

**ĐÁNH GIÁ MỨC ĐỘ TÍCH LŨY Cd, Pb TRONG ĐẤT, NƯỚC
VÀ RAU TẠI ĐIỂM CÔNG NGHIỆP
THUỘC XÃ ĐỒNG THÁP, DAN PHƯỢNG, HÀ NỘI**

Đến tòa soạn 7-11-2016

Nguyễn Thị Kim Dung, Đỗ Thị Ánh Tuyết, Nguyễn Thị Mến

Trung tâm Phân tích, Viện Công nghệ Xạ hiếm, Viện Năng lượng nguyên tử Việt Nam

SUMMARY

**ASSESSMENT OF CADIMIUM, LEAD CONTAMINATION IN SOIL,
WATER AND VEGETABLES AT INDUSTRIAL SPOT IN DONG THAP
COMMUNE, DAN PHUONG DISTRICT, HA NOI**

The samples of soil, water, vegetables, plant leaves were collected at surrounding area of an industrial spot in Dong Thap commune, Dan Phuong district, Ha Noi. The content of two heavy metals as Cd and Pb was quantitatively determined by using Electro-Thermal Atomization Atomic Absorption Spectrometry (ETA-AAS). The analytical results showed that content of Cd and Pb in these mentioned-above samples around the industrial spot was almost lower than that of the limit required by Vietnam's standard systems (QCVN 08-MT:2015/BTNMT and QCVN 03:2008/BTNMT). The correlation analysis of Cd and Pb content in all samples was calculated by multivariate analysis and Analysis of Variance (ANOVA).

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Trong nhiều năm trở lại đây, tình trạng ô nhiễm kim loại nặng là vấn đề đáng quan tâm, đặc biệt ở các khu vực phát triển nhanh về công nghiệp. Nhìn chung, hầu hết các khu, cụm, điểm công nghiệp trên cả nước chưa đáp ứng được những tiêu chuẩn về môi trường theo quy định[1]. Thực trạng đó khiến cộng đồng dân cư sống lân cận với các khu, vùng, điểm công nghiệp ở một số địa phương đang phải đối mặt với những

vấn đề ô nhiễm môi trường sinh thái, gây bất bình, dẫn đến những phản ứng, đấu tranh quyết liệt của người dân đối với những hoạt động gây ô nhiễm, có khi bùng phát thành các xung đột xã hội gay gắt[1]. Kim loại nặng là một trong những yếu tố được chú ý bởi vì tính tồn dư và độc hại của chúng. Nhiều kim loại nặng có thể chuyển từ đất tới các thành phần sinh thái khác như nước ngầm hay cây trồng và có thể ảnh

hưởng đến con người thông qua nước uống và thực phẩm[2].

Theo định hướng phát triển chung của Hà Nội, tại huyện Đan Phượng đã hình thành cụm công nghiệp thị trấn Phùng và 4 điểm công nghiệp, thủ công nghiệp, làng nghề ở các xã Đồng Tháp, Đan Phượng, Liên Hà, Tân Hội với tổng diện tích 77,8 ha. Việc xây dựng các điểm, cụm công nghiệp đều không tránh khỏi tác động đến môi trường từ khả năng tích tụ một số kim loại nặng vào đất, nước và sự di chuyển của chúng đến cây trồng.

Chì và cadimi là hai nguyên tố được quan tâm nhiều ở Việt Nam do sự tăng nhanh của tốc độ công nghiệp hóa. Nguồn ô nhiễm Chì và Cadimi chủ yếu từ các ngành: công nghiệp điện tử, công nghiệp sản xuất gốm, sơn, bột màu, kẽm, phân bón, chế phẩm ổn định nhựa...[3]

Để định lượng vết chì và cadimi trong các mẫu môi trường, có nhiều phương pháp hiện đang được sử dụng như ICP-MS, ICP-OES, điện hóa, quang phổ hấp thụ nguyên tử,...Phương pháp quang phổ hấp thụ nguyên tử (AAS) với kỹ thuật nguyên tử hóa không ngọn lửa là một trong những phương pháp phân tích có nhiều ưu điểm, [3,4] phù hợp với điều kiện phòng thí nghiệm cho phép định lượng vết chì và cadimi trong các đối tượng hiện đang nghiên cứu.

