

ISÓTOPOS DEL NITRATO Y CONTAMINANTES EMERGENTES: HERRAMIENTAS PARA IDENTIFICAR EL ORIGEN DE LA CONTAMINACIÓN POR NITRÓGENO EN ECOSISTEMAS ACUÁTICOS PAMPEANOS

Asunción Romanelli^{*,**}, Mauricio Quiroz Londoño^{*,**}, Daniel Martínez^{*,**}, Jesús Gómez Gutiérrez^{*}, Tomás Mac Loughlin^{***}, Manuel Flores^{***}, Damián Marino^{***,†} y Karina Miglioranza^{**}

^{*} Instituto de Geología de Costas y del Cuaternario (IGCyC), Universidad Nacional de Mar del Plata-CICPBA, Déan Funes, 3350, 7600, Mar del Plata Argentina. E-mail aromanel@mdp.edu.ar.

^{**} Instituto de Investigaciones Marinas y Costeras (IIMyC), Universidad Nacional de Mar del Plata - CONICET, 7600, Mar del Plata, Argentina.

^{***} Centro de Investigaciones del Medio Ambiente (CIM), Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata-CONICET, La Plata, Buenos Aires, Argentina.

Resumen

La cuenca del Río Quequén Grande, localizada en una zona agrícola-ganadera de importancia económica para el país, enfrenta problemas de contaminación del agua por nitratos. Este estudio busca comprender el origen, transformación y destino del nitrógeno en este sistema fluvial conectado al flujo subterráneo, empleando isótopos estables del nitrato en conjunto con contaminantes emergentes. Se seleccionaron 24 puntos de muestreo a lo largo del sistema hidrológico, considerando las fuentes potenciales de contaminación. Se encontraron mayores concentraciones de nitrato en aguas subterráneas que en arroyos y el río. Los isótopos del nitrato sugieren que la nitrificación del amonio en el suelo y las aguas residuales o estiércol animal contribuyen a la contaminación. Los altos niveles de plaguicidas en aguas superficiales se atribuyen principalmente a su uso intensivo en la agricultura, especialmente el empleo extensivo de herbicidas en la mayoría de los sitios. La cafeína fue el fármaco más común en todas las muestras de agua. Además, la presencia de analgésicos en zonas urbanas señala claramente la influencia de esta fuente puntual de contaminación. En conclusión, la variabilidad espacial en los niveles de nitrato sugiere diferentes intensidades de contaminación por nitrógeno en la cuenca. El enfoque combinado de isótopos del nitrato y contaminantes emergentes destaca el impacto de la actividad agrícola y la gestión inadecuada de aguas residuales en la degradación de la calidad del agua. Estos hallazgos subrayan la necesidad de estrategias efectivas de gestión y prevención para preservar la calidad del agua en la cuenca del Río Quequén Grande.

Palabras claves: Isótopos ambientales, Agua subterránea, Fármacos, Plaguicidas, Nitratos

Abstract

The Quequén Grande River watershed, located in an important agricultural-livestock region, is plagued by nitrate pollution. This study investigates the origins, transformation and fate of nitrogen in the river system connected to groundwater using stable isotopes of nitrate and emerging contaminants (CECs). Twenty-four sampling points were analyzed, revealing higher nitrate concentrations in groundwater compared to tributary streams and the river. Isotope values suggest nitrates originate from soil NH_4^+ nitrification, wastewater, and manure. High pesticide levels in surface waters stem from intensive agricultural herbicide use. Caffeine was the most common pharmaceutical contaminant, and analgesics indicated urban contamination. Spatial variation in nitrate levels suggested differing intensities of nitrogen pollution across the watershed. The combined analysis of nitrate isotopes and CECs highlights the detrimental impact of agricultural activities and poor wastewater management on water quality, emphasizing the need for effective management and mitigation strategies in the Quequén Grande River watershed.

Keywords: Environmental isotopes, Groundwater, Pharmaceuticals, Pesticides, Nitrates

INTRODUCCIÓN

La degradación de la calidad del agua es un gran desafío global con repercusiones ambientales, sociales y económicas. La Agenda 2030 y los Objetivos de Desarrollo Sostenible (ODS) destacan este problema, especialmente el Objetivo 6, que busca garantizar el acceso sostenible al agua y al saneamiento (IIWQ-UNESCO, 2015). El aumento de las cargas de nitrógeno en ríos y acuíferos, atribuido a actividades agrícolas, desechos municipales y la deposición derivada de la combustión, ha provocado altas concentraciones de nitrato, generando problemas sanitarios en el agua potable y perturbaciones ecológicas (Kendall et al., 2007; Matiatos et al., 2021). Identificar las fuentes de nitrógeno (N) es crucial, pero las diversas fuentes y procesos biogeoquímicos dificultan esta tarea con las técnicas convencionales de monitoreo de calidad del agua (Kendall et al., 2007; Xu et al., 2016).

