

ĐÁNH GIÁ NGUỒN GỐC CÁC HỢP CHẤT NITƠ GÂY Ô NHIỄM NGUỒN NƯỚC HỒ TUYỀN LÂM BẰNG TỈ SỐ ĐỒNG VỊ BÊN ($\delta^{15}\text{N-NO}_3$) VÀ CÁC CHỈ THỊ HÓA LÝ

Tình trạng quá tải và rửa trôi các chất ô nhiễm, đặc biệt là Các hợp chất nitơ (nitrat và amoni), trong lưu vực sử dụng có loại hình sử dụng đất đa dạng gây áp lực lên chất lượng nước mặt. Sự dư thừa chất dinh dưỡng nitơ trong môi trường nước gây ra hiện tượng phú dưỡng dẫn đến các ảnh hưởng xấu đến hệ thủy sinh và cuối cùng nó có thể ảnh hưởng đến sức khỏe của con người thông qua chuỗi thức ăn.

Mục đích của nghiên cứu này là đánh giá nguồn gốc nitơ có thể ảnh hưởng đến chất lượng nước mặt tại một tiểu lưu vực của hồ Tuyền Lâm thuộc tỉnh Lâm Đồng bằng cách sử dụng các thông số hóa lý của nước kết hợp với tỷ số đồng vị bên của nitơ trong nitrat ($\delta^{15}\text{N-NO}_3$). Các số liệu đã cho thấy rằng các hợp chất của nitơ của khu vực nghiên cứu đến từ ít nhất ba nguồn: Thành phần hữu cơ của đất bị phân hủy hữu cơ đất, phân bón vô cơ và chất thải nước từ khu dân cư. Ở các khu vực canh tác cây hàng năm và gần khu dân cư, sự đóng góp của phân vô cơ vào tổng hàm lượng nitrat đã được ước tính, dựa trên các giá trị $\delta^{15}\text{N-NO}_3$ là hơn 60% và sự đóng góp nước thải là khoảng 35-40%. Đây là lần đầu tiên tỉ số đồng vị ^{15}N trong nitrat ($\delta^{15}\text{N-NO}_3$) được sử dụng như một công cụ để đánh giá và xác định nguồn dinh dưỡng trong môi trường nước.

Các kết quả bước đầu của nghiên cứu này sẽ giúp cho các nhà quản lý môi trường địa phương trong việc phát triển các chiến lược phù hợp để giảm thiểu tình trạng ô nhiễm do nitrate trong lưu vực Hồ Tuyền Lâm.

1. MỞ ĐẦU

Nhiều năm qua, các ngành nông nghiệp (bao gồm chăn nuôi và trồng trọt), lâm nghiệp, khai thác mỏ, các hoạt động công nghiệp và đô thị đã có nhiều tác động tiêu cực đến môi trường ở lưu vực sông suối. Tình trạng này ngày càng trở nên nghiêm trọng trong những thập kỷ qua do các hoạt động nông nghiệp, đô thị hóa và công nghiệp hóa đang phát triển nhanh chóng dẫn đến những thay đổi lớn và tăng áp lực đối với tài nguyên đất và nước. Các tác động này gây xói mòn, suy thoái đất; tích lũy trầm tích và các chất gây ô nhiễm nước mặt ở khu vực hạ lưu. Quá trình này làm bồi lắng các hồ chứa và các kênh phân phối nước,

giảm chất lượng nước và suy thoái môi trường sống và hệ sinh thái thủy sinh.

Quá trình xói mòn vùng thượng lưu gây ô nhiễm đến chất lượng nước ở vùng hạ lưu, đặc biệt là ô nhiễm nitrat và các chất hữu cơ. Các nguồn ô nhiễm do các hợp chất nitơ trong nước chủ yếu do mưa, bón phân đạm trong nông nghiệp, nước thải công nghiệp, nước thải sinh hoạt đô thị, hệ thống tự hoại, thức ăn gia súc, chất hữu cơ của đất tự nhiên và lắng đọng khí quyển.

Việc đánh giá và xác định được nguồn gốc bổ cấp các hợp chất nitơ vào nước sẽ giúp đưa ra các biện pháp cải thiện được tình trạng ô nhiễm chất

lượng nước mặt, cũng như giúp cơ quan quản lý đưa ra những biện pháp hiệu quả trong quản lý và quy hoạch sử dụng đất.

2. TỔNG QUAN

2.1. Ô nhiễm nguồn nước mặt do các hợp chất nito

Các nghiên cứu gần đây chỉ ra rằng nitơ là nguyên tố chuyển hóa nhanh nhất trong chu trình sinh địa hóa. Một trong những thách thức liên quan đến nitơ tồn dư trong môi trường đó là việc thiếu các thông tin về quy mô của các lưu vực đang diễn ra tình trạng di chuyển N, bao gồm động học các chất dinh dưỡng và mối tương quan của chúng trong hệ sinh thái trên cạn và dưới nước. Một lượng dư N trong các môi trường khác nhau có thể gây tác động xấu đến chất lượng đất và nước, gây ra tình trạng chuyển hóa các khí nhà kính vào khí quyển. Các dòng chảy bị ảnh hưởng bởi hoạt động canh tác nông nghiệp sẽ nhận được một lượng lớn N (nitrat, amoni, nito hữu cơ) từ đất. Về cơ bản, khi đất trồng được bón phân sẽ diễn ra tình trạng gia tăng nhanh chóng N trong chu trình, tạo nên lượng N dư thừa và làm tăng khả năng phát tán N vào các dòng chảy. N-NO₃ là dạng chiếm ưu thế của N, có khả năng hòa tan tốt và dễ dàng thẩm thấu trong đất. Amoni có thể bị oxy hóa thông qua quá trình nitrat hóa thành NO₃ trong đất nông nghiệp (Marieala A.Yevenes, 2016).