Trong phạm vi bài báo này, kết quả đánh giá tương quan hàm lượng kim loại Pb và Cd trong các mẫu đất, nước, rau và lá một số cây trồng thu thập xung quanh một điểm công nghiệp có phân xưởng sản xuất bột kẽm oxit tại xã Đồng Tháp, Hà Nội theo mùa sẽ được trình bày.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Thiết bị, dụng cụ, hóa chất

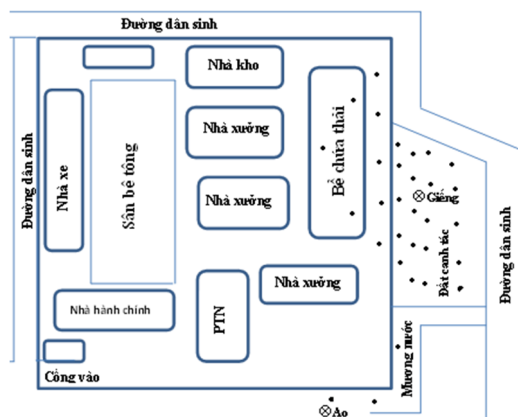
Thiết bị quang phổ Hấp thụ nguyên tử AAS VARIO 6 Analytik Jena (CHLB Đức), nguyên tử hóa bằng lò graphit.

Hóa chất sử dụng là loại tinh khiết phân tích. Dung dịch chuẩn Cd và Pb (1000 mg/l, Merck) dùng cho AAS. Chất cải biến hóa học (chemical modifier) $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ có nồng độ phù hợp được chuẩn bị từ muối tinh khiết phân tích. Nước cất tinh khiết (điện trở $18 \text{ M}\Omega\text{cm}^{-1}$). Chuẩn bị hóa chất phân tích ở nhiệt độ phòng.

2.2. Địa điểm nghiên cứu

Điểm công nghiệp đóng tại địa bàn xã Đồng Tháp, huyện Đan Phượng, Hà Nội (tọa độ $21^\circ 5' 8'' \text{N}$; $105^\circ 38' 56'' \text{E}$). Đây là cơ sở sản xuất bột kẽm oxit chủ yếu từ xỉ kẽm, đã có thời gian hoạt động sản xuất trên 20 năm, do đó đất, nước, cây trồng xung quang khu vực này có nguy cơ nhiễm kim loại nặng rất cao nhất là Cd và Pb.

Mẫu nghiên cứu được lấy tại khu vực sản xuất, ao chứa nước thải, xung quanh các vị trí nhà xưởng, và phía ngoài hàng rào (cách hàng rào 3, 6, 8, 15 m) nơi canh tác của cư dân thuộc khu vực thôn Bãi Thụy, xã Đồng Tháp, huyện Đan Phượng, Hà Nội (chấm đen trong Hình 1).



Hình 1: Sơ đồ lấy mẫu

Các mẫu được lấy bao gồm mẫu đất canh tác, đất trong khu vực sản xuất, nước thải sau xử lý của phân xưởng sản

xuất, nước mặt, nước ngầm (mục đích tưới tiêu và nuôi trồng thủy sản), mẫu rau tại vị trí lấy mẫu đất.

Thời gian lấy mẫu chia làm 2 đợt trong năm vào mùa khô (tháng 2) và mùa mưa (tháng 8). Lấy mẫu đồng thời đất, nước và rau.

2.3 Phương pháp nghiên cứu

Phương pháp nghiên cứu: Mẫu sau khi đưa về phòng thí nghiệm được gia công, xử lý và phân tích, kết hợp đánh giá kết quả so với quy chuẩn kỹ thuật về ngưỡng nguy hại của các kim loại nặng trong mẫu môi trường. Số liệu phân tích hàm lượng kim loại Cd và Pb được lưu dưới dạng phần mềm Excel, xử lý thống kê bằng phần mềm MINITAB 14, phân tích thống kê đa biến bằng phân tích tương quan nhân tố và phân tích phương sai (Analysis of Variance-ANOVA).

