

Đánh giá hàm lượng đa nguyên tố trong nước trà của một số loại trà ở Việt Nam

Lê Thị Anh Đào, Nguyễn Công Hậu*

Khoa Kỹ thuật Thực phẩm và Môi trường, Đại học Nguyễn Tất Thành

*nchau@edu.vn.

Tóm tắt

Trà (*Camellia sinensis* L.) được xem là một loại thức uống phổ biến trên thế giới. Trà có giá trị dinh dưỡng và dược tính cao do chứa nhiều các hợp chất có tính kháng oxy hóa, các amino acid và nhiều nguyên tố dinh dưỡng đa vi lượng cần thiết. Trong nghiên cứu này, phương pháp plasma ghép cặp cảm ứng cao tần - đầu dò khối phổ (ICP-MS) được thăm định nhằm đánh giá sự phóng thích của các nhóm nguyên tố dinh dưỡng đa vi lượng và nguyên tố không thiết yếu trong nước Trà ở các nhiệt độ pha và thời gian ngâm trà khác nhau. Kết quả cho thấy, sự gia tăng nhiệt độ của nước pha trà đóng vai trò quan trọng trong việc làm tăng tỉ lệ phóng thích của nguyên tố vào trong nước hơn là khi cố định nhiệt độ pha tại 70 °C và kéo dài thời gian ngâm trà. Phần trăm phóng thích của các nguyên tố dinh dưỡng vi lượng còn lại giảm dần theo thứ tự B > Mn > Zn > Cu > Fe > Ni, trong đó Fe và Ni cho tỉ lệ phóng thích thấp hơn hẳn so với các nguyên tố còn lại. Giá trị nồng độ Al cao nhất trong nước trà ghi nhận ở mẫu trà đỏ (khoảng 2,5mg/L), đều nằm trong giới hạn cho phép của WHO.

Nhận 05.12.2020
Được duyệt 14.12.2020
Công bố 30.12.2020

Từ khóa

Camellia sinensis L.,
ICP-MS, nước trà,
nguyên tố,
tỉ lệ phóng thích

© 2020 Journal of Science and Technology - NTTU

1 Đặt vấn đề

Trà (*Camellia sinensis* L.) có thể được xem là một thức uống phổ biến được tiêu thụ bởi gần hai phần ba dân số trên thế giới vì ngoài tác dụng giải khát, trà còn có giá trị dinh dưỡng và dược tính cao [1]. Kể từ khi được phát hiện vào khoảng 2700 trước Công nguyên, trà được trồng chủ yếu tại các nước châu Á và châu Phi như Trung Quốc, Sri Lanka, Ấn Độ, Kenya, Zimbabwe,... [2]. Theo qui trình sản xuất công nghiệp, có nhiều loại trà trên thị trường như trà trắng, trà xanh, trà đen, trà Ô long,... [3, 4]. Thành phần chính của lá trà là nước (chiếm 75 % - 82 %), cần thiết để duy trì sự sống của cây. Bên cạnh nước, thành phần và hàm lượng các chất hòa tan trong trà là một trong những mối quan tâm hàng đầu đối với các nhà nghiên cứu về trà [5, 6]. Ngoài các hợp chất polyphenol, trà còn có nhiều hợp chất khác, bao gồm alkaloid, amino acid, protein, glucid, chất bay hơi và kim loại dạng vết. Trà chứa nhiều hợp chất polyphenol (đặc biệt là các catechin), các amino acid, tannic acid, và sự hiện diện của những chất chống oxy hóa khác nên việc uống trà có lợi cho sức khỏe con người, có khả năng phòng ngừa rất nhiều loại bệnh như chứng Alzheimer, huyết áp cao, béo phì và giảm nguy cơ ung thư [7].

Ngoài ra, các nguyên tố dinh dưỡng đa vi lượng thiết yếu trong cơ thể con người có thể được bổ sung qua việc uống trà vì sản phẩm trà có chứa các nhiều nguyên tố như sodium, potassium, manganese, selenium, boron, kẽm, strontium, đồng,... [2]. Bên cạnh đó, trà còn có khả năng chứa một số nguyên tố không thiết yếu (nguyên tố độc), có khả năng ảnh hưởng đến sức khỏe của người tiêu dùng như Cd, Pb, Hg, ... Quá trình pha trà sẽ khiến một số thành phần trong trà đi vào dung dịch nước trà, đặc biệt là các nguyên tố với khả năng phóng thích khác nhau, từ đó làm ảnh hưởng đến chất lượng trà cũng như sức khỏe của người tiêu dùng đặc biệt là đối với các nguyên tố độc/không thiết yếu (nếu có hiện diện trong trà). Ngoài yếu tố về chất lượng trà hay loại trà sử dụng, sự phóng thích của các nguyên tố và sự hiện diện của chúng trong nước trà phụ thuộc nhiều yếu tố dễ thay đổi và điều chỉnh như lượng trà dùng để pha, thể tích nước, nhiệt độ nước pha trà và thời gian ngâm trà. Trên thế giới, có rất nhiều các nghiên cứu liên quan đến hàm lượng của nguyên tố trong trà và cả trong nước trà [8-12]. Tuy nhiên, tại Việt Nam, nghiên cứu về kim loại trong trà nói chung và cho các loại trà Việt Nam nói riêng khá hạn chế. Một số công bố chỉ dừng lại ở việc xác định vài nguyên tố trong