Tất cả các nguồn nitơ tiềm tàng gây ô nhiễm nguồn nước mặt chủ yếu là ở dạng nitrate. Theo các nghiên cứu, có mối tương quan mạnh mẽ sự phóng thích nitrat và tỷ lệ phần trăm đất đai sử dụng trong các lưu vực. Lượng nitrat dư xâm nhập vào các thủy vực chủ yếu thông qua các nguồn khuếch tán (các dòng chảy bề mặt và do đất trời) hơn là các nguồn điểm. Việc đánh giá ô nhiễm nitrat thường gặp khó khăn khi áp dụng đối với quy mô nhỏ hơn ở các lưu vực. Những

khó khăn này có thể là: sự không đồng nhất về cảnh quan; mối tương quan về không gian của vùng đất nghiên cứu trong lưu vực có thể che lấp các tác động có thể có trong lưu vực; ảnh hưởng của tính thời vụ đến số lượng nguồn bổ cấp nitrat và đến sự đáp ứng của hệ thủy sinh; sự xuất hiện của nhiều nguồn đóng góp nitrat trong một vùng đất có cùng mục đích sử dụng (Johannsen và cộng sự 2008; Kellman và Hillaire Marcel 2003; Kendall và cộng sự. 2007).

2.2. Thành phần đồng vị, sự phân đoạn đồng vị

Các đồng vị tự nhiên và nhân tạo đã và đang được sử dụng trong các nghiên cứu địa hóa thủy văn dựa trên đặc tính phân bố rộng rãi của chúng. Một đồng vị được chọn là một chỉ thị hiệu quả thì phải có sự khác biệt tương đối lớn về khối lượng của các đồng vị phổ biến và đồng vị hiếm của nguyên tố đó. Hơn nữa, đồng vị hiếm phải hiện diện ở mức độ đáng kể nhưng phải thấp hơn đáng kể so với đồng vị phổ biến [Kendall and McDonnell, 1998; Xue, 2009; Kendall and Caldwell, 1998; Kendall, 1998].

Phân đoạn đồng vị tạo ra các thành phần đồng vị đặc trưng là lý do cơ bản áp dụng chỉ thị đồng vị trong nghiên cứu xác định nguồn. Phân đoạn đồng vị là sự phân chia của các đồng vị nặng và đồng vị nhẹ không tương ứng/ tỷ lệ giữa chất phản ứng và sản phẩm tạo thành. Quá trình này xảy ra do khối lượng nguyên tử và lực liên kết phụ thuộc vào đồng vị (Cravotta, 1997). Do đó, các đồng vị của cùng một nguyên tố có tính chất hóa học và vật lý khá khác nhau, có thể dẫn đến phân đoạn đồng vị phụ thuộc vào khối lượng. Những ảnh hưởng này xảy ra ở mức độ lớn hơn với nhiệt độ thấp và biến mất khi nhiệt độ tăng lên [Kendall and Caldwell, 1998].

Như vậy, thành phần đồng vị trong một thủy vực cụ thể không chỉ phản ánh thành phần của nguồn ban đầu hoặc nguồn đóng góp có thành phần khác nhau nhưng có thể chịu ảnh hưởng bởi phân

đoạn đồng vị trong quá trình vận chuyển và biến đổi hóa học của các hợp chất [C. Fenech, 2012].

Chỉ thị đồng vị thường được ứng dụng trong nghiên cứu các quá trình môi trường bởi các lý do sau:

- Nước bắt nguồn từ những địa điểm và thời điểm khác nhau có thành phần đồng vị khác nhau;
- Các đồng vị môi trường được xem là ít tương tác với các thành phần trong thủy vực;
- Những thay đổi về tỉ số đồng vị các chất thường xảy ra theo hướng có thể dự báo và có thể nhận biết được.

2.3. Ứng dụng kỹ thuật đồng vị bền trong đánh giá nguồn gây ô nhiễm nước do các hợp chất nitơ

Các dạng nitơ trong dòng chảy từ vùng đất canh tác nông nghiệp gồm nitrate, amoni và nitơ hữu cơ (ở dạng hòa tan và dạng hạt). Nitrat là một chất ô nhiễm điển hình thường được áp dụng kỹ thuật đồng vị làm chỉ thị đã được nghiên cứu trên thế giới. Hầu hết các nguồn nitơ liên quan lẫn nhau trong chu trình sinh hóa nitơ và có thể xác định được sự khác biệt về thành phần đồng vị của các vật chất nguồn chứa nitơ. Hơn nữa, cả N và O trong nitrate đều có các đồng vị bền tồn tại trong tự nhiên, có thể khai thác trong các nghiên cứu chỉ thị đồng vị (Cravotta, 1997; Kellman and Hillaire-Marcel, 1998; Nestler et al., 2011; Xue, 2009).

