

Protocolo de muestreo de aguas subterráneas en emplazamientos contaminados

Protección de las Aguas Subterráneas Frente a la Contaminación Puntual

Febrero 2025

NOTA IMPORTANTE

El presente documento es un texto en fase borrador sin valor normativo alguno, sujeto a modificación y revisión. Ninguno de los preceptos establecidos en el presente documento serán exigibles ni de obligada exigencia o aplicación, en tanto no sean publicados de manera oficial por el MITECO.

Cualquier observación, sugerencia, comentario o aportación referente al mismo, podrá ser dirigida a la siguiente dirección de correo electrónico: Bzn-sgpagr@miteco.es, incluyendo en el Asunto “*Protocolos RDPH Contaminación Puntual*”.

ÍNDICE

1	INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS	3
2	ALCANCE Y ÁMBITO DE APLICACIÓN	4
3	PROGRAMA DE MUESTREO	5
3.1	INFORMACIÓN PRELIMINAR	5
3.2	DISEÑO DEL MUESTREO	6
4	EQUIPOS Y MATERIALES DE MUESTREO	6
4.1	EQUIPOS DE MUESTREO	7
4.2	LIMPIEZA DE EQUIPOS.....	7
5	DOCUMENTOS NORMATIVOS	8
6	CARACTERIZACIÓN TEMPORAL	8
7	SELECCIÓN DE PARÁMETROS ANALÍTICOS	8
8	MEDIDA DE NIVELES Y DETERMINACIÓN DE PARÁMETROS INESTABLES	9
8.1	MEDIDA DE NIVELES.....	9
8.2	DETERMINACIÓN DE PARÁMETROS INESTABLES.....	10
9	PROCEDIMIENTO DE TOMA DE MUESTRAS LÍQUIDAS	10
9.1	PURGADO	11
9.1.1	Purga basada en la extracción de un volumen fijo	12
9.1.2	Purga basada en la estabilización de parámetros indicadores	12
9.1.3	Purgado a bajo caudal	12
9.1.4	Purga de pozos.....	13
9.2	MUESTREO DE AGUAS SUBTERRÁNEAS.....	13
9.3	MUESTREO DE FASE NO ACUOSA	14
10	CONTROL DE CALIDAD DEL MUESTREO	15
10.1	BLANCOS	15
10.2	CONSERVACIÓN, ALMACENAMIENTO Y MANIPULACIÓN DE MUESTRAS LÍQUIDAS	16
10.3	CADENA DE CUSTODIA.....	16
11	PREVENCIÓN. MEDIDAS DE SEGURIDAD	17
12	DOCUMENTACIÓN DE REFERENCIA	17
13	ABREVIATURAS	19

1 INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

El 31 de agosto de 2023 se aprobó Real Decreto 665/2023, de 18 de julio, *por el que se modifica el Reglamento del Dominio Público Hidráulico, aprobado por Real Decreto 849/1986, de 11 de abril; el Reglamento de la Administración Pública del Agua, aprobado por Real Decreto 927/1988, de 29 de julio; y el Real Decreto 9/2005, de 14 de enero, por el que se establece la relación de actividades potencialmente contaminantes del suelo y los criterios y estándares para la declaración de suelos contaminados.*

El artículo 255 del Reglamento del Dominio Público Hidráulico (en adelante RDPH), determina las normas generales sobre las entidades colaboradoras de las administraciones hidráulicas (en adelante ECAH), entendiéndose como tal aquellas entidades que, en virtud del título correspondiente, están habilitadas para certificar el cumplimiento de las obligaciones prescritas por la administración hidráulica sobre vigilancia y protección del dominio público hidráulico y de la calidad de las aguas en general.

En lo que se refiere a la contaminación puntual de las aguas subterráneas, los artículos 272 bis., 272 ter. y 273 bis. del RDPH, establecen que la administración hidráulica competente podrá exigir que los estudios de caracterización ambiental, los análisis cuantitativos de riesgos, los proyectos de descontaminación, así como los informes de finalización de los proyectos de descontaminación, sean elaborados por ECAH.

La Orden MAM/985/2006, de 23 de marzo, *por la que se desarrolla el régimen jurídico de las entidades colaboradoras de la administración hidráulica en materia de control y vigilancia de calidad de las aguas y de gestión de los vertidos al dominio público hidráulico*, regula el régimen jurídico de las ECAH y establece las condiciones para la obtención y mantenimiento del título de ECAH, así como las condiciones de funcionamiento y control y los procedimientos que estas deben seguir para garantizar el cumplimiento de obligaciones ante la administración hidráulica mediante ensayos, muestreos, verificaciones y controles.

Asimismo actualmente, se encuentra en desarrollo la nueva Orden Ministerial TED/XXX/2023, de XX de XXXX *por la que se desarrolla en régimen jurídico de las entidades colaboradoras de la administración hidráulica en materia de aprovechamientos y protección de las aguas del dominio público hidráulico*, que moderniza y actualiza los requisitos, funciones y atribuciones de las ECAH, ajustándolas a los nuevos tiempos, en los que la necesidad de una garantía de calidad en materia de aguas, y en particular, en materia de aguas subterráneas, se hace cada vez más patente.

Así, esta nueva Orden Ministerial responde a la obligación de garantizar la competencia técnica de las ECAH cuando actúan ante la administración hidráulica en el ámbito de la contaminación puntual de las aguas subterráneas. Es en este marco en el que se desarrolla el presente *Protocolo de muestreo de aguas subterráneas en emplazamientos contaminados* que deberá ser aplicado por las ECAH, cuya competencia técnica tendrá que estar acreditada conforme a la norma UNE-EN ISO/IEC 17020, siguiendo el esquema habitual de aseguramiento de la calidad de las actuaciones de una entidad.

De forma complementaria, se pretende dotar a las Confederaciones Hidrográficas (CC. HH.) y a la Dirección General del Agua (DGA) con herramientas útiles para la planificación y ejecución de la labor inspectora que la normativa les otorga, sin olvidar a las Comunidades Autónomas (CC. AA.) afectadas, responsables de la protección de los suelos.

Este protocolo debe ser un documento vivo que se revise en función de los distintos criterios legales nuevos que puedan aparecer con respecto a la protección de la calidad de las aguas subterráneas frente a la contaminación puntual.

