

NGHIÊN CỨU SỬ DỤNG PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH ĐỒNG VỊ $\delta^{15}\text{N}$ VÀ $\delta^{18}\text{O}$ NHẪM XÁC ĐỊNH NGUỒN GỐC NITRAT TRONG MÔI TRƯỜNG NƯỚC SÔNG ĐÁY: MỘT SỐ KẾT QUẢ BƯỚC ĐẦU

Đến tòa soạn 10-11-2019

Lưu Thị Nguyệt Minh, Vũ Đức Lợi, Đỗ Thu Nga

Viện Hóa học, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

Trịnh Anh Đức

Viện Năng lượng Nguyên tử

SUMMARY

ISOTOPE ANALYSES OF $\delta^{15}\text{N}$ AND $\delta^{18}\text{O}$ FOR IDENTIFICATION THE SOURCE OF NITRATE IN DAY RIVER WATER: A PRILIMARY RESULT

The Day river basin located in the delta region of the Red River in the Nord of Vietnam is now suffering strong deterioration of water quality due to rapid population growth, industrialization and economic development. Nitrogen isotopes ($\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{18}\text{O}$) have been used to identify N sources and processes in hundreds of studies over the past several decades. The isotope approach is based on the fact that nitrates from different origins have distinct isotopic signature ranges. Inorganic nitrate fertilizers show significantly higher $\delta^{18}\text{O}$ values compared to most other nitrate sources, whereas their $\delta^{15}\text{N}$ value is generally quite low. In contrast, nitrate derived from organic sources tends to exhibit elevated $\delta^{15}\text{N}$ values, but comparatively low $\delta^{18}\text{O}$ values. This research aims to elucidate the source of pollution by nitrate in aquatic environment based on the isotope analysis. The analysis of nutrient content in water has been carried out through the present of $\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{18}\text{O}$ concentration. The high percentages of these forms suggest the major sources of nitrate may derive from manure and septic waste, fertilizer and precipitate of nutrition in surface water.

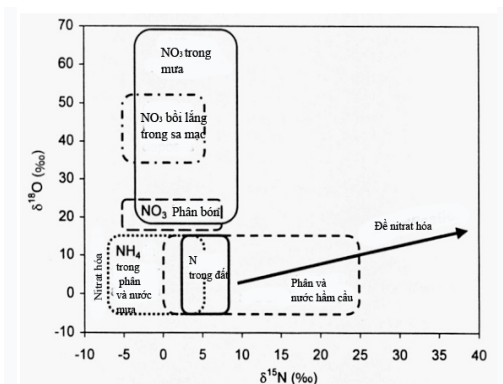
Key words: isotope analysis, sources of nitrate, $\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{18}\text{O}$ concentration, Day river

1. MỞ ĐẦU

Lưu vực sông Đáy với nguồn tài nguyên thiên nhiên phong phú đóng vai trò quan trọng trong sự phát triển kinh tế của đất nước cũng như của khu vực đồng bằng sông Hồng. Tuy nhiên, trong những năm gần đây, lưu vực sông Đáy được biết tới như một điểm nóng về sự xuống cấp của chất lượng nước sông, nguyên nhân chủ yếu là do sự gia tăng nhanh chóng của dân số, quá trình công nghiệp hóa mạnh mẽ và sự phát triển kinh tế của vùng. Chất lượng nước tại nhiều điểm trên sông Đáy bị suy giảm

ngày càng nghiêm trọng đến mức báo động [1], từ thượng nguồn, sự ô nhiễm lan tỏa rất nhanh kết hợp với tình trạng ô nhiễm tại trung và hạ nguồn làm ô nhiễm nặng cả dòng sông Đáy, nguy cơ biến sông Đáy trở thành “dòng sông chết”. Đặc biệt vào mùa khô thì môi trường nước có xu hướng xấu đi do không được pha loãng [2,3,4]. Nước sông có thể bị nhiễm nitơ (amoni hoặc nitrat) từ các nguồn như khí quyển (nước mưa, phân bón, chất thải công nghiệp, nước thải sinh hoạt, chuồng nuôi gia súc hay khoáng địa chất. Phương pháp phân tích đồng vị bền kết hợp