Xác định nguồn gốc của nitrat trong một vùng cảnh quan đa mục đích sử dụng đất đã là một vấn đề được quan tâm trong những năm qua. Các nghiên cứu nhấn mạnh rằng chu trình nitơ trong lưu vực là một hệ thống sinh học rất phức tạp nên việc phân vùng các nguồn nitrat tiềm tàng là một thách thức đáng kể. Việc sử dụng các chỉ thị tự nhiên để theo dõi nguồn gốc là một phương pháp khác trực tiếp hơn để phân biệt nguồn gốc nitrat. Các chỉ thị này có thể là các coliform phân, được

phẩm và độ phổ cập tự nhiên của các đồng vị bền (Xue et al. 2009). Việc phân tích đồng vị bền đặc trưng là do các đồng vị bền này có thể theo dõi nitơ khi nó đang di chuyển trong chu trình. Kỹ thuật này có thể giúp nhận biết cả nguồn gốc của nitrat và cơ chế phân phối cũng như biến đổi của nó.

Hầu hết việc phân tích thành phần đồng vị trong hợp chất nitrate là để xác định nguồn gốc và ước tính định tính nguồn đóng góp. Một số vấn đề chính trong các nghiên cứu đồng vị là:

- Những nguồn chứa nitơ khác nhau có thể có sự chồng chéo về thành phần các đồng vị;
- Các nguồn chứa có thể có sự sai khác về thành phần đồng vị một cách đáng kể theo không gian và thời gian;
- Phân đoạn đồng vị có thể che mờ thành phần đồng vị đặc trưng.

Những giới hạn này có thể được giảm thiểu bằng cách sử dụng đa đồng vị, đa chỉ thị và tận dụng các dữ liệu về thủy hóa học [C. Fenech, 2012].

2.3.1. $\delta^{15}\text{N}$ trong nitrate

Nitơ có số oxi hóa từ + 5 (NO_3^-) đến -3 (NH_4^+) trong các hợp chất, tạo nên một dải rộng các thành phần đồng vị. Tính chất này hỗ trợ trong việc phân biệt các nguồn gốc của nitrat. Thành phần $\delta^{15}\text{N}$ của hầu hết các vật chất trong lục địa nằm trong khoảng từ - 10‰ đến + 25‰. Đồng vị bền ^{15}N trong nitrat đã được dùng để nghiên cứu nguồn gốc và quá trình biến đổi và mất mát nitơ từ khu vực canh tác thâm canh đến các hồ chứa trong lưu vực. Việc xác định ^{15}N trong nitrat và amoni đã được dùng để nghiên cứu nguồn gốc và quá trình dẫn đến sự biến đổi và mất mát nitơ từ khu vực nông nghiệp thâm canh đến vùng hạ lưu.

Các giá trị $\delta^{15}\text{N}$ khác nhau cho phép phân biệt một số nguồn gốc nitrate khác nhau. Tuy nhiên, có rất nhiều các nguồn khác không thể phân biệt được trên cơ sở này. Ví dụ, nước thải và phân bón

nitrate có hiện tượng chồng lấp về giá trị $\delta^{15}\text{N}$ nên khó có thể phân biệt 2 nguồn này với nhau. Nitrate trong nước thải từ hệ thống tự hoại nằm trong dải (từ +8‰ đến +11‰) trong khi nitrate trong phân bón nằm trong dải cao hơn (từ +10‰ đến + 25‰) (Kendall et al.2007)

2.3.2. Sử dụng kết hợp các đồng vị

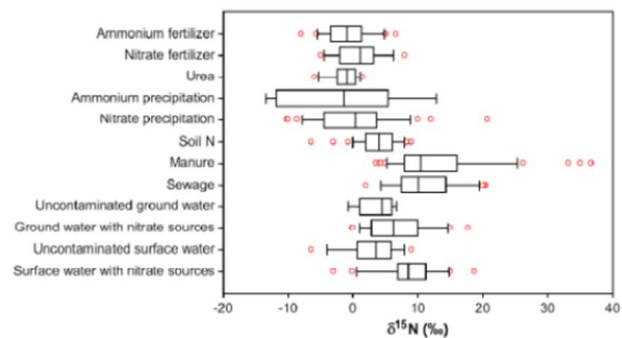
Nguồn gốc của nitrate trong các vùng khác nhau có thể khác nhau ngay cả với vùng có quy mô nhỏ. Mỗi liên hệ giữa hàm lượng nitrate trong nước ngầm và nước mặt, cũng như việc định lượng nitrate từ một nguồn cung cấp nào đó là rất phức tạp bởi nhiều yếu tố khác nhau. Chúng bao gồm sự xuất hiện của nhiều nguồn bổ cấp đầu vào, sự hiện diện của các nguồn điểm và nguồn không điểm chồng chéo, sự hiện diện đồng thời của các quá trình sinh địa hóa làm thay đổi nồng độ nitrate, sự hiện diện của nhiều yếu tố khác nhau ảnh hưởng đến hàm lượng nitrate (hoạt động của con người, địa hóa và khí hậu) và sự phụ thuộc khác nhau một cách đáng kể theo thời gian về lượng mưa dẫn đến sự biến thiên qua các năm.

Cho đến nay, đã có nhiều nghiên cứu áp dụng đồng vị kép trong nghiên cứu thủy văn. Hầu hết các nghiên cứu tập trung vào xác định và định lượng sự phát tán của nitrate vào các lưu vực. Tuy nhiên, phương pháp đồng vị kép thực sự hữu ích trong việc phân biệt nhiều nguồn nitrate khác nhau. Việc kết hợp đồng vị $\delta^{18}\text{O}$ và $\delta^{15}\text{N}$ trong nitrat đã đánh giá được nguồn đóng góp chính vào hệ thống sông Hồng chủ yếu có nguồn gốc nhân tạo (quá trình canh tác nông nghiệp và đô thị hóa) chứ không phải do lắng đọng khí quyển (Tạ Thị Thảo, 2016). Ví dụ đối với phân bón nitrate và

phân đạm là không thể thực hiện được với việc chỉ sử dụng riêng rẽ $\delta^{15}\text{N}$. Phương pháp này cũng không áp dụng được đối với nitrate trong nước thải và phân bón.