2 ALCANCE Y ÁMBITO DE APLICACIÓN

El presente protocolo está dirigido a las labores de acreditación y apoyo a la administración hidráulica que realizan las ECAH en materia de actuaciones de protección de la calidad de las aguas subterráneas frente a la contaminación puntual, de acuerdo con lo establecido en el TRLA, en el RDPH, en **la futura Orden Ministerial TED/XXX/2023, de XX de XXXX**, así como en el “Protocolo para las actuaciones de protección de la calidad de las aguas subterráneas frente a la contaminación puntual” destinado a las Entidades Colaboradoras de la Administración Hidráulica” y en los documentos que en el futuro los sustituyan.

Este documento recoge los procedimientos, operaciones y métodos que emplear en la toma de muestras de aguas subterráneas en emplazamientos (potencial o actualmente) afectados, e incluye consideraciones para tener en cuenta en la planificación y muestreo para detectar y evaluar una posible contaminación puntual.

Los principios establecidos en este protocolo se podrán utilizar para satisfacer los siguientes objetivos específicos:

- Identificar la contaminación del agua subterránea causada por actividades potencialmente contaminantes y el posible impacto sobre los receptores sensibles, tanto los ubicados en el propio emplazamiento como los identificados en su entorno.
- Monitorear la eficiencia de actuaciones de descontaminación, tanto durante el propio proceso de saneamiento, como una vez alcanzados los objetivos fijados.
- Controlar la calidad del agua subterránea como consecuencia del desarrollo de planes de seguimiento establecidos por cualquier causa.

Salvo causas debidamente justificadas, el estudio del agua subterránea en actuaciones de investigación deberá acompañarse de un estudio de la zona no saturada, pues tanto ésta como el agua subterránea podrían contaminarse antes de existir una evidencia tangible de afección en las muestras líquidas. Sin embargo, no entra dentro del alcance del presente protocolo el estudio de la zona no saturada, restringiéndose éste al muestreo de aguas subterráneas en zona saturada.

Algunas de las pautas que aquí se establecen podrían no ser aplicables a todos los emplazamientos, dando lugar a desviaciones o variaciones al protocolo que, en cualquier caso, deberán ser razonadas técnicamente, analizando las implicaciones sobre la incertidumbre del conjunto de los datos adquiridos, y soportadas documentalmente.

3 PROGRAMA DE MUESTREO

El muestreo de las aguas subterráneas puede llevarse a cabo con distintos propósitos, bien sea en la fase de inspección previa, como en las diferentes fases de investigación, caracterización, actuaciones de seguimiento y control durante una descontaminación, certificación de la calidad de las aguas tras una descontaminación, etc. Para cada una de estas actuaciones, es necesario adoptar un enfoque que defina de forma inequívoca los objetivos y estrategia del muestreo, las normas o documentos técnicos de aplicación, así como otros aspectos prácticos, como los requisitos en materia de prevención.

La estrategia y los procedimientos de muestreo deberán estar recogidos en el correspondiente programa de campo, programa que debería aportar información física y química representativa sobre las condiciones del agua subterránea obtenida en distintos lugares, a distintas profundidades, e incluso en distintos momentos.

Dichas estrategias y procedimientos deberán permitir extraer conclusiones sobre la presencia, ausencia, intensidad y características de la afección asociada a cada foco potencial de contaminación, su delimitación y extensión, y garantizar que los puntos de muestreo estén correctamente ubicados teniendo en cuenta aspectos como la dirección y sentido de flujo del agua subterránea y la ubicación de los receptores potenciales, permitiendo, en su caso, la certificación de la consecución de los objetivos de descontaminación tras los trabajos de saneamiento y restauración. Asimismo, deberán ser lo suficientemente adecuados para disponer de datos fiables para un Análisis Cuantitativo de Riesgos (ACR), si corresponde.

3.1 INFORMACIÓN PRELIMINAR

De forma general, antes de cualquier actuación, y especialmente en la etapa de caracterización medioambiental del emplazamiento, se debe disponer de información previa que permita realizar una hipótesis sobre la naturaleza de la afección y las posibles zonas críticas, con objeto de plantear una primera aproximación del modelo conceptual.

Se efectuará un estudio histórico que permita identificar las actividades potencialmente contaminantes desarrolladas en el emplazamiento y en su entorno inmediato, su evolución temporal, focos potenciales de contaminación, incidentes/accidentes que hayan podido derivar en la afección del medio, usos del suelo, etc.

Se prestará especial atención a los servicios públicos y conducciones enterradas con objeto de evaluar la existencia de vías preferenciales de movilización de la contaminación.

Así mismo, se realizará un análisis del medio físico que reporte datos sobre el marco geológico e hidrogeológico, hidrología, usos del agua subterránea, existencia de pozos de captación en las inmediaciones, relaciones entre aguas subterráneas y aguas superficiales, climatología, proximidad a áreas de interés paisajístico o ecológicos, y cualquier otro aspecto de interés para el estudio.

Se recomienda que los datos recabados sean contrastados, y en su caso completados, con una visita previa al emplazamiento.

Todo ello quedará recogido en el correspondiente documento del diseño de muestreo elaborado por la ECAH.

3.2 DISEÑO DEL MUESTREO

La información obtenida en la etapa anterior permitirá identificar aspectos como la vulnerabilidad del medio, los posibles focos de contaminación, los potenciales receptores expuestos, y las posibles vías de movilización de los contaminantes. Todo ello permitirá diseñar de forma sólida el plan de muestreo, el cual podrá ser modificado durante los trabajos de inspección por causas justificadas.

El diseño de muestreo tendrá el siguiente alcance mínimo convenientemente argumentado en un documento elaborado a tal efecto:

- Documentos normativos de aplicación incluyendo valores de referencia.
- Número, ubicación y distribución en profundidad de los puntos de muestreo.
- Método y procedimiento de muestreo.
- Procedimientos técnicos de aplicación específicos de la ECAH.
- Numero de muestras, tipos de muestras, y profundidad del muestreo.
- Recipientes y volumen de muestra necesario.
- Frecuencia de muestreo.
- Determinaciones in situ.
- Parámetros a evaluar y límites de cuantificación que permitan la comparativa con los límites normativos.
- Precauciones para minimizar riesgos de contaminación cruzada.
- Conservación y transporte de muestras.
- Materiales y equipos.
- Controles de calidad.
- Subcontrataciones.
- Precauciones generales de Seguridad y Salud.
- Personal que participará en los trabajos, y fecha prevista.
- Información gráfica mínima: planos a escala con la ubicación geográfica del emplazamiento, la descripción del entorno, la situación de los puntos de muestreo, y la dirección y sentido estimada de flujo.