với các phân tích hoá học có thể giúp nhận diện được các nguồn gây ô nhiễm này. Trong lĩnh vực thủy văn môi trường, kỹ thuật đánh dấu đồng vị $\delta^{15}\text{N}$ được xem như là một công cụ hữu hiệu trong việc xác định nguồn gốc nitơ [5,6,7]. Cách tiếp cận này dựa vào sự phụ thuộc giữa các thành phần hoá học của nước và mức độ giàu/nghèo của đồng vị N trong thành phần vì nitơ từ các nguồn khác nhau có giá trị $\delta^{15}\text{N}$ khác nhau [8,9]. Tuy nhiên, trong quá trình xác định nguồn gốc của nitơ nếu chỉ xác định giá trị của $\delta^{15}\text{N}$ sẽ gặp phải nhiều khó khăn, do nhiều nguồn, quá trình chuyển hóa Nitơ có khoảng giá trị $\delta^{15}\text{N}$ chồng lấn lên nhau ($\delta^{15}\text{N}$ trong phân và nước cống có giá trị trong khoảng 7-20‰; trong phân bón tổng hợp xấp xỉ 0‰; từ không khí -11 tới 8‰) do đó để giải quyết vấn đề này người ta tiến hành xác định đồng thời giá trị $\delta^{18}\text{O}$ trong nitrat cùng với $\delta^{15}\text{N}$. Giá trị $\delta^{18}\text{O}$ trong NO_3^- có nguồn gốc từ không khí nằm trong khoảng 30-94‰, từ phân bón tổng hợp là $22 \pm 5\%$, từ quá trình nitrat hóa trong đất <15‰ và từ chất thải và nước cống rất nhỏ. Kết quả đồng thời giá trị $\delta^{18}\text{O}$ và $\delta^{15}\text{N}$ trong mẫu được so sánh với khoảng các giá trị δ trong các nguồn phát thải N mà Kendall và đồng sự đã công bố (2008), từ đó ta có thể rút ra kết luận về nguồn phát thải N tại các khu vực thu thập mẫu nghiên cứu. Hình 1 thể hiện các khoảng giá trị của $\delta^{15}\text{N}$ & $\delta^{18}\text{O}$ trong Nitrat trong các nguồn phát thải và các quá trình chuyển hóa tương ứng.



Hình 1: Khoảng giá trị $\delta^{15}\text{N}$ & $\delta^{18}\text{O}$ trong

nitrat trong các nguồn phát thải và các quá trình chuyển hóa N tương ứng

Trong nghiên cứu này, chúng tôi sẽ tiến hành nghiên cứu sự biến đổi chất lượng nước sông Đáy theo không gian và thời gian thông qua các chỉ tiêu dinh dưỡng cơ bản nitơ (nitrit, nitrat, ammoni, tổng nitơ), kết hợp với giá trị $\delta^{15}\text{N}$ và $\delta^{18}\text{O}$ từ đó xác định được nguồn gốc ô nhiễm nitrat trên sông Đáy.

2. ĐỐI TƯỢNG VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Đối tượng nghiên cứu

Lưu vực sông Đáy nằm ở hữu ngạn sông Hồng, thuộc phần Tây Nam của vùng đồng bằng Bắc Bộ, với diện tích tự nhiên 7900 km², đây là khu vực tập trung đông dân cư, mật độ dân số đạt tới 1250 người trên 1 km², gấp 5 lần mật độ dân cư trung bình của cả nước.

