochemical nitrogen cycle in terrestrial ecosystems. *Ecol Model*, 135: 89-110.
- Livingston ML, Cory DC (1998). Agricultural nitrogen contamination of ground water: An evaluation of environmental policy. *J Am Water Resour Assoc*, 34: 1311-1317.
- Llamas MR, López Vera CF (1975). Estudio sobre los recursos hidráulicos subterráneos del área metropolitana de Madrid y su zona de influencia: avance de las características hidrogeológicas del Terciario Detrítico de la Cuenca del Jarama. *Agua*, 88: 36-55.
- Llamas MR, Custodio E (eds.) (2003). Intensive use of groundwater: challenges and opportunities. Balkema, Lisse. The Netherlands, 478 pp.

- Lobo-Ferreira JP, Oliveira MM (1997). DRASTIC Groundwater vulnerability mapping of Portugal in "Groundwater: An Endangered Resource". 27th Congress of the International Association for Hydraulic Research. San Francisco, USA, pp 132-137.
- Lopez-Geta JA (2008) Estado actual de la implementación de las Directivas en España. En: Molinero J, Ortuño F, Valverde M, Lambán LJ (eds.) *Las aguas subterráneas en España ante las directivas europeas: retos y perspectivas*. Hidrogeología y Aguas Subterráneas, 26, pp 29-46.
- Lowrance RR, Todd RL, Asmussen LE (1984). Nutrient cycling in an agricultural watershed', *J Environ Qual*, 13: 22-32.
- Malik P, Svasta J (1999). REKS—an alternative method of karst groundwater vulnerability estimation, hydrogeology and landuse management. Proceedings of the XXIX Congress of the International Association of Hydrogeology. Bratislava, pp 79-85.
- Manahan SE (1992). Toxicological chemistry, 2nd edition. Lewis Publishers, CRC-Press, New York, 464 pp.
- MAPYA (2005). Mapa de cultivos y aprovechamientos de España. Escala 1:50.000. Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación. <http://www.mapa.es>.
- Margat (1968). Vulnérabilité des nappes d'eau souterraines á la pollution. Bases de la cartographie. Doc. BRGM, 68 SGL 198 HYD. Orléans, France.
- Marín MA (2008), com. Pers. Designación de zonas vulnerables en España. Situación actual. 2ª Jornada de Fertilización para una Agricultura Sostenible, "Fertilización en Zonas Vulnerables. Cátedra Fertiberia de Estudios Agroambientales, ETSI Agrónomos de Madrid.
- Marques R, Ranger J, Gelhaye D, Pollier B, Ponette Q, Gedert O (1996). Comparison of chemical composition of soil solutions collected by Zero-tension plate lysimeters with those from ceramic-cup lysimeters in a forest soil. *Eur J Soil Sci*, 47: 407-417.
- Marsico A, Giuliano G, Pennetta L, Vurro M (2004). Intrinsic vulnerability assessment of the south-eastern Murge. *Nat Hazards Earth Syst Sci*, 4: 769-774.
- Martin C, Aquilina L, Gascuel-Oudoux C, Molenat J, Fauchaux M, Ruiz L (2004). Seasonal and interannual variations of nitrate and chloride in stream waters related to spatial and temporal patterns of groundwater concentrations in agricultural catchments. *Hydrol Process*, 18: 1237-1254.
- Martínez-Bastida JJ, Arauzo M, Valladolid M (2006). Contaminación por nitrato del acuífero aluvial. En: Camargo J (ed.) *Ecología y conservación del río Henares y sus tributarios*. Universidad de Alcalá de Henares, Ediciones Cersa, Madrid, pp 23-34.
- Martínez-Bastida JJ, Arauzo M, Díez JA, Valladolid M y Hernáiz P (2007). The influence of irrigation on soil water dynamics and nitrate leaching. En: Bosch AD, Teira MR, Villar JM (eds.) *15th N Workshop: Towards a better efficiency in N use*, Universitat de Lleida, RUENA. Lleida, 191-193.
- Martínez-Bastida JJ, Arauzo M, Valladolid M (2009) Intrinsic and specific vulnerability of groundwater in Central Spain: the risk of nitrate pollution. *Hydrogeol J* (En prensa).
- Masarik KC, Norman JM, Brye KR, Baker JM (2004). Improvements to measuring water flux in the vadose zone. *J. Environ. Qual*, 33: 1152-1158.
- Matheron G (1963). Principles of geostatistics. *Econom Geol*, 58: 1246-1266.
- McGregor CJ, Warren ChRv (2006). Adopting sustainable farm management practices within a Nitrate Vulnerable Zone in Scotland: The view from the farm. *Agr Ecosyst Environ*, 113: 108-119.
- McLay CDA, Dragden R, Sparling G, Selvarajah N (2001). Predicting groundwater nitrate concentrations in a region of mixed agricultural land use: a comparison of three approaches. *Environ Pollut*, 115:191-204
- Meinardi CR, Beusen AHW, Bollen MJS, Klepper O, Willems WJ (1995). Vulnerability to diffuse pollution and average nitrogen contamination of European soils and groundwater. *Water Sci Technol*, 31: 159-165.
- Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación (2006). Análisis de los regadíos españoles. Subdirección general de estadísticas agroalimentarias, SGT (subsecretaría General técnica, 2005). 25 pp.
- Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación (2007). Balance del nitrógeno en la agricultura española durante 2005. Secretaría General de Agricultura y Alimentación, Dirección General de Agricultura. Madrid. 51 pp.
- Ministerio de Medio Ambiente (2000). Libro Blanco del Agua en España. Secretaría de estado de Aguas y Costas, Dirección General de Obras Hidráulicas y Calidad de Aguas. Madrid. 637 pp.