Phương pháp phân tích: hàm lượng kim loại Cd và Pb trong mẫu sau khi xử lý được xác định bằng phương pháp quang phổ hấp thụ nguyên tử với kỹ thuật không ngọn lửa. Các thông số của thiết bị sau khi tối ưu hóa được trình bày ở Bảng 1[5]. Thí nghiệm được tiến hành với mẫu trắng và mẫu lặp để đánh giá sự nhiễm bẩn của hóa chất, môi trường xung quanh và độ lặp của phương pháp.

Bảng 1. Các thông số quang và điều kiện nguyên tử hóa cho việc xác định Cd và Pb

Thông số	Pb	Cd
Vạch phổ hấp thụ cộng hưởng	283,3 nm	228,8 nm
Cường độ dòng đèn	8 mA	4 mA
Khe sáng	0,5 nm	0,8 nm
Tốc độ dòng khí Ar	2 lít/phút	2 lít/phút
Nhiệt độ sấy mẫu	120 ⁰ C, tốc độ nâng nhiệt 15 ⁰ C/s	105 ⁰ C, tốc độ nâng nhiệt 10 ⁰ C/s
Nhiệt độ tro	450 ⁰ C, tốc độ	300 ⁰ C, tốc độ

hóa	nâng nhiệt 100 ⁰ C/s	nâng nhiệt 150 ⁰ C/s
Nhiệt độ nguyên tử hóa	1350 ⁰ C, tốc độ nâng nhiệt 1350 ⁰ C/s	1500 ⁰ C, tốc độ nâng nhiệt 1000 ⁰ C/s
Nhiệt độ làm sạch cuvet	2000 ⁰ C, tốc độ nâng nhiệt 1000 ⁰ C/s	2000 ⁰ C, tốc độ nâng nhiệt 1000 ⁰ C/s

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Hàm lượng Cd và Pb trong nước

Mẫu nước bao gồm nước thải được lấy tại bể chứa thải sau xử lý của cơ sở sản xuất, nước mặt trong ao, trong mương nơi tiếp nhận một phần từ nước thải của cơ sở sản xuất và nước ngầm (giếng khoan gần xưởng sản xuất) theo hướng dẫn lấy mẫu của TCVN 5994-1995 [6]. Mẫu được lọc cặn và bảo quản để phân tích. Hàm lượng các kim loại Pb và Cd được xác định trong mẫu nước theo Eaton *et at.*,1995 [7]. Bảng 2 là kết quả phân tích mẫu nước được lấy tại khu vực thôn Bãi Thụy, xã Đồng Tháp, Đan Phượng, Hà Nội (thời gian lấy mẫu là tháng 2 và tháng 8.2015).

Bảng 2. Kết quả phân tích mẫu nước

Tên mẫu	Thời gian	Nguyên tố (mg/l)	
		Cd	Pb
Nước giếng khoan cách cơ sở sản xuất 6m	Mùa khô	0,004 ± 0,0005	0,0384 ± 0,002
	Mùa mưa	0,0038 ± 0,0005	0,001 ± 0,0001
Nước ao nơi tiếp nhận một phần nước thải của cơ sở sản xuất	Mùa khô	0,0035 ± 0,0010	0,318 ± 0,0091
	Mùa mưa	0,004 ± 0,0009	0,237 ± 0,0077
Nước mương thải	Mùa khô	0,0179 ± 0,0075	0,055 ± 0,0059
	Mùa mưa	0,479 ± 0,030	0,154 ± 0,008
Nước trong bể chứa thải	Mùa	4,281 ±	0,518

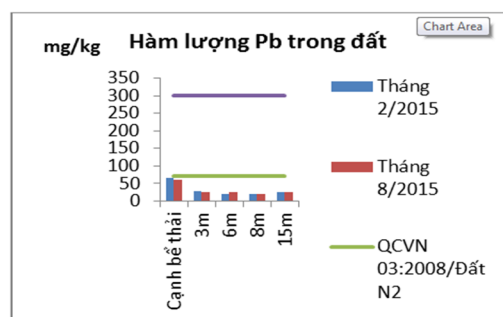
sau xử lý của cơ sở sản xuất	khô	0,027 ± 0,044	
	Mùa mưa	0,563 ± 0,090	0,239 ± 0,021
Giới hạn cho phép QCVN 40:2011/BTNMT [8]	Cột A	0,05	0,1
	Cột B	0,1	0,5
Giới hạn cho phép theo QCVN 08-MT:2015/BTNMT [9]	Cột A	0,005	0,02
	Cột B	0,01	0,05

