



Establecimiento de los niveles de referencia en Nitritos y Fosfatos en las Masas de Agua Subterránea de la CAPV.

Junio 2018

INFORME REALIZADO POR
TELUR Geotermia y Agua, S.A.

TIPO DE DOCUMENTO: Informe.

TÍTULO DEL DOCUMENTO: Establecimiento de los niveles de referencia en Nitritos y Fosfatos en las Masas de Agua Subterránea de la CAPV

ELABORADO POR: TELUR Geotermia y Agua, S.A.

AUTORES: TELUR Geotermia y Agua, S.A.

FECHA: Junio 2018.

Índice

Establecimiento de los niveles de referencia en Nitritos y Fosfatos en las Masas de Agua Subterránea de la CAPV.

1. Introducción y antecedentes	4
2. Metodología	6
2.1. Terminología. Definiciones.....	6
2.2. Datos de partida.....	8
2.3. Filtrado y tratamiento de datos.....	9
2.4. Asignación de Niveles de Referencia (NR).....	11
2.5. Valores Umbral (VU).....	12
3. Niveles de referencia en las aguas subterráneas	13
3.1. Nitritos (NO ₂ ⁻).....	14
3.2. Fosfatos (PO ₄ ³⁻)	18
4. Resumen y conclusiones.....	23

ANEXOS.

Anexo-1. Tablas estadísticas.

1.

Introducción y antecedentes

En el año 2010 la Agencia Vasca del Agua (URA), dentro de los trabajos encaminados a evaluar el estado químico de las aguas subterráneas de la CAPV y al amparo de la Directiva Marco del Agua (2000/60/CE), encarga a TELUR la elaboración del Informe denominado “*Establecimiento de los niveles de referencia, para las sustancias del Anexo II parte B de la Directiva de aguas subterráneas, en las masas de agua subterráneas de la CAPV*”.

Este informe propuso los niveles de referencia y valores umbral para mercurio, plomo, cadmio, arsénico, tricloroeteno (TCE) y tetracloroeteno (PCE), sustancias incluidas, en aquel momento, en el anexo II Parte B de la Directiva de Aguas Subterráneas (2006/118/CE), traspuesto a la legislación española en el Real Decreto 1514/2009. Se desestimó la definición de estos niveles en otros parámetros como sulfatos, cloruros o conductividad eléctrica por la gran variabilidad que presentan, incluso dentro de una misma masa de agua, y por considerar que se trata de parámetros que habitualmente no están asociados a contaminación antrópica. Tampoco se proponen niveles para el amonio.

Los Planes Hidrológicos establecen definitivamente los valores umbral en las Masas de Agua Subterránea (MAS). Los últimos Planes Hidrológicos para el ciclo 2015-2021, aprobados en el Real Decreto 1/2016, establecen también valores umbral para el amonio en las masas del Cantábrico Oriental y Occidental, y el último Plan Hidrológico del Ebro lo hace para cloruros, sulfatos, conductividad eléctrica y amonio en seis de las quince MAS de Álava.

Posteriormente, el Real Decreto 1075/2015, de 27 de noviembre, traspone al derecho español la Directiva 2014/80/UE y modifica algunos textos del Real Decreto 1514/2009, añadiendo (al anexo II, parte B, del Real Decreto 1514/2009) los nitritos y fosfatos a la lista mínima de contaminantes sobre los que se deben establecer valores umbral.

El presente informe da respuesta a la necesidad de actualización de los valores umbrales en las MAS de la CAPV con la incorporación de las nuevas sustancias añadidas en la legislación: los nitritos y los fosfatos. Se utiliza la misma metodología aplicada en el informe de 2010, basada en el Documento Guía Nº18, publicado, dentro de la Estrategia Común de Implantación de la Directiva Marco del Agua (2000/60/CE) por la Dirección General de Agua del Ministerio de Medio Ambiente en marzo de 2009, titulado “*Guía sobre el estado de las aguas subterráneas y la evaluación de tendencias*”.

El presente trabajo, de forma similar al anterior de 2010, recopila y procesa el elevado número de análisis de muestras de agua subterránea que durante más de 30-40 años se han realizado en la CAPV por los diversos organismos implicados en su investigación, explotación y control.

Finalizados los trabajos de recopilación, filtrado y tratamiento de la información se ha redactado el presente informe que recoge la metodología aplicada, los niveles de referencia y los valores umbrales de nitritos y fosfatos para las diferentes masas de agua.

Por último, a modo de síntesis, se recoge en un cuadro resumen todos los valores umbral actualizados aplicables a las MAS definidas en la CAPV.

2.

Metodología

Se ha mantenido la metodología del trabajo basada en el Proyecto BRIDGE¹. El programa de trabajo se estructura en 6 tareas (*Work-Package* o WP) y cada uno de ellas concluye con una metodología para avanzar en cada paso:

- WP1. Visión general sobre los contaminantes en las aguas subterráneas.
- WP2. Estudio de las características de las aguas subterráneas.
- WP3. Criterios para establecer valores umbral ambientales y metodología para definir el buen estado de las aguas.
- WP4. Estudios de zonas/masas de agua representativas y tests de conformidad.
- WP5. Costes económicos y sociales relacionados con el establecimiento de valores umbral en aguas subterráneas.
- WP6. Información y distribución de la misma.

La tarea 2 (WP 2) resume las conclusiones obtenidas durante la puesta en común del comité de expertos, en el documento *D10 "Impact of Hydrogeological Conditions on Pollutant Behaviour in Groundwater and related Ecosystems"*. En el capítulo 6 de dicho documento se muestran diferentes vías para realizar el cálculo de los Niveles de Referencia (*Natural Background Levels* o NBL del inglés), mostrando ejemplos de algunos países miembros de la unión Europea, si bien no llega a definir una metodología concreta sino las pautas a seguir.

2.1. TERMINOLOGÍA, DEFINICIONES.

Se expone a continuación las definiciones de los términos a utilizar, obtenidas de los diferentes Decretos y Directivas:

- **Nivel de Referencia (NR):** concentración de una sustancia o el valor de un indicador en una masa de agua subterránea correspondiente a condiciones no sometidas a alteraciones antropogénicas o sometidas a alteraciones mínimas en relación con condiciones inalteradas. Es la traducción del "Natural Background Level", y sería el equivalente al "Nivel de Fondo" o

¹ Proyecto BRIDGE. Background cRiteria for the IDentification of Groundwater thrEsholds. Contract n°SSPI-2004-006538

“Fondo Natural”, usado indistintamente en la literatura.

- **Valor Criterio (VC):** *concentración de un contaminante, sin tomar en consideración las concentraciones naturales de referencia, que, en caso de que sea superada, puede resultar en el incumplimiento del respectivo criterio de buen estado.* Como su propia definición refleja, no tiene en cuenta los niveles de referencia naturales. Serán valores fijados por normas de calidad medioambiental específicas (calidad para abastecimiento humano, vida piscícola, etc.), y cuantificados como concentraciones máximas admisibles (CMA), valores medios anuales (MA), etc.
- **Valor Umbral (VU):** *norma de calidad de las aguas subterráneas fijada de conformidad con los criterios regulados en el artículo 3. de la DAS.* Serán valores que, teniendo en cuenta los niveles de referencia naturales, se obtengan a partir de los valores criterio, basados en normas medioambientales. Los valores umbral se fijan para la protección de los receptores y para garantizar que se cumple con los requisitos de buen estado químico. Podrán establecerse a nivel de demarcación hidrográfica, de masa de agua subterránea o incluso a nivel estatal.

En lo que se refiere a los **fosfatos**, conviene también fijar como se expresan los resultados dada la gran variedad de posibilidades existentes.

El Real Decreto 1075/2015 establece el fosfato como la sustancia a tener en cuenta, es decir, el contenido en PO_4^{3-} en mg/l. Los ortofosfatos (HPO_4^{2-} o $H_2PO_4^-$) son normalmente la forma del fósforo presente en las aguas subterráneas, dada su mayor solubilidad en el agua. Los compuestos inorgánicos del fósforo suelen ser, por el contrario, mucho menos solubles, y se encuentran normalmente asociados a la materia orgánica. Así, en muchas de las analíticas de agua subterránea donde se determinan los ortofosfatos, los resultados pueden ser comparados y asimilados a fosfatos, dado el escaso peso del hidrogeno en su formulación.

A continuación, se exponen los factores de conversión entre las expresiones de fósforo más habituales. Recoge la Orden MAM/3207/2006 que, aunque derogada a efectos legislativos, no deja de perder su valor como documento de consulta:

mg/l	PO_4	P	P_2O_5
PO_4	1,00000	0,32614	0,74730
P	3,06618	1,00000	2,29137
P_2O_5	1,33815	0,43642	1,00000

Por ejemplo, para pasar de mg PO_4/L a mg P/L, habría que multiplicar los mg PO_4/L por 0,32614 resultando mg P/L y se redondea a 3 cifras decimales

Los **nitritos**, por su lado, no presentan confusión posible en la expresión de sus unidades, determinándose el contenido de ion nitrito: NO_2^- .