4 EQUIPOS Y MATERIALES DE MUESTREO

Las distintas actividades implicadas en la toma de muestras líquidas conllevan el uso de equipos y materiales, entre los que figuran:

- Sonda hidronivel o interfase para medición del nivel freático y, en su caso, comprobación de ausencia/presencia de fase no acuosa.
- Equipos de purga de agua en pozos o piezómetros.
- Equipos de muestreo de agua desechables (*bailers*) o reutilizables (bombas).
- Instrumentos de medición de parámetros fisicoquímicos (pH, conductividad, temperatura, oxígeno disuelto, potencial redox, etc.), multiparamétricos o individuales.

- Celdas de flujo.
- Material de limpieza para los equipos reutilizables.
- Recipientes de almacenamiento de muestras.
- Nevera(s) para la conservación de las muestras.
- Material fungible.

4.1 EQUIPOS DE MUESTREO

Un equipo de muestreo eficaz debería minimizar el tiempo de contacto entre la muestra y el recipiente, usar materiales que no contaminen la muestra, estar diseñado contemplando la tasa de flujo del agua subterránea, la naturaleza de la muestra a analizar (química, biológica, otras) y las especies químicas de interés, y facilitar su limpieza. En este sentido:

- Debe elegirse en función de los analitos a estudiar, minimizando el riesgo de alteración de las concentraciones por factores tales como sorción o desorción, degradación o corrosión.
- Debe seleccionarse teniendo en cuenta las características y profundidad de la zona saturada de la que se extrae la muestra (por ejemplo, posible aparición de LNAPL y DNAPL).
- Debe causar una agitación mínima de la muestra.
- Debe reducir/eliminar el contacto de la muestra con la atmósfera durante el trasvase al recipiente, minimizando los riesgos de volatilización o aireación que puedan alterar las concentraciones.

En el Anexo I se incluye una tabla con los medios de muestreo recomendados (tomamuestras manuales, bombas peristálticas, bombas de vejiga, etc.), en función de los parámetros a evaluar; no obstante, se hace a continuación una consideración sobre el muestreador manual *bailer*, al ser uno de los medios más usados en la actualidad para la toma de muestras líquidas.

El muestreo realizado con *bailer* debe ser cuidadoso, pues puede provocar la pérdida de volátiles si se deja caer desde la superficie, se agita dentro de la columna de agua, se eleva bruscamente, o incluso cuando la muestra se transfiere al recipiente para su posterior envío al laboratorio. Por ello, en el caso de que se prevea el análisis de sustancias volátiles y se use este útil, se recomienda el uso de *bailers* con un sistema de vaciado lento.

4.2 LIMPIEZA DE EQUIPOS

Todos los equipos no desechables se deben limpiar entre cada punto de muestreo para evitar posibles efectos de arrastre de contaminantes (contaminación cruzada).

Para el lavado y enjuague de los útiles pueden emplearse detergentes sin fosfatos y agua desionizada/destilada. En el caso de que se prevean elevadas concentraciones de compuestos orgánicos se puede incluir un aclarado con un solvente orgánico (por ejemplo, metanol), y para los compuestos metálicos puede contemplarse un aclarado ácido.

5 DOCUMENTOS NORMATIVOS

El programa de muestreo deberá definir los documentos normativos de aplicación a la caracterización, tanto los que incluyan valores de referencia, como los que establezcan otros requisitos específicos (requisitos técnicos, administrativos u otros).

6 CARACTERIZACIÓN TEMPORAL

Para los estudios de seguimiento y evolución de la contaminación, se deberá tener en cuenta que a lo largo del tiempo pueden producirse cambios en las concentraciones de sustancias, por lo que, salvo justificación técnica, para establecer la magnitud de los cambios temporales de concentración se llevarán a cabo muestreos en diferentes momentos del año de manera que cubran las mayores variaciones ambientales que cabe prever en el emplazamiento.

Al menos se deben contemplar muestreos en épocas de estiaje y de lluvias (o aguas altas y aguas bajas), y en ubicaciones sometidas a influencia mareal, en momentos de marea alta y marea baja teniendo en cuenta así mismo su amplitud.

7 SELECCIÓN DE PARÁMETROS ANALÍTICOS

La selección de los parámetros de análisis se realizará en función de los compuestos químicos de los que se tenga indicios de que han podido afectar al subsuelo en función de la actividad potencialmente contaminante desarrollada en el emplazamiento, incluyendo los productos de transformación, o del evento de afección. En este sentido, se tendrá en cuenta el uso pasado, actual y futuro, siempre que éste sea conocido.

En el caso de que la información preliminar sea insuficiente, se analizarán, mediante selección razonada, las sustancias incluidas en el anexo X del Real Decreto 665/2023, de 18 de julio, *por el que se modifica el Reglamento del Dominio Público Hidráulico, aprobado por Real Decreto 849/1986, de 11 de abril; el Reglamento de la Administración Pública del Agua, aprobado por Real Decreto 927/1988, de 29 de julio; y el Real Decreto 9/2005, de 14 de enero, por el que se establece la relación de actividades potencialmente contaminantes del suelo y los criterios y estándares para la declaración de suelos contaminados.*

En el paquete analítico se incluirán igualmente todos aquellos parámetros que pudieran ser necesarios para la elaboración de un Análisis Cuantitativo de Riesgos.

Los análisis de las muestras se realizarán en laboratorios acreditados por la Entidad Nacional de Acreditación (ENAC) según la norma UNE-EN ISO/IEC 17025, o por otro organismo de acreditación internacional que haya firmado acuerdo de reconocimiento mutuo con ésta. Los límites de cuantificación deberán permitir la comparativa con los límites legales.

8 MEDIDA DE NIVELES Y DETERMINACIÓN DE PARÁMETROS INESTABLES

8.1 MEDIDA DE NIVELES

En cada campaña de muestreo será necesario disponer de información sobre el nivel piezométrico en todos los puntos de agua existentes, y verificar la posible presencia de fases no acuosas (DNAPL *Dense Non-Aqueous Phase Liquid* o LNAPL *Light Non-Aqueous Phase Liquid*).