- Ministerio de Medio Ambiente (2001). Caracterización de las fuentes agrarias de contaminación de las aguas por nitratos. Secretaría de estado de Aguas y Costas. Dirección General de Obras Hidráulicas y Calidad de Aguas. Madrid. 151 pp.
- Mitchell G (2005). Mapping hazard from urban non-point pollution: a screening model to support sustainable urban drainage planning. *J Environ Manag*, 74: 1-9
- Molinero J, Ortuño F, Valverde M, Lambán LJ (eds.) (2008). Las aguas subterráneas en España ante las directivas europeas: retos y perspectivas. Instituto Geológico y Minero de España. Hidrogeología y Aguas Subterráneas, 26. 299 pp.
- Monturiol F, Alcalá L (1990). Mapa de asociación de suelos de la Comunidad de Madrid. Escala 1:200.000. Consejería de Agricultura y Cooperación, Comunidad de Madrid y Consejo Superior de Investigaciones Científicas, 71 pp.
- Monturiol F, Alcalá L (1990). Mapa de capacidad potencial de uso agrícola de la Comunidad de Madrid. Escala 1:200.000. Consejería de Agricultura y Cooperación, Comunidad de Madrid y Consejo Superior de Investigaciones Científicas. Madrid. Memoria de 3 pp. + 1 mapa.
- Moore KB, Ekwurzel B, Esser BK, Hudson GB, Moran JE (2006). Sources of groundwater nitrate revealed using residence time and isotope methods. *Appl Geochem*, 21: 1016-1029.
- MOPTMA-MINER (1994). Libro Blanco de las Aguas Subterráneas. Serie Monografías. Ministerio de Obras Públicas Transporte y Medio Ambiente-Ministerio de Industria y Energía. Madrid, 135 pp.
- MOPTMA-CE (1994). Inventario de recursos de agua subterránea en España. 2ª Fase: Vulnerabilidad de acuíferos. Ministerio de Obras Públicas Transporte y Medio Ambiente-Comisión Europea. Contrato n1 B4-3040/92/8347.
- Morales-Suárez MM, Llopis-González A, Tejerizo-Pérez ML (1995). Impact of nitrates in drinking water on cancer mortality in Valencia, Spain. *Eur J Epidemiol*, 11: 15-21.
- Murphy J, Riley JP (1962). A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters. *Anal Chim Acta*, 27: 31-36.
- Naqa AE (2004). Aquifer vulnerability assessment using the DRASTIC model at Russeifa landfill, northeast Jordan. *Environ Geol*, 47: 51-62.
- Navas E, García M, Llamas R, Vrba J (1998). La vulnerabilidad de las aguas subterráneas en el Plan Regional de la Comunidad de Madrid. En: *Jornadas sobre la contaminación de las aguas subterráneas: un problema pendiente*. AIH-GE, Valencia, pp 429-436.
- Neal C, Jarvie HP (2005). Agriculture, community, river eutrophication and the water framework directive. *Hydrol Processes*, 19: 1895-1901.
- Nelson WO, Campbell PGC (1991). The effects of acidification on the geochemistry of Al, Cd, Pb and Hg in freshwater environments: a literature review. *Environ Pollut*, 71: 91-130.
- Nemeth K (1979). The availability of nutrients in the soil as determined by electroultrafiltration (EUF). *Adv Agron*, 31: 155-188.
- Nesheim MC (1993). Human nutrition needs and parasitic infections. *Parasitology*, 107: 7-18.
- Niñerola JM (2008). Calidad y contaminación de las aguas subterráneas: caso de estudio en Cataluña. En: Molinero J, Ortuño F, Valverde M, Lambán LJ (eds.) *Las aguas subterráneas en España ante las directivas europeas: retos y perspectivas*. Hidrogeología y Aguas Subterráneas, 26. pp 93-108.
- Nixon SC, Lack TJ, Hunt DTE, Lallana C, Boschet AF (2000). Sustainable use of Europe's water? Environmental assessment series N° 7. European Environmental Agency, Copenhagen. 36 pp.
- Nobre RCM, Rotunno OC, Mansur WJ, Nobre MMM, Cosenza CAN (2007). Groundwater vulnerability and risk mapping using GIS, modeling and a fuzzy logic tool. *J Cont Hydrol*, 94: 277-292.
- Nolan BT, Ruddy BC, Hitt K, Helsel DR (1997). Risk of nitrate in groundwaters of the United States – A national perspective. *Environ Sci Technol*, 31: 2229-2236.
- Nolan BT, Stoner JD (2000). Nutrients in groundwaters of the conterminous United States, 1992-1995. *Environ Sci Technol*, 34: 1156-1165.
- Observatorio de la Sostenibilidad en España (2006). Cambios de ocupación del suelo en España. Implicaciones para la sostenibilidad. Ministerio de Medio Ambiente. Univ. Alcalá de Henares. 428 pp.
- Onema O, Boers PCM, Van Eerdt MM, Fraters B, Van der Meer HG, Roest CWJ, Schröder JJ, Willems WJ (1998). Leaching of nitrate from agriculture to groundwater: the effect of policies and measures in the Netherlands. *Environ Pollut*, 102: 471-78.

- Oenema O, van Liere L, Schoumans O (2005). Effects of lowering nitrogen and phosphorus surpluses in agriculture on the quality of groundwater and surface water in the Netherlands. *J Hydrol*, 304: 289-301.
- Martín de Santa Olalla F, Brasa A, Fabeiro C, Fernandez-Gonzalez D, López-Córcoles H (1999). Improvement of irrigation management towards the sustainable use of groundwater in Castilla-La Mancha, Spain. *Agr Water Manag*, 40: 195-205.
- OMS (2003). Guidelines for Drinking Water Quality. World Health Organization, Geneva, pp: 417-419.
- Oren O, Yechieli Y, Böhlke JK, Dody A (2004). Contamination of groundwater under cultivated fields in an arid environment, central Arava Valley, Israel. *J Hydrol*, 290: 312-328.
- Ortúzar MA, Aizpurua A, Castellón, Alonso A, Estavillo JM (2003). Evolución del contenido en nitrato y amonio en lixiviados bajo diferentes formas de fertilización nitrogenada en trigo. En: Álvarez-Benedí JA, Marinero P (eds.). *Investigación de la zona no saturada*, Instituto Técnico Agrario de Castilla León, Universidad Europea Miguel de Cervantes, Valladolid, España, Vol. VI, ZNS'03, pp 39-44.
- O'Shea L (2002). An economic approach to reducing water pollution: point and diffuse sources. *Sci Total Environ*, 282: 49-63.
- OSPAR Commission (2000). Quality Status Report 2000, Region II – Greater North Sea. OSPAR Commission: 102, London. 136 pp.
- Pacheco J, Pat-Canul R, Cabrera A (2002). Análisis del ciclo del nitrógeno en el medio ambiente con relación al agua subterránea y su efecto en los seres vivos. *Ingeniería*, 6: 73-81.
- Padovani M, Trevisan, Capri E (2000). Non point-source agricultural hazard index: a case study of the province of Cremona. *Environ Manage*, 26: 577-584.
- Padovani M, Trevisan M (2002). I nitrati di origine agricola nelle acque sotterranee, Pitagora Editrice – Bologna. 103 pp.
- Paerl HW, Dennis RL, Whitall, DR (2002). Atmospheric deposition of nitrogen: implications for nutrient over-enrichment of coastal waters. *Estuaries*, 25: 677-93.
- Palladino G, Setti M (2001). Economia e sostenibilita' ambientali dei sistemi agricoli italiani. En: *Modellistica e qualita' ambientale dei suoli*. Agenzia Nazionale per la Protezione dell'Ambiente (RTI CTN_SSC 1/20010), Bologna, Roma, pp 17-50.
- Panagopoulos GP, Antonakos AK, Lambrakis NJ (2006). Optimization of the DRASTIC method for groundwater vulnerability assessment via the use of simple statistical methods and GIS. *Hydrogeol J*, 14: 894-911.
- Paolillo M, Sholberg J, Parosn L, Wheaton T, Morgan T (1999). Water and nitrogen status modify root growth of two citrus rootstocks. *Citrus Ind*, 81: 18-20.
- Paschold PJ, Scheunemann Ch (1989). Controlling output level in the white cabbage by assessing N-fertilization on the basis of soil and plant analyses. *Acta Hort*, 260: 313-328.
- Pinay G, Decamps H, Chauvet E, Fustec E (1990). Functions of ecotones in fluvial systems. In: Naiman, RJ, Decamps H (eds.) *The Ecology and Management of Aquatic & Terrestrial Ecotones*. Parthenon, pp 141-170.
- Piscopo G (2001). Groundwater vulnerability map explanatory notes-MacIntyre Catchment. NSW Department of Land and water Conservation, Parramata, 13 pp.
- Playán E, Cavero J, Lecina S, Salvador R, Faci JM (2007). A tool for irrigation water management under drought conditions. *Options Mediterraneennes*, 80: 295-302.
- Postma D, Boesen C, Kristiansen H, Larsen F (1991). Nitrate reduction in an unconfined sandy aquifer: Water chemistry, reduction processes, and geochemical modeling. *Water Resour Res*, 27: 2027-2045.
- Prasad VK, Badarinath KVS, Yonemura S, Tsuruta H (2004). Regional inventory of soil surface nitrogen balances in Indian agriculture (2000-2001). *J Environ Manag*, 73: 209-218.
- Quemada M (Ed.) (2006). Balance de nitrógeno en sistemas de cultivo de cereal de invierno y de maíz en varias regiones españolas. Monografías INIA, Serie Agrícola nº 22, Madrid. 143 pp.
- Quemada M, Díez JA (2007). Available nitrogen for corn and winter cereal in spanish soils by Electro-ultrafiltration, Calcium Chloride and incubation methods. *Com Soil Sci Plant Anal*, 38: 2061-2075.
- Quílez D, Yagüe MR, Isla R (2006). Lavado de nitrato y riego. En: Andreu J, Betrán J, Delgado I, Espada JL, Gil M, Gutiérrez M, Iguácel F, Isla R, Muñoz F, Orús F, Pérez M, Quílez D, Sin E, Yagüe MR (eds). Fertilización nitrogenada. Guía de actualización. Informaciones Técnicas. Gobierno de Aragón, Departamento de Agricultura y Alimentación, Zaragoza, pp 39-51.