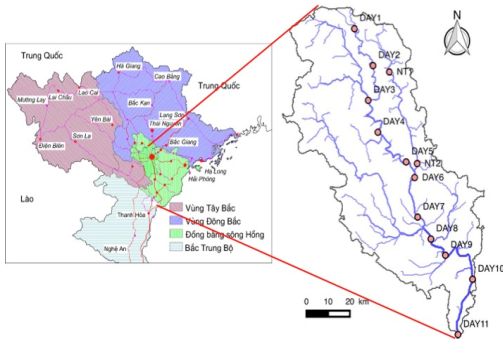
Khí hậu khu vực mang đầy đủ những thuộc tính cơ bản của khí hậu miền Bắc Việt Nam đó là nhiệt đới gió mùa nóng ẩm, mùa đông khá lạnh và ít mưa, mùa hè nắng nóng nhiều mưa, lượng mưa trung bình hàng năm dao động trong khoảng 1600-2200mm.

Chế độ thủy văn của sông Đáy rất phức tạp, chịu ảnh hưởng đồng thời của nhiều yếu tố như: chế độ mưa, chế độ nhiệt, chế độ thủy triều vịnh Bắc Bộ, hệ thống kênh tưới - tiêu và đặc biệt là chế độ thủy văn của sông Hồng. Cũng như mưa, dòng chảy phân bố trên lưu vực cũng không đều, dòng chảy lớn nhất là ở núi Ba Vì, phần hữu ngạn lưu vực có dòng chảy lớn hơn phần tả ngạn. Dòng chảy mùa lũ từ tháng VI - X cũng chiếm 70 - 80% lượng dòng chảy năm, tháng IX là tháng có dòng chảy trung bình tháng lớn nhất chiếm khoảng 20 - 30% lượng dòng chảy năm và lũ lớn nhất năm của sông Đáy cũng thường xảy ra vào tháng IX.

2.2. Phương pháp nghiên cứu

Thời gian và vị trí lấy mẫu: Các mẫu nước được lấy trong 02 đợt (1 đợt tháng 4/2019 đại diện cho mùa khô và 1 đợt vào tháng 6/2019

đại diện cho mùa mưa) tại 11 điểm dọc sông Đáy (D1 đến D11) (hình 2).



Hình 2: Lưu vực sông Đáy ở miền Bắc Việt Nam và các điểm lấy mẫu

- Đập Phùng D1: điểm lấy mẫu đại diện cho chất lượng nước sông Đáy ở thượng nguồn.
- Cầu Mai Lĩnh D2: điểm lấy mẫu đánh giá chất lượng nước sông Đáy trước khi nhận nước sông Bùi.
- Ba Thá D3: điểm lấy mẫu đại diện chất lượng nước sông Đáy sau khi nhận nước từ sông Bùi
- Cầu Tế Tiêu D4: điểm lấy mẫu đánh giá chất lượng nước sông Đáy vùng trung lưu.
- Cầu Quế D5: điểm lấy mẫu đánh giá chất lượng nước sông Đáy trước khi nhận nước sông Nhuệ.
- Cầu Độ D6: điểm lấy mẫu đại diện cho chất lượng nước sông Đáy sau khi nhận nước sông Nhuệ.
- Cầu Đoan Vỹ D7: điểm lấy mẫu đại diện chất lượng nước sông Đáy khi chảy qua địa phận thành phố Ninh Bình
- Cầu Non Nước D8: điểm lấy mẫu đại diện chất lượng nước sông Đáy khi chảy qua địa phận thành phố Ninh Bình
- Đò Thông D9: điểm lấy mẫu đại diện chất lượng nước sông Đáy sau khi nhận nước từ sông Bôi/sông Hoàng Long
- Đò Mười D10: điểm lấy mẫu đại diện chất lượng nước sông Đáy sau khi nhận nước từ sông Đào
- Cửa Đáy D11: điểm lấy mẫu đại diện chất lượng nước vùng cửa sông Đáy

Phương pháp lấy mẫu và bảo quản mẫu: Các mẫu nước được lấy theo đúng tiêu chuẩn Việt nam 5996-1995 và được lọc ngay bằng

giấy lọc GF/F (Whatman). Phần mẫu nước lọc được bảo quản riêng biệt trong lọ nhựa để phân tích các chất dinh dưỡng. Mẫu nước không lọc dùng để phân tích nitơ tổng. Các mẫu khi chưa có điều kiện được phân tích ngay thì được bảo quản lạnh.