mẫu trà mà chưa xác định đồng thời nhiều nguyên tố [13]. Thực tế hơn là xác định hàm lượng các kim loại chính trong dung dịch nước trà mà con người trực tiếp đưa vào cơ thể, từ đó có thể đưa ra kết luận về các yếu tố ảnh hưởng đến nồng độ kim loại hiện diện trong nước trà, tính chất của từng nguyên tố và khả năng thôi nhiễm của chúng vào trong dung dịch trong cùng một điều kiện pha.

Trong nghiên cứu này, phương pháp ICP-MS được sử dụng nhằm xác định và đánh giá hàm lượng của các nhóm nguyên tố bao gồm (i) nguyên tố dinh dưỡng đa lượng (Na, K, Ca, Mg), (ii) nguyên tố dinh dưỡng vi lượng (B, Cr, Mn, Ni, Fe, Cu, Zn, As, Se) và (iii) nguyên tố không thiết yếu (Al, Cd, Pb) trong nước trà pha từ các điều kiện nhiệt độ và thời gian ngâm trà khác nhau dựa trên sự tính toán tỉ lệ phóng thích của các nguyên tố này từ trà vào dung dịch nước trà.

2 Vật liệu và phương pháp nghiên cứu

2.1 Lấy mẫu và bảo quản mẫu

Nghiên cứu này khảo sát trên 5 mẫu trà khô thành phẩm trong đó có 3 mẫu trà được thu thập theo TCVN 5609:2007 [14] và QCVN 01-28:2010/BNNPTNT [15] ở vùng trà cổ thụ (Suối Giàng, tỉnh Yên Bái-miền Bắc, Việt Nam) và 2 mẫu trà Ô long ở vùng trà hữu cơ Ô long (Lâm Hà, tỉnh Lâm Đồng), Bảng 1.

Bảng 1 Thông tin các mẫu trà trong nghiên cứu

Mã mẫu	Vị trí	Thông tin mẫu
AW	Suối Giàng, tỉnh Yên Bái	Trà trắng cổ thụ
AG	Bái (miền Bắc Việt Nam)	Trà xanh cổ thụ
AR		Trà đỏ cổ thụ
OFS	Lâm Hà, tỉnh Lâm Đồng	Trà Ô long Tứ Quý
OKT	(miền Nam Việt Nam)	Trà Ô long Kim Tuyên

Các mẫu trà trước khi phân tích sẽ được đồng nhất theo TCVN 9738:2013 [16] để thu được mẫu đồng nhất. Mẫu sau khi xay sẽ được chuyển vào túi nhựa có khóa kéo, bảo quản trong bình túi hút ẩm với vật liệu hút ẩm là silica gel. Điều kiện bảo quản: 25 °C, độ ẩm 70 % và tránh ánh nắng trực tiếp.

Bảng 3 Các thông số thẩm định phương pháp phân tích nguyên tố bằng ICP-MS

m/z định lượng	Slope (a)	Intercept (b)	IDL-IQL (µg/L)	RSD (%)	p-values	HSTH (%)
¹¹ B	0,0005	0,0007	15 – 33	0,38	0,403	93 – 102
²³ Na	0,0097	-0,1345	18 – 30	0,21	0,266	105 – 115
²⁴ Mg	0,0044	0,3393	16 – 34	4,3	0,863	100 – 101
²⁷ Al	0,0016	0,2507	13 – 25	2,4	0,981	100 – 108
³⁹ K	0,0046	0,2614	100-170	1,8	0,814	96 – 107
⁴⁴ Ca	0,0012	0,1960	39-79	4,9	0,941	96 – 101
⁵² Cr	0,0618	-1,0934	0,16 - 0,24	3	0,931	95 – 105
⁵⁵ Mn	0,0482	-1,5247	0,23 - 0,46	2,1	0,0824	93 – 116
⁵⁷ Fe	0,0016	0,3194	56 – 100	2,5	0,354	90 – 111
⁶⁰ Ni	0,0226	1,2317	0,16 - 0,23	3,2	0,605	92 – 115

2.2 Hóa chất

Các hóa chất tinh khiết phân tích gồm HNO₃, HCl, chuẩn đa nguyên tố chứa 33 nguyên tố 10 mg/L (Merck, Đức), dung dịch hiệu chuẩn iCAP Q/Novo CALIBRATION và tune máy iCAP Q/RQ TUNE (Thermo Fisher Scientific, Đức).

2.3 Thẩm định qui trình phân tích hàm lượng tổng các nguyên tố trong trà bằng ICP-MS

Thiết bị ICP-MS Thermo Scientific™ iCAP™ RQ, Mi được tối ưu hóa các thông số cơ bản qua quá trình “tune” thiết bị (Bảng 2).