Los isótopos estables de NO_3^- ($\delta^{15}\text{N}$ y $\delta^{18}\text{O}$) se utilizan, especialmente en las últimas décadas, para ayudar a identificar las fuentes de contaminación por N y rastrear los procesos de transformación del N en sistemas acuáticos (Kendall, 1998; Zhang et al., 2018; Blarasin et al., 2020; Romanelli et al., 2020). Las diferentes fuentes de nitrato a menudo tienen composiciones isotópicas de $\delta^{15}\text{N}$ y $\delta^{18}\text{O}$ distintivas que pueden proporcionar una mejor comprensión del problema de contaminación en un sistema hidrológico. Sin embargo, el uso de estos trazadores isotópicos tiene ciertas limitaciones para diferenciar fuentes estrechamente relacionadas, como las aguas residuales y el estiércol (Kendall 1998; Kendall et al., 2007), lo que hace problemáticas las asignaciones directas (Matiatos et al., 2021). La firma isotópica del nitrato también resulta de diversos procesos biogeoquímicos de ciclo de N que modifican su concentración (por ejemplo, nitrificación, desnitrificación), fraccionan sus isótopos y pueden alterar la firma inicial de las fuentes de N (Xu et al., 2016).

La debilidad del enfoque dual de isótopos del nitrato puede superarse mediante el uso de trazadores complementarios, como la química del agua y otros isótopos estables (Hu et al., 2019; Biddau et al., 2019; Jung et al., 2020). Además, la combinación de isótopos del nitrato con contaminantes emergentes, como productos farmacéuticos y plaguicidas, ha demostrado ser una herramienta efectiva para identificar fuentes de contaminación en sistemas de agua subterránea y superficial (McCance et al., 2020; Halder et al., 2022). Estos compuestos son indicadores útiles de diversas actividades antropogénicas, como aguas residuales industriales, urbanas y residuos agrícolas (Briand et al., 2017).

El objetivo de este trabajo es comprender el origen, transformación y destino del N en un sistema fluvial conectado al flujo subterráneo, el Río Quequén Grande, que experimenta problemas de contaminación por nitratos en su cuenca de drenaje. Para ello se emplearán la hidrogeoquímica y los isótopos estables del nitrato, junto con el análisis de contaminantes de preocupación emergente como herramientas de interpretación del origen y destino del N.

ÁREA DE ESTUDIO

La Cuenca del Río Quequén Grande (CRQG), con una extensión de 10.000 km², está ubicada en una región agrícola-ganadera de gran importancia económica para el país, particularmente en el sudeste bonaerense. Además de albergar varias ciudades pequeñas e intermedias, esta área cuenta con tres Plantas de Tratamiento de Aguas Residuales (PTE). Se han registrado evidencias de problemas de contaminación tanto en las aguas superficiales como subterráneas, atribuidos a la presencia de nitratos (Calvi et al., 2020) y plaguicidas (Grondona et al., 2019) asociados *a priori* a las actividades agrícolas sin contemplar la posible contribución de otras fuentes de N.

El agua subterránea constituye la única fuente de agua para usos doméstico, tanto para las poblaciones rurales como urbanas, agrícola e industrial. La misma es captada del acuífero Pampeano, de características multicapa, libre a semilibre en profundidad (Hernández et al., 2013). Tanto el Río Quequén Grande como la mayoría de sus tributarios son cursos ganadores. La estimación media del flujo base es del 83 al 90 % de su caudal total (Martínez et al., 2017).