Đo đạc tại hiện trường: Các chỉ tiêu hóa lý được đo tại hiện trường sử dụng thiết bị Hydrolab 5a (Mỹ) bao gồm: nhiệt độ, pH, độ dẫn điện ($\mu\text{S}/\text{cm}$), độ đục (NTU), độ muối (‰) và hàm lượng oxy hoà tan DO (mgO_2/l) và thể oxy hóa-khử.

Phân tích tại phòng thí nghiệm:

Các phép phân tích hàm lượng NH_4^+ , NO_3^- , NO_2^- , và N tổng đều dựa theo tiêu chuẩn Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater [10], thực hiện tại Phòng thí nghiệm Hoá phân tích, Viện Hoá học.

Phép đo đồng vị bền trong nitrat được thực hiện tại Cơ quan năng lượng nguyên tử quốc tế IAEA (Áo). Mẫu được lọc qua màng lọc $0,5\mu\text{m}$, sau đó được đựng trong các bình HDPE 100ml đã được tráng rửa sạch với nước đề ion, và được bảo quản lạnh ở -4°C [11]. Nguyên tắc để phân tích là các dạng, hợp chất của nitrat trong nước phải được chuyển thành các dạng khí N_2 , N_2O ... Khí thu được sau đó sẽ được phân tích bằng EA-IRMS (Elemental Analysis - Isotope Ratio Mass Spectrometry) để xác định các giá trị $\delta^{18}\text{O}$ và $\delta^{15}\text{N}$. Phòng thí nghiệm Khoa học Nước (IAEA) sử dụng quá trình biến đổi hóa học hai bước bằng cách sử dụng Cd khử nitrat hòa tan thành nitrit, sau đó là phản ứng axit của nitrit với azide (NaN_3) để tạo ra oxit nitơ (N_2O). N_2O được thanh lọc và bẫy bằng phương pháp đông lạnh trên máy tiền khuếch đại Isoprime Tracegas kết nối với máy quang phổ khối đồng vị IRMS (isotope ratio mass spectrometer). Hệ thiết bị CF-IRMS có độ chính xác $\pm 0,2\text{‰}$ ($\delta^{15}\text{N}-\text{N}_2\text{O}$) và $\pm 0,3\text{‰}$ ($\delta^{18}\text{O}-\text{N}_2\text{O}$), trong đó có sử dụng chất chuẩn nitrate USGS32, USGS34, USGS35. Quy trình xử lý mẫu và phân tích được mô tả theo McIlvin (2005) và Wassenaar (2017) [12.13].

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Đánh giá sự biến đổi chất lượng nước sông Đáy

Trong phần này, chúng tôi đánh giá sự biến đổi chất lượng nước sông dựa trên số liệu quan trắc trong 02 đợt (tháng 4 và tháng 6 năm 2019) tại 11 điểm quan trọng trên sông Đáy.

Hàm lượng NO_3^- tại tất cả các điểm quan trắc đều nhỏ hơn so với giới hạn cho phép (TCVN 5942-1995 cột B) (hình 3a), dao động trong khoảng 0,01 – 4,7mg/l NO_3^- -N. Giá trị lớn nhất ghi nhận được là 4,7mg/l NO_3^- -N tại điểm D9 vào mùa khô. Khu vực này được cho là sử dụng lượng phân bón hóa học khá lớn nên sự rửa trôi trên đất nông nghiệp cũng làm tăng hàm lượng nitrat trong nước sông. Hàm lượng NO_3^- cũng tăng và giảm khá giống với NO_2^- vì NO_2^- là sản phẩm chuyển tiếp từ NH_4^+ sang NO_3^- nên biến đổi này hoàn toàn có thể được giải thích là do cường độ của hoạt động nitrat hoá biến đổi theo mật độ của vi sinh vật và hàm lượng của NH_4^+ trong nước.