2.3.3. Các chỉ thị địa hóa

Nhiều nghiên cứu đã tiến hành để phân biệt nguồn chứa nitrate từ nước thải và phân bón nitrate. Bao gồm kết hợp $\delta^{15}\text{N}$ và $\delta^{18}\text{O}$ với các loại hình sử dụng đất hoặc các thông số hóa lý của nước như pH, độ dẫn, N-NH_3 và N-NO_3 , Cl, hàm lượng hữu cơ hòa tan, cacbon và nitơ vô cơ.



Hình 1. Dải giá trị $\delta^{15}\text{N}$ trong các nguồn đóng góp khác nhau (Xue et al.2009)

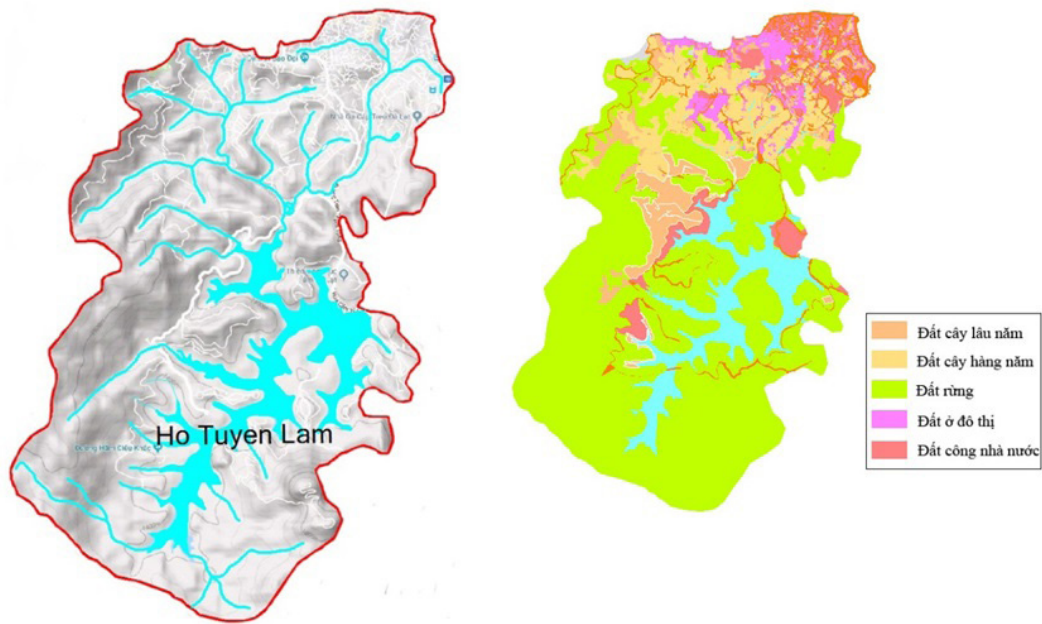
3. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

3.1. Đặc điểm, điều kiện tự nhiên của khu vực nghiên cứu

Đà Lạt có địa hình chủ yếu là bình nguyên và núi cao, đồng thời, mưa tập trung theo mùa với cường độ lớn nên quá trình xói mòn, rửa trôi đất xảy ra mạnh mẽ, đặc biệt trên các sườn đồi có lớp phủ thực vật mỏng. Hiện tượng bào mòn rửa trôi đang diễn ra mạnh trên vùng đất dốc và đất trống, đồi trọc trên khắp địa bàn thành phố.

Bảng 1. Số liệu Khí tượng thủy văn năm 2019 tại Đà Lạt

Tháng	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Nhiệt độ, °C	16	17	19	20	21	20	20	19	19	19	18	17
Lượng mưa, mm	7	0	100	189	538	560	560	284	655	165	168	0
Số ngày mưa, ngày	5	0	11	16	20	13	13	20	24	22	8	0



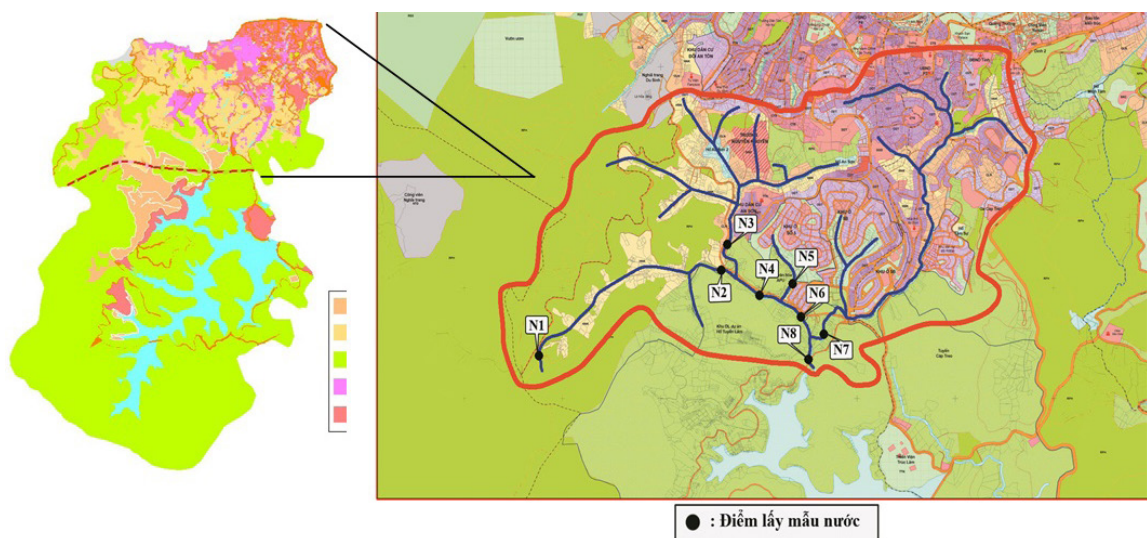
Hình 2. Bản đồ địa hình (trái) và hiện trạng sử dụng đất (phải) khu vực nghiên cứu