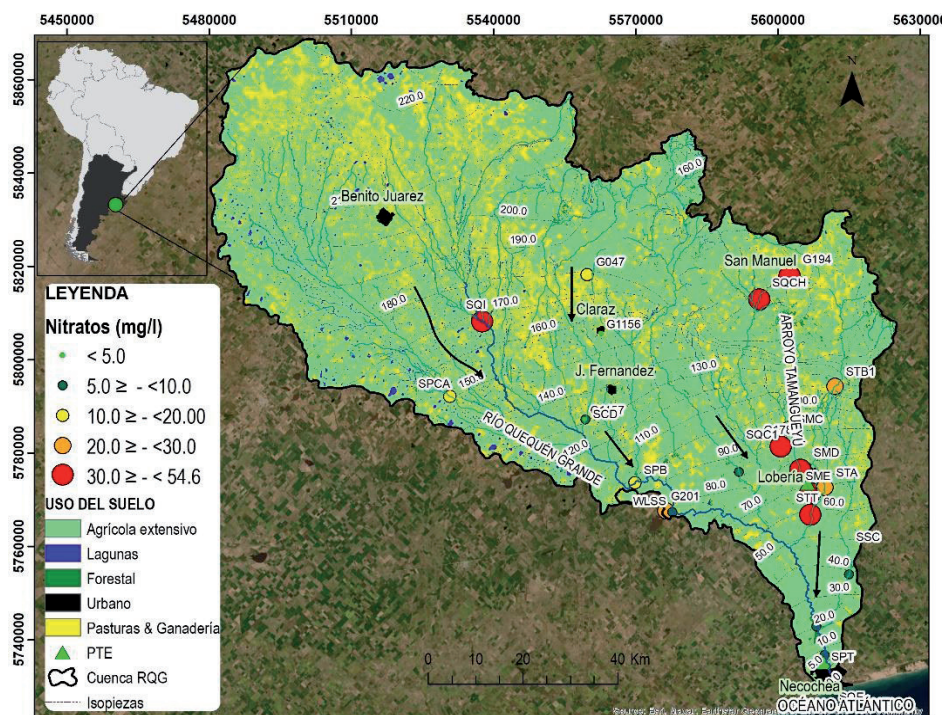


Figura 1. Mapa de localización de la Cuenca del Río Quequén Grande, incluyendo los usos del suelo y las concentraciones de nitrato medidas.

MATERIALES Y MÉTODOS

Se seleccionaron 24 sitios de muestreo de agua, en el río Quequén Grande, sus tributarios y agua subterránea (pozos preexistentes) para la determinación de iones mayoritarios y nutrientes (nitratos, nitritos, amonio, fosfato y fósforo total disuelto). Se midieron *in situ* los principales parámetros físico-químicos (temperatura, pH, conductividad eléctrica y oxígeno disuelto). Las muestras de agua se obtuvieron de sitios estratégicos (Figura 1) localizados aguas arriba y aguas abajo de las principales fuentes de nitrato identificadas (Romanelli et al., 2020), como granjas de animales, asentamientos humanos, plantas de tratamiento de efluentes y cultivos, a lo largo de un continuo hidrológico (es decir, considerando los ecosistemas acuáticos conectados al flujo de agua subterránea). Junto con el muestreo de agua para el análisis de los principales parámetros físico-químicos e iones mayoritarios, se tomaron muestras para la determinación de los isótopos estables del agua ($\delta^{18}\text{O}$ y $\delta^2\text{H}$) y del nitrato ($\delta^{15}\text{N}$ y $\delta^{18}\text{O}$), y para el análisis de contaminantes emergentes (CE). Las muestras para el análisis de CE se recolectaron en botellas de vidrio ámbar. Para la determinación de $\delta^{15}\text{N}$ y $\delta^{18}\text{O}\text{-NO}_3^-$ se colectaron 100 ml de muestra en envase de plástico, se filtraron (0,22 μm) en campo y conservaron a $-20\text{ }^\circ\text{C}$ hasta su envío al laboratorio.

Las determinaciones químicas se realizaron siguiendo la metodología detallada en APHA (2017). Las muestras para la determinación de $\delta^{18}\text{O}$ y $\delta^2\text{H}\text{-H}_2\text{O}$ se recolectaron en envases de 30 ml y se analizaron mediante un espectrómetro láser DLT-100 Liquid-Water Isotope Analyzer, Automated Injection en el Laboratorio de Hidrogeoquímica e Hidrología isotópica del IGyC (Universidad Nacional de Mar del Plata). Las incertidumbres analíticas fueron de $\pm 0,15$ y $\pm 1\text{ }‰$ para $\delta^{18}\text{O}$ y $\delta^2\text{H}$, respectivamente. Los CE se extrajeron mediante extracción en fase sólida utilizando cartuchos Oasis HLB (60 mg/3 ml de Waters Corp.). Se utilizó un GC-ECD (Shimadzu GC-2010) para algunas determinaciones de plaguicidas en el Laboratorio de Ecotoxicología y Contaminación Ambiental (CONICET-Universidad Nacional de Mar del Plata), y un sistema de UPLC-MS/MS (Waters, Milliford, MA) para los análisis de CEs en el Centro de Investigaciones del Medio Ambiente (CONICET-Universidad Nacional de La Plata), incluyendo productos farmacéuticos humanos, medicamentos veterinarios y plaguicidas (ej. carbamazepina, atenolol, diclofenaco, amoxicilina, ciprofloxacina, cafeína, ibuprofeno, monensina, salinomicina, lasalocida, oxitetraciclina, ivermectina, atrazina,

metolacloro, tebuconazol, clorpirifos). Los isótopos del nitrato se analizaron en el Laboratorio de Hidrología Isotópica del Organismo Internacional de Energía Atómica-OIEA (Viena, Austria), mediante el Método de reducción de Ti(III), con un espectroscopio laser ABB LGR-ICOS Isotopic Analyzer.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Caracterización hidrogeoquímica general