2.2. DATOS DE PARTIDA.

Dentro de los diferentes Planes Hidrológicos vigentes, la CAPV tiene definidas actualmente un total de 37 Masas de Agua Subterránea (Fig. 1), que ocupan la práctica totalidad de su territorio y comprenden un amplio abanico lito-estratigráfico desde el Paleozoico al Holoceno.

Figura 1 Distribución actual de las Masas de Agua Subterránea en la CAPV.



La información hidroquímica utilizada procede de la base de datos de análisis químicos de URA que engloba las analíticas realizadas, principalmente por el Ente Vasco de la Energía, en la década de los 80-90. Se incluyen los datos analíticos de la Red Básica de Control de Aguas Subterráneas, hasta la actualidad. Además, se han incorporado las analíticas realizadas por Departamento de Medio Ambiente y Obras Hidráulicas de la Diputación Foral de Gipuzkoa.

La base de datos utilizada se compone de más de 18.000 análisis de muestras de agua obtenidas en un total de algo más de 2.000 puntos de muestreo diferentes.

Se ha recopilado y extraído la información correspondiente a los nitritos y a los fosfatos (ortofosfatos en algunas ocasiones). En los casos con disponibilidad de contenido en nitrato se ha mantenido también este valor, para utilizarlo como un indicador de contaminación y poder filtrar algunas analíticas, como se explicará más adelante.

Se ha realizado un filtrado de la información de partida eliminando la información dudosa, incorrecta o no localizada. Se han eliminado los siguientes análisis:

- cuando se desconoce, con certeza, su punto de muestreo (sin coordenadas de situación o con coordenadas dudosas).
- con valores de cero o simbologías extrañas.
- sin fecha de realización del análisis.
- con valores atribuibles a muestras de agua sin filtrar.

El resumen de los datos brutos de partida queda del siguiente modo:

Parámetro	Datos Brutos	
	Nº de Puntos de Control	Nº de Análisis
Nitritos	919	10.656
Fosfatos	214	5.938

En la Fig. 2 se muestra la distribución espacial dentro de la CAPV de los puntos de muestreo y la densidad de analíticas por cada punto. Se mantiene la categorización realizada en el año 2010 de 4 grupos, con las siguientes características:

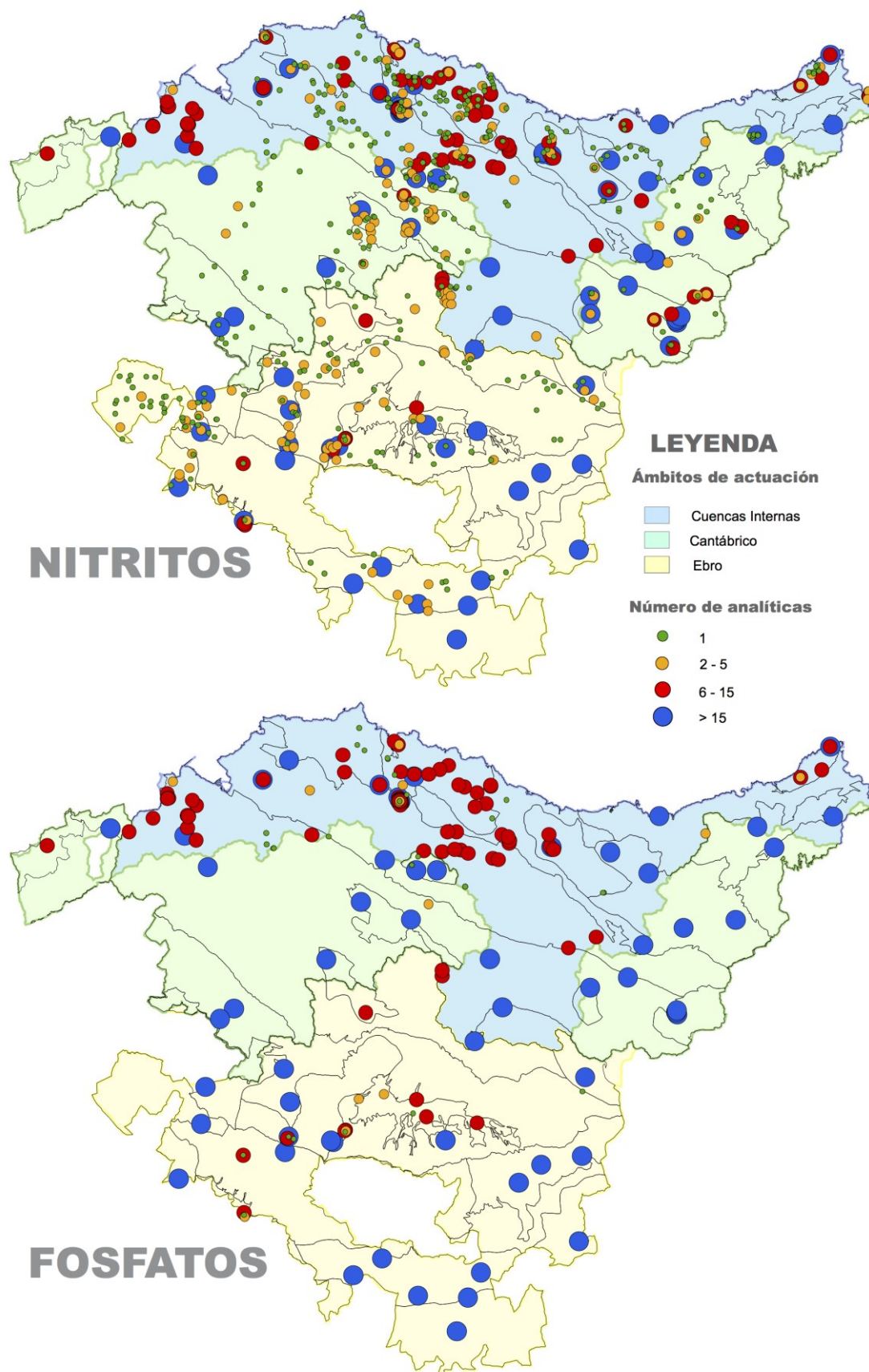
Nº Análisis	Observaciones
>15	Corresponden generalmente a las surgencias o sondeos de mayor entidad, asociadas a las principales unidades hidrogeológicas de la Comunidad Autónoma. Son manantiales o sondeos en general utilizados para abastecimiento urbano. La práctica totalidad son puntos incluidos dentro de la Red Básica de Control de Aguas Subterráneas de URA. El máximo número de análisis en un punto de control llega hasta 278 en el caso de los nitritos y hasta 140 en los fosfatos.
6-15	Corresponden normalmente a manantiales importantes o singulares que han sido objeto en algún momento, sobre todo en la década de los 80-90, de un control hidroquímico temporal, en general asociado a los estudios hidrogeológicos de las principales unidades acuíferas.
2-5	Corresponden a manantiales o sondeos en los que por diversos motivos se han analizado en más de una ocasión, sin ejercer sobre ellos un control equiparable al llevado a cabo en los dos grupos anteriores.
1	Se encuentra constituido por manantiales o sondeos que solo se han analizado en una ocasión, y corresponden en su mayoría a analíticas asociadas a la realización de los inventarios incluidos dentro de los estudios hidrogeológicos que se llevaron a cabo en las décadas de los 80-90.

2.3. FILTRADO Y TRATAMIENTO DE DATOS.

Con los datos considerados válidos se ha procedido a excluir una nueva cantidad de análisis, que, aunque correctos, han sido invalidados siguiendo las recomendaciones de BRIDGE. Se siguen las mismas pautas que en 2010 mediante la aplicación de los siguientes criterios:

1. Se descartan a efectos del análisis estadístico las muestras con una concentración de nitratos superior a 10 mg/l. Se considera que tienen una clara influencia antrópica (ganadería, agricultura, etc.). Este proceso elimina un 20,8% de los análisis en el caso de los nitritos y un 16,9% en los fosfatos. Este filtrado puede ser bastante significativo en algunas MAS.
2. Los valores del límite de cuantificación presentan importantes diferencias entre los distintos laboratorios, métodos analíticos y épocas. La aplicación de las recomendaciones bibliográficas provoca una importante distorsión de los valores, incrementando las concentraciones de modo irreal.

Figura 2 Distribución espacial BRUTA del número de analíticas y puntos de muestreos en la CAPV.



Como en el año 2010, se decide sustituir los valores menores del límite de cuantificación por el valor menor por debajo del LD, en cada parámetro. Sin duda esta sistemática introduce cierta distorsión en las analíticas pero se considera menor que la que se produciría utilizando las otras opciones.

En el caso de los nitritos los límites de cuantificación oscilan entre 0,3 y 0,001 mg/l. Se desestima el más bajo por ser poco representativo (5 datos). Se asigna el siguiente valor (0,003) que ya dispone de 200 análisis. En los fosfatos el rango varía entre 1,55 mg/l (en surgencias salinas) y 0,006 mg/l; se asigna el valor de 0,006 mg/l con una representatividad de 307 análisis.