Bảng 2 Thông số hoạt động cơ bản của thiết bị ICP-MS

Các thông số vận hành chính	
Hệ phun sương	“Concentric” 0,96 L/phút
Tốc độ bơm nhu động	40 mL/phút
Buồng phun	Quartz type cyclonic spray
Sampling cone	Nickel, 1 mm orifice
Skimmer cone	Nickel, 0,75 mm orifice
Năng lượng plasma	1.200 W
Tốc độ khí và chân không	
Tốc độ khí plasma	14L/phút
Tốc độ khí phun sương	0,94L/phút
Tốc độ khí hỗ trợ	0,8L/phút
Expansion stage	1 mbar
Áp suất bộ phân tách khối	1,4 x 10 ⁻⁷ torr
Thông số đo	
Khoảng mass	0-300 amu
Dwell time	0,1 giây
Số vòng quét	10
Thời gian rửa giữa các mẫu	60 giây
Tổng thời gian đo	90 giây

Qui trình phân tích hàm lượng tổng các nguyên tố trong trà bằng ICP-MS được thẩm định gồm các nội dung như giới hạn phát hiện (LOD), giới hạn định lượng (LOQ), đường chuẩn, độ lặp lại, độ tái lập và độ đúng (Bảng 3) dựa trên các tiêu chí được đưa ra trong Phụ lục F của AOAC.

m/z định lượng	Slope (a)	Intercept (b)	IDL-IQL (µg/L)	RSD (%)	p-values	HSTH (%)
⁶³ Cu	0,0566	2,8654	0,41 - 0,93	1,4	0,197	95 – 118
⁶⁶ Zn	0,0127	1,0485	10 – 23	2,6	0,134	90 – 110
⁷⁵ As	0,008	0,3843	0,024 - 0,05	2,7	0,649	90 – 110
⁷⁷ Se	0,0004	0,0084	0,16 - 0,39	2,2	0,14	90 – 110
¹¹¹ Cd	0,0033	0,0659	0,013 - 0,028	0,55	0,269	90 – 101
²⁰⁸ Pb	0,3522	13,382	14 – 30	4,7	0,0534	95 – 101

p-value_{tính toán} > P_{li thuyết} = 0,05 nên không có sự khác biệt đáng kể theo thống kê ở độ tin cậy p = 0,95 giữa ba ngày làm việc.

2.4 Xác định hàm lượng tổng nguyên tố trong trà
 Quy trình xử lý mẫu trà phân tích nguyên tố được thực hiện theo Standard Operating Procedures # 1823 của Scientific Engineering Responses and Analytical Services (SOP # 1823 SERAS 2003) và EPA 3051a (2007) sử dụng phương pháp acid hóa trong lò vi sóng Speedwave Expert, Đức.

2.5 Đánh giá hàm lượng tổng của các nguyên tố trong nước trà ở các nhiệt độ pha trà và thời gian ngâm trà
 Sự phóng thích của các nhóm nguyên tố (dinh dưỡng đa lượng, dinh dưỡng vi lượng và không thiết yếu) trong trà được đánh giá khi thay đổi các nhiệt độ pha trà (10, 20, 30, 50, 70, 90 và 100) °C và thời gian ngâm trà (1, 5, 10, 15, 20, 25 và 30) phút theo qui trình: 0,2 g ± 0,001 g mẫu trà đã nghiền mịn, thêm 10 mL nước deion (DI) ở các nhiệt độ pha trà được khảo sát, vortex trong 30 giây, để yên trong

các khoảng thời gian ngâm trà khác nhau. Mẫu sau đó được làm nguội nhanh về nhiệt độ phòng, li tâm 3.500 rpm trong 10 phút. Lọc mẫu qua màng PTFE 0,45 µm, thêm nội chuẩn và đo trên thiết bị ICP-MS. Phần trăm (%) phóng thích cho từng nguyên tố trong dung dịch nước trà ở mỗi điều kiện pha sẽ được tính toán thông qua tỉ lệ giữa nồng độ của nguyên tố đó trong nước trà và nồng độ tổng của nó trong trà.

2.6. Xử lý số liệu
 Tất cả các thí nghiệm được làm lặp 3 lần. Giá trị trung bình, độ lệch chuẩn và đồ thị được xử lý bằng phần mềm Microsoft Excel (2016).

3 Kết quả và thảo luận

3.1 Hàm lượng tổng của nguyên tố trong mẫu trà khô

Bảng 4 Hàm lượng tổng của các nguyên tố (mg kg⁻¹, ngoại trừ (*) tính bằng % theo khối lượng khô),

TB: hàm lượng trung bình, SD: độ lệch chuẩn (tính cho ba lần làm thí nghiệm lặp lại, n=3)