Với dung tích hơn 31 triệu m³ nước có được từ một lưu vực rộng 33 km², Hồ Tuyên Lâm nằm trong hệ thống thủy lợi Tuyên Lâm – Định An – Quảng Hiệp có nhiệm vụ: Tưới cho 2750 ha đất canh tác nông nghiệp; cấp nước sinh hoạt cho 18.000 người ở Đức Trọng và 3,5 triệu m³ nước trong một năm cho thành phố Đà Lạt; hết hợp cấp nước phục vụ phát điện trên kênh chính Quảng Hiệp có công suất 500 kW và phục vụ du lịch. Vùng lưu vực với đa dạng loại hình sử dụng đất khác nhau, tác động không nhỏ đến chất lượng

nước hồ Tuyên Lâm.

3.2. Khảo sát và thiết kế khu vực lấy mẫu

Dựa vào bản đồ sông suối và hướng dòng chảy tại khu vực khảo sát đã được lựa chọn (hình 3). Mẫu nước được thiết kế lấy tại các dòng chảy đặc trưng cho nguồn nước từ các nhánh bổ cấp chính vào vùng tiểu lưu vực: vùng đất rừng, vùng sản xuất nông nghiệp và khu dân cư. Sau đó tiến hành khảo sát thực địa để chọn điểm lấy mẫu nước thích hợp. Mẫu được lấy 2 đợt vào cuối mùa khô (tháng 5/2019) và cuối mùa mưa (tháng 10/2019).



Hình 3. Tiểu lưu vực nghiên cứu (trái) và vị trí thu góp mẫu (phải)

Bảng 2. Mô tả vị trí thu góp mẫu nước

STT	Tên mẫu	Vị trí
1	N1	Nguồn nước vùng rừng
2	N2	Nguồn nước vùng rừng và sản xuất nông nghiệp
3	N3	Nguồn nước vùng sản xuất nông nghiệp và thải sinh hoạt
4	N4	Nhập dòng từ các nhánh N1, N2, N3
5	N5	Nguồn nước vùng sản xuất nông nghiệp
6	N6	Nhập dòng từ các nhánh N1, N2, N3, N4, N5
7	N7	Nguồn nước vùng sản xuất nông nghiệp và thải sinh hoạt
8	N8	Nước dòng nhập khu vực cầu suối Tia (Nhập dòng N1, N2, N3, N4, N5, N6, N7) trước khi đổ vào Hồ Tuyên Lâm

4. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

4.1. Kết quả

4.1.1. Phân tích các chỉ tiêu vật lý

Các chỉ tiêu vật lý được đo ngay khi thu thập mẫu bằng các thiết bị hiện trường: Nhiệt độ, DO (Máy đo oxy hòa tan cầm tay Senso Direct Oxi200 - Đức); độ dẫn điện, độ muối, tổng chất rắn hòa tan, suất điện trở riêng (Máy đo độ dẫn cầm tay AL20Con - Đức); độ đục (Máy đo độ đục Turbidimeter Al250T-IR - Đức).

Bảng 3. Kết quả phân tích các chỉ tiêu vật lý trong mẫu nước

TT	Tên mẫu	Nhiệt độ, °C	Oxy hòa tan, mg/l	Độ dẫn, µS/cm	Tổng chất rắn lơ lửng, mg/l	Độ đục, NTU
Tháng 5, 2019						
1	N1	21,7	4,51	24,7	18	7,03
2	N2	29,2	3,90	53,7	36	30,3
3	N3	26,2	4,40	138,9	94	28,6
4	N4	27,8	3,85	86,6	59	30,1
5	N5	26,7	3,90	124,5	84	31,2
6	N6	25,8	3,97	85,2	59	22,1
7	N7	24,6	3,57	378,0	267	7,17
8	N8	25,8	3,52	33,8	161	19,7
Tháng 10, 2019						
1	N1	22,1	4,34	19,8	15	6,29
2	N2	27,2	5,26	46,1	35	18,2
3	N3	25,9	4,99	117,6	89	6,41
4	N4	26,3	4,41	79,1	60	12,0
5	N5	26,6	3,88	136,0	103	35,2
6	N6	26,0	4,04	82,5	63	14,3
7	N7	25,5	3,96	249,0	189	9,57
8	N8	25,7	3,56	166,6	126	12,5

4.1.2. Phân tích các chỉ tiêu hóa học và vi sinh

Các chỉ tiêu hóa học và vi sinh phân tích tại Trung

tâm Phân tích – Viện Nghiên cứu hạt nhân: NH_4^+ , PO_4^{3-} , NO_3^- , Coliform, Tổng N, và Tổng P.