Hàm lượng nitrit dao động trong khoảng từ 0 - 0,5 mg/l (hình 3b). Vào các thời điểm quan trắc, phần lớn các giá trị tại các điểm thượng nguồn sông đều lớn hơn giới hạn cho phép của TCVN 5942-1995 cột B. Điển hình tại điểm Cầu Độ D6, điểm quan trắc trên sông Đáy sau khi hợp lưu với sông Nhuệ, hàm lượng nitrit lớn nhất đạt 0,4mg/l, vượt quá 8 lần tiêu chuẩn cho phép.

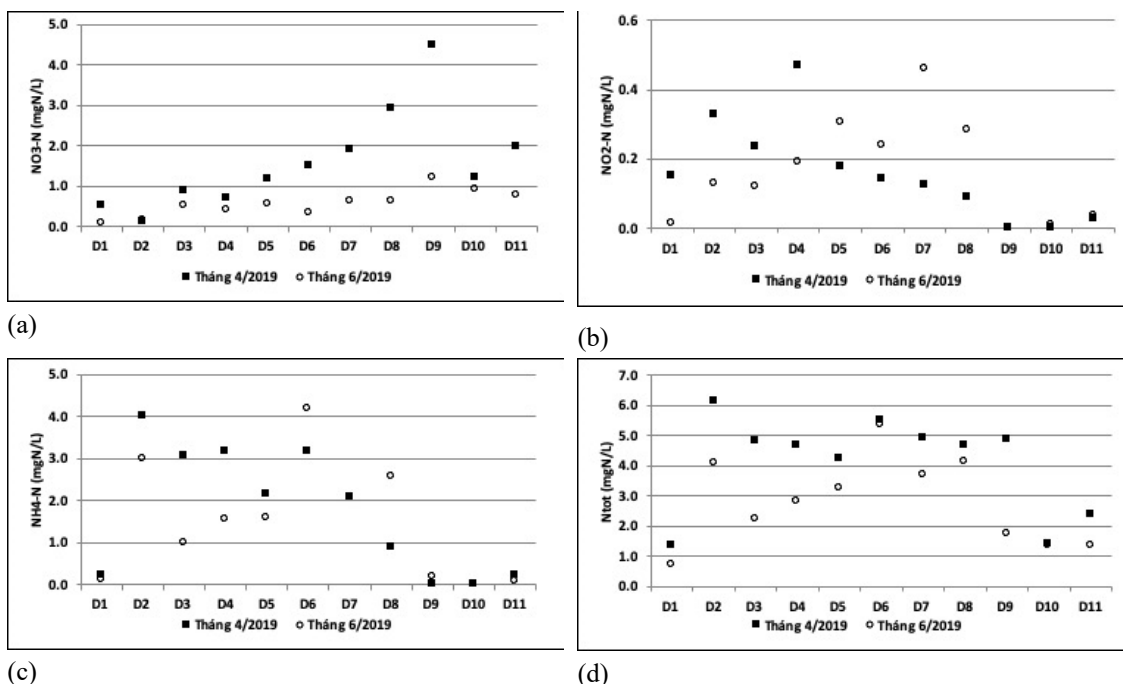
Kết quả phân tích ở hình 3c cho thấy NH_4^+ có xu hướng chịu ảnh hưởng của lượng mưa mạnh nhất (giảm đi vào mùa mưa). Tại các vị trí quan trắc hàm lượng amoni dao động trong khoảng từ 0,04 – 4 mg/l. Vào các tháng mùa khô, hàm lượng amoni tại Mai Lĩnh cho giá trị lớn hơn giới hạn cho phép từ 1,5 - 6,6 lần do hai điểm này chịu nhiều ảnh hưởng của nước thải sinh hoạt. Hàm lượng NH_4^+ trung bình trong mùa khô gấp khoảng 1,5 – 5 lần so với mùa mưa, vì mùa khô yếu tố pha loãng của nước mưa là rất ít. Điểm D1, D9, D10, D11 chưa có dấu hiệu nhiễm amoni. Hàm lượng amoni trong các tháng thay đổi không đáng kể do lưu lượng nước sông khá lớn và các điểm này ít chịu ảnh hưởng của nước thải sinh hoạt.