- Rahn C, De Neve S, Bath B, Bianco V (2001). A Comparison of Fertiliser recommendation system for cauliflowers in Europe. *Acta Hort*, 563: 39-46.
- Ramos C, Kücke M (1999). Revisión crítica de los métodos de medida de la lixiviación de nitrato en suelos agrícolas. In: Muñoz-Carpena, R., Ritter, A., Tascón, C. (Eds.), *Estudios de la zona no saturada del suelo*. ICIA, La Laguna, pp. 25-32.
- Ramos C, Agut A, Lidon A.L (2002). Nitrate leaching in important crops of the Valencian Community region (Spain). *Environ Pollut*, 118 : 215-223.
- Ramos C, Bautista I, Belda RM, Paz JM, Doltra J, Legaz F, Pomares F (2005). Sistemas de recomendación de abonado. *I Jornadas del Grupo de Fertilización de la SECH. Sociedad Españolas de Ciencias Hortícolas*. Valencia, 229 pp.
- Rass DP, Ritchie JT, Peterson WR, Loudon TL, Martin EC (1999). Nitrogen management impacts on yield and nitrogen leaching in inbred maize systems. *J Environ Qual*, 28: 1365-1371.
- Refsgaard JC, Thorsen M, Jensen JB, Kleeschulte S, Hansen S (1999). Large scale modelling of groundwater contamination from nitrate leaching. *J Hydrol*, 221: 117-140.
- Remesan R, Panda RK (2008). Groundwater Vulnerability Assessment, Risk Mapping, and Nitrate Evaluation in a Small Agricultural Watershed: Using the DRASTIC Model and GIS. *Environ Qual Manage*, 17: 53-75.
- Revenga C, Mock G (2000). Dirty Water: Pollution Problems Persist. *Pilot Analysis of Global Ecosystems: Freshwater Systems*. World Resources Institute, Washington, DC, USA. http://earthtrends.wri.org/pdf_library/feature/wat_fea_dirty.pdf
- Ribeiro L (2000). IS: um novo índice de susceptibilidade de aquíferos á contaminação agrícola. Internal report, ERSHA/ CVRM, Instituto Superior Técnico, Lisbon, Portugal, 12 pp.
- Ribbe L, Delgado P, Salgado E, Flügel WA (2008). Nitrate pollution of surface water induced by agricultural non-point pollution in the Pochay watershed, Chile. *Desalination*, 226: 13-20.
- Risser PG, Parton WJ (1982). Ecosystem analysis of the tallgrass prairie: nitrogen cycle. *Ecology*, 62: 1342-1351.
- Robins N, Adams B, Foster S, Palmer R (1994). Groundwater vulnerability mapping: the British perspective. *Hydrogeol*, 3: 35-42.
- Román R, Caballero R, Bustos A, Díez J.A, Cartagena M.C, Vallejo A, Caballero A (1996). Water and solute movement under conventional corn in Central Spain. I. Water balance. *Soil Sci Soc Am J*, 60: 1530-1536.
- Rosati A, Magnificao V (2001). Effect of eaely and localised nitrogen fertilisation on growth, yield, earliness and fertiliser use efficiency of Field Eggplant. *Acta Hort*, 563: 187-195.
- Roselló A (2009). Plan para la mejora de la fertilización agraria en las comarcas de Girona. VIII Reunión RUENA. IRTA-Mas Badia, Girona.
- Rosen L (1994). A study of the DRASTIC methodology with emphasis on Swedish conditions. *Ground Water*, 32: 278-285.
- Rupert MG (2001). Calibration of the DRASTIC ground water vulnerability mapping method. *Ground Water*, 39: 625-630.
- Russo RC (1985). Ammonia, nitrite and nitrate. En: Rand GM, Petrocelli SR (eds.) *Fundamentals of aquatic toxicology*, Hemisphere Publishing Corporation, Washington DC, pp 455-471.
- Sahuquillo A, Custodio E, Llamas MR (2005). La gestión de las aguas subterráneas. Panel científico-técnico de seguimiento de la política de aguas. Fundación Nueva Cultura del Agua, Universidad de Sevilla-Ministerio de Medio Ambiente. 25 pp.
- San Diego-MCglone ML, Smith VS, Nicolas VF (2000). Stoichiometric interpretations of C:N:P ratios in organic waste material. *Marine Poll Bulletin*, 40: 325-330.
- Sánchez L, Díez JA, Vallejo A, Cartagena MC, Polo A (1998). Estimate of mineralized organic nitrogen in soil using nitrogen balances and determining available nitrogen by the electro-ultrafiltration technique. Application to Mediterranean climate soil. *J Agric Food Chem*, 46: 2036-2043.
- Sánchez L (2004). Dinámica y balances de nitrógeno en suelos desarrollados sobre terrazas bajas del río Jarama y su aplicación a la optimización de la fertilización nitrogenada. Tesis doctoral. 256 pp
- Sánchez-Pérez JM, Morrell I (1994). Precauciones de uso de los tomamuestras de succión equipados con porcelana porosa. In: Morrell I (ed.) *Investigación en Zona No Saturada*. Publicaciones de la Universitat Jaume I. Castellón de la Plana, pp. 9-15.