Mẫu	Giá trị	Na	K *	Ca	Mg *	B	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	As	Se	Al	Cd	Pb
AW	TB	408	1,026	500	0,135	17,52	0,65	500	39,9	5,801	25,31	45,2	0,026	0,071	204	-	0,98
	SD	21	0,031	15	0,031	0,51	0,05	30	7	0,054	0,91	1,1	0,017	0,013	55	-	0,11
AG	TB	208	1,081	591	0,142	19,01	1,5	465	98	6,03	21,9	45,2	0,026	0,055	201	-	0,99
	SD	24	0,094	73	0,018	1,61	0,71	88	20	0,15	2,5	2,7	0,019	0,035	20	-	0,84
AR	TB	193	1,05	608	0,132	19,1	1,71	509	99	5,97	22,5	45,7	0,04	0,089	411	-	0,91
	SD	72	0,11	90	0,011	4,2	0,47	27	20	0,61	3,3	7,2	0,029	0,088	35	-	0,67
OFS	TB	77	0,989	735	0,1125	16,1	2,172	849	85,9	6,61	12,76	12,81	0,18	0,106	720	-	0,136
	SD	15	0,041	50	0,005	1	0,082	14	4,4	0,48	0,67	0,61	0,19	0,078	18	-	0,034
OKT	TB	44,8	0,885	500	0,1051	12,61	0,428	661	83,6	5,19	12,7	11,89	0,024	0,098	520	-	0,169
	SD	6,5	0,048	23	0,0064	0,7	0,028	28	4,7	0,19	0,35	0,7	0,028	0,073	28	-	0,039

Na, K, Ca, Mg, Mn và Fe có hàm lượng cao hơn so với các nguyên tố còn lại (Bảng 4); Cd không phát hiện ở điều kiện qui trình phân tích hiện tại. K chiếm nồng độ cao nhất, từ 0,8 cho đến hơn 1 % (khối lượng khô). 3 mẫu Trà ở miền Bắc có hàm lượng của nguyên tố này cao hơn so với mẫu trà Ô long ở miền Nam. Điều này có thể được lí giải do đất trồng trà ở khu vực khảo sát tại miền Bắc có hàm lượng K cao hơn hẳn so với vùng Lâm Hà ở miền Nam. K là một nguyên tố dễ tiêu nên dẫn đến khả năng tích lũy ở ba mẫu trà cổ thụ nhiều hơn. Bên cạnh đó, 3 mẫu trà ở miền Bắc được sản xuất từ cây trà cổ thụ, sinh sống qua hàng trăm năm, bản thân nó sẽ có khả năng tích lũy lâu dài các nguyên tố hơn là cây trà Ô long chỉ có tuổi thọ không quá (5 – 10) năm. Trong đất trồng trà, hai

nguyên tố Al và Fe thường chiếm hàm lượng cao, có thể cỡ phần trăm. Tuy nhiên, hàm lượng của Al trong mẫu trà hiện tại cao hơn hàm lượng của Fe. Hàm lượng Al trong hai mẫu trà Ô long cao hơn (1,5 – 3) lần so với 3 mẫu trà cổ thụ. Đó là do mẫu trà Ô long lấy từ Lâm Đồng, với điều kiện thổ nhưỡng là đất đỏ bazan có hàm lượng Al, Fe cao hơn ở Yên Bái (nơi lấy mẫu Trà cổ thụ). Sự có mặt của Al trong trà phụ thuộc vào độ linh động của nguyên tố này trong đất và khả năng hấp thu của cây trà. Đất trồng trà thường là môi trường acid, làm cho Al tồn tại nhiều ở dạng khả dụng sinh học, và được cây trồng hấp thu thông qua các kênh dinh dưỡng [17,18]. Hơn nữa, Al cũng có khả năng tạo các phức vô cơ và hữu cơ trong cây [17].

Trong các nguyên tố dinh dưỡng vi lượng, Mn được xem là một nguyên tố phổ biến nhất trong các mẫu trà (465 - 849 mg/g), thể hiện cây trà có khả năng tích lũy Mn, điều này cũng được thể hiện trong nghiên cứu của Dambiec và cộng sự (2013) [19] và Zhang và cộng sự (2018) [20] với hệ số tích lũy của nguyên tố này trong lá trà non và trưởng thành lần lượt lên đến 3,9 và 12,5.

Đối với một số kim loại nặng được qui định trong QCVN8-2: 2011/BYT [21] như As, Cd và Pb, nồng độ của chúng trong các mẫu trà hiện tại nằm trong ngưỡng cho phép, cụ thể lần lượt là (1, 1, 2 và 0,05) mg/kg.

3.2 Sự phóng thích của các nguyên tố trong nước trà ở các nhiệt độ pha khác nhau

Các nguyên tố dinh dưỡng đa lượng được quan tâm trong nghiên cứu này là Na, K, Ca và Mg.