Bảng 4. Kết quả phân tích các chỉ tiêu hóa học và vi sinh trong mẫu nước

TT	Tên mẫu	NH_4^+ , mg/L	PO_4^{3-} , mg/L	NO_3^- , mg/L	Coli form, MPN/100mL	N, mg/L	P, mg/L
Tháng 5, 2019							
1	N1	0,03	0,34	0,28	-	-	-
2	N2	0,05	0,26	1,50	-	-	-
3	N3	0,12	0,24	2,43	-	-	-
4	N4	0,08	0,26	0,45	-	-	-
5	N5	1,00	0,24	1,02	-	-	-
6	N6	0,10	0,41	2,12	-	-	-
7	N7	6,30	0,39	1,24	-	-	-
8	N8	3,50	0,54	0,83	-	-	-
Tháng 10, 2019							
1	N1	0,03	0,09	0,21	460	1,52	0,22
2	N2	0,17	0,16	2,49	2400	1,61	0,10
3	N3	0,35	0,08	5,55	2400	1,60	0,10
4	N4	0,17	0,14	6,66	4600	1,91	0,33
5	N5	2,70	0,20	4,80	7500	1,53	0,17
6	N6	0,03	0,14	6,41	2100	1,52	0,10
7	N7	0,25	0,73	8,48	1100	1,50	0,11
8	N8	0,11	0,39	6,45	11000	1,51	0,12
QCVN08-MT:2015/BTNMT (B1)		0,9	0,3	10	7500	-	-

4.1.3. Phân tích thành phần đồng vị $\delta^{15}\text{N}$

$\delta^{15}\text{N}$ phân tích tại Phòng Thí nghiệm Thủy văn đồng vị - Viện Khoa học kỹ thuật hạt nhân.

Bảng 5. Kết quả phân tích $\delta^{15}\text{N}$

TT	Tên mẫu	$\delta^{15}\text{N}$ air N2, ‰	Sai số
1	N1	-1,44	± 0,14
2	N2	-1,83	± 0,16
3	N3	8,27	± 0,35
4	N4	3,08	± 0,21
5	N5	1,15	± 0,17
6	N6	6,09	± 0,11
7	N7	6,99	± 0,26
8	N8	4,02	± 0,23

4.2. Thảo luận

Nhìn chung mẫu thu góp vào cuối mùa mưa (tháng 10) có thành phần hàm lượng các chất cao hơn so với các mẫu được lấy vào cuối mùa khô (tháng 5), đặc biệt là hàm lượng nitrat.

Tại khu vực đất rừng, nhiệt độ nước mặt thấp nhất so với các vị trí lấy mẫu còn lại trong cả mùa khô và mùa mưa. Điều này có thể do sự đóng góp của dòng chảy mặt – có thể gây ra xói mòn đất ở vùng này không đáng kể so với dòng chảy ngầm. Do đó, độ đục trong nước từ nhánh này cũng thấp nhất. Tuy nhiên, tại vị trí N2 và N5, khi đã có sự đóng góp của đất canh tác nông nghiệp, quá trình làm xáo trộn đất đã làm đất dễ bị rửa trôi theo dòng chảy mặt. Xói mòn đã làm cho độ đục trong nước tăng lên hơn gấp 4 lần so với tại N1. Như vậy, quá trình làm đất để canh tác đã làm rửa trôi đất và làm cho độ đục trong nước mặt tăng lên đáng kể.

Có thể thấy rằng nước thải sinh hoạt đã đóng góp đáng kể các chất hòa tan vào nguồn nước. Hàm lượng tổng chất rắn hòa tan TDS trong nước tại vị trí N3 và N7 (khu vực có sự đóng góp của khu dân cư) lần lượt là 94 và 267 mg/L trong tháng 5. Nghĩa là tăng gấp 5 – 15 lần so với TDS tại N1 (vùng rừng) và cao hơn 2,6 – 7,4 lần so với TDS tại N2 (đất rừng và đất canh tác cây lâu năm). Cùng với giá trị TDS là giá trị độ dẫn EC tại vị trí N3 và N5 trong tháng 5 lần lượt là 138,9 và 378 $\mu\text{S}/\text{cm}$, cao hơn khoảng 5 – 15 lần so với tại vị trí N1. Tình trạng tương tự cũng diễn ra vào tháng 10. Qua khảo sát, một phần nước thải từ một số hộ dân trong khu vực không được dẫn vào hệ thống xử lý tập trung của thành phố có thể đã làm ảnh hưởng đến chất lượng nước mặt khu vực này.

Nước ở vị trí N5 và N7 nhận được từ vùng đất canh tác nông nghiệp (canh tác các loại cây như đậu tây, súp lơ, bắp cải và một số loại rau khác). Nông dân thường sử dụng các loại phân N-P-K và phân đạm. Ngoài ra, hàm lượng amoni, phos-

phate và coliform trong nước ở các vị trí N5, N7 và N8 tăng cao hơn các vị trí còn lại có thể do nước khu vực này có sự đóng góp đáng kể của nước thải sinh hoạt khu dân cư.