Las mediciones se harán en condiciones estáticas una vez asegurada la estabilización de los niveles, y el mismo día. Se utilizará una sonda interfase cuyo funcionamiento deberá ser comprobado antes de efectuar las medidas, adoptando las precauciones oportunas de limpieza para evitar posibles contaminaciones cruzadas.

Se registrará el punto de referencia de la medición (por ejemplo, arqueta, boca de pozo), punto que se aconseja sea señalado en el propio pozo para futuras mediciones, y se tendrá en cuenta, además, el punto donde se haya realizado la nivelación topográfica de las captaciones.

En sitios influenciados por variaciones periódicas de nivel deberán efectuarse varias campañas. En emplazamientos con influencia mareal, como mínimo, se efectuarán medidas durante un ciclo de mareas justificando la representatividad del periodo elegido teniendo en cuenta la amplitud mareal (las medidas se realizarán con la ayuda de dispositivos de control en continuo), y en emplazamientos con cambios estacionales en periodos de aguas altas y aguas; se contemplarán igualmente posibles bombeos en el entorno cuya repercusión en el ámbito de estudio deberá ser evaluada.

La medición de niveles de agua será utilizada para, entre otros, establecer la dirección del flujo de agua subterránea (siendo necesario un mínimo de tres puntos dentro de la misma unidad hidrogeológica), así como para conocer el gradiente hidráulico y la velocidad de flujo en cada zona de interés.

Si se detecta LNAPL o DNAPL, se comprobará su espesor. La medida debe hacerse antes de cualquier purgado o muestreo.

En piezómetros de nueva construcción, es posible que ésta, ya sea ligera o densa, no se acumule inmediatamente en la captación después del desarrollo, por lo que se esperará un mínimo de 24 horas (recomendable al menos una semana), antes de confirmar o descartar su presencia.

Cuando exista LNAPL, deberán realizarse las oportunas correcciones para determinar la elevación real del agua subterránea teniendo en cuenta la diferencia de densidad entre ambas.

$$WTc = WTm - (Ht * SGp)$$

Siendo:

WTc: profundidad del nivel piezométrico corregido

WTm: medida tomada del nivel piezométrico

Ht: espesor de LNAPL

SGp: densidad específica del producto

Los datos de las mediciones se aportarán con una precisión de, al menos, 0,01 m.

8.2 DETERMINACIÓN DE PARÁMETROS INESTABLES

En cada campaña se reportarán, como mínimo, los siguientes parámetros medidos in situ en todos los puntos: pH, temperatura, conductividad eléctrica. También podrá medirse opcionalmente oxígeno disuelto y potencial redox. Los datos de oxígeno disuelto y potencial redox reportarán información sobre las condiciones aerobias - oxidantes o anaerobias - reductoras del medio, que serán de utilidad para valorar aspectos como la actividad microbiana, la potencial degradación de compuestos orgánicos, la posible generación de subproductos de degradación, la especiación de contaminantes inorgánicos y su movilidad, etc.

Se deberá asegurar el correcto funcionamiento de los equipos en campo, teniendo en cuenta que cualquier calibración/ajuste/verificación, cubra todo el rango esperable en el emplazamiento.

9 PROCEDIMIENTO DE TOMA DE MUESTRAS LÍQUIDAS

El proceso de toma de muestras líquidas abarca tres pasos fundamentales: purgado, extracción de muestras, y manipulación y preparación de muestras en campo.

Puede realizarse en pozos construidos a tal efecto durante una campaña de investigación, o en pozos ya existentes de campañas previas.

En el primer caso, es importante que el punto se desarrolle correctamente para eliminar los fluidos introducidos durante la perforación y eliminar las partículas que hayan quedado retenidas en el piezómetro y en el empaque de gravas del anular. El desarrollo no se debe realizar antes de 24 horas después de la instalación para asegurar la hidratación del sello de bentonita y el fraguado adecuado de la lechada bentonita/cemento; este periodo podrá reducirse si se realiza una vez instalado el filtro de grava y antes del sellado bentonita/cemento.

Después del desarrollo, es poco probable que la captación esté en equilibrio con las condiciones del medio circundante, y en medios poco permeables la recarga puede ser muy lenta. Por ello, en este caso, las muestras se deberían tomar una vez transcurrida, al menos, una semana. No obstante, este plazo podrá ser acortado ante la necesidad de agilizar los resultados siempre que se asegure la recuperación del nivel, que el sentido de flujo original se ha restituido, y que el pozo se ha estabilizado con la medición de parámetros in situ (como mínimo, pH y conductividad). Se aconseja un periodo mínimo de 24 horas.

En piezómetros ya existentes no será necesario el desarrollo a no ser que las observaciones de campo durante el muestreo evidencien que éste pudo ser incompleto, procediendo al purgado tal y como se recoge en apartados sucesivos.

En ningún caso será admisible efectuar un muestreo sin purga.

Todas las operaciones realizadas durante el muestreo deben ser controladas y registradas, incorporando en los registros, al menos, la siguiente información:

- Identificación única de la muestra.
- Fecha y hora de purgado y de muestreo.

- Condiciones ambientales durante el muestreo.
- Características de la captación (profundidad, diámetro, brocal).
- Coordenadas X, Y y cota del PDM.
- Profundidad del nivel de agua subterránea antes, durante y después del muestreo.
- Profundidad de muestreo.
- Punto de referencia considerado para las medidas de niveles.
- Caudal de purgado y caudal de muestreo.
- Mediciones de parámetros inestables (fecha, hora y resultados).
- Descripción de la muestra incluyendo apreciaciones organolépticas.
- Recipientes utilizados (número y tipo).
- Preservantes, filtrado de la muestra.
- Controles de calidad. Descripción y justificación de los blancos.
- Procedimiento de almacenamiento.
- Equipos y medios utilizados, incluyendo los correspondientes ajustes/verificación/comprobación, según aplique.
- Croquis con la situación del punto de muestreo, y fotografía de su estado en el momento del control.

9.1 PURGADO

Inmediatamente antes del muestreo debe efectuarse un purgado para eliminar el agua estancada en la captación, y asegurar con ello que la muestra es representativa de la calidad química del agua en el momento de la toma. Esta actividad suele realizarse extrayéndose un volumen de agua suficiente, con *bailer* o preferiblemente, con bombas a bajo caudal.