Căn cứ vào giới hạn cho phép đối với hàm lượng cadimi và chì trong nước mặt và nước thải công nghiệp của các quy chuẩn, hàm lượng cadimi và chì trong mẫu nước sử dụng tưới tiêu vẫn nằm trong giới hạn cho phép. Tuy nhiên, nước sau xử lý chứa trong bể thải của cơ sở sản xuất có hàm lượng cadimi vượt quá tiêu chuẩn cho phép từ 5 đến 40 lần, do vậy nhóm nghiên cứu đã cảnh báo đến cơ sở sản xuất để có biện pháp xử lý, tránh cho dòng nước từ bể thải có thể tràn vào nước ao và nước mương thải gần đó vào mùa mưa, và từ đó ngấm vào đất gây ảnh hưởng tới cây trồng cũng như chất lượng đất khu vực canh tác của người dân.

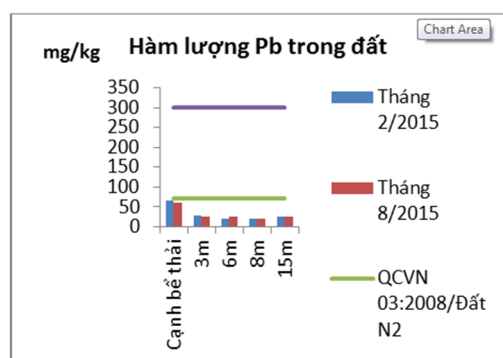
3.2. Hàm lượng Cd và Pb trong đất

Mẫu đất được lấy theo vị trí khoảng cách từ bể chứa nước thải (khu vực bên trong cơ sở sản xuất) và đất khu vực bên ngoài tường rào theo hướng dẫn lấy mẫu TCVN 5297: 1995 [10]. Mẫu sau khi lấy về phòng thí nghiệm được phơi khô tự nhiên ít nhất 72 giờ, sau đó nghiền và sấy khô ở nhiệt độ 105⁰C và chuyển vào túi nhựa có gắn kín, để trong bình hút ẩm được, mẫu được xử lý trước tiên bằng axit HNO₃ sau đó với HF [11]. Kết quả phân tích hàm lượng trung bình của Cd và Pb trong các mẫu đất biểu diễn trong Hình 2 và Hình 3.

Từ biểu đồ so sánh với quy chuẩn về giới hạn hàm lượng kim loại nặng trong đất [12] có thể thấy rằng, hàm lượng Pb và Cd tại vị trí cạnh xưởng sản xuất trong khu vực hàng rào và ngoài khu vực sản xuất rất khác nhau. Đất của khu vực xưởng sản xuất (đất công nghiệp) cạnh bể thải có hàm lượng Cd vượt ngưỡng cho phép gấp 1,5-3,5 lần. Nhưng, kết quả hàm lượng chì và cadimi trong đất nông nghiệp bên ngoài cơ sở sản xuất khá đồng đều và nằm trong giới hạn cho phép (Hình 2 và Hình 3). Như vậy, tại khu vực nghiên cứu, các mẫu đất nông nghiệp hầu như chưa bị tác động bởi hoạt động sản xuất công nghiệp.