- No se han diferenciado los análisis correspondientes a muestras de agua de sondeos en función de su profundidad de muestreo. Son muy pocos los sondeos que cuenten con información al respecto y la profundidad de muestreo se considera irrelevante para una caracterización como la pretendida en este trabajo.

En las figuras 3 y 6 del capítulo siguiente se muestra la distribución de puntos de muestreo y analíticas obtenidas tras el filtrado de los datos. El resumen para cada parámetro considerado, junto con los datos "brutos" mencionados en el apartado anterior, se muestra en la siguiente tabla:

Parámetro	Datos Brutos		Datos Depurados		Datos Eliminados	
	Nº Puntos	Nº Análisis	Nº Puntos	Nº Análisis	Nº Puntos	Nº Análisis
Nitritos	919	10.656	720	8.437	21,7%	20,8%
Fosfatos	214	5.938	193	4.932	9,8%	16,9%

El tratamiento estadístico ha considerado únicamente los datos filtrados y procesados. Para cada masa de agua, y parámetro, se ha calculado su valor medio, mediana, valor máximo, valor mínimo, desviación estándar y coeficiente de variación. Las tablas obtenidas se adjuntan en el Anexo 1.

Los resultados estadísticos obtenidos se reflejan en una figura por cada parámetro, donde se señalan los valores máximos, mínimos, mediana y nº de datos, visualizándose los resultados para todas las masas de agua. Se utiliza la mediana, en lugar de la media, por considerarse más representativa de la tendencia de una población estadística, representando el percentil 50 de la serie. Se utiliza también el gráfico Box-Plot de Excel, donde se representan los percentiles 25 y 75.

2.4. ASIGNACIÓN DE NIVELES DE REFERENCIA (NR).

Para la asignación de los niveles de referencia de nitritos y fosfatos se ha establecido una concentración mínima o base para cada sustancia, que incluya a la gran mayoría de las masas de agua. Este valor está, en buena medida, controlado por los límites de cuantificación.

A priori, no cabe pensar que los niveles de referencia (o fondo natural) en estas dos sustancias difieran mucho en todas las MAS de la CAPV. Las litologías presentes en el subsuelo de la CAPV no justifican un aporte significativo de fósforo o nitrógeno al agua.

En las masas de agua que superan esta concentración mínima se ha analizado caso por caso cómo se sobrepasa ese nivel; si lo excede sólo la máxima o también lo hace la mediana, si los valores máximos son significativos, si un máximo aislado puede atribuirse a un error analítico, etc.

En las masas de agua que no cuentan con muestras analizadas se ha asignado el valor definido como base o mínimo para cada sustancia.

2.5. VALORES UMBRAL (VU)

Una vez establecidos los niveles de referencia se procede a definir los valores umbral, de acuerdo a las recomendaciones del proyecto BRIDGE, recogidas en la *Guía N°18 "Guía sobre el estado de las aguas subterráneas y la evaluación de tendencias"*.

Esta guía recomienda establecer los valores umbral (VU) partiendo de los niveles de referencia (NR) y los valores criterio (VC) que para los diferentes usos establece la normativa. El documento aconseja utilizar el más restrictivo de los valores criterio que se haya definido para consumo humano, ecotoxicidad, etc. Con estos, se aplican las siguientes formulas dependiendo de la relación entre unos valores y otros.

Como valor criterio se utiliza la normativa actual de calidad de las aguas para consumo humano y aguas superficiales definidas en las normativas de aplicación:

- *REAL DECRETO 140/2003, de 7 de febrero, por el que se establecen los criterios sanitarios de la calidad del agua de consumo humano.* Fija concentraciones máximas admisibles (CMA), en este caso solo para los nitritos.
- *REAL DECRETO 817/2015, de 11 de septiembre, por el que se establecen los criterios de seguimiento y evaluación del estado de las aguas superficiales y las normas de calidad ambiental.* En su Anexo II, apartado A. Ríos, establece para cada tipología de río definida, diferentes indicadores y los *Límites de Cambio de Clase de Estado* para cada uno de ellos, entre otros para fosfatos. Los nitritos no disponen de ningún indicador.

Se utilizan valores criterio correspondientes a aguas superficiales debido a la contribución de las aguas subterráneas al caudal base de los cursos superficiales y su influencia en las masas de aguas. Desde una perspectiva conservadora no se ha aplicado ningún coeficiente de dilución relacionado con la importancia de la fracción subterránea en el hidrograma de los cursos superficiales.

Los valores umbrales se establecen de acuerdo a las siguientes pautas:

- En el caso de que el nivel de referencia sea menor que el más restrictivo de los valores criterio establecido por la legislación, el valor umbral será la media aritmética entre los dos:

$$VU = (VC + NR) / 2$$

- En el caso de que los niveles de referencia naturales de las aguas subterráneas excedan o igualen a los valores criterio establecidos, el valor umbral será igual al nivel de referencia:

$$VU = NR$$

3.

Niveles de referencia en las aguas subterráneas

La hidroquímica en las aguas subterráneas de la Comunidad Autónoma es muy variada debido, en buena medida, a la diversidad litoestratigráfica existente. Aun así, el control de la evolución temporal de los distintos parámetros y el análisis tendencial aporta información sobre los procesos de modificación del estado químico que se han producido, con independencia del origen natural o antropogénico de estas modificaciones.

El factor climático-edáfico es uno de los principales condicionantes del quimismo caracterizando inicialmente el agua de recarga en las distintas masas de agua. Las características de las aguas de precipitación, el efecto de la capa edáfica que atraviesa, la concentración de los iones más conservativos, debido a los procesos de evapotranspiración, y la influencia de las condiciones climatológicas, especialmente el régimen e intensidad de la precipitación, son los factores iniciales de transformación más importantes.

El agua que percola a través del suelo alcanza la zona no alterada donde la litología y régimen de flujo van a condicionar el quimismo. Por un lado, se habla de la marca litológica, en relación a la química de la roca en contacto con las aguas subterráneas, y por otro lado la marca geológica, en relación al tiempo de permanencia, que hace variar la química de las aguas dentro, incluso, de una misma masa de agua.

Por último, la afección antrópica es la que puede cambiar, en último término, el quimismo de las aguas subterráneas de manera importante, debido a la afección de los focos puntuales o difusos de contaminación. La hidroquímica de las aguas subterráneas se puede ver modificada también por cambios en el régimen de descarga o recarga que modifique los equilibrios existentes como es relativamente habitual en acuíferos costeros en explotación (intrusión marina).

Los elementos considerados, nitrógeno y fósforo, tienen una presencia excepcional en las mineralogías naturales y en forma soluble. No es previsible encontrar cargas significativas en el agua subterránea que se puedan relacionar con la litología del subsuelo y en la mayor parte de las ocasiones están relacionados con actividades antrópicas.

3.1. NITRITOS (NO_2^-).

El ion nitrito es un estado de oxidación intermedio en el ciclo de oxidación del nitrógeno: Amonio \rightarrow Nitrito \rightarrow Nitrato. Se trata de ion bastante inestable, soluble en agua que se puede formar por oxidación del amoniaco o por reducción del nitrato en condiciones anaerobias.

Su presencia en las aguas subterráneas no es frecuente y es indicativa de condiciones moderadamente reductoras. Cuando las concentraciones son significativas se suele considerar un buen indicador de la contaminación, habitualmente de origen fecal doméstico o agropecuario.

La concentración en las aguas naturales suele ser muy baja y su toxicidad es relativamente elevada. Concentraciones por encima de 1 mg/l se consideran tóxicas y representan un impedimento para el buen desarrollo de los sistemas fluviales y de la vida piscícola.

La legislación de aguas para consumo humano (Real Decreto 140/2003) establece un límite máximo de 0,5 mg/l de nitrito en la red de distribución. Se establece también un límite inferior de 0,1 mg/l, como valor máximo admisible a la salida de la depuradora (ETAP).

El análisis de las concentraciones de nitritos en las aguas subterráneas de la CAPV se basa, tras el filtrado, en un total de 8.437 analíticas, representativas de un total de 720 puntos de control, según muestra la Fig. 3. La Fig. 4 muestra la distribución de las concentraciones, habiendo asignado a cada punto de control la concentración máxima medida. En tres MAS no se dispone de datos.

Figura 3 Distribución espacial DEPURADA del número de analíticas y puntos de muestreos en la CAPV, para **nitritos**.