Las facies hidrogeoquímicas identificadas en la CRQG corresponden a los tipos $\text{HCO}_3\text{-Na}$ y Cl-Na para el RQG, $\text{HCO}_3\text{-Ca}$ y $\text{HCO}_3\text{-Na}$ para los tributarios, y $\text{HCO}_3\text{-Na}$ para el agua subterránea. Los valores de conductividad eléctrica mostraron variaciones significativas: en los tributarios fluctuaron entre 262 y 974 $\mu\text{S/cm}$, en el RQG oscilaron entre 401 y 31.400 $\mu\text{S/cm}$, y en el agua subterránea variaron de 1.002 a 1.283 $\mu\text{S/cm}$.

Ocurrencia y distribución de nitratos y contaminantes emergentes en la Cuenca del Río Quequén Grande

Los resultados revelaron niveles elevados de nitrato en las muestras de agua subterránea, que oscilan entre 0,5 y 54,4 mg/l, en contraste con los de arroyos (5,7 - 33,2 mg/l) y el río (3,3 - 31,3 mg/l) (Figura 1). El nitrato (NO_3^-) fue la especie predominante de nitrógeno inorgánico disuelto (NID), representando más del 97% del NID en todas las muestras. El nitrito se detectó en todas las muestras de agua superficial con concentraciones entre 0,002 y 0,18 mg/l. El amonio también estuvo presente en la mayoría de las muestras, con valores entre 0 y 0,3 mg/l. Los valores promedio de amonio fueron de 0,05 mg/l en el agua subterránea, 0,06 mg/l en el RQG y 0,11 mg/l en los tributarios. En cuanto al Fósforo Total (PT), las muestras del río mostraron los niveles más altos (valor medio de 56,33 mg/l), seguidas por los arroyos (41,66 mg/l) y las aguas subterráneas (29,06 mg/l). Los niveles de oxígeno disuelto superaron los 3,65 mg/l en todas las muestras de agua, con valores promedio superiores a 7,00 mg/l.

Los resultados respecto a los plaguicidas mostraron niveles de hasta 12.500 ng/l, con una predominancia de 2,4-D y el metabolito de atrazina (AtZ-2-OH) debido al intenso uso de herbicidas en la región, ya que la agricultura extensiva representa una de las principales actividades en el área. Estos compuestos se encontraron principalmente en aguas superficiales, aunque dos muestras también mostraron la presencia de estos plaguicidas en aguas subterráneas. Además, los fungicidas azoxistrobin, epoxiconazol y tebuconazol también se detectaron en aguas superficiales. Los niveles de plaguicidas en aguas subterráneas fueron notablemente más bajos que en aguas superficiales. Los principales plaguicidas encontrados en aguas subterráneas fueron clorpirifos y metolacloro.

En cuanto a los compuestos farmacéuticos, las concentraciones estuvieron en el rango de 0,14 a 7.281 ng/l, siendo la cafeína el principal compuesto encontrado tanto en aguas superficiales como subterráneas en todas las muestras. Las aguas superficiales exhibieron una alta diversidad de compuestos, como metformina, analgésicos y antibióticos detectados predominantemente en tres sitios. Además, se encontraron niveles de analgésicos en el agua subterránea.

Identificación de las principales fuentes de N en el sistema

La relación $\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-$ se utiliza como indicador de diferentes fuentes de nitrato y procesos biológicos en una cuenca (Figura 2) (Liu et al., 2006; Romanelli et al., 2020; Liu et al 2021). Los efluentes domésticos y el abono animal están asociados con alta concentración de Cl^- y baja relación $\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-$, mientras que los fertilizantes químicos presentan bajo contenido de Cl^- y alta relación $\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-$. Una baja relación de $\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-$ también pueden indicar desnitrificación. Además, el uso de NO_3^- por organismos acuáticos, relacionado con la asimilación biológica, se evidencia en una baja relación $\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-$. Los resultados hidroquímicos demuestran que el aporte de nitratos por la agricultura podría ser una fuente potencial en los tributarios del RQG, mientras que, las aguas residuales domésticas y el estiércol son probablemente las fuentes dominantes de contaminación por

nitrógeno en el río. Valores relativamente bajos de $\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-$ en dos muestras de agua subterránea (G1156 y G1157) sugieren alguna evidencia de desnitrificación.