Đáng lưu ý, khi có sự pha trộn của đất canh tác nông nghiệp và đất khu dân cư, hàm lượng nitrat trong nước tăng lên đáng kể ở hầu hết các vị trí so với tại N1. Vào tháng 5, hàm lượng NO_3^- cao nhất tại các vị trí N3, N6. Đến cuối tháng 10, hàm lượng chất này cao nhất tại các dòng nhập N4, N6, N7 và N8. Trong năm 2019 ghi nhận lượng mưa trung bình tháng cao nhất vào tháng 9. Có thể thấy, mưa đã rửa trôi lượng lớn nitrat trong đất vào dòng chảy mặt. Quá trình nitrate hóa amoni tạo ra sản phẩm cuối cùng là nitrate, và có thể thấy sự tương quan giữa hàm lượng amoni và nitrate trong các mẫu nước. Ngoại trừ vị trí N5, có sự tương quan chặt chẽ giữa NO_3^- và NH_4^+ trong các mẫu nước thu góp được.

Khu vực nghiên cứu khoảng 10 km^2 , do đó khi đánh giá ảnh hưởng của các nguồn đóng góp $\delta^{15}\text{N}$, các điều kiện về khí tượng thủy văn được xem là như nhau, và không có sự khác biệt về sự bổ cấp nitơ trong khí quyển. Nhánh lưu vực nghiên cứu không có sự đóng góp đáng kể nào của nitơ từ thải công nghiệp hoặc chăn nuôi mà chủ yếu do dòng chảy mặt và xói mòn đất. Nguồn $\delta^{15}\text{N}$ chủ yếu trong vùng nhận nước chủ yếu từ nước mưa, nitơ trong khí quyển, chất hữu cơ trong đất, nitơ trong phân bón và nước thải đô thị.

Giá trị $\delta^{15}\text{N}$ trong các mẫu nằm trong khoảng từ -1.83‰ đến +8.27‰ và rải rác trong dải thành phần đồng vị của nitơ trong khí quyển (-15 ~ +15‰), phân bón tổng hợp (-3 ~ +3‰), thành phần hữu cơ đất (-3 ~ +5‰), phân hữu cơ/ thải đô thị (+7 ~ >+20‰) (Kendall 2007).

Biểu đồ tương quan giữa NO_3^- và $\delta^{15}\text{N}$ cho thấy:

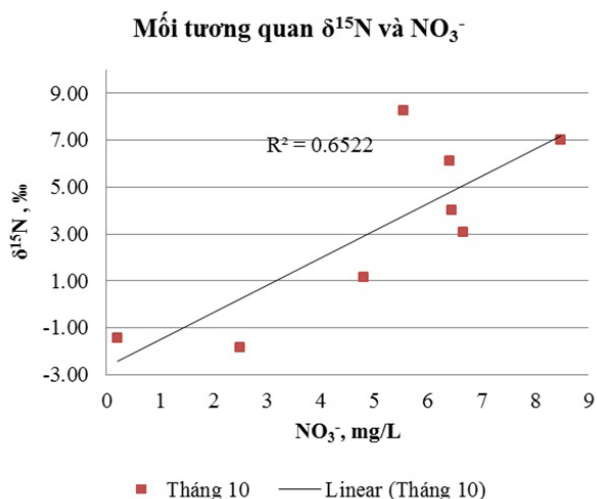
- Giá trị $\delta^{15}\text{N}$ trong các mẫu phân tích nằm trong khoảng từ -1.83‰ đến +8.27‰ và rải rác trong dải thành phần đồng vị của nitơ trong khí quyển

(-15 ~ +15‰), phân bón tổng hợp (-3 ~ +3‰), thành phần hữu cơ đất (-3 ~ +5‰), phân hữu cơ/thải đô thị (+7 ~ >+20‰) (Bedard-Haughn et al., 2003).

- Vị trí N1 và N2 có giá trị $\delta^{15}\text{N}$ trong nitrate ($\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$) lần lượt là -1.44‰ và -1.83‰. Đất khu vực này có quá trình mùn hóa mạnh mẽ (Số liệu Phụ lục 2.2). Do đó có thể thấy hàm lượng nitrat từ khu vực N1 và N2 chủ yếu do thành phần hữu cơ trong đất bị rửa trôi do mưa.

- Khu vực N5 là khu vực canh tác các loại cây hàng năm, có giá trị $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ là 1,15‰ - đặc trưng cho nguồn gốc phân đạm vô cơ. $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ tại khu vực N3 và N7 có giá trị khá cao hơn so với các vị trí khác, lần lượt là 8,27 và 6,99‰. Nguyên nhân của sự tích lũy $\delta^{15}\text{N}$ ở khu vực này có thể do sự ô nhiễm nitrate từ nước thải sinh hoạt. $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ trong nước thải sinh hoạt của con người nằm trong khoảng 10 - 30‰ (Kendall, 2007).

- Nhìn chung, nguồn gốc các hợp chất nitơ trong lưu vực chủ yếu đến từ 3 nguồn chính là hợp chất hữu cơ đất, phân bón vô cơ và thải sinh hoạt.