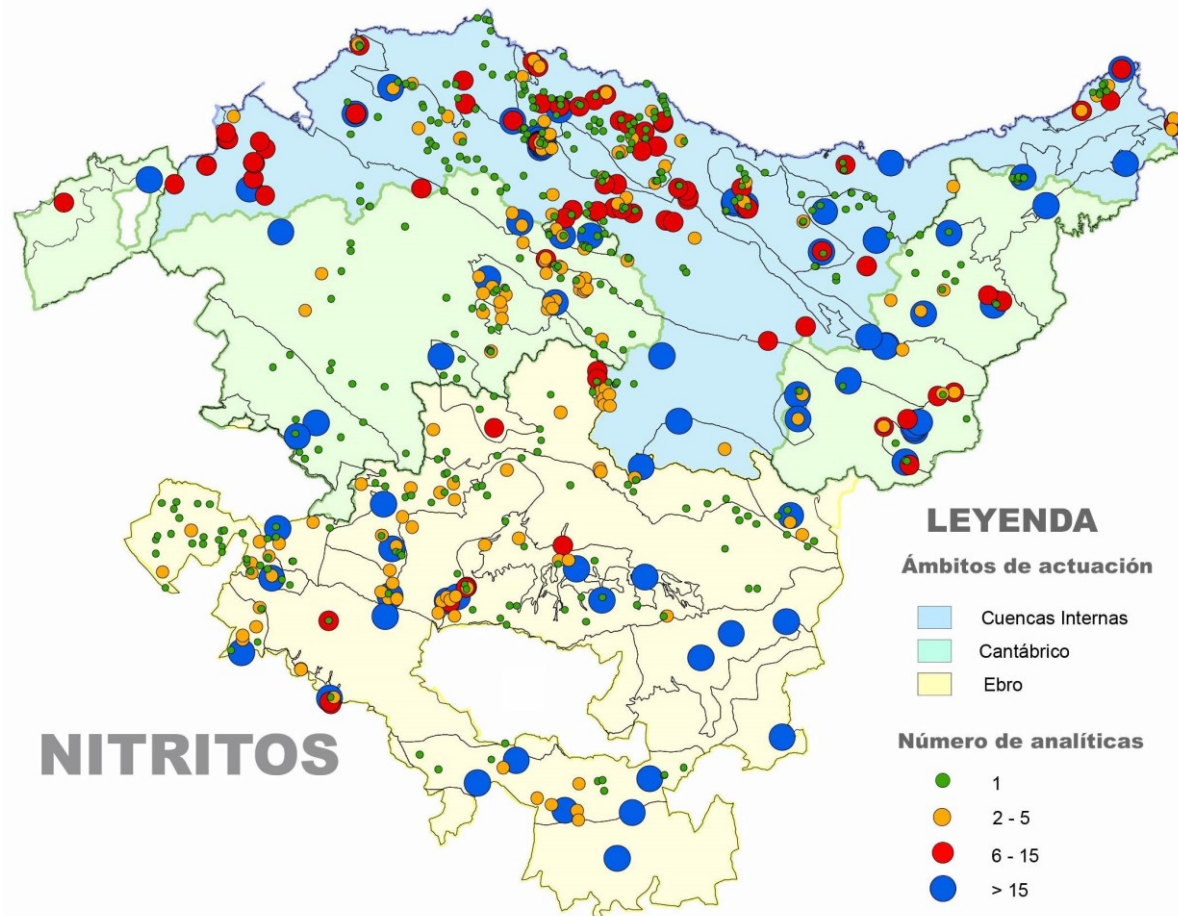
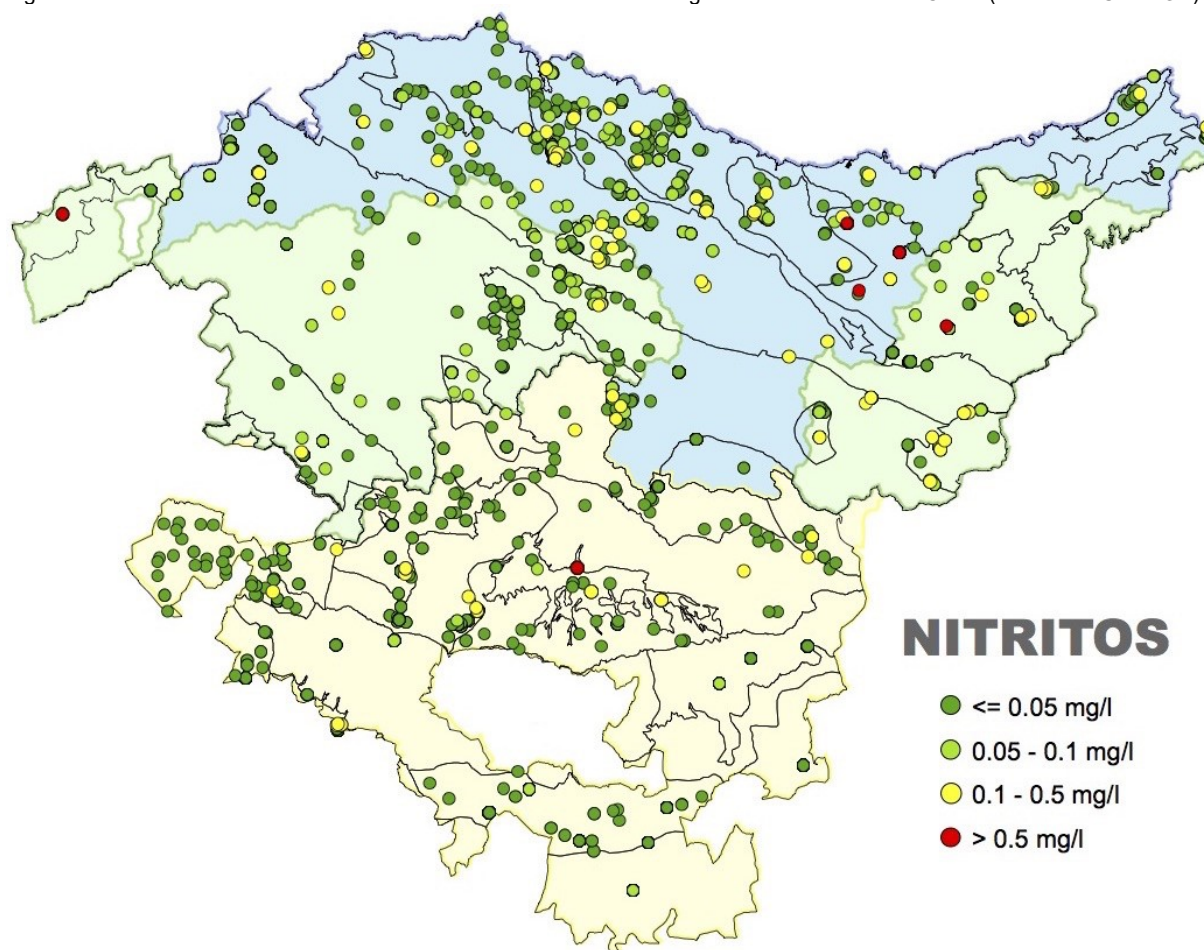


Figura 4 Distribución de la concentración máxima de nitritos en las aguas subterráneas de la CAPV (Datos DEPURADOS).



Como se observa en la Fig. 5, casi todas las MAS tienen presencia de nitritos en alguna de las muestras analizadas. No obstante, los valores estadísticos indican una presencia muy puntual. Así, la mediana de todas las MAS, salvo Alisa-Ramales, se encuentra próxima al límite de cuantificación.

En la MAS Alisa-Ramales, con un conjunto de 9 muestras de agua analizadas, se registran valores máximos considerables, hasta 0,66 mg/l, y se han eliminado 57 análisis por presentar contenidos de nitrato superiores a 10 mg/l. Todas las analíticas corresponden a un único punto (Manantial Lanestosa) que manifiesta una frecuente presencia de nitritos, amonio y nitratos, relacionada con prácticas inadecuadas de abonado o gestión de los purines producidos por la cabaña ganadera de la zona en conjunción con eventos de precipitación más o menos intensos.

Algunas muestras de agua subterránea de la MAS Gatzume-Tolosa también presenta en algunas analítica valores elevados de nitrato. Cinco análisis, correspondientes a 4 puntos de control, presentan contenidos en nitrato por encima de 0,5 mg/l, representando el 0,53% de las analíticas contabilizadas en la MAS. La presencia de nitrato se relacionaría igualmente en esta MAS con la cabaña ganadera existente en algunos de sus sectores y la gestión de los purines generados.

Las MAS de Oiz, Sinclinario de Bizkaia y Sinclinal de Treviño presentaban un único valor por encima de 0,5 mg/l, que ha sido eliminado; se observan valores más elevados en analíticas de cierta antigüedad (1985).

Figura 5 Resumen estadístico de **nitritos** en las aguas subterráneas de la CAPV (Datos DEPURADOS).