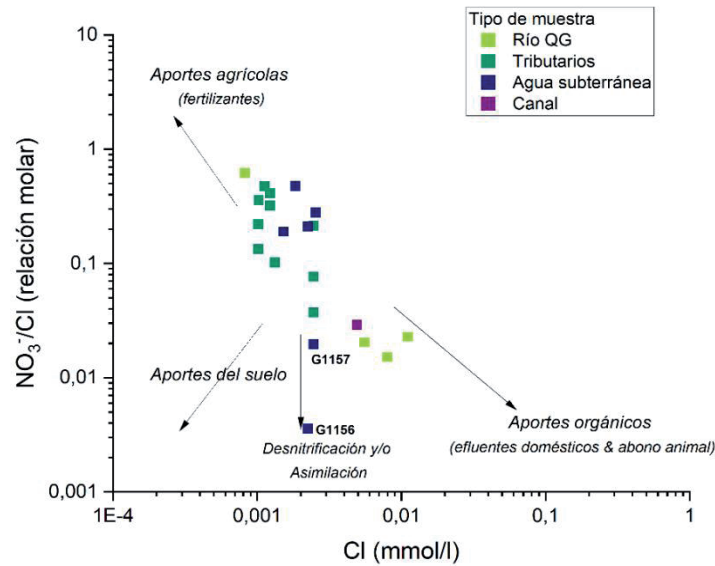


Figura 2. Relación $\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-$ vs. Cl^- en muestras de agua de la CRQG.

Basado en los valores isotópicos del nitrato, es probable que el nitrato sea exportado o descargado en el RQG a partir de la nitrificación del NH_4^+ en el suelo, con una mezcla de NO_3^- de aguas residuales o estiércol de sus tributarios y aguas subterráneas (Figura 3). La contribución de fertilizantes inorgánicos no fue evidente según el rango de valores de $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ y $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ a pesar de ser una cuenca principalmente agrícola. Sin embargo, el aporte de nitrato por la agricultura podría reducirse sustancialmente por la absorción de cultivos, la desnitrificación del suelo y/o por la vegetación ribereña (Halder et al., 2022).

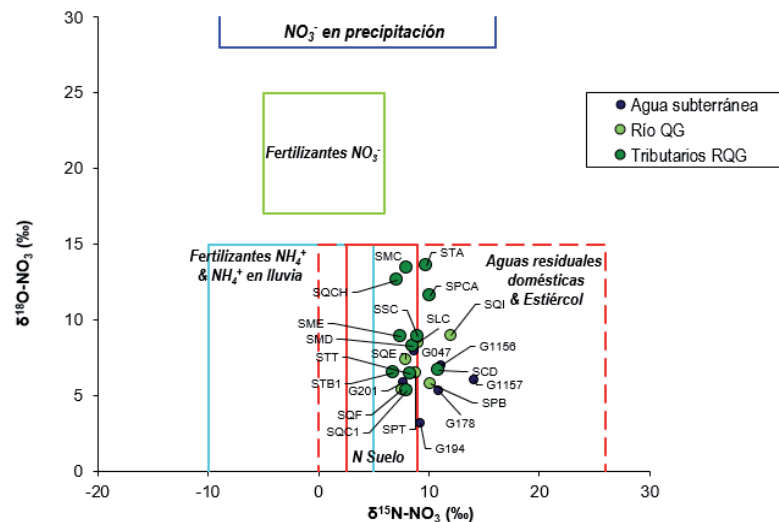


Figura 3. Diagrama de dispersión de $\delta^{15}\text{N}$ vs. $\delta^{18}\text{O}$ del NO_3^- con las áreas de la composición isotópica de varias fuentes de NO_3^- (Kendall et al., 2007).

Los análisis químicos revelaron altas concentraciones de nitrato y contenido de pesticidas en las aguas de esta cuenca, lo que sugiere la influencia de la agricultura en la degradación de la calidad del agua. Sin embargo, parte del contenido de NO_3^- también puede estar relacionado con una gestión inadecuada de las aguas residuales domésticas y/o residuos de la actividad ganadera o de la aplicación de fertilizantes orgánicos en el área. La presencia de compuestos como analgésicos confirma el impacto de los efluentes domésticos. En consecuencia, la falta de una relación significativa entre las concentraciones totales de plaguicidas y de fármacos con los valores de NO_3^- y NH_4^+ tanto en el agua

superficial como en el agua subterránea (Figura 4) puede atribuirse a las diferentes fuentes, comportamientos y vías de ingreso de estos contaminantes.