Con objeto de minimizar el riesgo de movilización de sólidos de la formación que permanecerían inmóviles en condiciones de flujo natural, y reducir la posibilidad de eliminar compuestos orgánicos volátiles del agua subterránea, el caudal de purgado debe ser menor que el utilizado para el desarrollo, y mayor o similar al planteado para el muestreo, por lo que durante la operación este parámetro debe ser controlado, medido in situ, y registrado. No es aceptable estimar el caudal en función de las características del equipo.

La selección del método empleado dependerá de aspectos tales como el entorno hidrogeológico, las características constructivas del pozo, su tasa de producción, así como los contaminantes de interés. Sea cual sea la técnica elegida, no se debe secar el pozo con objeto de evitar alterar la muestra por la aireación y agitación del agua entrante.

Entre las formas de purgado más habituales se encuentra la extracción de un volumen fijo, la purga basada en la estabilización de ciertos parámetros indicadores, y la purga de bajo caudal.

Para cualquiera de los métodos de purgado que se describen a continuación en los que el caudal de purgado sea superior a la recarga del piezómetro, antes de proceder a la toma de muestras el nivel piezométrico debe haberse recuperado, como mínimo, un 50% de la altura de la columna saturada inicial.

9.1.1 Purga basada en la extracción de un volumen fijo

Conlleva la eliminación de un número específico de volúmenes de agua, estando recomendado para captaciones que permiten la extracción sin el agotamiento de agua.

En la práctica, la purga se da por finalizada cuando se haya evacuado **entre tres y cinco veces** el volumen de agua contenida en el pozo.

9.1.2 Purga basada en la estabilización de parámetros indicadores

Esta alternativa contempla el criterio de estabilización de las características físico-químicas del agua extraída controlando pH, conductividad eléctrica, potencial redox, oxígeno disuelto y temperatura. En este caso la purga manual no será admisible, siendo necesario el uso de una celda de flujo con objeto de asegurar la representatividad de todas las medidas.

La Tabla 1 muestra los criterios de estabilización, siendo necesario alcanzar al menos tres medidas estabilizadas distanciadas entre sí entre 3 -5 minutos, o cada cierto volumen.

Tabla 1. Criterios de estabilización durante el purgado

PARÁMETRO	CRITERIO ESTABILIZACIÓN
Temperatura	± 0,2 °C
pH	± 0,1 Ud
Conductividad eléctrica	± 3%
Potencial oxidación-reducción	± 10 mV
Oxígeno disuelto	± 10%

Al realizarse la medida de los parámetros físico-químicos del agua bombeada en celdas de flujo, podrá detenerse el purgado siempre que se haya extraído al menos un volumen de agua y se haya conseguido la estabilización de pH, conductividad y un parámetro adicional.

9.1.3 Purgado a bajo caudal

El purgado a bajo caudal, o micro-purgado, se basa en la premisa de que con tasas de bombeo muy bajas hay poca mezcla de la columna de agua, y el flujo laminar que penetra a través del filtro proporciona una muestra representativa.

Este es un método adecuado para piezómetros con una importante longitud del tramo ranurado y en pozos/piezómetros profundos o de gran diámetro, en emplazamientos en los que la formación presenta una permeabilidad significativa.

Tiene como principales ventajas la reducción del volumen de efluente bombeado, de la turbidez, y del riesgo de pérdida de volátiles, y como desventaja, la posible sorción de los contaminantes en determinados materiales (como los tubos de polietileno de baja densidad -LDPE-) y en determinadas condiciones (por ejemplo, caudales de 0,1 l/min y profundidades de extracción superiores a 15 m).

Para minimizar la alteración del agua en la columna del piezómetro se recomienda el uso de bombas de bajo flujo y mantener el caudal entre 0,1 l/min y 0,5 l/min, aunque en formaciones de textura gruesa podría ser de hasta 1 l/min. La entrada de la bomba empleada para el purgado debe ubicarse en el nivel en el que se recogerá la muestra, y regular el caudal para mantener una tasa de bombeo similar a la recarga (el descenso generado no debe superar los 10 cm).

Si la profundidad del punto de purgado lo permite, se recomienda el uso de una bomba de vejiga.

Para el muestreo se debe usar la misma bomba que la empleada para el purgado para reducir la posibilidad de mezcla en el piezómetro.

Durante la micro purga se deben monitorear los parámetros especificados en apartados previos hasta que su variación se estabilice. Como mínimo, en este caso, se debe medir la conductividad eléctrica.

Este procedimiento también es aplicable para identificar la estratificación (variación vertical en la calidad del agua) dentro del pozo o piezómetro, proporcionando información sobre la distribución y el movimiento de contaminantes dentro de la zona saturada.

9.1.4 Purga de pozos

Para llevar a cabo la purga y muestreo en pozos de gran diámetro y/o gran profundidad, se aplicarán las mismas pautas generales que en el caso de los piezómetros, pero con las adaptaciones necesarias según las condiciones específicas de la captación en relación con la frecuencia de uso y la existencia o no de bomba, información que debe indicarse en el registro de datos de muestreo.

- a) Pozo con una bomba en uso: si la bomba ha estado activa en un plazo máximo de 48 horas antes de recoger la muestra, será suficiente bombear durante 5-10 minutos. En caso contrario, se extraerá agua hasta alcanzar la estabilización de los parámetros.
- b) Pozo con una bomba sin uso, o pozo sin bomba: si las condiciones de la captación lo permiten, podrá instalarse una bomba y efectuar un micropurgado siguiendo los criterios expuestos en el capítulo anterior.

9.2 MUESTREO DE AGUAS SUBTERRÁNEAS

Las muestras de agua subterránea se tomarán inmediatamente después del purgado, siendo necesario un nuevo purgado si el piezómetro se ha mantenido inactivo 24 h después de completar una recarga. Se recuerda que el caudal de muestreo no debe exceder el caudal de purgado.

La secuencia de muestro debe iniciarse en el punto que se espera esté menos contaminado hasta el más contaminado, para minimizar el potencial de contaminación cruzada. En el caso de que no se conozca *a priori* el orden de concentraciones, se consultará la información existente de la campaña de campo, o bien se empezará por las perforaciones situadas aguas arriba del emplazamiento para proseguir por las situadas aguas abajo o lateralmente, y acabar por las situadas junto a los potenciales focos de contaminación.