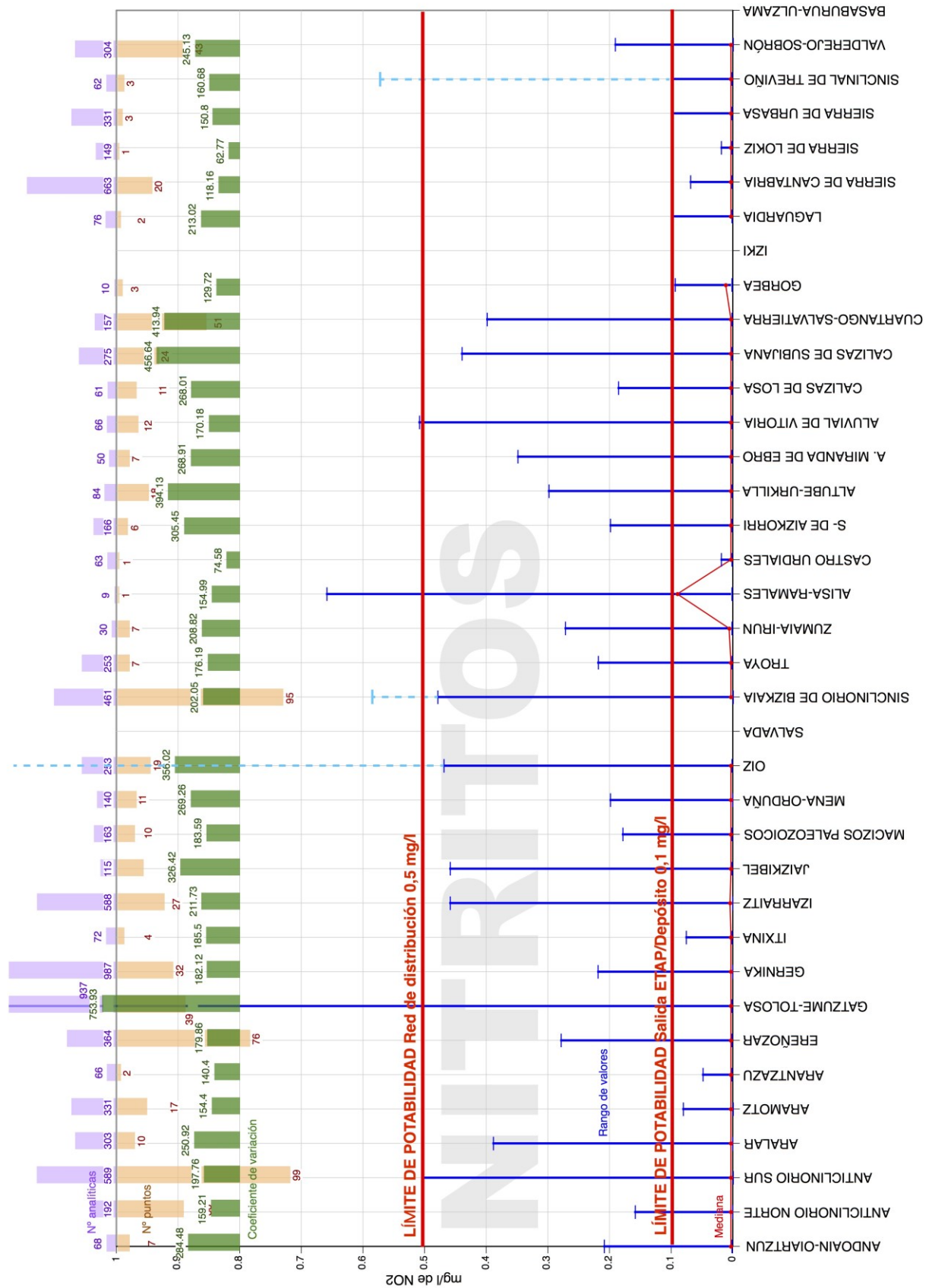


Figura 6b Resumen estadístico de **nitritos** en las aguas subterráneas de la CAPV (Datos DEPURADOS).



El nivel de referencia para los nitritos es muy bajo en la práctica totalidad de las MAS y se encuentra fuertemente influenciado por el valor del límite de cuantificación elegido. Teniendo en cuenta los límites de cuantificación actualmente acreditados por los laboratorios, parece razonable establecer el **nivel de referencia (NR) de los nitritos**, para todas las MAS de la CAPV, en **0,05 mg/l**.

El valor criterio de calidad del agua de consumo humano, máximo valor admisible en la red de distribución, está establecido en 0,5 mg/l. Este valor, es menos restrictivo que el límite a la salida de la ETAP: 0,1 mg/l, que asume un posible enriquecimiento de los nitritos en la red de distribución.

Utilizando cualquiera de los dos valores criterio de calidad del agua de consumo humano, y considerando que $VU = (VC + NR) / 2$, se obtiene un valor entre 0,075-0,275 mg/l. Aguas con contenidos en nitritos por encima de estos valores serían todavía perfectamente aptas para el consumo humano.

En consecuencia, **se propone establecer un valor umbral (VU) para los nitritos en todas las MAS de la CAPV de 0,5 mg/l**. Valor coincidente con el valor criterio de calidad del agua de consumo humano y con el valor umbral del amonio establecido en la práctica totalidad de las MAS de la CAPV.

3.2. FOSFATOS (PO_4^{3-})

Los fosfatos, y sobre todo los ortofosfatos, son las formas del fósforo más solubles y habituales en las aguas subterráneas. El fósforo es un nutriente esencial para el desarrollo de los organismos vivos, aunque elevadas concentraciones en el agua pueden dar lugar a procesos de eutrofización.

Los materiales litológicos que componen el subsuelo de la CAPV no contienen fósforo en cantidades significativas. Por lo general, la presencia de concentraciones de fosfato significativas va a ser indicativa de contaminación fecal, industrial o, más comúnmente agrícola debido al uso de fertilizantes en los cultivos.

Para la definición de los niveles de referencia y valores umbral del fosfato en las aguas subterráneas de la CAPV se ha contado, una vez finalizado el proceso de filtrado y depuración, con conjunto muestral de 4.932 analíticas, repartidas entre 193 puntos de muestreo (Fig. 6). La Fig. 7 muestra la distribución de las concentraciones, habiendo asignado a cada punto de control la concentración máxima medida. En tres MAS no se dispone de datos.

En la Fig. 8 se muestra el resumen estadístico de los fosfatos en las MAS de la Comunidad Autónoma. Varias MAS presentan contenidos en fosfato por encima de 1 mg/l, al menos, en más de una ocasión si bien, en buena parte de ellas, los valores elevados son esporádicos. Destacan por el muy bajo valor de la mediana las MAS: Aralar, Macizos Paleozoicos, Mena-Orduña o Troya.

La MAS Alisa-Ramales, y su único punto de control (Manantial Lanestosa), muestra los valores extremos; valores máximo y mínimo (2,74-0,39 mg/l), condicionando una mediana (0,64 mg/l) muy por encima del resto de las MAS. Las concentraciones elevadas de fosfato, especialmente acompañadas de amonio, nitritos y nitratos, se relacionan con la intensa actividad agropecuaria existente en la zona de recarga del manantial.

Figura 7 Distribución espacial DEPURADA del número de analíticas y puntos de muestreos en la CAPV, para **fosfatos**.

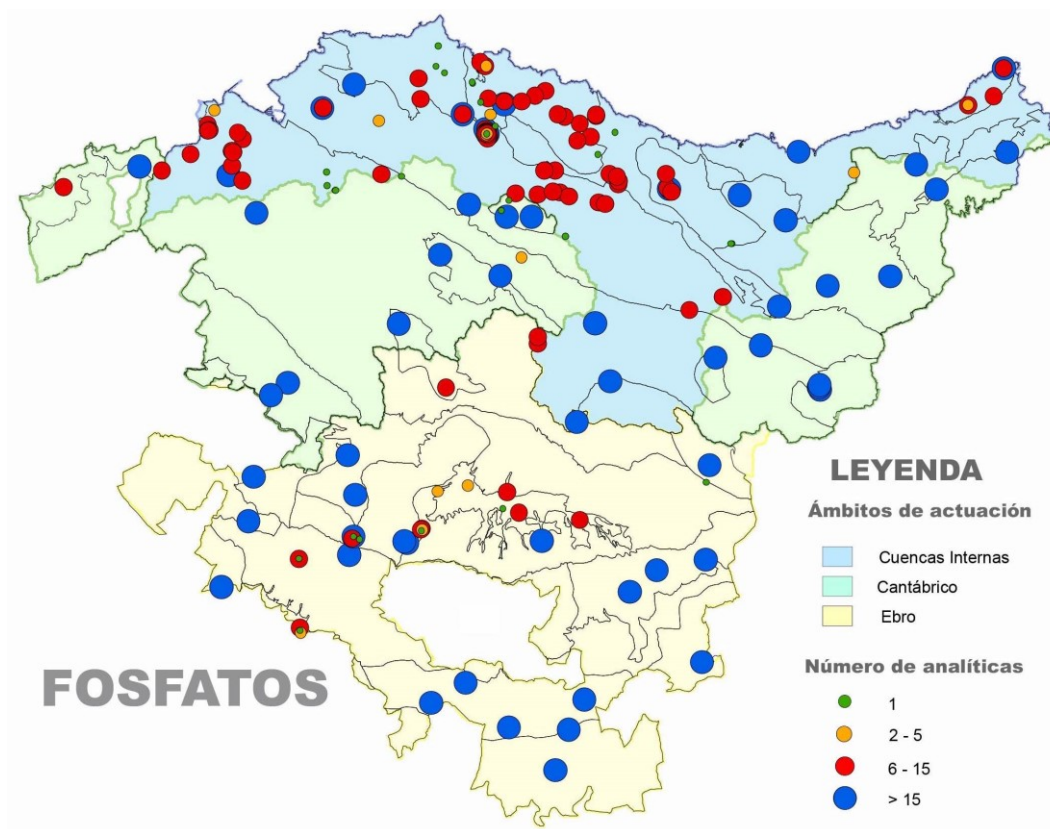


Figura 8 Distribución de la concentración máxima de **fosfatos** en las aguas subterráneas de la CAPV.