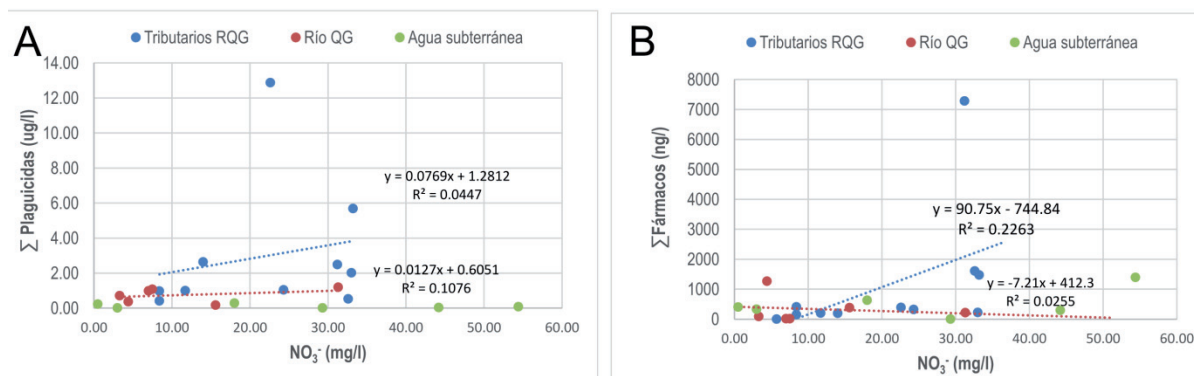


Figura 4. Concentración total de A) plaguicidas y B) fármacos versus NO_3^- en agua superficial y subterránea de la CRQG.

Los procesos y factores naturales, como la adsorción, biodegradación, hidrólisis y condiciones redox, pueden reducir gradualmente las concentraciones de contaminantes (Postigo et al., 2021; Ślósarczyk y Witkowski, 2021). De manera similar, diversos procesos biogeoquímicos, como la absorción y asimilación de N, la nitrificación, la fijación de N, entre otros, también pueden alterar las concentraciones de compuestos de N (Xu et al., 2016). Además, los niveles relativamente bajos de contaminantes emergentes en el agua subterránea pueden deberse a las características del acuífero, las propiedades físico-químicas de estos compuestos y su degradación debido a procesos naturales que ocurren en el suelo y en la zona no saturada, como así también a las condiciones hidrológicas. Asimismo, las prácticas agrícolas, las propiedades del suelo y el momento de la aplicación añaden complejidad (Postigo et al., 2021; Ślósarczyk y Witkowski, 2021), lo que lleva a una relación no significativa entre estas variables en los datos observados.

Perspectivas sobre los principales procesos biogeoquímicos del nitrógeno.

La desviación de los valores de $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ derivados de la nitrificación teórica sugiere que la variabilidad en las composiciones isotópicas no está influenciada únicamente por la nitrificación, sino que incluye la huella isotópica de otros procesos como la desnitrificación, la mezcla y/o la evaporación (Figura 5). La relación $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ versus $1/\text{NO}_3^-$ es útil para distinguir entre procesos de mezcla y fraccionamiento. El fraccionamiento típicamente resulta en un aumento progresivo de los valores de $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ a medida que disminuyen las concentraciones de NO_3^- . Esta relación sugiere procesos de desnitrificación en el acuífero, mientras que para el RQG indica procesos de mezcla. Al evaluar las muestras de agua subterránea G047, G1156, G1157 y G201, ubicadas a lo largo de una línea de flujo, no se observa un enriquecimiento acoplado entre los valores de $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ y $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$, que sería esperable en caso de desnitrificación. El HCO_3^- es el producto de la desnitrificación del agua subterránea que se mide con mayor facilidad. Comparando las concentraciones de OD, NO_3^- , NO_2^- y HCO_3^- , se observa que concentraciones más altas de HCO_3^- corresponden a concentraciones más bajas de NO_3^- , NO_2^- y de OD, específicamente en las muestras G1156, G1157. Bajos gradientes hidráulicos y velocidades del agua subterránea pueden potencialmente disminuir los niveles de OD, favoreciendo la desnitrificación (Romanelli et al., 2020).