Hình 2. Hàm lượng Cd trong đất



Hình 3. Hàm lượng Pb trong đất

3.3. Hàm lượng Cd và Pb trong một số mẫu rau và mẫu cây trồng

Mẫu rau, mẫu cây trồng được lấy đồng thời tại các vị trí lấy mẫu đất, được xử

lý tại phòng thí nghiệm đạt yêu cầu phân tích. Các mẫu sinh học này được phân hủy trong lò vi sóng [13] và dung dịch mẫu được phân tích trong cùng điều kiện vận hành thiết bị. Bảng 3 là kết quả phân tích hàm lượng chì và cadimi trong một số mẫu cây được trồng theo thời gian là tháng 2 (mùa khô) và tháng 8 (mùa mưa). Theo quy chuẩn đối với thực phẩm[14], hàm lượng chì và cadimi trong hầu hết các mẫu rau, mẫu lá cây trồng phía bên ngoài cơ sở sản xuất đều nằm trong giới hạn cho phép. Khả năng tích lũy kim loại Pb và Cd đối với từng loại cây trồng khác nhau cũng khác nhau, hàm lượng của chúng trong cây trồng cao hơn vào mùa mưa và thấp hơn vào mùa khô (Bảng 3). Hàm lượng Pb và Cd trong mẫu cây mọc bên trong khu vực sản xuất, cạnh bể chứa nước thải cao hơn so với cây mọc bên ngoài khu vực sản xuất, có thể do sự tích lũy theo thời gian từ nước và đất bị nhiễm kim loại nặng.

Bảng 3. Kết quả phân tích mẫu rau, mẫu cây trồng

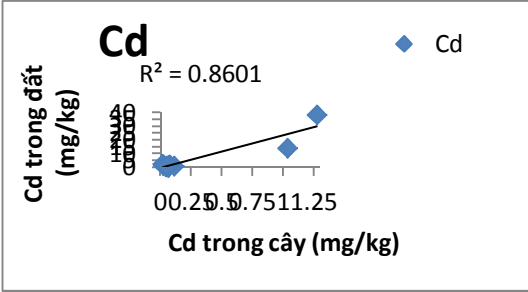
Địa điểm lấy mẫu	Tên mẫu	Thời gian	Nguyên tố (mg/kg tươi)	
			Cd	Pb
Cách cơ sở sản xuất 3m	Mùi tàu (<i>Eryngium foetidum</i>)	Mùa khô	0,0605 ± 0,0059	0,314 ± 0,036
	Mùi tàu (<i>Eryngium foetidum</i>)	Mùa mưa	0,0748 ± 0,0093	0,225 ± 0,041
Cách cơ sở sản xuất 6m	Lá dâu tằm (<i>Morus alba L</i>)	Mùa khô	0,042 ± 0,0004	0,337 ± 0,009
	Lá dâu tằm (<i>Morus alba L</i>)	Mùa mưa	0,056 ± 0,0052	0,743 ± 0,070
Cách cơ sở sản xuất 8m	Rau lang (<i>Ipomoea batatas</i>)	Mùa khô	0,015 ± 0,0053	0,194 ± 0,069
	Rau lang (<i>Ipomoea batatas</i>)	Mùa mưa	0,0196 ± 0,0013	0,165 ± 0,029
Cách cơ	Su hào	Mùa	0,0685	0,074 ±

Địa điểm lấy mẫu	Tên mẫu	Thời gian	Nguyên tố (mg/kg tươi)	
			Cd	Pb
sở sản xuất 15m	(<i>Gongylodes</i>)	khô	± 0,0061	0,003
	Rau muống (<i>Ipomoea aquatica</i>)	Mùa mưa	0,043 ± 0,0075	0,222 ± 0,052
Bên trong cơ sở sản xuất (vị trí cạnh bể chứa nước thải)	Cây tâm bóp (<i>Physalis angulata</i>)	Mùa khô	1,275 ± 0,585	1,207 ± 0,203
	Cây tâm bóp (<i>Physalis angulata</i>)	Mùa mưa	0,578 ± 0,011	1,202 ± 0,016

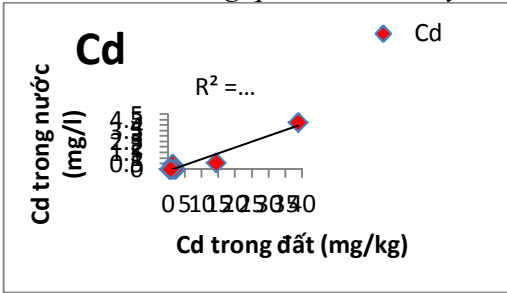
3.4. Phân tích thống kê đa biến đánh giá mối tương quan của hàm lượng chì và cadimi giữa các nhân tố