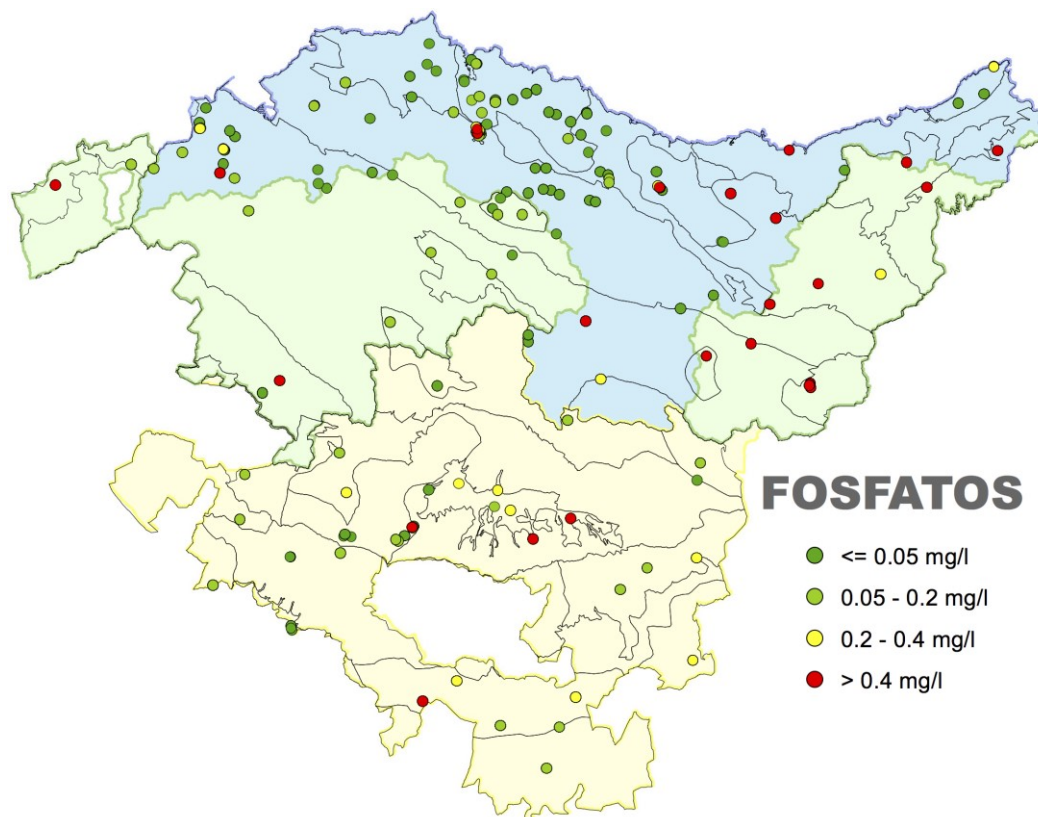


Figura 9 Resumen estadístico de **fosfatos** en las aguas subterráneas de la CAPV (Datos DEPURADOS).

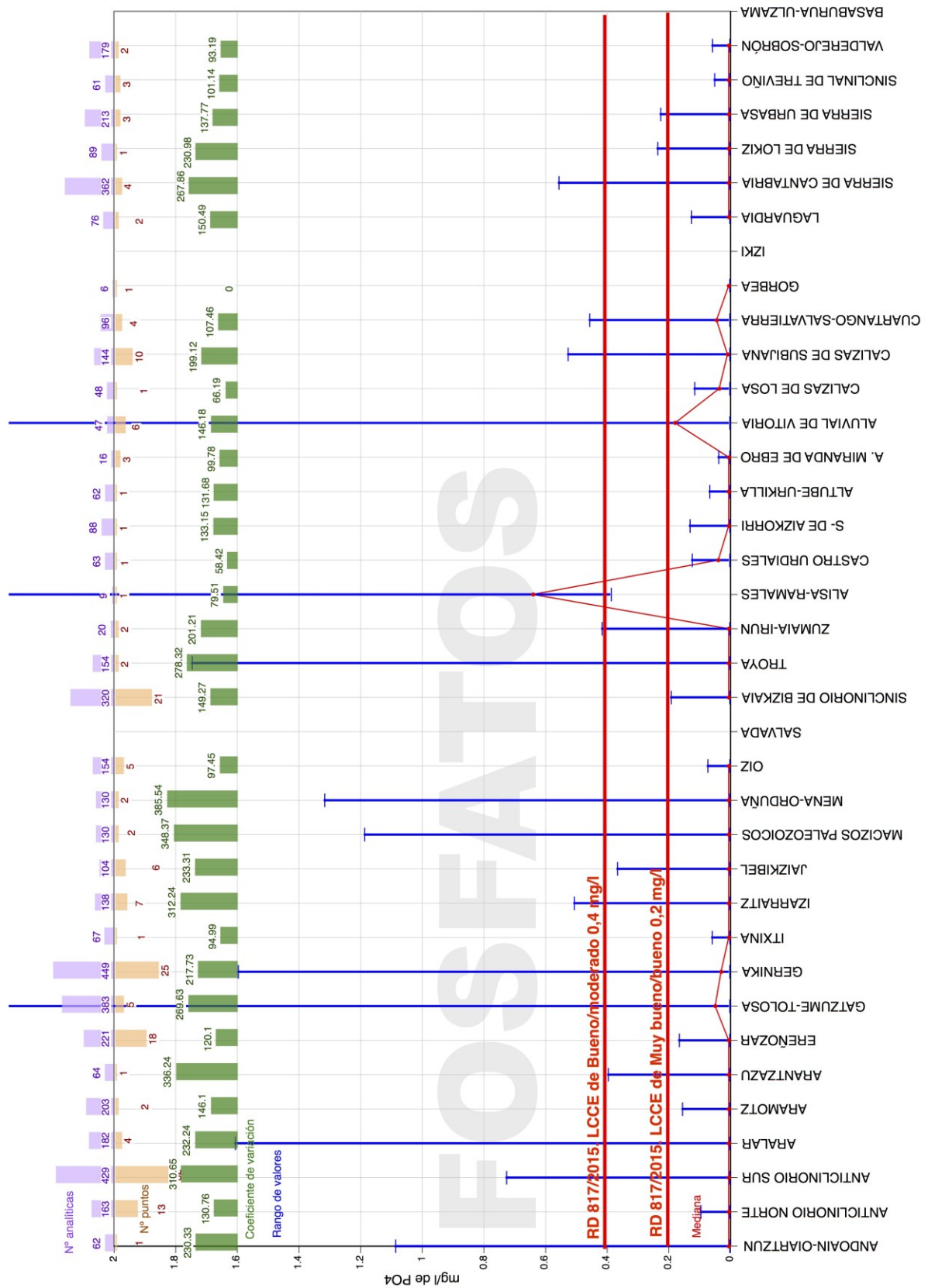
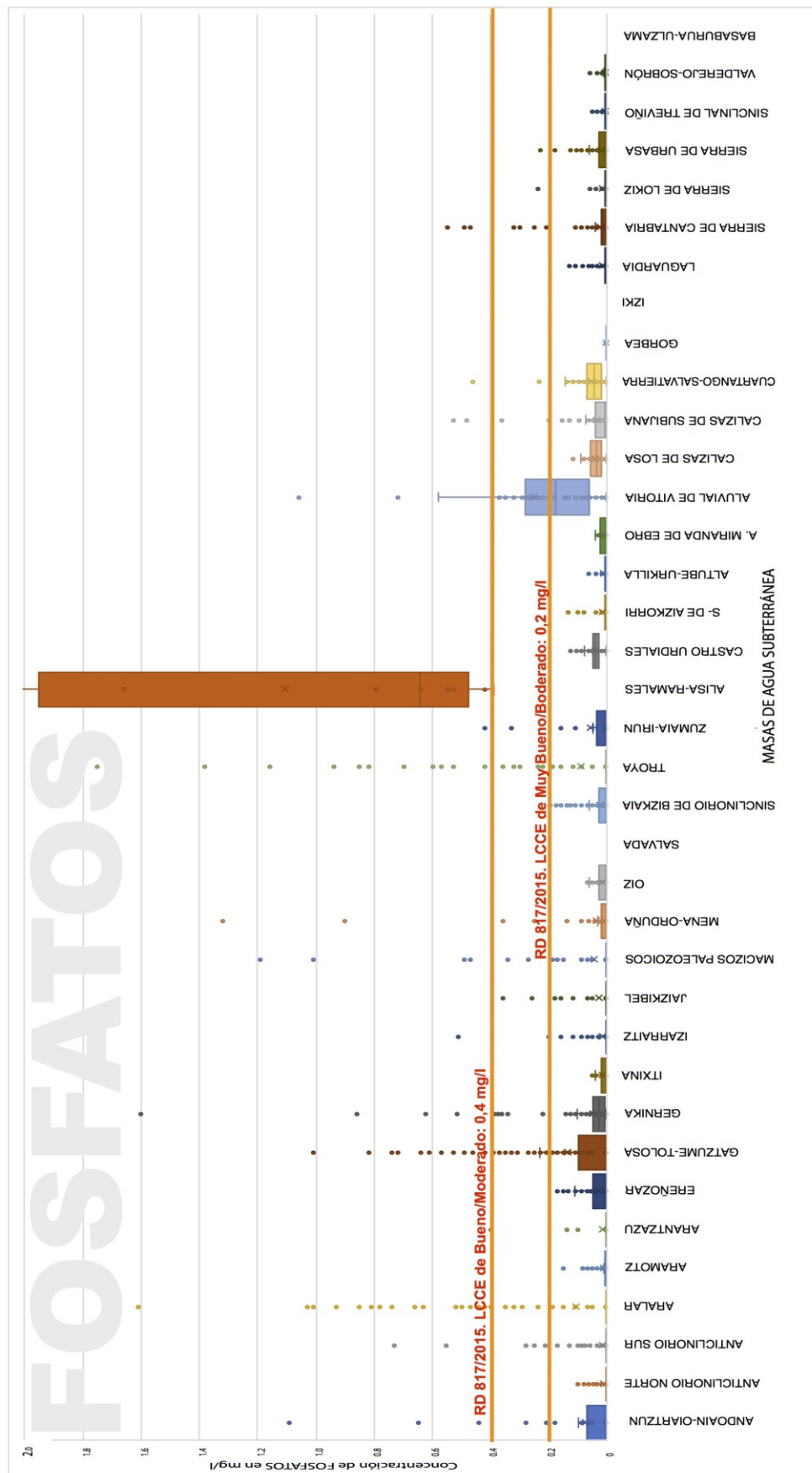