Hình 4. Mối tương quan giữa $\delta^{15}\text{N}$ và NO_3^-

Giả sử giá trị $\delta^{15}\text{N}$ trong phân bón vô cơ khoảng 1‰, và $\delta^{15}\text{N}$ trong nước thải có giá trị trung bình khoảng 20‰ (Kendall, 2007; Mayer, 2002), có thể đánh giá phần đóng góp của nitrate có nguồn gốc từ phân bón vô cơ và nước thải tại các vị trí N3,

N5 và N7 dựa trên mô hình hòa trộn như sau:

$$\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-, \text{mẫu} = x. \delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-, \text{phân tổng hợp} + (1-x). \delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-, \text{nước thải}$$

Trong đó: $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$, mẫu, $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$, phân tổng hợp, $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$, nước thải là các giá trị $\delta^{15}\text{N}$ trong nitrate lần lượt trong các mẫu nghiên cứu, trong phân bón vô cơ và trong nước thải; x: phần trăm đóng góp của nitrate từ phân bón vô cơ vào nguồn nước; 1-x: phần trăm đóng góp của nitrate từ nước thải vào nguồn nước.

Sự đóng góp của nitrat từ phân bón vô cơ vào dòng nước ở vị trí N3, N5 và N7 được tính toán theo phương trình trên lần lượt là 61,74%; gần 100% và 68,47%. Tương tự, tỷ lệ nước thải đóng góp vào khu vực N3, N5 và N7 lần lượt là 38,26%, 0 và 31,53%.

5. KẾT LUẬN

Sự đóng góp các chất ảnh hưởng đến chất lượng nước hồ Tuyên Lâm được đánh giá qua một số chỉ tiêu hóa, lý, sinh học và tỷ số đồng vị bền $\delta^{15}\text{N}$ của hợp chất nitrat.

Tại khu vực khảo sát, hàm lượng các chất tuy chưa đến mức cảnh báo. Nhưng nếu không có biện pháp quy hoạch và quản lý sử dụng đất hợp lý, những nguồn gây ô nhiễm tiềm tàng có khả năng gây ảnh hưởng nghiêm trọng đến chất lượng nước hồ Tuyên Lâm.

Các kết quả thu được cho thấy khả năng của việc sử dụng tỷ số đồng vị bền $\delta^{15}\text{N}$ trong đánh giá nguồn gốc ô nhiễm do nitrat đến chất lượng nước mặt. Tuy nhiên, việc chỉ định nguồn gốc các chất gây ô nhiễm gặp khó khăn do sự chồng chập của dải giá trị $\delta^{15}\text{N}$ trong các nguồn bổ cấp nitrat. Do đó, cần có các thử nghiệm sử dụng cùng lúc các tỷ số đồng vị $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ và $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ để đánh giá và chỉ định nguồn gốc gây ô nhiễm một cách chính xác và rõ ràng hơn. Công cụ này sẽ hỗ trợ cho các nhà quản lý trong việc đưa ra các quy hoạch phù

hợp trong quản lý lưu vực.

**Nguyễn Thị Hương Lan, Nguyễn Minh Đạo,
Phan Quang Trung, Võ Thị Mộng Thắm,
Lê Xuân Thắng, Phan Sơn Hải,
Nguyễn Văn Phúc**
Viện Nghiên cứu hạt nhân

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Marieala A.Yevenes, Karline Soetaert and Chris M. Mannaerts, “Tracing nitrate-nitrogen sources and modifications in a stream impacted by various land uses, South Portugal”, *Water*, 8(385), 2016.
- [2] Johannsen, A. et al., 2007. Isotopic composition of nitrate in five German rivers discharging into the North Sea. In General Assembly of the European-Geosciences-Union.
- [3] Kellman, L.M. & Hillaire-marcel, C., 2003. Evaluation of nitrogen isotopes as indicators of nitrate contamination sources in an agricultural watershed. *Environment*, 95(3), pp.87-102.
- [4] Kendall, Carol, Elliott, E.M. & Wankel, S.D., 2007. Tracing anthropogenic inputs of nitrogen to ecosystems. *Stable isotopes in ecology and environmental science*, pp.375–449.
- [5] Kendall, C., McDonnell, J.J., 1998. *Isotope Tracers in Catchment Hydrology*. Anonymous Elsevier Science B.V, Amsterdam.p. 839.
- [6] Kendall, C., Caldwell, E.A., 1998. Fundamentals of isotope geochemistry. In: Kendall, C., McDonnell, J.J. (Eds.), *Isotope Tracers in Catchment Hydrology*. Elsevier Science B.V., Amsterdam, pp. 51e86.
- [7] Xue, D., Botte, J., De Baets, B., Accoe, F., Nestler, A., Taylor, P., Van Cleemput, O., Berglund, M., Boeckx, P., 2009. Present limitations and future prospects of stable isotope methods for nitrate source identification in surface- and groundwater. *Water Research* 43 (5), 1159e1170.
- [8] Kendall, C., 1998. Tracing nitrogen sources and cycling in catchments. In: Kendall, C., McDonnell, J.J. (Eds.), *Isotope Tracers in Catchment Hydrology*. Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, pp. 519–576.
- [9] Cravotta, C.A.I., 1997. Use of Stable Isotopes of Carbon, Nitrogen, and Sulfur to Identify Sources of Nitrogen in Surface Waters in the Lower Susquehanna River Basin. USGS, Pennsylvania, p. 99.
- [10] C. Fenech, L. Rock, K. Nolan, J. Tobin, A. Morrissey (2012). The potential for a suite of isotope and chemical markers to differentiate source of nitrate contamination: A review. *Water Research* 46, 2023 – 2041.
- [11] Ta Thi Thao et al., 2016. Interpretation of anthropogenic impacts (agriculture and urbanization) on tropical deltaic river network through the spatio-temporal variation of stable (N, O) isotopes of NO_3^- . *Isotopes in environmental and health studies*.