Según la volatilidad de los analitos, se recomienda seguir el siguiente orden de recogida para algunos parámetros habituales:

- Compuestos orgánicos volátiles (COV).
- Compuestos orgánicos semivolátiles (COSV).
- Principales cationes y aniones de calidad del agua.
- Isótopos estables (por ejemplo, oxígeno, hidrógeno, nitrógeno, plomo).
- Metales.
- Cianuro.

En algunos casos será necesario establecer perfiles de calidad del agua utilizando grupos o nidos de pozos a distintas profundidades, o mediante un muestreo selectivo del tramo acuífero deseado evitando la mezcla con el resto de agua. Un ejemplo de esta situación podría ser la existencia de un nivel acuífero contaminado dentro de un tramo acuífero de mayor espesor, o la presencia de compuestos cuyas características físicas (por ejemplo, la densidad) le permiten adoptar una cierta estratificación.

En estos casos, los muestreos en profundidad pueden realizarse mediante bombeo o con muestreadores de profundidad diseñados para tomar muestras de agua subterránea a un nivel específico dentro del pozo o piezómetro.

Para identificar la presencia de DNAPL, y teniendo en cuenta que los contaminantes más densos que el agua tienden a acumularse por encima de una capa menos permeable en profundidad, o en la base del acuífero, se llevarán a cabo muestreos a distintas profundidades; como mínimo, en la franja de oscilación del nivel freático, a la profundidad en la que puedan existir barreras a la percolación de los contaminantes, y en la base del acuífero si éste ha sido alcanzado.

El volumen de muestra tomado debería ser suficiente para los análisis a efectuar y para cualquier repetición necesaria. Si hay que rellenar varios envases por muestra se hará de forma alícuota excepto el caso en el que se prevea el análisis de compuestos volátiles, en el que el envase se rellenará de una sola vez hasta no dejar espacio en cabeza.

La identificación de las muestras se realizará inmediata e inequívocamente.

9.3 MUESTREO DE FASE NO ACUOSA

En procesos de contaminación del agua subterránea es posible la formación de un líquido inmisible (fase libre sobrenadante o ligera LNAPL, *Light Non-Aqueous Phase Liquid*, o fase libre densa DNAPL, *Dense Non-Aqueous Phase Liquid*), que constituye una capa diferenciada de la misma, constituyendo un foco activo de contaminación. Esta situación tiene lugar al alcanzarse el límite de solubilidad del compuesto o de la mezcla.

Cuando la fase no acuosa sea detectada, no se realizará la purga previa del piezómetro y se procederá directamente a tomar una muestra del producto para analizar su naturaleza química y, si procede, su nivel de degradación. En ocasiones, incluso, podría ser necesario realizar un barrido completo de los compuestos individuales con objeto de derivar fracciones molares de compuestos individuales que puedan ser utilizados para estimar la solubilidad efectiva de los constituyentes y las posibles concentraciones de vapor siguiendo la ley de Raoult.

En estos casos, no es aconsejable el muestreo de agua subterránea por su escasa representatividad, ya que los valores podrían ser menor de los esperados por dilución, y en otros casos podrían ser superiores al arrastrar el producto hacia las propias muestras.

La fase libre ligera (LNAPL) puede ser muestreada de forma sencilla con tomamuestras desechables. En cambio, si se trata de una fase inmiscible densa (DNAPL), se deberá asegurar que los métodos de muestreo garantizan la profundidad adecuada con la ayuda de bombas peristálticas, muestreadores de intervalos discretos (los más habituales), o con cualquier otro método que confirme su representatividad.

10 CONTROL DE CALIDAD DEL MUESTREO

Dentro del diseño de muestreo deben establecerse actuaciones que garanticen la confianza y validez de los trabajos de campo. En particular deberán abordarse actuaciones que aseguren el correcto tratamiento de los medios materiales implicados en el proceso, así como la conservación y preservación de las muestras.

10.1 BLANCOS

El objetivo de los blancos es verificar que el proceso de muestreo y de manipulación de muestras no haya afectado a su calidad. Los blancos pueden ser de distintos tipos en función del alcance deseado: de campo, de equipos, de transporte.

Los blancos más utilizados en el ámbito de la contaminación del subsuelo asociada a focos puntuales son los blancos de transporte y los blancos de equipo o de limpieza:

- Blanco de transporte: principalmente son utilizados para comprobar si se ha producido algún tipo de contaminación cruzada durante el almacenamiento y transporte al laboratorio, especialmente cuando se prevea el análisis de compuestos orgánicos volátiles (COV). El procedimiento implica introducir una botella con agua libre de afección en la nevera junto al resto de las muestras. Se recomienda que el blanco (recipiente y agua libre de analitos), sea suministrada por el propio laboratorio en el que se efectúen los análisis.
- Blanco de equipo o de limpieza: trata de controlar la eficiencia de limpieza de los equipos de muestreo, especialmente si no son de un único uso. Para su confección se hace pasar el agua libre de contaminantes por los medios de muestro, y se recoge y almacena la muestra para su posterior análisis en el laboratorio.

Se tendrá en cuenta al menos un blanco de equipos por inspección y matriz evaluada, así como un blanco de transporte en aquellos casos en los que el programa analítico incluya COV como parámetros críticos y no se pueda asegurar que los recipientes sean herméticos. El blanco de equipos deberá contemplar todos los medios empleados en la campaña, analizándose los parámetros indicadores de la posible afección en el emplazamiento. Solo se podrá reducir la batería de ensayos sobre el blanco de equipos si existe una justificación técnica.

Los resultados se considerarán óptimos si las concentraciones obtenidas se encuentran por debajo de los límites de cuantificación del laboratorio. Cualquier analito detectado será indicativo de un efecto externo a la

matriz evaluada, por lo que su presencia deberá ser valorada argumentando posibles repercusiones sobre la representatividad del muestreo. Se dejará constancia en el informe del razonamiento realizado y de las medidas adoptadas en el caso de que se cuestionen los resultados obtenidos.

10.2 CONSERVACIÓN, ALMACENAMIENTO Y MANIPULACIÓN DE MUESTRAS LÍQUIDAS

Como consecuencia de las reacciones físicas, químicas o biológicas que pueden tener lugar entre el momento del muestreo y el comienzo del análisis, y la velocidad con la que estas reacciones pueden tener lugar, es necesario adoptar medidas durante el muestreo, transporte y conservación de la muestra para asegurar su representatividad.