Kết quả về phần trăm phóng thích tính toán được của 4 nguyên tố dinh dưỡng đa lượng Na, K, Ca và Mg (Bảng 5) cho thấy % phóng thích của các nguyên tố tăng dần theo nhiệt độ của nước pha trà với cùng thời gian ngâm trà là 10 phút. Hầu hết các nguyên tố cho tỉ lệ phóng thích cao nhất ở điều kiện nước pha trà sôi (100 °C). Những giá trị này tăng nhanh kể từ nhiệt độ nước pha trà 50 °C và tăng chậm lại khi tiếp tục tăng nhiệt độ của nước pha trà. Sự gia tăng về nồng độ của nguyên tố theo nhiệt độ nước được lí giải theo khả năng chiết của các chất trong trà ở nhiệt độ cao thường

sẽ tốt hơn ở nhiệt độ thấp, do nguyên tố được xem là những thành phần bền nhiệt nghĩa là không bị phân hủy bởi nhiệt độ. Ở các mẫu trà, tỉ lệ phóng thích của 3 mẫu trà cổ thụ cao hơn so với hai mẫu trà Ô long, cụ thể Na (6,8 - 44,2 % so với 4, 1- 25,2 %), K (7,4 - 45,1 % so với 5,8 - 30,1 %), Ca (0,3 - 2,1 % so với 0,2 - 1,4 %) và Mg (1,7 - 10,2 % so với 0,7 - 5,7 %). Nguyên nhân có thể do cấu trúc “xoắn” của trà Ô long dẫn đến tỉ lệ phóng thích thấp hơn so với ba loại trà xanh, trà trắng và trà đỏ dù cho hàm lượng tổng của 4 nguyên tố này trong 3 mẫu trà cổ thụ phần lớn cao hơn so với trà Ô long. Tỉ lệ phóng thích của các nguyên tố giảm dần theo thứ tự Na > K > Mg > Ca, trong đó 2 nguyên tố Ca và Mg có tỉ lệ phóng thích thấp hơn hẳn so với Na và K và cũng không có sự khác biệt nhiều giữa các điều kiện pha trà. Ca và Mg có điện tích lớn, liên kết chặt hơn với các thành phần trong trà và khó chiết khỏi nước trà hơn so với Na và K. Nghiên cứu của Brzezicha-Ciroka và cộng sự (2016) cũng báo cáo tỉ lệ phóng thích cao đối với K cho hầu hết các loại trà (54,2 - 66,3 %) [22], tương tự như nghiên cứu của Aksuner và cộng sự (2012) [23] và tỉ lệ phóng thích không giống nhau giữa các loại trà đối với Na (43,7 % cho trà Ấn Độ) và 15,1 - 24,2 % đối với các loại trà khác. Như vậy, sự phóng thích của từng nguyên tố đa lượng trong nước trà sẽ tùy thuộc vào bản chất của nguyên tố, loại trà cũng như điều kiện pha.

Bảng 5 Tỉ lệ (%) phóng thích của các nguyên tố trong nước trà ở nhiều nhiệt độ pha trà khác nhau (“-”: không phát hiện)

STT	Mẫu	Na	K	Ca	Mg	B	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	As	Se	Al	Cd	Pb
1	AW - 10	9,2	7,4	0,3	1,7	9	-	6,2	0,8	1,1	3,1	8,1	-	-	3,8	-	-
2	AW - 20	10,5	8,4	0,3	1,9	10,2	-	7,1	0,9	1,2	3,6	9,2	-	-	4,3	-	-
3	AW - 30	13,2	10,5	0,4	2,4	12,8	-	8,9	1,2	1,5	4,4	11,5	-	-	5,4	-	-
4	AW - 50	30,7	24,5	1	5,5	29,8	-	20,8	2,7	3,6	10,4	26,8	-	-	12,6	-	-
5	AW - 70	36,8	29,5	1,2	6,6	35,8	-	25	3,3	4,3	12,4	32,2	-	-	15,1	-	-
6	AW - 90	42,4	33,9	1,4	7,6	41,2	-	28,7	3,8	5	14,3	37	-	-	17,4	-	-
7	AW - 100	44,2	35,3	1,5	8	43	-	30	3,9	5,2	14,9	38,7	-	-	18,2	-	-
8	AG - 10	6,8	9	0,4	2	11,4	-	7,9	1,6	1,3	4	9,8	-	-	4,8	-	-
9	AG - 20	7,8	10,4	0,5	2,3	13,1	-	9,1	1,8	1,5	4,6	11,3	-	-	5,5	-	-
10	AG - 30	9,2	12,2	0,6	2,8	15,5	-	10,7	2,1	1,7	5,4	13,3	-	-	6,5	-	-
11	AG - 50	19,8	26,3	1,2	5,9	33,3	-	23,1	4,6	3,7	11,6	28,7	-	-	13,9	-	-
12	AG - 70	25,7	34,2	1,6	7,7	43,3	-	30	5,9	4,8	15,1	37,3	-	-	18,1	-	-
13	AG - 90	30,8	41	1,9	9,3	52	-	36	7,1	5,8	18,2	44,8	-	-	21,7	-	-
14	AG - 100	33,9	45,1	2,1	10,2	57,2	-	39,6	7,8	6,4	20	49,3	-	-	23,9	-	-
15	AR - 10	4,9	5,8	0,2	1,1	11	-	3,3	1,1	0,7	2,1	3	-	-	5,5	-	-
16	AR - 20	5,9	7	0,2	1,3	13,2	-	4	1,4	0,8	2,6	3,5	-	-	6,6	-	-
17	AR - 30	6,8	8,2	0,3	1,5	15,4	-	4,6	1,6	1	3	4,1	-	-	7,7	-	-
18	AR - 50	10,3	12,2	0,4	2,3	23,1	-	6,9	2,4	1,5	4,5	6,2	-	-	11,5	-	-
19	AR - 70	20,5	24,5	0,8	4,6	46,2	-	13,9	4,8	2,9	9	12,4	-	-	23,1	-	-
20	AR - 90	24,6	29,4	1	5,5	55,5	-	16,7	5,8	3,5	10,8	14,9	-	-	27,7	-	-
21	AR - 100	25,2	30,1	1	5,7	56,9	-	17,1	5,9	3,6	11,1	15,2	-	-	28,4	-	-
22	OFS - 10	4,1	6,5	0,2	0,7	3,6	-	2,6	0,4	0,6	2,1	3,5	-	-	2	-	-
23	OFS - 20	4,4	7	0,2	0,8	4,3	-	3,1	0,5	0,7	2,5	4,2	-	-	2,4	-	-
24	OFS - 30	6,1	9,8	0,2	0,9	4,8	-	3,4	0,6	0,7	2,7	4,6	-	-	2,7	-	-
25	OFS - 50	6,8	10,8	0,3	1,2	6,5	-	4,6	0,8	1	3,7	6,2	-	-	3,6	-	-
26	OFS - 70	12,3	19,6	0,8	3,4	18,2	-	12,8	2,1	2,8	10,4	17,5	-	-	10,1	-	-