- Sánchez-Pérez JM, Antigüedad I, Arrate I, García-Linares C, Morell I (2003). The influence of nitrogen leaching through unsaturated soil on groundwater pollution in an agricultural area of the Basque country. *Sci Total Environ*, 317: 173-187.
- Sandor J, Kiss I, Farkas O, Ember I (2001). Association between gastric cancer mortality and nitrate content of drinking water: Ecological study on small area inequalities. *Europ Epidemiol*, 17: 443-447.
- Schmidt EL (1982). Nitrification in soil. En: Stvenson FJ (ed.) *Nitrogen in agricultural soils*. Am Soc Agron Inc, Madison, USA, pp 253-288.
- Schlosser IJ, Karr JR (1981). Water quality in agricultural watersheds: impact on riparian vegetation during base flow, *Wat Resour Bull*, 17: 233-240.
- Schot PP, Vanderwal J (1992). Human impact on regional groundwater composition through intervention in natural flow patterns and changes in land-use. *J Hydrol*, 134: 297-313.
- Secunda S, Collin ML, Melloul AJ (1998). Groundwater vulnerability assessment using a composite model combining DRASTIC with extensive agricultural land use in Israel's Sharon region. *J Environ Manag*, 54: 39-57.
- Seiler RL (2005). Combined use of N-15 and O-18 of nitrate and B-11 to evaluate nitrate contamination in groundwater. *Appl Geochem*, 20: 1626-1636.
- Seitzinger S, Harrison JA., Bohlke JK, Bouwman AF, Lowrance R, Peterson B, Tobias C, van Drecht G (2006). Denitrification across landscapes and waterscapes: a synthesis. *Ecol Appl*, 16: 2064-2090.
- Sentek (2000). EnviroSCAN manual. 1999-2000 Sentek Pty Ltd. EnviroSCAN Version 4.1, Stepney.
- Sharma B, Ahlert RC (1977). Nitrification and nitrogen removal. *Wat Res*, 11: 897-925.
- Silgram M, Anthony SG, Fawcett L, Stromqvist J (2008). Evaluating catchment-scale models for diffuse pollution policy support: some results from the EUROHARP project. *Environ Sci Policy*, 11: 153-162.
- Smil V (1997). Global Population and the Nitrogen Cycle. *Scientific American*, 277: 76-81.
- Smil V (2000). Feeding the world: a challenge for the twenty-first century. Cambridge, MA: MIT Press. 360 pp.
- Smil V (2001). Enriching the Earth, Fritz Haber, Carl Bosch and the Transformation of World Food Production MIT Press, Cambridge MA. 338 pp.
- Smit AB, Stoorvogel JJ, Wossink GAA (2000). A methodology to support the decision to invest in spatially variable nitrogen fertilisation. *Netherlands J Agr Sci*, 48: 273-290.
- Simunek J, Sejna M, y van Genuchten MT (2006). The HYDRUS Software package for simulating the two- and three-dimensional movement of water, heat and multiple solutes in variably-saturated media. U.S. Salinity Laboratory. Riverside, California.
- Soil survey Staff (1999). Soil Taxonomy. A basic system of soil classification for making and Interpreting soil surveys. United States Department of Agriculture, Natural Resource Conservation Service. Agriculture Handbook Number 436, Washington.
- Spalding RF, Exner ME (1993). Occurrence of nitrogen in groundwater: A review, *J Environ Qual*, 22: 392-402.
- Spruill TB (2004). Effectiveness of riparian buffers in controlling ground-water discharge of nitrate to streams in selected hydrogeologic settings of the North Carolina Coastal Plain. *Water Sci Techno*, 49: 63-70.
- SPSS 15.0 Command Syntax Reference (2006). SPSS Inc., Chicago Ill.
- Stanners D, Bordeaux P (eds.) (1995). Europe's Environment; The Dobris Assessment. European Environment Agency, Copenhagen. 676 pp. Office for Official Publications of the European Communities, Luxembourg.
- Stanford G, Smith SJ (1972). Nitrogen mineralization potentials of soils. *Soil Sci Soc Amer Proc*, 36: 465-472.
- Starr RC, Gillham RW (1993). Denitrification and organic carbon availability in two aquifers. *Ground Water*, 31: 934-947.
- Stigter T, Almeida P, Carvalho Dill A, Ribeiro L (2002). Influence of irrigation on groundwater nitrate concentrations in areas considered to have low vulnerability to contamination. En: *Proceeding of the XXXII IAH & VI ALHSUD Congress*, Mar del Plata, Argentina, pp 537-546.
- Stigter, TY, Ribeiro L, Carvalho Dill, AMM (2006). Evaluation of an intrinsic and a specific vulnerability assessment method in comparison with groundwater salinisation and nitrate contamination levels in two agricultural regions in the south of Portugal. *Hydrogeol J*, 14:79-99.

- Stockle CO, Nelson RL (1998). CropSyst User's Manual. Biological Systems Engineering Dept., Pullman, Washington, USA, Washington State University.
- Strauch G, Moder M, Wennrich R, Osenbruck K, Glaser HR, Schladitz T, Muller C, Schirmer K, Reinstorf F, Schirmer M (2008). Indicators for assessing anthropogenic impact on urban surface and groundwater. *J soil sediment*, 8: 23-33.
- Stumm W, Morgan JJ (1996). Aquatic chemistry, Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters. 3rd edition. New York: John Wiley and Sons. 1040 pp.
- Tamm CO (1991). Nitrogen in Terrestrial Ecosystems. Springer-Verlag, Berlin. 115 pp.
- Thirumalaivasan D, Karmegam M, Venugopal K (2003). AHP-DRASTIC: software for specific aquifer vulnerability assessment using DRASTIC model and GIS. *Environ Model & Softw*, 18: 645-656.
- Thomasson AJ, Bouma J, Leith H (eds.) (1991). Soil and Groundwater Research Report. II. Nitrate in Soils. EUR13501 Office for Official Publications of the European Communities, Luxembourg, 544 pp.
- Thorburn PJ, Biggs JS, Weier KL, Keating BA (2003). Nitrate in groundwaters of intensive agricultural areas in coastal Northeastern Australia. *Agr Eco Env*, 94: 49-58.
- Thorpe N, Shirmohammadi A (2005). Herbicides and nitrates in groundwater of Maryland and childhood cancers: A geographic information systems approach. *J Environ Sci Health Part C Environl Carcino Ecotoxicol Rev*, 23: 261-278.
- Tiedje JM, Sextone AJ, Parkin TB & Revsbech NB (1984). Anaerobic processes in soil. *Plant Soil*, 70: 197-212.
- Tiktak A., Van der Linden AMA, Leine I (1996). Applications of GIS to the modeling of pesticide leaching on a regional scale in the Netherlands. En: Corwin DL, Loague K (eds.) *Applications of GIS to the modeling of non-point source pollutants in the vadose zone*. Soil Science Society of America N° 48, Madison, USA, pp259-281.
- Townsend AR, Howarth RW, Bazzaz FA, Booth MS, Cleveland CC, Collinge SK, Dobson AP, Epstein PR, Holland EA, Keeney DR, Mallin MA, Rogers CA, Wayne P, Wolfe AH (2003). Human health effects of a changing global nitrogen cycle. *Front Ecol Environ*, 2003: 240-246.
- Trauth R, Xanthopoulos C (1997). Non-point pollution of groundwater in urban areas. *Water Res*, 31: 2711-2718.
- Tremblay N, Scharpf HC, Weier U, Laurence H, Owen J (2003). Nitrogen management in field vegetables-A guide to efficient fertilisation. Agriculture and Agri-Food, Canada, pp. 65.
- Uhte R (1995). Integration of ecological aspects within economical decision support models for vegetable crop production. *Berichte ueber Landwirtschaft*, 73: 33-50.
- Vallejo A, Garcia-Torres L, Díez JA, Arce A, Lopez-Fernandez S (2005). Comparison of N losses (NO₃⁻, N₂O, NO) from surface applied, injected or amended (DCD) pig slurry of an irrigated soil in a Mediterranean. *Plant Soil*, 272: 313-325.
- Van Alphen BJ, Stoorvogel JJ (2000). A Methodology for Precision Nitrogen Fertilization in High-Input Farming Systems. *Precision Agr*, 2: 319-332.
- Van der Velde M, Green SR, Gee GW, Vanclooster M, Clothier BE (2005). Evaluation of drainage from passive suction and nonsuction flux meters in volcanic clay soil under tropical conditions. *Vadose Zone J*, 4: 1201-1209.
- Van Dolah FM (2000). Marine algal toxins: origins, health effects, and their increased occurrence. *Environ Health Perspect*, 108: 133-141.
- Van Stempvoort D, Ewert L, Wassenaar L (1992). Aquifer Vulnerability Index (AVI): A GIS compatible method for groundwater vulnerability mapping. *Canadian Water Resour J*, 18: 25-37.
- Varela M (1993). Calidad y contaminación de las aguas subterráneas. En: IGME (ed.) *Las aguas subterráneas. Importancia y perspectivas*. Madrid, pp 157-173.
- Varela M (1994). Nitrate contamination of drinking water source. International Workshop of health aspects of nitrate and its metabolite (particularly nitrite). Council of Europe. RIVM. Bilthoven.
- Vázquez N, Pardo A, Suso ML, Quemada M (2003^a). Drenaje y lixiviación de nitratos en una sección transversal de un sistema de cultivo hortícola con riego por goteo y acolchado plástico. En: Álvarez-Benedí J, Marinero P. (eds.) *Investigación de la zona no saturada*. Instituto Técnico Agrario de Castilla León, Universidad Europea Miguel de Cervantes. Valladolid, España. Vol. VI, ZNS'03.: pp 33-38.