Las muestras líquidas deberán cumplir con los tiempos y condiciones de conservación y almacenamiento establecidos en la norma UNE-EN ISO 5667-3 o la que en el futuro la sustituya. Podrán usarse otros criterios diferentes recomendados por el laboratorio en el que se realicen los ensayos, siempre que éste haya validado las técnicas de conservación y tiempos de almacenamiento, y disponga de evidencias de esta validación.

Como criterio general, se mantendrá una temperatura durante el transporte de $5\pm 3^{\circ}\text{C}$, entendiéndose como *transporte* el tiempo transcurrido entre el muestreo y el comienzo de los análisis en el laboratorio. Deberá mantenerse un control y registro continuo de la temperatura de conservación, empleando para ello medios que permitan hacer comprobaciones durante la campaña de campo de tal forma que se puedan identificar y subsanar con rapidez posibles desviaciones.

En ocasiones, salvo que el laboratorio ofrezca otras alternativas que aseguren igualmente la representatividad de los resultados y así se justifique en el plan de muestreo y en el informe, puede ser necesario el filtrado de las muestras en campo para eliminar las partículas en suspensión que puedan alterar la muestra durante su conservación y transporte. El filtro utilizado suele ser un filtro de membrana de $0,45\ \mu\text{m}$.

Conforme a lo recogido en la norma UNE-EN ISO 5667-3, el agua subterránea debe filtrarse in situ si se analizan metales disueltos¹, tras lo cual se acidificará; la filtración podrá omitirse si las muestras son incoloras y presentan una turbidez $<1,5$ UNF (unidades nefelométricas de formacina). Por el contrario, si se prevé el análisis de compuestos orgánicos, no se realizará el filtrado con objeto de evitar el riesgo de perder compuestos de interés por volatilización o por la adsorción del propio filtro.

Cualquier incumplimiento deberá ser evaluado para asegurar la representatividad de las muestras o, en su caso, para abordar las oportunas acciones que subsanen el problema.

10.3 CADENA DE CUSTODIA

Con objeto de asegurar la integridad de las muestras, será necesario documentar todas las etapas en las que estén involucradas desde su recogida hasta la entrega al laboratorio mediante el registro de la cadena de custodia. El registro debe contener la siguiente información mínima:

- Identificación inequívoca del emplazamiento (designación, dirección, código de referencia, u otros).

¹ A efectos de comparativa de resultados con los VGR establecidos en el anexo X del RDPH, se tendrá en cuenta la especie disuelta.

- Identificación del punto de muestreo.
- Designación inequívoca de la muestra.
- Fecha y hora de muestreo.
- Matriz muestreada.
- Número y tipo de recipientes utilizados.
- Conservantes.
- Parámetros solicitados para el análisis.
- Temperatura del contenedor en el momento del cierre y envío al laboratorio.
- Fecha, hora y temperatura de llegada al laboratorio.
- Equipos utilizados para asegurar la temperatura de conservación de las muestras.
- Identificación y firma del inspector responsable y de todas aquellas personas involucradas en el proceso (incluido el personal del laboratorio que recibe la muestra), y cualquier información adicional que pueda ser de utilidad.

Los informes de investigación deberán adjuntar las cadenas de custodia.

11 PREVENCIÓN. MEDIDAS DE SEGURIDAD

La gestión preventiva es fundamental en cualquier trabajo, especialmente en los trabajos de campo. En las actuaciones de muestreo de aguas subterráneas deberán adoptarse las medidas preventivas necesarias para mitigar en la medida de lo posible los riesgos existentes, teniendo en cuenta la tipología de trabajo a desarrollar y las características del emplazamiento investigado, según la normativa aplicable.

Deberán usarse los equipos de protección individual (EPI) adecuados y los elementos de señalización y baliza pertinentes para asegurar la protección colectiva, así como cualquier otra medida que resulte del estudio de la actividad a desempeñar. En emplazamientos donde existan planes específicos de actuación frente a situaciones de emergencia, se seguirán los protocolos implementados.

12 DOCUMENTACIÓN DE REFERENCIA

Agència Catalana de l'Aigua "Protocol de mostreig de les aigües subterrànies. Guia pràctica". Febrero 2005.

ASTM D4448-01 (2019). Standard guide for sampling ground-water monitoring wells.

ASTM D6452-18 (2023). Purging Methods for Wells Used for Ground Water Quality Investigations.

ASTM D5092/D5092M-16 (2016). Standard Practice for Design and Installation of Groundwater Monitoring Wells.

BCMOE (British Columbia Ministry of Environment), 2021. Technical Guidance on Contaminated Sites: Groundwater Investigation and Characterization.

BCMOE (British Columbia Ministry of Environment), 2010. Technical Guidance on Contaminated Sites: Groundwater Investigation in site Assessment.

CalEPA (California Environmental Protection Agency). 2008. Representative Sampling of Groundwater for Hazardous Substances. Guidance Manual for Groundwater Investigations.

CalEPA (California Environmental Protection Agency). 2014. Well Design and Construction for Monitoring Groundwater at Contaminated Sites.

Conceptos básicos en la caracterización de emplazamientos contaminados, 2021. De Miguel, Barrio-Parra, Izquierdo-Díaz, Callaba, García-Rincón.

Decreto 209/2019, de 26 de diciembre, por el que se desarrolla la Ley 4/2015, de 25 de junio, para la prevención y corrección de la contaminación del suelo.

EPA 570-9-75-001. 1976. "Manual of water well construction practices".

Gibs, J.; Wilde, F.D. "Groundwater sampling: Preparation and Purging Methods at Water-supply wells and Monitoring wells": Collection of water samples, pg. 61-73. US Geological Survey. September 1999.

Gobierno Vasco "Investigación de la calidad del suelo". Enero 2020

IHOBE. Dpto. de Ordenación del Territorio, Vivienda y Medio Ambiente del Gobierno Vasco. 2001. "Investigación de la contaminación del suelo. Guía metodológica. Toma de muestras."

ISO 5667-11:2009. Water quality. Sampling. Part 11: Guidance on sampling of groundwaters.