3.4.1. Mối tương quan của hàm lượng chì và cadimi trong đất, nước và cây trồng.

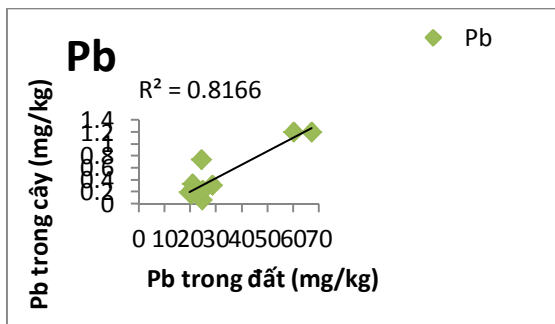
Để đánh giá mối tương quan của hàm lượng Cd và Pb trong đất, nước và cây trồng chúng tôi sử dụng phương pháp phân tích tương quan bằng việc tính toán hệ số tương quan Pearson [15]. Kết quả tính toán mối tương quan giữa hàm lượng Cd và Pb trong các đối tượng được trình bày trong các hình dưới đây.



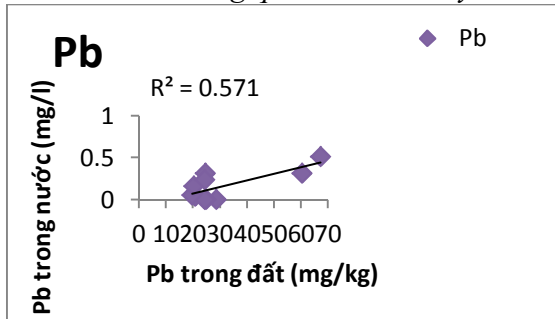
Hình 4: Tương quan Cd đất-cây



Hình 5: Tương quan Cd đất-nước



Hình 6: Tương quan Pb đất- cây



Hình 7: Tương quan Pb đất-nước

Có thể nhận thấy hầu hết các cặp Cd trong đất-cây, Cd trong cây-nước, Cd trong đất- nước, Pb trong đất-cây, Pb trong đất- nước đều tương quan thuận khá chặt chẽ với nhau có hệ số $R = [0,5-0,9] > 0,5$ và $P_{\text{value}} < 0,05$. Như vậy, có thể nhận xét rằng khi hàm lượng Cd và Pb trong đất, và trong nước cao thì khả năng tích lũy hàm lượng Pb và Cd trong cây trồng là rất lớn.

3.4.2. Đánh giá ảnh hưởng của các yếu tố thời gian và địa điểm lấy mẫu đến hàm lượng Cd và Pb

Kết quả đánh giá ảnh hưởng của các yếu tố thời gian và địa điểm lấy mẫu đối với kết quả hàm lượng Cd và Pb trong các đối tượng được khảo sát thông qua phương pháp phân tích phương sai (ANOVA)[15]. Kết quả xử lý bằng phần mềm Minitab-14 cho thấy yếu tố địa điểm có ảnh hưởng đến kết quả hàm lượng Cd và Pb trong đất, nước và cây trồng với giá trị $P_{\text{value}} = [0,000; 0,007] < 0,05$ ở độ tin cậy 95%. Phần lớn yếu tố thời gian lấy mẫu lại không ảnh hưởng nhiều tới kết quả hàm lượng Cd và Pb

trong các đối tượng được khảo sát ($P_{\text{value}} = 0,0863; 0,333 > 0,05$).

4. KẾT LUẬN

Hầu hết hàm lượng Cd và Pb trong mẫu đất canh tác, nước và rau/cây trồng bên ngoài khu vực phân xưởng sản xuất bột kẽm đều chưa vượt quá giới hạn cho phép theo quy chuẩn Việt Nam trong khi các mẫu thu được bên trong khu vực của điểm sản xuất công nghiệp này đều có hàm lượng cadimi khá cao, có dấu hiệu nhiễm bản kim loại nặng.

Hàm lượng Cd và Pb trong đất, nước và cây trồng có mối tương quan chặt chẽ với mức tương quan cao $R > 0,5$;