STT	Mẫu	Na	K	Ca	Mg	B	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	As	Se	Al	Cd	Pb
27	OFS - 90	14,7	23,5	1	4,0	21,9	-	15,4	2,6	3,3	12,5	21	-	-	12,1	-	-
28	OFS - 100	15	23,9	1	4,1	22,3	-	15,6	2,6	3,4	12,7	21,3	-	-	12,3	-	-
29	OKT - 10	4,6	7	0,3	0,7	4,7	-	2,9	0,9	0,7	2,8	4,3	-	-	3,7	-	-
30	OKT - 20	4,9	7,5	0,3	0,7	5,2	-	3,3	1	0,7	3,1	4,9	-	-	4,2	-	-
31	OKT - 30	6,1	9,3	0,5	1,4	10,0	-	6,2	1,9	1,4	6	9,3	-	-	7,9	-	-
32	OKT - 50	7,2	10,9	0,6	1,7	11,7	-	7,3	2,2	1,6	7	10,9	-	-	9,3	-	-
33	OKT - 70	12,9	19,6	1,1	3	20,9	-	13,1	4,0	3	12,5	19,5	-	-	16,6	-	-
34	OKT - 90	14,8	22,5	1,3	3,4	24,1	-	15,1	4,6	3,4	14,4	22,4	-	-	19,1	-	-
35	OKT - 100	15,4	23,5	1,4	3,6	25,1	-	15,7	4,8	3,5	15	23,4	-	-	20	-	-

Không phát hiện các nguyên tố dinh dưỡng vi lượng Cr, As và Se trong nước trà ở điều kiện phân tích (Bảng 5). Có thể do hàm lượng 3 nguyên tố này trong mẫu trà thấp (Bảng 4) dẫn đến hàm lượng được phóng thích trong nước trà rất thấp và ngoài giới hạn định lượng của phương pháp được thẩm định. Xu hướng về tỉ lệ phóng thích theo sự gia tăng nhiệt độ tương tự như đối với các nguyên tố dinh dưỡng đa lượng là khả năng phóng thích của các nguyên tố tăng dần theo nhiệt độ pha trà và mẫu trà Ô long đa số cho tỉ lệ phóng thích thấp hơn so với 3 mẫu trà cổ thụ. Tỉ lệ phóng thích của các nguyên tố dinh dưỡng vi lượng còn lại giảm dần theo thứ tự B > Mn > Zn > Cu > Fe > Ni, trong đó Fe và Ni cho tỉ lệ phóng thích thấp hơn hẳn so với các nguyên tố còn lại, có thể do sự hình thành các phức có độ hòa tan thấp ở trong trà [24]. Hơn nữa, tannin và tannic acid trong trà sẽ phản ứng hóa học với các nguyên tố trong trà, dẫn đến hàm lượng của mỗi nguyên tố không giống nhau giữa các loại trà do khác biệt về hàm lượng của 2 chất này [22]. Trong đó, đặc biệt là phản ứng kết tủa của các phức chelate làm giảm mạnh nồng độ của nguyên tố xác định trong nước trà. Những mẫu trà có hàm lượng tannin thấp cho tỉ lệ phóng thích các nguyên tố cao hơn những mẫu trà có hàm lượng tannin cao [19].