Kết quả phân tích mẫu nước tại Cầu Độ cho thấy, hàm lượng các chất dinh dưỡng trong nước tại đây đã giảm đáng kể so với điểm Ba Đa và Mai Lĩnh Nguồn nước sông tại đây

chủ yếu là từ thượng nguồn sông Nhuệ và Châu Giang. Qua quá trình lắng đọng và tự làm sạch nên chất lượng nước được cải thiện thêm chút ít, tuy nhiên hàm lượng DO vẫn còn thấp < 5.0 mg/l, không đạt tiêu chuẩn nước mặt loại A: NO_2^- -N cao hơn giới hạn cho phép TCVN 5942-1995 cột B là 1,44 – 7,45 lần, các thông số khác chưa vượt tiêu chuẩn.

Tại Cửa Đáy D11: Các kết quả cho thấy, cùng với sự đóng góp đáng kể của lưu lượng nước, chất lượng nước có xu hướng tốt dần từ thượng nguồn về hạ lưu. Do nhập lưu của hệ thống sông Hoàng Long và một phần nước sông Hồng chảy vào thông qua sông Đào, các nguồn dinh dưỡng trong nước đã giảm hẳn, hàm lượng DO cũng tăng do quá trình hòa trộn mạnh. Nhìn chung, vào mùa khô và mùa mưa chất lượng nước sông đều tốt. Quá trình tiêu thụ mạnh N bởi thực vật nổi, động vật nổi và các nhóm sinh vật khác dẫn đến giảm hàm lượng N trong nước. Kết quả quan trắc thực tế đã chứng tỏ chất lượng nước tại đây đã có khả năng tự hồi phục tốt.

Mặc dù hàm lượng tổng Nito chưa được quy định trong TCVN 5942-1995 cột B, nhưng xét chất lượng nước của hai sông trên các đoạn Mai Lĩnh, Cầu Độ, Cửa Đáy, kết quả quan trắc cho thấy hàm lượng tổng Nito ở Mai Lĩnh vẫn lớn nhất (hình 3d). Điều này chứng tỏ môi trường nước ở thượng nguồn của sông Đáy và sông Nhuệ bị ô nhiễm, hầu hết các thông số đều cao hơn TCCP. Nguyên nhân do đây là điểm tiếp nhận nước thải từ Hà Nội đổ về và cũng là điểm tập trung các khu dân cư và cụm công nghiệp trên lưu vực sông Nhuệ. Chất lượng nước sông Nhuệ, như đã trình bày ở trên, không phụ thuộc vào mùa mà chịu ảnh hưởng trực tiếp của sự vận hành các đập trên hệ thống sông, đặc biệt là đập Liên Mạc lấy nước từ sông Hồng và đập Thanh Liệt nhận nước từ sông Tô Lịch. Khi đập Liên Mạc được mở, sông Nhuệ nhận nước sông Hồng, nên làm giảm tình trạng ô nhiễm rõ rệt. Khi đập Thanh Liệt mở, sông Nhuệ nhận nước sông Tô Lịch, hệ thống nước thải của thành phố Hà Nội nên chất lượng môi trường nước sông Nhuệ suy giảm.