Figura 8b Resumen estadístico de **fosfatos** en las aguas subterráneas de la CAPV (Datos DEPURADOS).



Otras MAS como Gatzume-Tolosa, Gernika, Castro Urdiales, Aluvial de Vitoria, Calizas de Losa y Cuartango-Salvatierra muestran una mediana sensiblemente superior al resto de las MAS, indicio más que probable de afección agrícola o ganadera.

El nivel de referencia para los fosfatos es muy bajo; no cabe esperar un enriquecimiento significativo en el subsuelo por aporte litológico. Únicamente en zonas costeras, con acuíferos influenciados por procesos de intrusión marina, podría aumentar sensiblemente el contenido en fosfato por efecto del agua de mar, que suele presentar una concentración superior de fosfatos.

Dado que la mediana se encuentra, también en este caso, controlada por el valor del límite de cuantificación elegido y teniendo en cuenta los límites de cuantificación actualmente acreditados por los laboratorios se propone establecer el **nivel de referencia (NR) de los fosfatos en 0,05 mg/l**, para todas las MAS de la CAPV.

Como valores criterio, únicamente se dispone de los Límites de Cambio de Clase de Estado (LCCE) establecidos en el Anexo II del Real Decreto 817/2015 que establece los criterios de seguimiento y evaluación del estado de las aguas superficiales. No se establecen valores criterio de calidad del agua de consumo humano para los fosfatos en la normativa Real Decreto 140/2003.

Los LCCE establecidos en el Real Decreto 817/2015 para los tipos de río de la CAPV son:

LCCE	Contenido fijado para fosfatos
De Muy Bueno a Bueno	0,2 mg PO ₄ /l
De Bueno a Moderado	0,4 mg PO ₄ /l

La normativa no fija un valor de fosfato para las siguientes clases: De moderado a Deficiente y De Deficiente a Malo.

Utilizando cualquiera de los dos valores criterio de calidad ambiental, y considerando que $VU = (VC + NR) / 2$, se obtiene un valor entre 0,125-0,225 mg/l. Aguas con contenidos en fosfatos por encima de estos valores (0,35 mg/l) entrarían todavía en la calidad Buena..

En consecuencia, **se propone establecer un valor umbral (VU) para los fosfatos en todas las MAS de la CAPV de 0,4 mg/l**. Concentración que coincidiría con el valor criterio de calidad ambiental de las aguas superficiales.

Con este valor umbral, más del 80% de las muestras analizadas en los últimos 11 años en el manantial Lanestosa (MAS Alisa-Ramales), dentro de la Red Básica de Control de Aguas Subterráneas, lo sobrepasarían.

Por último, en los Planes Hidrológicos de algunas demarcaciones (Miño-Sil y Segura), dentro de los "objetivos específicos adicionales en zonas de captación de agua destinada a la producción de agua de consumo humano", se admiten los fosfatos (como P₂O₅) hasta un contenido de 0,7 mg/l (Tipos A2 y A3), es decir, 0,93 mg/l de PO₄ equivalente. El 15% de las muestras analizadas en Lanestosa en los últimos 11 años permanecerían todavía con un contenido en fosfato por encima del valor de 1 mg/l.

4.

Resumen y conclusiones

De acuerdo al Real Decreto 1075/2015 y por encargo de la Agencia Vasca del Agua se ha procedido a calcular los niveles de referencia de las concentraciones de nitritos y fosfatos para todas las masas de agua subterránea definidas en la CAPV.

De forma similar al trabajo realizado en 2010, para otro grupo de sustancias, se ha acometido, siguiendo la metodología del “Proyecto BRIDGE”, un análisis estadístico de un conjunto muestral superior a los 18.000 análisis químicos de aguas subterráneas, correspondientes a algo más de 2.000 puntos de control diferentes y recopilados de las bases de datos de URA y del Dpto. de Medio Ambiente y Obras Hidráulicas de la Diputación Foral de Gipuzkoa.

El tratamiento dado a los datos “menores de” difiere del propuesto en el “Proyecto BRIDGE”, dada la distorsión insalvable que se produce si se aplican sus propuestas. La inclusión de análisis que abarcan un periodo de tiempo de casi 40 años, con variaciones muy importantes en los límites de cuantificación, distorsionan los resultados e impiden extraer conclusiones significativas.

Las analíticas han sido filtradas en función de su contenido en nitrato, que se ha considerado un indicador neto de contaminación antrópica. Se han eliminado todas las muestras con contenidos en nitrato superiores a 10 mg/l.

Los resultados estadísticos obtenidos se han plasmado en una figura por parámetro que recoge los valores máximos, mínimos, mediana y nº de datos, con los resultados para todas las masas de agua de la CAPV.

El nivel de referencia (**NR**), en todo el conjunto de masas de agua subterránea, asignado a nitrito y fosfato es **0,05 mg/l**. Se trata de un valor bajo debido a que las litologías de la CAPV no justifican un aporte natural significativo de fósforo o nitrógeno al agua. El valor de referencia propuesto es coherente, también, con los límites de cuantificación habitualmente acreditados por los laboratorios.

Una vez fijados los niveles de referencia se han establecido los valores umbral (VU), en función de los valores criterio (VC) establecidos en la normativa actual de calidad de las aguas para consumo humano y para las aguas superficiales. Los valores umbral propuestos son:

Parámetro	Valor Umbral (VU)
Nitritos	0,5 mg/l
Fosfatos	0,4 mg/l

En la siguiente tabla se resume, a modo de actualización, los valores umbral establecidos hasta la actualidad en las masas de agua subterránea de la CAPV.

PLAN HIDROLÓGICO CANTÁBRICO ORIENTAL	Cl	SO ₄ ⁼	Cond. (20°C)	NH ₄	NO ₂	PO ₄	Hg	Pb	Cd	As	TCE	TCE
	(mg/l)	(mg/l)	(μS/cm)	(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)	(μg/l)	(μg/l)	(μg/l)	(μg/l)	(μg/l)	(μg/l)
Salvada												
Mena-Orduña												
Anticlinorio sur										10		
Itxina												
Aramotz								10				
Aranzazu												
Troya										80		
Sinclinorio de Bizkaia												
Oiz												
Gernika	--	--	--	0.5	0.5	0.4	0.5		5		5	5
Anticlinorio norte								50				
Ereñozar								60				
Izarraitz										10		
Aralar								10				
Basaburua-Ulzama												
Gatzume-Tolosa												
Zumaia-Irun												
Andoain-Oiartzun								50				
Jaizkibel								10				
Macizos Paleozoicos								15	10			

PLAN HIDROLÓGICO CANTÁBRICO OCCIDENTAL	Cl	SO ₄ ⁼	Cond. (20°C)	NH ₄	NO ₂	PO ₄	Hg	Pb	Cd	As	TCE	TCE
	(mg/l)	(mg/l)	(μS/cm)	(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)	(μg/l)	(μg/l)	(μg/l)	(μg/l)	(μg/l)	(μg/l)
Alisa-Ramales	--	--	--	0.5	0.5	0.4	0.5	10	5	10	5	5
Castro Urdiales												

PLAN HIDROLÓGICO EBRO	Cl	SO ₄ ⁼	Cond. (20°C)	NH ₄	NO ₂	PO ₄	Hg	Pb	Cd	As	TCE	TCE
	(mg/l)	(mg/l)	(μS/cm)	(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)	(μg/l)	(μg/l)	(μg/l)	(μg/l)	(μg/l)	(μg/l)
Sierra de Aizkorri												
Altube-Urkilla												
Cuartango-Salvatierra	--	--	--	--			0.5	5	1	5		
Gorbea												
Izki-Zudaire												
Laguardia	704	4077	9703	0.5			1	10	5	10		
Sierra de Lokiz	277	172	1614		0.5	0.4	0.5	5	1	5	5	5
Calizas de Losa	--	--	--	--								
Aluvial de Miranda de Ebro	94	364	1411									
Sierra de Cantabria	31	35	619	0.5			1	10	5	10		
Sinclinal de Treviño	75	456	1302									
Calizas de Subijana										10		
Sierra de Urbasa	--	--	--	--			0.5	5	1	5		
Valderejo-Sobron												
Aluvial de Vitoria	61	114	1002	0.5			1	10	5	10		

En azul : Valores Umbrales utilizados por URA en ausencia de valor normativo en el Plan Hidrológico.
En fondo gris : Valores Umbrales propuestos en el presente Informe.