Các nguyên tố không thiết yếu/nguyên tố độc được khảo sát trong nghiên cứu này bao gồm Al, Cd và Pb. Đối với các nguyên tố không thiết yếu, Cd và Pb không phát hiện trong

Bảng 6 Tỉ lệ phóng thích (%) của các nguyên tố trong nước trà ở nhiều thời gian ngâm trà khác nhau (“-”: không phát hiện)

STT	Mẫu	Na	K	Ca	Mg	B	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	As	Se	Al	Cd	Pb
1	AW - 1	34,8	28,5	1	6,3	34,6	-	24,3	2,5	4,2	11,7	29,8	-	-	14,6	-	-
2	AW - 5	36,2	28,6	1,1	6,9	36,9	-	24,5	2,8	4	11,9	31,7	-	-	14,8	-	-
3	AW - 10	36,8	29,5	1,2	6,6	35,8	-	25	3,3	4,3	12,4	32,2	-	-	15,1	-	-
4	AW - 15	37,3	30,6	1,3	6,7	37,2	-	25,5	4,8	4,3	12,6	32,6	-	-	15,2	-	-
5	AW - 20	37,8	31,7	1,7	7,1	37,6	-	26,1	10	4,4	13	33,2	-	-	16,4	-	-
6	AW - 25	45,5	33,7	1,8	7,6	38,8	-	29,1	16,1	4,3	13,3	39,9	-	-	16,7	-	-
7	AW - 30	47	34,7	2	7,8	38,6	-	30,1	17,1	4,5	13,5	42	-	-	16,9	-	-
8	AG - 1	24,3	30,7	1,1	7,1	42,1	-	26,4	4,4	3,9	13,8	35,6	-	-	16	-	-
9	AG - 5	24,7	33,3	1,3	7,3	43	-	29,4	5	4,4	13,9	37	-	-	16,9	-	-
10	AG - 10	25,7	34,2	1,6	7,7	43,3	-	30	5,9	4,8	15,1	37,3	-	-	18,1	-	-
11	AG - 15	26,1	35,3	1,7	8,9	43,3	-	33,5	8,4	5,6	16,2	39,2	-	-	18,7	-	-
12	AG - 20	27,3	35,6	1,9	10,2	43,4	-	36,4	11,4	5,7	17,1	40,5	-	-	18,8	-	-
13	AG - 25	28,3	37,5	2	11,5	43,5	-	36,9	11,8	5,7	17,1	41,7	-	-	19	-	-
14	AG - 30	30,3	39,3	2,2	11,6	46,3	-	38,5	12,4	5,8	17,8	43	-	-	18,8	-	-
15	AR - 1	19,4	22,7	0,7	4	43,7	-	12,8	3,9	2,5	8,1	11,2	-	-	20,6	-	-
16	AR - 5	20,3	23,5	0,8	4,5	43,9	-	13,2	4,4	2,7	8,6	11,9	-	-	21,7	-	-

dung dịch nước trà ở các điều kiện pha (Bảng 5). Riêng đối với Al, kết quả cho thấy tỉ lệ phóng thích tăng dần theo nhiệt độ pha trà và tăng chậm lại từ nhiệt độ 70 đến 100 °C. Riêng mẫu trà đỏ cho nồng độ Al cao nhất với tỉ lệ phóng thích cao nhất (28,4 % ở 100 °C). Những dung dịch nước trà này có hàm lượng Al tổng từ 0,15-2,33 mg/L, dưới ngưỡng cho phép trong hướng dẫn của WHO về hàm lượng cho phép tối đa của Al trong nước trà là 15 mg Al tổng/L [25].

3.3. Sự phóng thích của các nguyên tố trong nước trà ở các thời gian ngâm trà khác nhau

Tỉ lệ phóng thích của các nguyên tố dinh dưỡng đa lượng Na, K, Ca, Mg (Bảng 6) cho thấy hàm lượng nguyên tố trong nước trà tăng theo sự kéo dài thời gian ngâm trà từ 1 phút đến 30 phút. Tuy nhiên, sự gia tăng tỉ lệ phóng thích theo thời gian ngâm trà không lớn như đối với thí nghiệm khảo sát về nhiệt độ của nước pha trà. Ở đây, có vai trò của nhiệt độ trong sự phóng thích các nguyên tố từ trà vào nước pha trà. Nhiệt độ cao giúp chiết hiệu quả các nguyên tố trong trà đi vào nước. Khi nhiệt độ pha trà đủ cao (70 °C), sự gia tăng thời gian ngâm trà không làm chiết thêm đáng kể các nguyên tố đi vào trong nước do sự cân bằng của từng nguyên tố giữa 2 pha (pha rắn - trà và pha lỏng - nước). Hơn nữa, trong suốt quá trình ngâm trà, nhiệt độ của hệ chiết giảm dần theo thời gian dẫn đến việc kéo dài thời gian ngâm trà không làm chiết thêm hàm lượng các nguyên tố