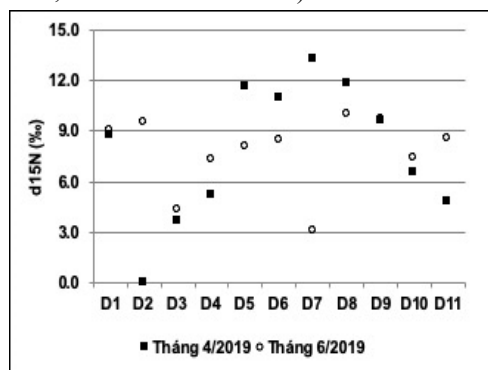
Hình 3. Diễn biến hàm lượng các dạng của nitơ trên lưu vực sông Đáy trong 2 đợt lấy mẫu

3.2. Đồng vị N và O trong nitrat trong nước sông Đáy

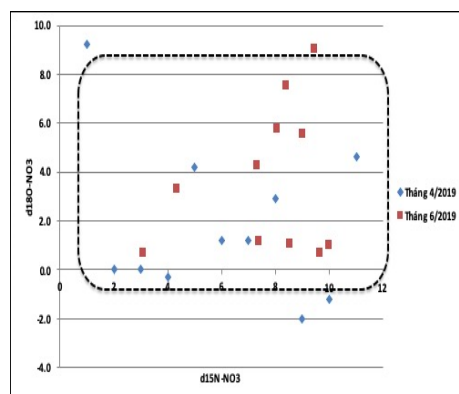
Hình 4 chỉ ra sự khác biệt rõ ràng giữa các giá trị $\delta^{15}\text{N}$ tại các điểm lấy mẫu dọc sông từ thượng nguồn đến hạ lưu. Giá trị $\delta^{15}\text{N}$ tăng dần từ điểm D1 đến D7, từ 0,3‰ (ứng với giá trị $\delta^{15}\text{N}$ trong đất) tới 13,2‰ (ứng với giá trị $\delta^{15}\text{N}$ trong nước hầm cầu tiêu hoặc chất thải của động vật). Điều này có thể được lý giải do sự pha trộn nước từ nhiều nguồn khác nhau từ các nhánh sông khác hoặc giữa 2 điểm này đã có nhiều quá trình sinh hóa học làm sự phân mảnh đồng vị ^{15}N diễn ra mạnh. Tuy nhiên sau điểm D7 (đoạn Ninh Bình) thì giá trị $\delta^{15}\text{N}$ giảm dần, nguyên nhân chủ yếu là do sông Đáy bắt đầu nhận nước từ sông Hồng, nước sông bị pha loãng nên giảm hàm lượng chất dinh dưỡng ở đây.

Hình 5 thể hiện mối liên hệ giữa $\delta^{15}\text{N}$ và $\delta^{18}\text{O}$ trong các mẫu nước sông được thu thập. Giá trị $\delta^{15}\text{N}$ tại các điểm này thay đổi từ 0 – 13,2‰ và giá trị $\delta^{18}\text{O}$ thay đổi từ -2,0 tới 9,2‰. Vị trí lấy mẫu D2 vào mùa khô có giá trị $\delta\text{N}^{15} = 0\text{‰}$ and $\delta\text{O}^{18} = 0\text{‰}$, khoảng giá trị này chỉ ra nitrat có nguồn gốc chủ yếu từ nước mưa. Ngoài ra tại hầu hết tất cả các điểm lấy mẫu khác nguồn phát thải nitơ là từ phân bón, chất thải động vật và chất thải hầm cầu tiêu (δN^{15} từ -5‰ tới

25‰; δO^{18} từ -4‰ tới 15‰).