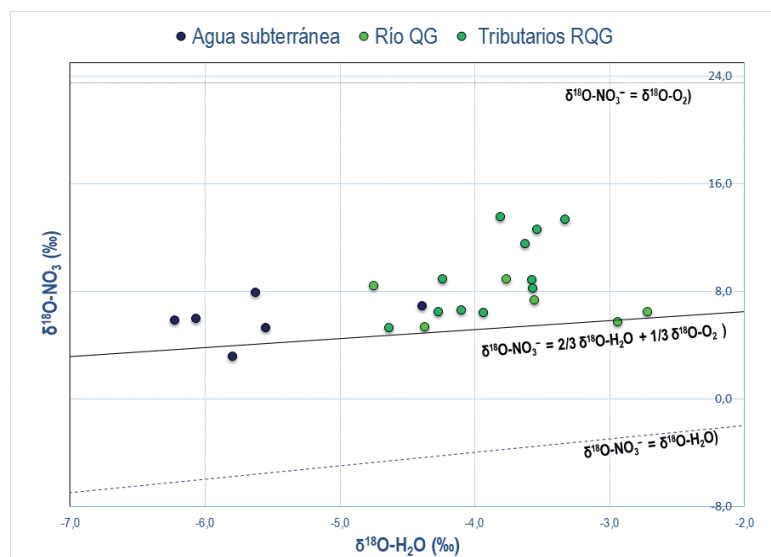


Figura 5. $\delta^{18}\text{O-NO}_3^-$ vs. $\delta^{18}\text{O-H}_2\text{O}$.

CONCLUSIONES

Los valores de nitrato en el río, sus afluentes y aguas subterráneas mostraron una amplia dispersión (0,5 a 54,4 mg/l), lo que implica variación espacial y diferente intensidad de degradación del agua debido a la contaminación por nitrógeno. El enfoque isotópico dual ($\delta^{18}\text{O-NO}_3^-$ y $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$) y los niveles de CE mostraron que las muestras de aguas superficiales y subterráneas sufren deterioro de su calidad principalmente debido a fuentes orgánicas y actividades agrícolas.

Una carga moderada a alta de nitratos (> 20 mg/l) así como de CE, en el RQG proviene de la subcuenca del arroyo Tamangueyú, uno de los principales tributarios del mismo. Este nivel de contaminación sugiere una influencia significativa de actividades humanas, como la agricultura y el manejo inadecuado de efluentes domésticos. Se recomienda priorizar las medidas de gestión y prevención de la contaminación del agua en este sector para proteger la calidad del agua y mitigar los impactos ambientales.

AGRADECIMIENTOS

Este estudio fue financiado por el proyecto CRP F32010 (OIEA).

REFERENCIAS

- American Public Health Association (APHA).** 2017. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 23th Ed. Washington.
- Biddau, R., Cidu, R., Da Pelo, S., Carletti, A., Ghiglieri, G. y Pittalis, D.** (2019). Source and fate of nitrate in contaminated groundwater systems: Assessing spatial and temporal variations by hydrogeochemistry and multiple stable isotope tools. *Science of the total environment*, 647, 1121-1136.
- Blarasin, M., Cabrera, A., Matiatos, I., Quinodóz, F. B., Albo, J. G., Lutri, V. y Panarello, H.** (2020). Comparative evaluation of urban versus agricultural nitrate sources and sinks in an unconfined aquifer by isotopic and multivariate analyses. *Science of The Total Environment*, 741, 140374.
- Briand, C., Sebilo, M., Louvat, P., Chesnot, T., Vaury, V., Schneider, M. y Plagnes, V.** (2017). Legacy of contaminant N sources to the NO_3^- signature in rivers: a combined isotopic ($\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$, $\delta^{18}\text{O-NO}_3^-$, $\delta^{11}\text{B}$) and microbiological investigation. *Scientific reports*, 7(1), 1-11.
- Calvi, C., Dapeña, C., y Martínez, D. E.** (2020). Factors that affect the spatial and temporal distribution of nitrate in a free aquifer of an agricultural plain basin. *Environmental Earth Sciences*, 79(20), 1-9.
- Grondona, S. I., Gonzalez, M., Martínez, D. E., Massone, H. E. y Miglioranza, K. S. B.** (2019). Assessment of organochlorine pesticides in phreatic aquifer of Pampean Region, Argentina. *Bulletin of environmental contamination and toxicology*, 102(4), 544-549.