Junta de Andalucía. Consejería de agricultura, ganadería, pesca y desarrollo sostenible. Dirección General de Calidad Ambiental y Cambio Climático. "Guía para la investigación de suelos potencialmente contaminados". Noviembre 2019.

Ministerio para la Transición Ecológica y el Reto Demográfico. "Guía de aplicación del nuevo Reglamento del Dominio Público Hidráulico RD 849/1986 - RD 665/2023. Protección de las aguas subterráneas frente a la contaminación puntual". Noviembre 2024.

Ministerio para la Transición Ecológica y el Reto Demográfico. "Protocolo para las actuaciones de protección de la calidad de las aguas subterráneas frente a la contaminación puntual. Protección de las aguas subterráneas frente a la contaminación puntual". En preparación.

Real Decreto 665/2023, de 18 de julio, por el que se modifica el Reglamento del Dominio Público Hidráulico, aprobado por Real Decreto 849/1986, de 11 de abril; el Reglamento de la Administración Pública del Agua, aprobado por Real Decreto 927/1988, de 29 de julio; y el Real Decreto 9/2005, de 14 de enero, por el que se establece la relación de actividades potencialmente contaminantes del suelo y los criterios y estándares para la declaración de suelos contaminados.

UNE-EN ISO 5667-1:2024 Calidad del agua. Muestreo. Parte 1: Guía para el diseño de los programas de muestreo y técnicas de muestreo.

UNE-EN 5667-3:2024. Calidad del agua. Muestreo. Parte 3: Conservación y manipulación de las muestras de agua.

UNE-EN ISO 5667-6:2017. Calidad del agua. Muestreo. Parte 6: Guía para el muestreo de ríos y cursos de agua.

UNE-EN ISO/IEC 17020:2012. Evaluación de la conformidad. Requisitos para el funcionamiento de diferentes tipos de organismos que realizan la inspección.

USEPA, (U.S. Environmental Protection Agency), 2017. Low stress (low flow) purging and sampling procedure for the collection of groundwater samples from monitoring wells.

USEPA, (U.S. Environmental Protection Agency), 2018. Design and installation of monitoring wells.

13 ABREVIATURAS

ACR Análisis Cuantitativo de Riesgos.

BCMOE *British Columbia Ministry of Environment (British Columbia, Canadá)* (Ministerio de Medio Ambiente de Columbia Británica, -Columbia Británica, Canadá-).

CC. AA. Comunidades Autónomas.

CC. HH. Confederaciones Hidrográficas.

COSV Compuestos orgánicos semi volátiles.

COV Compuestos orgánicos volátiles.

DGA Dirección General del Agua.

DNAPL *Dense Non-Aqueous Phase Liquid* (Fase líquida densa no acuosa).

ECAH Entidad Colaboradora de la Administración Hidráulica.

ENAC Entidad Nacional de Acreditación.

EPI Equipos de Protección Individual.

ISO Organización Internacional de Normalización.

LNAPL *Light Non-Aqueous Phase Liquid* (Fase líquida ligera no acuosa)

NAPL *Non Aqueous Phase Liquid* (Líquido en fase no acuosa)

PDM Punto de Muestreo.

RD Real Decreto.

RDPH Reglamento del Dominio Público Hidráulico.

TRLA Texto Refundido de la Ley de Aguas.

US EPA *United States Environmental Protection Agency* (Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos)

UTM Coordenadas Universales Transversales de Mercator.

VGI Valor Genérico de Intervención.

VGNR Valor Genérico de No Riesgo.

ANEXO I. ORIENTACIONES PARA LA SELECCIÓN DEL EQUIPO DE MUESTREO

DOCUMENTO BORRADOR

Protocolo de muestreo de aguas subterráneas en emplazamientos contaminados
 Protección de las Aguas Subterráneas frente a la Contaminación Puntual

TABLE A1. Generalized guide for selection of groundwater sampling devices. Modified from U.S. EPA (1991).

Device Type	Device	Groundwater Parameters														
		Inorganic							Organic					Radioactive		
		EC	pH	Redox	Major ions	Trace metals	Nitrate/Fluoride	Dissolved gases	Non-Volatile	Volatile	TOC	TOX	Coliform bacteria	Radium	Gross alpha and beta	
Portable Sampling Devices	Grab	Open Bailer	!	G	G	!	!	!	G	!	G	G	G	!	!	G
		Point Source Bailer	!	!	!	!	!	!	G	!	G	!	!	!	!	G
		Passive Diffusion Bags	G	G	G	G	G	G	G	G	Limited constituents	G	G	G	G	G
		Bat Sampler	!	!	!	!	!	!	!	!	!	!	!	!	!	!
		Hydropunch	!	!	!	!	!	!	!	!	!	!	!	!	!	!
		Geoprobe	!	!	!	!	!	!	!	!	!	!	!	!	!	!
		Syringe Sampler	!	!	!	!	!	!	G	!	!	G	G	!	!	!
	Positive Displacement (Submersible)	Gear-drive	!	!	!	!	!	!	!	!	!	!	!	G	!	!
		Bladder Pump	!	!	!	!	!	!	!	!	!	!	!	!	!	!
		Helical Rotor (electrical)	!	!	!	!	!	!	!	!	!	!	!	G	!	!
		Piston Pump (gas drive)	!	G	G	!	!	!	G	!	!	G	G	G	!	!
		Centrifugal (low-rate)	!	!	!	!	!	!	!	!	!	!	!	!	!	!
	Suction Lift	Peristaltic	!	G	G	!	!	!	G	!	G	G	G	!	!	!
			Pneumatic	!	!	!	!	!	!	G	!	G	G	G	!	!

Acronyms and Abbreviations

EC electroconductivity TOC total organic carbon
 Redox oxidation/reduction potential TOX total organic halides

Symbols

! Device is generally suitable for application (assuming device is properly operated and is constructed of suitable materials).
 G Device may be unsuitable or untested for application.

CalEPA. (California Environmental Protection Agency). 2008. Representative Sampling of Groundwater for Hazardous Substances. Guidance Manual for Groundwater Investigations

Nota: si bien CalEPA no recomienda el uso de bombas peristálticas para el posterior análisis de COV, otras fuentes sugieren que sí proporcionan una recuperación adecuada para el estudio de dichas sustancias (Tai, DY, Turner, KS y García, LA, "The use of a Standpipe to Evaluate Ground Water Samplers", Ground-Water Monitoring Review, 1991)