Hình 4: Biến thiên hàm lượng $\delta^{15}\text{N}$ tại các điểm trên sông Đáy



Hình 5: Mối tương quan hàm lượng $\delta^{15}\text{N}$ và $\delta^{18}\text{O}$ trong nước sông Đáy

4. KẾT LUẬN

Quá trình quan trắc/phân tích đánh giá hiện trạng chất lượng nước hệ thống sông Đáy-Nhuệ cho thấy môi trường nước lưu vực sông Nhuệ - sông Đáy vẫn đang diễn biến phức tạp: Trên sông Đáy: tại một số đoạn sông chảy qua các khu vực đô thị, khu công nghiệp, làng nghề hàm lượng NO_2^- , NH_4^+ , đã vượt quá tiêu chuẩn còn DO không đạt tiêu chuẩn cho phép TCVN 5942-1995 cột B Hàm lượng các chất hữu cơ, các chất dinh dưỡng (N, P) tăng theo chiều từ thượng nguồn đến hạ lưu nhưng trước khi đổ ra biển hệ thống sông Đáy

Kết quả thu được từ việc truy tìm nguồn gốc ô nhiễm N thông qua việc phân tích 2 đồng vị bền ^{15}N và ^{18}O trong nitrat trong nước sông cũng chỉ ra nguồn gốc phát thải của N chủ yếu tới từ phân bón, nguồn chất thải động vật và nước thải hầm cầu

Từ những kết quả nghiên cứu trên chúng tôi đề xuất cần tiếp tục quá trình quan trắc định kỳ trong thời gian dài để rút ra được các quy luật biến động, từ đó sẽ có giải pháp khắc phục và bảo vệ nguồn nước nói chung, bảo vệ cân bằng hệ sinh thái thủy vực nói riêng, có hiệu quả hơn.

Lời cảm ơn: Nghiên cứu này thực hiện trong khuôn khổ đề tài cơ sở cấp Viện Hoá học năm 2019 " *Nghiên cứu sử dụng phương pháp phân tích đồng vị $\delta^{15}\text{N}$ nhằm xác định nguồn gốc gây ô nhiễm của các chất dinh dưỡng trong môi trường nước thuộc lưu vực sông Đáy*".

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Nguyễn Văn Cư và cộng sự. Báo cáo tổng kết đề án: Xây dựng đề án tổng thể bảo vệ môi trường lưu vực sông Nhuệ và sông Đáy, Viện Địa lý. Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam, 2005
- [2] Le T.P.Q., Billen G, Garnier J, Théry S, Ruelland D, Nghiem X.A., Chau V.M., 2010.

Nutrient (N, P, Si) transfers in the subtropical Red River system (China and Vietnam): Modelling and budget of nutrient sources and sinks. Asian Earth Sciences 37(3):259-274

[3] Luu T.N.M., Garnier J., Billen G., Le T.P.Q., Némery J., Orange D., Le L.A., 2012. N, P, Si budgets for the Red River Delta (Northern Vietnam): How the delta affects river nutrient deliveries to the sea. Biogeochemistry

[4] Orange D., Luu Thi Nguyet Minh, Le Thi Phuong Quynh, Tran Hong Thai, Julien Nemery, Le Lan Anh, Billen G., Garnier J., Vachaud G., 2013. Water balance and nutrient delivery in a densely populated delta for a future sustainable environment. Proceedings of HP1, IAHS-IAPSO-IASPEI Assembly, Gothenburg, Sweden, July 2013 (IAHS Publ. 358, 2013)

[5] Burns DA, Boyer EW, Elliott EM, Kendall C (2009) Sources and transformations of nitrate from streams draining varying land uses: evidence from dual isotope analysis. J Environ Qual 38(3):1149–1159

[6] Kendall, C. & Aravena, R., (2000), "Nitrate isotopes in groundwater systems in Environmental Tracers in Subsurface Hydrology", Eds P. Cook & A. Herczeg, p.261–297

[7] Kendall, C., Elliott, E. M. & Wankel, S. D. Tracing anthropogenic inputs of nitrogen to ecosystems. Stable isotopes in ecology and environmental science 375–449 (2008).

[8] Li, S. L. et al. Assessment of the sources of nitrate in the Changjiang River, China using a nitrogen and oxygen isotopic approach. Environ. Sci. Technol. 44, 1573–1578 (2010).

(Xem tiếp Tr. 225)