- Halder, J., Vystavna, Y. y Wassenaar, L. I.** (2022). Nitrate sources and mixing in the Danube watershed: implications for transboundary river basin monitoring and management. *Scientific Reports*, 12(1), 2150.
- Hernández, M. A., González, N., Romanazzi, P. G., Trovatto, M. M., Solero, C., Álvarez, M. D. P. y Ceci, J. H.** (2013). Aproximación de volúmenes de agua subterránea disponibles para riego en las cuencas de los ríos Areco y Arrecifes (Buenos Aires). In VIII Congreso Argentino de Hidrogeología y VI Seminario Latinoamericano sobre Termas Actuales de la Hidrología Subterránea.
- Hu, M., Liu, Y., Zhang, Y., Dahlgren, R. A. y Chen, D.** (2019). Coupling stable isotopes and water chemistry to assess the role of hydrological and biogeochemical processes on riverine nitrogen sources. *Water research*, 150, 418-430.
- IWQ (International Initiative on Water Quality).** (2015). PARIS, UNESCO-IHP. 27 pp. Available in internet at: <https://unesdoc.unesco.org/ark:/48223/pf0000243651>.
- Jung, H., Koh, D. C., Kim, Y. S., Jeon, S. W. y Lee, J.** (2020). Stable isotopes of water and nitrate for the identification of groundwater flowpaths: a review. *Water*, 12(1), 138.
- Kendall, C.** (1998). Tracing Nitrogen Sources and Cycling in Catchments. In: Kendall, C., McDonnell, J.J. (Eds.), Elsevier Science, Amsterdam, pp. 519-576.
- Kendall, C., Elliott, E.M. y Wankel, S.D.** (2007). Tracing anthropogenic inputs of nitrogen to ecosystems. In: Michener, R.H., Lajtha, K. (Eds.), *Stable Isotopes in Ecology and Environmental Science*, Second Edition Blackwell Publishing Ltd, Oxford, UK, pp. 375-449.
- Liu, C.Q., Li, S.L., Lang, Y.C. y Xiao, H.Y.** (2006). Using $\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{18}\text{O}$ values to identify nitrate sources in karst ground water, Guiyang, Southwest China. *Environ. Sci. Technol.* 40 (22), 6928-6933.
- Liu, X. L., Han, G., Zeng, J., Liu, M., Li, X. Q. y Boeckx, P.** (2021). Identifying the sources of nitrate contamination using a combined dual isotope, chemical and Bayesian model approach in a tropical agricultural river: Case study in the Mun River, Thailand. *Science of The Total Environment*, 760, 143938.
- Martinez, D. E., Quiroz Londoño, O. M., Solomon, D. K., Dapeña, C., Massone, H. E., Benavente, M. A., y Panarello, H. O.** (2017). Hydrogeochemistry, isotopic composition and water age in the hydrologic system of a large catchment within a plain humid environment (Argentine Pampas): Quequén Grande River, Argentina. *River research and applications*, 33(3), 438-449.
- Martínez, D., Moschione, E., Bocanegra, E., Galli, M. G., y Aravena, R.** (2014). Distribution and origin of nitrate in groundwater in an urban and suburban aquifer in Mar del Plata, Argentina. *Environmental earth sciences*, 72(6), 1877-1886.
- Matiatos, I., Wassenaar, L., Monteiro, L., Venkiteswaran, J., Goody, D., Boeckx, P., Sacchi, E., Yue, F., Michalski, G., Alonso-Hernández, C., Biasi, C., Bouchaou, L., Edirisinghe, N., Fadhullah, W., Fianko, J., García-Moya, A., Kazakis, N., Li, S., Luu, M., Priyadarshane, S., Re, V., Rivera, D., Romanelli, A., Sanyal, P., Tamooh, F., Trinh, D., Walters, W., y Welti, N.** (2021). Global patterns of nitrate isotope composition in rivers and adjacent aquifers reveal reactive nitrogen cascading. *Communications Earth y Environment - Nature*, 2:52.
- McCance, W., Jones, O. A. H., Cendón, D. I., Edwards, M., Surapaneni, A., Chadalavada, S., Wang, S. y Currell, M.** (2020). Combining environmental isotopes with Contaminants of Emerging Concern (CECs) to characterise wastewater derived impacts on groundwater quality. *Water Research*, 182, 116036.
- Postigo, C., Ginebreda, A., Barbieri, M. V., Barceló, D., Martín-Alonso, J., de la Cal, A., y de Alda, M. L.** (2021). Investigative monitoring of pesticide and nitrogen pollution sources in a complex multi-stressed catchment: The lower Llobregat River basin case study (Barcelona, Spain). *Science of the Total Environment*, 755, 142377.
- Romanelli, A., Soto, D. X., Matiatos, I., Martínez, D. E., y Esquius, S.** (2020). A biological and nitrate isotopic assessment framework to understand eutrophication in aquatic ecosystems. *Science of the Total Environment*, 715, 136909.
- Ślósarczyk, K. y Witkowski, A.** (2021). Preliminary Evaluation of the Possible Occurrence of Pesticides in Groundwater Contaminated with Nitrates—A Case Study from Southern Poland. *Water*, <https://doi.org/10.3390/w13213091>.
- Xu, S., Kang, P. y Sun, Y.** (2016). A stable isotope approach and its application for identifying nitrate source and transformation process in water. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 23, 1133-1148.
- Zhang, Y., Shi, P., Li, F., Wei, A., Song, J. y Ma, J.** (2018). Quantification of nitrate sources and fates in rivers in an irrigated agricultural area using environmental isotopes and a Bayesian isotope mixing model. *Chemosphere* 208, 493-501.