- Vázquez N, Quemada M, Pardo A, Suso ML (2003^b). Evaluation of nitrate leaching in relation to rate and frequency of irrigation in processing tomato. *Horticultural abstract*, 73: 231.
- Verstraete W, Philips S (1998). Nitrification–denitrification processes and technologies in new context. *Environ Pollut*, 102: 717-726.
- Vias JM, Andreo B, Perales MJ, Carrasco F (2005). A comparative study of four schemes for groundwater vulnerability mapping in a diffuse flow carbonate aquifer under Mediterranean climatic conditions. *Environ Geol*, 47: 586-595.
- Vias JM, Andreo B, Perles MJ, Carrasco F, Vadillo I, Jimenez P (2006). Proposed method for groundwater vulnerability mapping in carbonate (karstic) aquifers: the COP method. *Hydrogeol J*, 14: 912-925.
- Vidal M, Melgar J, López A, Santoalla MC (2000). Spatial and temporal hydrochemical changes in groundwater under the contaminating effects of fertilizers and wastewater. *J Environ Manage*, 60: 215-225.
- Vitousek PM, Howarth RW (1991). Nitrogen limitation on land and in the sea: how can it occur? *Biogeochemistry*, 13: 87-115.
- Vrba J, Zaporozec A (eds.) (1994). Guidebook on mapping groundwater vulnerability. Verlag Heinz Heise. Hannover. IAH Int Contrib to Hydrogeol 16, 131 pp.
- Wagenet RJ (1986). Principles of modelling pesticide movement in the unsaturated zone. En: Garner WY, Honeycutt RC, Nigg HN (eds.) *Evaluation of Pesticides in Groundwater*. ACS Symp. Ser., Washington, pp 330-341.
- Wakida FT, Lerner DN (2005). Non-agricultural sources of groundwater nitrate: a review and case study. *Water Res*, 39: 3-16.
- Walkley A, Black AI (1934). An examination of the Degtjareff method for determination soil organic matter, and proposed modification of the chromic acid titration method. *Soil Sci*, 37: 29-38.
- Watson SW, Valos FW, Waterbury JB (1981). The Family Nitrobacteraceae. En: Starr MP, Stolp H, Trüper H (eds.) *The Prokaryotes*. Berlin: Springer-Verlag. pp 89-101.
- Watson JC (2001) Nitrogen cycling in grassland systems. Proceeding N° 462, The International Fertilizer Society, York, UK, pp 36.
- Wayland KG, Long DT, Hyndman DW, Pijanowski BC (2003). Identifying Relationships between Baseflow Geochemistry and Land Use with Synoptic Sampling and R-Mode Factor Analysis. *J Environ Qual*, 32: 180-190.
- Wehrmann J, Scharpf HC (1979). Der mineralstickstoffgehalt des Bodens als Maßstab für den Stickstoffdüngerbedarf (Nmin - methode). *Plant Soil*, 52: 109-126.
- Weihermuller L, Deurer M, Knoblauch S, Rupp H, Gottlein A, Putz T (2007). In situ soil water extraction: a review. *J Environ Qual*, 36: 1735-1748.
- Wetzel RG (2001). Limnology, Lake and River ecosystems. 3rd edition. Academic Press, San Diego. 1006 pp.
- Widory D, Kloppmann W, Chery L, Bonnin J, Rochdi H, Guinamant JL (2004). Nitrate in groundwater: an isotopic multi-tracer approach. *J Cont Hydrol*, 72: 165-188.
- Wolfe AH, Patz JA (2002). Reactive nitrogen and human health: acute and long-term implications. *Ambio*, 31: 120-125.
- Wolden K, Erichsen E (1990). Compilation of geological data for use in local planning and administration. *Eng Geol*, 29: 333-338.
- Worral F, Kolpin DW (2004). Aquifer vulnerability to pesticide pollution—combining soil, land-use and aquifer properties with molecular descriptors. *J Hydrol*, 293: 191-204.
- Yongsung J, Keunbaik L, Joong-Hyuk M, Seong-Taek Y, and Trevor P (2007). Logistic mixture of multivariate regressions for analysis of water quality impacted by agrochemicals. *Environmetrics*, 18: 499-514.
- Zalidis G, Stamatiadis S, Takavakoglou V, Eskridge K, Misopolinos N (2002). Impacts of agricultural practices on soil and water quality in the Mediterranean region and proposed assessment methodology. *Agr Ecosyst Environ*, 88: 137-146.
- ZETA AMALTEA (2005). Estudio de afección de los nitratos procedentes de la agricultura a los acuíferos de La Rioja y delimitación de zonas vulnerables. Informe Técnico. 50 pp + anejos I-III.
- Zhang R, Hamerlinck JD, Gloss SP, Munn L. (1996). Determination of nonpointsource pollution using GIS and numerical models. *J Environ Qual*, 25: 411- 418.

- Zhou F, Guo HC, Liu Y, Hao ZJ (2007). Identification and spatial patterns of coastal water pollution sources based on GIS and chemometric approach. *J Environ Sci-China*, 19: 805-810.
- Zhu Y, Fox RH, Toth JD (2002). Leachate collection efficiency of zero-tension pan and passive capillary fiberglass wick lysimeters. *Soil Sci Soc Am J*, 66: 37-43.
- Zwahlen F (ed) (2003). *COST Action 620. Vulnerability and risk mapping for the protection of carbonate (Karst) Aquifers*. Final Report. 297 pp.