Kết quả phân tích ANOVA cho thấy yếu tố địa điểm có ảnh hưởng chính đến kết quả hàm lượng cadimi và chì trong các đối tượng mẫu được khảo sát. Kết quả này phù hợp với kết quả phân tích mẫu đơn lẻ, chỉ ra rằng đến thời điểm hiện tại, đất canh tác và cây trồng bên ngoài tường rào của điểm công nghiệp chưa bị tác động nhiễm bản do hoạt động sản xuất gây ra.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] <http://thanthienmoitruong.com/tintuc/21/thuc-trang-o-nhiem-moi-truong-nuoc-ta-hien-nay.html>.
- [2] C.Micó, L.Recatalá, M.Peris, J.Sánchez (2006), "Assessing heavy metal sources in agricultural soil of an European Mediterranean area by multivariate analysis", *Chemosphere* 65 P. 863-872
- [3] Ykbal và cộng sự (2004), "Atomic Absorption Spectrometry determination of Cd, Cu, Fe, Ni, Pb, Zn, Tl trace in seawater Following Flotation Separation", *Separation Science and Technology*, Vol.39, No 11, pp.2751-2765.
- [4] Ngô Phương Lan, Phạm Quốc Dũng, Lê Như Thanh (2008), "Sử dụng phương

pháp chiết pha rắn và kỹ thuật quang phổ hấp thụ nguyên tử để tách và xác định cadimi”, *Tạp chí phân tích hóa, lý và sinh học*, T13, số 2/2008, P.72

[5] Nguyễn Thị Kim Dung (2004), “Nghiên cứu ứng dụng kỹ thuật nguyên tử hóa trong lò graphit để tăng độ nhạy xác định vết kim loại Cu, Pb, Zn, Cd trong các mẫu nước biển”, *Báo cáo tổng kết đề tài CS/03/03-05*, Viện Năng lượng nguyên tử Việt Nam.

[6] TCVN 5994-1995, (1995) *Chất lượng nước lấy mẫu - hướng dẫn lấy mẫu ở ao hồ tự nhiên và nhân tạo*.

[7] Eaton, A.D., Clesceri, L.S., Greenberg, A.E. (Eds.). (1995) *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater, 19th ed. American Public Health Association, Washington*.

[8] QCVN 40:2011/BTNMT, (2011) *Quy chuẩn về nước thải công nghiệp*.

[9] QCVN 08:2009/BTNMT, (2009) *Quy chuẩn về nước bề mặt*.

[10] TCVN 5297: 1995, (1995) *Chất lượng đất lấy mẫu, hướng dẫn lấy mẫu đất*.

[11] United States Environmental Protection Agency (USEPA). (1996) Method 3050B: Acid digestion of sediments, sludges and soils (revision2).

[12] QCVN 03:2008/BTNMT, (2008) *Quy chuẩn về chất lượng đất*.

[13] Karima Bakkali, Natividad Ramos Martos, Badredine Souhail, Evaristo Ballesteros (2009), “Characterization of trace metals in vegetables by graphite furnace atomic absorption spectrometry after closed vessel microwave digestion”, *Food Chemistry* 116, pp.590–594

[14] QCVN 8-2:2011/BYT, *Quy chuẩn với giới hạn kim loại nặng trong thực phẩm*

[15] Tạ Thị Thảo, (2015) *Giáo trình “Thống kê trong hóa phân tích”*, Khoa Hóa Học, Đại học Khoa học tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội.

BIOACCUMULATION OF COPPER(tiếp theo tr. 152)

9. Fukunaga, A.; Anderson, M. J. (2011). Bioaccumulation of copper, lead and zinc by the bivalves *Macomona liliana* and *Austrovenus stutchburyi*, *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*, 396(2), pp. 244-252.

10. American Public Health Association, American Water Works Association and Water Pollution Control Federation (2012). Method 3125B.

11. Method EAM 4.7 (2015): Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometric Determination of Arsenic, Cadmium, Chromium, Lead, Mercury, and Other Elements in Food Using Microwave Assisted Digestion;

US Food and Drug Administration.

12. Yap, C. K.; Ismail, A.; Tan, S. G.; Omar, H. (2003). Accumulation, depuration and distribution of cadmium and zinc in the green-lipped mussel *Perna viridis* (Linnaeus) under laboratory conditions, *Hydrobiologia*, 498(1), pp. 151-160.

13. Thompson, M.; Lowthian, P. J. (1995). A Horwitz-like function describes precision in a proficiency test, *Analyst*, 120(2), pp. 271-272.

14. Taverniers, I.; De Loose, M.; Van Bockstaele, E. (2004). Trends in quality in the analytical laboratory. II. Analytical method validation and quality assurance, *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 23(8), pp. 535-552.