Durango, a 7 de junio de 2018.

Anexo-1. Tablas Estadísticas.

TABLA RESUMEN ESTADÍSTICA DE ANALÍTICAS DE NITRITOS

MasaAgua	XMax	XMin	Mediana	NºDatos	NºPuntos	Coef.Var.	Desv.Stand.	XMedia
ANDOAIN-OIARTZUN	0.210	0.003	0.0030	68	7	284.48	0.03	0.0118
ANTICLINORIO NORTE	0.160	0.002	0.0030	192	38	159.21	0.02	0.0136
ANTICLINORIO SUR	0.505	0.001	0.0030	589	99	197.76	0.03	0.0170
ARALAR	0.390	0.002	0.0030	303	10	250.92	0.03	0.0114
ARAMOTZ	0.082	0.001	0.0030	331	17	154.40	0.01	0.0065
ARANTZAZU	0.050	0.003	0.0030	66	2	140.40	0.01	0.0045
EREÑOZAR	0.280	0.003	0.0030	364	76	179.86	0.03	0.0175
GATZUME-TOLOSA	5.000	0.003	0.0030	937	39	753.93	0.22	0.0296
GERNIKA	0.220	0.002	0.0030	987	32	182.12	0.01	0.0075
ITXINA	0.077	0.003	0.0030	72	4	185.50	0.01	0.0079
IZARRAITZ	0.460	0.002	0.0045	588	27	211.73	0.03	0.0120
JAIZKIBEL	0.460	0.003	0.0030	115	15	326.42	0.05	0.0140
MACIZOS PALEOZOICOS	0.180	0.003	0.0030	163	10	183.59	0.02	0.0107
MENA-ORDUÑA	0.200	0.002	0.0030	140	11	269.26	0.02	0.0079
OIZ	0.470	0.003	0.0030	253	18	356.02	0.04	0.0111
SALVADA	---	---	---	---	---	---	---	---
SINCLINORIO DE BIZKAIA	0.480	0.001	0.0030	460	95	202.04	0.04	0.0201
TROYA	0.220	0.003	0.0030	253	7	176.19	0.02	0.0115
ZUMAIA-IRUN	0.273	0.003	0.0060	30	7	208.82	0.05	0.0250
ALISA-RAMALES	0.660	0.003	0.0900	9	1	154.99	0.20	0.1320
CASTRO URDIALES	0.020	0.003	0.0030	63	1	74.58	0.00	0.0042
S. DE AIZKORRI	0.200	0.003	0.0030	166	6	305.45	0.02	0.0056
ALTUBE-URKILLA	0.300	0.003	0.0030	84	18	394.13	0.03	0.0083
ALUVIAL DE MIRANDA DE EBRO	0.350	0.003	0.0030	50	7	268.91	0.08	0.0283
ALUVIAL DE VITORIA	0.510	0.003	0.0030	66	12	170.18	0.11	0.0670
CALIZAS DE LOSA	0.187	0.003	0.0030	61	11	268.01	0.03	0.0096
CALIZAS DE SUBIJANA	0.441	0.003	0.0030	275	24	456.64	0.03	0.0076
CUARTANGO-SALVATIERRA	0.400	0.003	0.0030	157	51	413.94	0.05	0.0129
GORBEA	0.095	0.003	0.0115	10	3	129.72	0.03	0.0220
IZKI	---	---	---	---	---	---	---	---
LAGUARDIA	0.100	0.003	0.0030	76	2	213.02	0.01	0.0055
SIERRA DE CANTABRIA	0.070	0.003	0.0030	663	20	118.16	0.01	0.0044
SIERRA DE LOKIZ	0.020	0.003	0.0030	149	1	62.77	0.00	0.0036
SIERRA DE URBASA	0.100	0.003	0.0030	331	3	150.80	0.01	0.0040
SINCLINAL DE TREVIÑO	0.100	0.003	0.0030	62	3	160.68	0.02	0.0148
VALDEREJO-SOBRÓN	0.192	0.001	0.0030	304	43	245.13	0.01	0.0045
BASABURUA-ULZAMA	---	---	---	---	---	---	---	---
TOTAL	---	---	---	8437	720	---	---	---

* concentración en mg/l

TABLA RESUMEN ESTADÍSTICA DE ANALÍTICAS DE FOSFATOS

Masa Agua	XMax	XMin	Mediana	NºDatos	NºPuntos	Coef.Var.	Desv.Stand.	XMedia
ANDOAIN-OIARTZUN	1.090	0.006	0.006	62	1	230.33	0.17	0.0756
ANTICLINORIO NORTE	0.100	0.006	0.006	163	13	130.76	0.01	0.0106
ANTICLINORIO SUR	0.730	0.006	0.006	429	32	310.65	0.05	0.0169
ARALAR	1.610	0.006	0.006	182	4	232.24	0.25	0.1067
ARAMOTZ	0.159	0.006	0.006	203	2	146.10	0.02	0.0140
ARANTZAZU	0.400	0.006	0.006	64	1	336.24	0.05	0.0157
EREÑOZAR	0.170	0.006	0.006	221	18	120.10	0.04	0.0294
GATZUME-TOLOSA	5.280	0.006	0.050	383	5	269.63	0.41	0.1508
GERNIKA	1.600	0.006	0.031	449	25	217.73	0.11	0.0484
ITXINA	0.063	0.006	0.006	67	1	94.99	0.01	0.0146
IZARRAITZ	0.510	0.006	0.006	138	7	312.24	0.05	0.0167
JAIZKIBEL	0.370	0.006	0.006	104	6	233.31	0.07	0.0296
MACIZOS PALEOZOICOS	1.190	0.006	0.006	130	2	348.37	0.15	0.0438
MENA-ORDUÑA	1.320	0.006	0.006	130	2	385.54	0.14	0.0375
OIZ	0.077	0.006	0.006	154	5	97.45	0.02	0.0181
SALVADA	---	---	---	---	---	---	---	---
SINCLINORIO DE BIZKAIA	0.196	0.006	0.006	320	21	149.27	0.04	0.0244
TROYA	1.750	0.006	0.006	154	2	278.32	0.26	0.0921
ZUMAIA-IRUN	0.420	0.006	0.006	20	2	201.21	0.12	0.0580
ALISA-RAMALES	2.740	0.39	0.641	9	1	79.51	0.88	1.1072
CASTRO URDIALES	0.128	0.006	0.040	63	1	58.42	0.02	0.0417
S. DE AIZKORRI	0.135	0.006	0.006	88	1	133.15	0.02	0.0155
ALTUBE-URKILLA	0.071	0.006	0.006	62	1	131.68	0.01	0.0108
ALUVIAL DE MIRANDA DE EBRO	0.042	0.006	0.006	16	3	99.78	0.01	0.0134
ALUVIAL DE VITORIA	2.380	0.006	0.180	47	6	146.18	0.37	0.2541
CALIZAS DE LOSA	0.120	0.006	0.037	48	1	66.19	0.03	0.0414
CALIZAS DE SUBIJANA	0.530	0.006	0.010	144	10	199.12	0.07	0.0356
CUARTANGO-SALVATIERRA	0.460	0.006	0.046	96	4	107.46	0.06	0.0544
GORBEA	0.006	0.006	0.006	6	1	0.00	0.00	0.0060
IZKI	---	---	---	---	---	---	---	---
LAGUARDIA	0.130	0.006	0.006	76	2	150.49	0.02	0.0152
SIERRA DE CANTABRIA	0.560	0.006	0.006	362	4	267.86	0.06	0.0236
SIERRA DE LOKIZ	0.240	0.006	0.006	89	1	230.98	0.04	0.0154
SIERRA DE URBASA	0.230	0.006	0.006	213	3	137.77	0.03	0.0215
SINCLINAL DE TREVIÑO	0.055	0.006	0.006	61	3	101.14	0.01	0.0101
VALDEREJO-SOBRÓN	0.062	0.006	0.006	179	2	93.19	0.01	0.0098
BASABURUA-ULZAMA	---	---	---	---	---	---	---	---
TOTAL				4932	193			

* concentración en mg/l