Lista de figuras

Figura 1. Tendencias en los aportes de nitrógeno por fertilización química y fijación de nitrógeno con relación al crecimiento de la población mundial desde 1860 (Fuente: Galloway et al. 2008).

Figura 2. Modelo conceptual sobre el efecto neto del incremento de nitrógeno de origen antrópico sobre la salud humana (Fuente: Townsend et al. 2003).

Figura 3. Ciclo del nitrógeno en los sistemas terrestres.

Figura 4. Dinámica del nitrógeno a escala global.

Figura 5. Concentración media de nitrato en las estaciones de aguas subterráneas de la Unión Europea, correspondientes al periodo 2000-2003 (Fuente: Comisión Europea 2007^a).

Figura 6. Zonas Vulnerables declaradas en la Unión Europea hasta el año 2006 y zonas propuestas por la Comisión Europea para designaciones futuras (Fuente: Comisión Europea 2007^a).

Figura 7. Distribución de las Zonas Vulnerables declaradas en el territorio español. (Fuente: M.A. Marín 2008, com. pers.).

Figura 8. Localización geográfica de las Unidades Hidrogeológicas y los acuíferos aluviales de la Comunidad de Madrid en la Cuenca Hidrográfica del Tajo (Fuente: Instituto Geológico y Minero de España 1999).

Figura 9. Masas de agua delimitadas en las Unidades Hidrogeológicas de la Comunidad de Madrid, pertenecientes a la Cuenca Hidrográfica del Tajo (Fuente: Confederación Hidrográfica del Tajo 2005).

Figura 10. Mapa Litológico de la Comunidad de Madrid y su entorno geográfico (Fuente: Confederación Hidrográfica del Tajo 2005).

Figura 11. Mapa de precipitaciones anuales medias en la Comunidad de Madrid y su entorno geográfico (periodo 1940-2000; Fuente: Confederación Hidrográfica del Tajo 2005).

Figura 12. Mapa de suelos de la Comunidad de Madrid y su entorno geográfico (Fuente: Confederación Hidrográfica del Tajo 2005).

Figura 13. Mapa de densidad de población por municipio (habitantes Km⁻²) de la Comunidad de Madrid y su entorno geográfico (Fuente: Confederación Hidrográfica del Tajo 2005).

Figura 14. Mapa de usos del territorio en la Comunidad de Madrid y su entorno geográfico (CORIENE Land Cover 2000; Fuente: *European Environmental Agency* 2000).

Figura 15. A) Mapa hidrogeológico de la zona centro de España. Distribución de los principales acuíferos y sentido del flujo subterráneo en cada acuífero. B) Corte transversal en sentido noroeste-sureste del área de estudio. [a] *Hydrogeological map of Central Spain. Main aquifers distribution and groundwater flow directions in each aquifer.* b) *Cross section northwest-southeast of the study area*].

Figura 16. Mapa de usos del territorio CORINE Land Cover 2000 de la Comunidad de Madrid (Fuente: *European Environmental Agency* 2000). [Comunidad de Madrid CORINE Land Cover map 2000 (Source: *European Environmental Agency* 2000)].

Figura 17. Localización de los puntos de muestreo en los principales acuíferos de la zona centro de España. (Fuentes: Confederación Hidrográfica del Tajo 2005; Arauzo et al. 2008). [Location of the sampling points in the main aquifers of Central Spain (Sources: Confederación Hidrográfica del Tajo 2005; Arauzo et al. 2008)].

Figura 18. Mapas temáticos de los parámetros que constituyen el índice DRASTIC y mapa de vulnerabilidad intrínseca de las aguas subterráneas en la zona centro de España, a partir del índice DRASTIC. Los parámetros que integran el índice DRASTIC son: profundidad del nivel piezométrico (D), recarga neta del acuífero (R), tipo de acuífero (A), tipo de suelo (S), pendientes (T), impacto de la zona vadosa (I), conductividad hidráulica del acuífero (C). Las clases de vulnerabilidad del índice DRASTIC fueron establecidas conforme a Civita and De Regibus (1995). [Thematic maps corresponding to each DRASTIC parameter and intrinsic vulnerability map for groundwater in Central Spain, according to the DRASTIC method. The parameters used for the DRASTIC index are: depth to the water table (D), net aquifer recharge (R), aquifer media (A), soil media (S), topography slope (T), impact of the vadose zone (I), hydraulic conductivity of the aquifer (C). The vulnerability classes of the DRASTIC index were designed according to Civita and De Regibus (1995)].

Figura 19. Mapas temáticos de los parámetros que constituyen el índice GOD y mapa de vulnerabilidad intrínseca de las aguas subterráneas en la zona centro de España, a partir del índice GOD. Los parámetros que integran el índice GOD son: grado de confinamiento de las aguas subterráneas (G), características de la zona superior (O), profundidad del nivel piezométrico (D). Las clases de vulnerabilidad del índice GOD fueron designadas según Foster et al. (2002). [Thematic maps corresponding to each GOD parameter and intrinsic

vulnerability map for groundwater in Central Spain, according to the GOD method. The parameters used for the GOD index are: groundwater confinement (G), overlying strata (O), depth to groundwater (D). The vulnerability classes of the GOD index were designed according to Foster et al. (2002)].

Figura 20. Mapa de vulnerabilidad específica de las aguas subterráneas a la contaminación por nitrato en la zona centro de España, según el índice CD (Secunda et al 1998); se muestra el mapa temático de riesgo potencial del uso del suelo para el desarrollo de procesos de contaminación por nitrato (L). [Map of specific vulnerability to nitrate pollution for groundwater in Central Spain according to the CD index (Secunda et al 1998); a thematic map of the potential risk associated with land use (L) is also shown].

Figura 21. Mapa de vulnerabilidad específica de las aguas subterráneas a la contaminación por nitrato en la zona centro de España, según el índice NV; se muestra el mapa temático de riesgo potencial del uso del suelo para el desarrollo de procesos de contaminación por nitrato (LU). [Map of specific vulnerability to nitrate pollution for groundwater in Central Spain according to the NV index; a thematic map of the potential risk associated with land use (LU) is also shown].

Figura 22. Mapa de contaminación por nitrato de las aguas subterráneas de la Comunidad de Madrid. Se emplearon valores medios de una serie temporal de datos (1985-2005) en los acuíferos del Terciario y en el acuífero del Cretácico y valores medios de 2005 para el acuífero Cuaternario. [Map of nitrate pollution of groundwater in the Comunidad de Madrid. Average values obtained from long term data (1985-2005) were used for the Tertiary aquifers and the Cretaceous Limestone Aquifer and average values of data for 2005 were used for the Quaternary Aquifer].

Figura 23. Localización geográfica de los cuatro principales acuíferos en la zona centro de España. Distribución de las Zonas Vulnerables a la contaminación por nitrato declaradas actualmente en el área de estudio con arreglo a la Directiva 91/676/CEE. [Geographic location of the four major aquifers in Central Spain. Distribution of the current designated Nitrate Vulnerable Zones (NVZ) in the study area in compliance with EU Directive 91/676/EEC].

Figura 24. Mapa de usos del territorio CORINE Land Cover 2000 para la zona centro de España (Fuente: Agencia Europea de Medio Ambiente 2000). [CORINE Land Cover map 2000 for Central Spain (Source: European Environmental Agency 2000)].

Figura 25. Distribución de los puntos de muestreo de la red de calidad de aguas subterráneas de la CHT situados en los cuatro acuíferos de la zona centro de España. [Distribution of sampling points from the Groundwater Quality Sampling Network of the CHT corresponding to the four major aquifers of Central Spain].

Figura 26. Mapas de isóneas de concentración de nitrato de los cuatro acuíferos para los años: 1985, 1989, 1992, 1995, 1998, 2001 y 2004. [Nitrate concentration contour maps of the four aquifers for the years: 1985, 1989, 1992, 1995, 1998, 2001 and 2004].

Figura 27. Proyección de los factores ambientales sobre los tres componentes principales extraídos del ACP [Projection of the environmental factors with respect to the first three principal components extracted from the PCA].

Figura 28. A) Proyección de los casos (puntos de muestreo) sobre los dos primeros componentes principales extraídos del ACP; se establecen cuatro grupos según el grado de vulnerabilidad intrínseca. B) Proyección de los casos (puntos de muestreo) sobre los componentes principales 1 y 3 extraídos del ACP. Los factores de grupo son: usos del suelo y concentración de nitrato. [A) Projection of the cases (sampling points) with respect to the first two principal components extracted from the PCA; four groups are shown according to different levels of intrinsic vulnerability. B) Projection of cases (sampling points) respect to the first and third principal components extracted from the PCA. Grouping variables: land uses and nitrate concentrations].

Figura 29. Localización de las estaciones de muestreo en los ríos y en el acuífero aluvial. En color azul: Extensión del acuífero aluvial sobre los depósitos cuaternarios de la cuenca del Jarama (incluyendo una parte de la cuenca del Tajo). En color verde: Distribución del área agrícola de regadío en la Comunidad de Madrid (fuente: MAPYA, 2005). Se muestra la situación de los principales núcleos urbanos (>25000 habitantes).

Figura 30. Nivel freático del acuífero aluvial al final del invierno (tras la recarga invernal) y durante el verano de 2005 (periodo de máxima demanda de agua para riego agrícola). Las flechas señalan los puntos del acuífero en los que se produjeron ascensos del nivel freático durante el verano.

Figura 31. Diagrama de Piper.

Figura 32. Temperatura del agua, conductividad eléctrica, pH, porcentaje de saturación de oxígeno y DQO en los ríos y en el acuífero aluvial al final del invierno y durante el verano de 2005.

Figura 33. Nitrógeno total, nitrato, nitrito, amonio, fósforo total y cociente N/P en los ríos y en el acuífero aluvial al final del invierno y durante el verano de 2005.

Figura 34. Distribución del contenido en nitrato en el acuífero aluvial y del contenido en nitrógeno total en los ríos, al final del invierno y durante el verano de 2005.

Figura 35. Instalación final del Lisímetro Capilar Pasivo de Gee (Fuente: Decagon Devices, 2006). DCT: Tubo de Control de Divergencia. [*Final Gee Passive Capillary Lysimeter installation (Source: Decagon Devices, 2006). DCT: divergence control tube*].

Figura 36. Gráficos de columnas apiladas de las entradas de agua (Precipitación + Riego) en la Parcela 1 y en la Parcela 2. [*Water input (Precipitation + Irrigation) stacked column charts for Site 1 and Site 2*].

Figura 37. Valores acumulados de las entradas diarias de agua (Precipitación + Riego), drenaje diario (D) por el método directo (Lisímetro Capilar Pasivo de Gee), y “ $ET_c + \Delta H$ ” diario (a partir de la ecuación del balance de agua en el suelo, según el método directo) en la Parcela 1. El gráfico inferior muestra los valores acumulados de entradas de agua diarias, la evapotranspiración del cultivo diaria (ET_c) por el método indirecto (Allen et al., 1998) y “ $D + \Delta H$ ” (a partir de la ecuación del balance de agua en el suelo, según el método indirecto) en la Parcela 1. ΔH : variación en el agua almacenada en el suelo. [*Accumulated values of daily water input (Precipitation + Irrigation), daily drainage (D) by the direct method (Gee Passive Capillary Lysimeter), and daily “ $ET_c + \Delta H$ ” (from the soil water balance equation according to the direct method) at Site 1. The graph below shows the accumulated values of daily water input, daily crop evapotranspiration (ET_c) by the indirect method (Allen et al., 1998) and “ $D + \Delta H$ ” (from the soil water balance equation according to the indirect method) at Site 1. ΔH : variation in soil water storage*].

Figura 38. Valores acumulados de las entradas diarias de agua (Precipitación + Riego), drenaje diario (D) por el método directo (Lisímetro Capilar Pasivo de Gee), y “ $ET_c + \Delta H$ ” diario (a partir de la ecuación del balance de agua en el suelo según el método directo) en la Parcela 2. El gráfico inferior muestra los valores acumulados de entradas de agua diarias, la evapotranspiración del cultivo diaria (ET_c) por el método indirecto (Allen et al., 1998) y “ $D + \Delta H$ ” (a partir de la ecuación del balance de agua en el suelo, según el método indirecto) en la Parcela 2. ΔH : variación en el agua almacenada en el suelo. [*Accumulated values of daily water input (Precipitation + Irrigation), daily drainage (D) by the direct method (Gee Passive Capillary Lysimeter), and daily “ $ET_c + \Delta H$ ” (from the soil water balance equation according to the direct method) at Site 2. The graph below shows the accumulated values of daily water input, daily crop evapotranspiration (ET_c) by the indirect method (Allen et al., 1998) and “ $D + \Delta H$ ” (from the soil water balance equation according to the indirect method) at Site 2. ΔH : variation in soil water storage*].

Figura 39. Diagrama-resumen de los principales criterios metodológicos para la identificación y gestión de las Zonas Vulnerables a la contaminación por nitrato.

Lista de tablas

Tabla 1. Efectos ambientales derivados de la alteración del ciclo del nitrógeno en el contexto agrario, e impactos asociados a los mismos.

Tabla 2. Principales medidas que deben incluirse en los Programas de Acción de las Zonas Vulnerables a la contaminación por nitrato (Anexo III de la Directiva 91/676/CEE).

Tabla 3. Principal información requerida en los Planes Hidrológicos de Cuenca (Anexo VII de la DMA).

Tabla 4. Umbral de contaminación de nitrato en los recursos hídricos según distintas fuentes.

Tabla 5. Superficies declaradas como Zonas Vulnerables a la contaminación por nitrato en la Unión Europea en 1999, 2003 y 2006. Se indica el tanto por ciento de superficie declarada con respecto al área total de cada país (Fuente: Comisión Europea 2007).

Tabla 6. Pesos relativos asignados a los parámetros del índice DRASTIC (Fuente: Aller et al. 1987). [*Relative weights given to the DRASTIC parameters (Source: Aller et al. 1987)*].

Tabla 7. Rangos de vulnerabilidad del índice DRASTIC (Fuentes: Civita and De Regibus 1995, Corniello et al. 1997). [*Vulnerability ranges corresponding to the DRASTIC index (Sources: Civita and De Regibus 1995, Corniello et al. 1997)*].

Tabla 8. Rangos y puntuaciones de los parámetros del índice DRASTIC (Fuente: Aller et al. 1987). [*Ranges and ratings of the DRASTIC parameters (Source: Aller et al. 1987)*].

Tabla 9. Rangos de vulnerabilidad del índice GOD (Fuente: Foster et al. 2002). [*Vulnerability ranges corresponding to the GOD index (Source: Foster et al. 2002)*].

Tabla 10. Rangos y puntuaciones de los parámetros del índice GOD (Fuente: Foster et al. 2002). [*Ranges and ratings of the GOD parameters (Source: Foster et al. 2002)*].

Tabla 11. Rangos y puntuaciones aplicados al riesgo potencial de contaminación asociado a los usos del territorio (L) según el índice CD (Fuente: Secunda et al 1998). [*Ranges and ratings applied to the potential risk associated to land use (L) according to the CD index (Source: Secunda et al 1998)*].

Tabla 12. Rangos de vulnerabilidad del índice CD (Fuente: Secunda et al. 1998) y del índice NV. [*Vulnerability ranges corresponding to the CD index (Source: Secunda et al. 1998) and the NV index*].

Tabla 13. Rangos y puntuaciones aplicados al riesgo potencial de contaminación por nitrato asociado a los usos del territorio (LU) según el índice NV. [*Ranges and ratings applied to the potential risk associated to land use (LU) as a source of nitrate pollution for the NV index. Sources used to assign the ratings are shown*].

Tabla 14. Matriz de correlación de Pearson entre la concentración media de nitrato en las aguas subterráneas de la Comunidad de Madrid (España), el índice DRASTIC, el índice GOD, el índice CD y el índice NV. Número de datos=37. **: Significación estadística para $p < 0.01$. ***: Significación estadística para $p < 0.001$. [*Pearson correlation matrix between mean nitrate concentration of groundwater in the Comunidad de Madrid (Spain), DRASTIC index, GOD index, CD index and NV index. Number of data points=37. **: Statistical significance at $p < 0.01$. ***: Statistical significance at $p < 0.001$*].

Tabla 15. Concentración media de nitrato y desviación estándar en cada punto de muestreo. Se emplearon los valores medios de una serie temporal de datos (1985-2005) en los acuíferos del Terciario y en el acuífero del Cretácico y los valores medios de 2005 para el acuífero Cuaternario. n= número de datos disponibles para cada punto de muestreo. [*Mean nitrate concentration and standard deviation in each sampling point. Average values from long term data (1985-2005) were used for the Tertiary aquifers and the Cretaceous Limestone Aquifer, and average values of data for 2005 were used for the Quaternary Aquifer. n= number of available data for each sampling point*].

Tabla 16. Caracterización hidrogeológica de los cuatro principales acuíferos situados en la zona centro de España (Fuente: Instituto Geológico y Minero de España 2001). [*Hydrogeological characterization of the four major aquifers in Central Spain (Source: IGME 2001)*].

Tabla 17. Puntuaciones asignadas a las categorías de los diferentes parámetros ambientales habitualmente empleados en la construcción de los índices de vulnerabilidad por nitrato (Fuente: Aller et al 1987; Martínez-Bastida et al. 2009). [*Ratings applied to ranges of risks associated with environmental parameters commonly used when constructing nitrate vulnerability indexes (Sources: Aller et al 1987; Martínez-Bastida et al. 2009)*].

Tabla 18. ANOVA de dos factores para evaluar el efecto del Tiempo y el Espacio en las concentraciones de nitrato de cada acuífero. [*Two-way Analysis of Variance to test the effects of Time and Space on nitrate concentrations in each aquifer*].

Tabla 19. Test de Bonferroni para la comparación de medias entre los distintos años (factor Tiempo) de cada acuífero. Las medias en la misma columna con diferente letra difieren significativamente para $p < 0.05$. [*Bonferroni test for multiple comparisons of means between years (Time factor) for each aquifer. Means in the same column with different letters differ significantly at $p < 0.05$*].

Tabla 20. Parámetros de localización de las estaciones de muestreo, objetivos de calidad establecidos en el Plan Hidrológico de la Cuenca del Tajo y clasificaciones del agua según la dureza y el diagrama de Piper.

Tabla 21. Correlaciones de Pearson entre la concentración de nitrato en las estaciones de muestreo del acuífero y la superficie de regadío aguas arriba de cada pozo, y entre la concentración de nitrato y el cociente N/P en todas las estaciones de muestreo, durante las campañas de marzo y agosto de 2005. *: Significación estadística para $p < 0.05$; ***: Significación estadística para $p < 0.001$.

Tabla 22. Propiedades de los suelos (0-30 cm de profundidad) al inicio del experimento en las Parcelas 1 y 2. [*Selected soil properties (0-30 cm depth) at the beginning of the experiment at Sites 1 and 2*].

Tabla 23. Valores diarios de K_c (Allen et al., 1998) en las Parcelas 1 y 2. [*Daily values of K_c (Allen et al., 1998) at Sites 1 and 2*].

Tabla 24. Balances de agua en el suelo mediante el método indirecto (Allen et al., 1998) y el método directo (Lisímetro Capilar Pasivo de Gee) en la Parcela 1 durante los periodos de cultivo e intercultivo. También se muestran las eficiencias en la medida del drenaje con el Lisímetro Capilar Pasivo de Gee y los valores del nitrógeno lixiviado. [*Soil water balances by the indirect method (Allen et al., 1998) and the direct method (Gee Passive Capillary Lysimeter) for Site 1 during the growing seasons and the intercrop period. The efficiencies of leachate collection with the Gee Passive Capillary Lysimeter and the values of nitrogen leaching are shown*].

Tabla 25. ANOVAs de dos factores sin replicación para evaluar las diferencias entre los métodos directo e indirecto (factor Método, con dos niveles) y los periodos de cultivo (factor Periodo, con tres niveles) con respecto al drenaje (D) y la evapotranspiración (ET_c) en la Parcela 1. [*Two-factor ANOVAs Without Replication to examine differences between the direct and the indirect methods (factor "Method", with two levels) and the cropping periods (factor "Period", with three levels) on drainage (D) and evapotranspiration (ET_c) at Site 1*].

Tabla 26. Balances de agua en el suelo mediante el método indirecto (Allen et al., 1998) y el método directo (Lisímetro Capilar Pasivo de Gee) en la Parcela 2 durante los periodos de cultivo e intercultivo. Se muestran las eficiencias en la medida del drenaje con el Lisímetro Capilar Pasivo de Gee y los valores del nitrógeno lixiviado. [*Soil water balances by the indirect method (Allen et al., 1998) and the direct method (Gee Passive Capillary Lysimeter) for Site 2 during the growing seasons and the intercrop period. The efficiencies of leachate collection with the Gee Passive Capillary Lysimeter and the values of nitrogen leaching are shown*].

Tabla 27. ANOVAs de dos factores sin replicación para evaluar las diferencias entre los métodos directo e indirecto (factor Método, con dos niveles) y los periodos de cultivo (factor Periodo, con tres niveles) con respecto al drenaje (D) y la evapotranspiración (ET_c) en la Parcela 2. [*Two-factor ANOVAs Without Replication to examine differences between the direct and the indirect methods (factor "Method", with two levels) and the cropping periods (factor "Period", with three levels) on drainage (D) and evapotranspiration (ET_c) at Site 2*].