STT	Mẫu	Na	K	Ca	Mg	B	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	As	Se	Al	Cd	Pb
17	AR - 10	20,5	24,5	0,8	4,6	46,2	-	13,9	4,8	2,9	9	12	-	-	23,1	-	-
18	AR - 15	21,4	26,5	0,8	4,8	46	-	18,9	5,3	5,1	11,5	20,6	-	-	28,2	-	-
19	AR - 20	21,9	28,7	1,1	5	46,9	-	19	5,8	5,7	11,8	22	-	-	29	-	-
20	AR - 25	22,6	28,8	1,2	5,2	47,1	-	19,1	6	6,3	12	22,5	-	-	29,4	-	-
21	AR - 30	24,4	29	1,2	5,2	47,8	-	19,4	6	7,8	12,5	23,6	-	-	30,1	-	-
22	OFS - 1	11,6	19	0,7	3,2	17,6	-	12,5	1,7	2,7	9,7	16,2	-	-	9,8	-	-
23	OFS - 5	12	19,1	0,7	3,5	18,8	-	12,6	1,8	2,5	9,9	17,2	-	-	9,9	-	-
24	OFS - 10	12,3	19,6	0,8	3,4	18,2	-	12,8	2,1	2,8	10,4	17,5	-	-	10,1	-	-
25	OFS - 15	12,4	20,4	0,9	3,4	18,9	-	13,1	3,2	2,8	10,6	17,7	-	-	10,1	-	-
26	OFS - 20	12,6	21,1	1,1	3,6	19,2	-	13,4	6,6	2,8	10,8	18	-	-	11	-	-
27	OFS - 25	15,1	22,4	1,2	3,8	19,8	-	14,9	10,6	2,8	11,1	21,6	-	-	11,1	-	-
28	OFS - 30	15,6	23,1	1,3	3,9	19,6	-	15,5	11,2	2,9	11,2	22,8	-	-	11,3	-	-
29	OKT - 1	12,2	17,6	0,8	2,8	20,3	-	11,5	3,0	2,4	11,4	18,6	-	-	10,6	-	-
30	OKT - 5	12,4	19,1	0,9	2,8	20,8	-	12,8	3,4	2,7	11,5	19,3	-	-	11,3	-	-
31	OKT - 10	12,9	19,6	1,1	3	20,9	-	13,1	4	3,0	12,5	19,5	-	-	12	-	-
32	OKT - 15	13,1	20,2	1,2	3,5	20,9	-	14,6	5,6	3,4	13,4	20,5	-	-	12,4	-	-
33	OKT - 20	13,7	20,4	1,4	4	21	-	15,9	7,6	3,5	14,1	21,1	-	-	12,5	-	-
34	OKT - 25	14,2	21,5	1,5	4,4	21	-	16,1	7,9	3,5	14,2	21,8	-	-	12,6	-	-
35	OKT - 30	15,2	22,6	1,6	4,5	22,4	-	16,8	8,3	3,6	14,7	22,5	-	-	12,5	-	-

Tương tự, đối với trường hợp các nguyên tố dinh dưỡng đa lượng, việc kéo dài thời gian ngâm trà cũng làm tăng tỉ lệ phóng thích nhưng không tăng nhiều như trường hợp khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ pha trà. Thứ tự tỉ lệ phóng thích giảm dần theo $B > Mn > Zn > Cu > Fe > Ni$. Tỉ lệ phóng thích của Fe và Ni được cải thiện khi tăng thời gian ngâm trà (lên đến 30 phút) với tỉ lệ phóng thích cao nhất lần lượt là 17,1 % và 7,8 % (so với giá trị cao nhất 7,8 % và 6,4 % trong phần khảo sát nhiệt độ); tuy nhiên đây là 2 nguyên tố được xem là chiết trung bình - kém [26] nên hàm lượng của chúng trong nước trà sẽ không tăng nhiều. Kết quả cho thấy sự tăng dần tỉ lệ phóng thích đối với Al khi kéo dài thời gian ngâm trà. Giá trị nồng độ Al cao nhất trong nước trà ở mẫu trà đồ khoảng 2,5 mg/L, nằm trong giới hạn cho phép của WHO [25].

4 Kết luận và đề xuất

Phương pháp phân tích hàm lượng tổng của các nhóm nguyên tố trong mẫu trà khô thành phẩm trên thiết bị ICP-MS được thẩm định, thỏa mãn các tiêu chí của Phụ lục F

trong AOAC. Hàm lượng của các nguyên tố trong dung dịch nước trà ở các điều kiện nhiệt độ nước pha trà và thời gian ngâm trà khác nhau được đánh giá qua việc tính toán tỉ lệ phóng thích. Kết quả cho thấy tỉ lệ phóng thích của các nguyên tố đều tăng theo sự tăng nhiệt độ và thời gian ngâm trà, trong đó yếu tố về nhiệt độ đóng góp vai trò quan trọng. Với hàm lượng nguyên tố trong trà và trong nước trà ở nhiều điều kiện pha, đặc biệt là nguyên tố không thiết yếu như Pb, Cd và Al, cho thấy rằng hàm lượng của các nguyên tố này không vượt quá các tiêu chí về ngưỡng an toàn theo WHO, chứng minh tính an toàn đối với người tiêu dùng. Tuy nhiên, khi cần xác định hàm lượng các nguyên tố này ở mức độ thấp hơn, cần thiết phải phát triển thêm những kĩ thuật phân tích cho độ nhạy cao hơn.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu được tài trợ bởi Quỹ phát triển Khoa học và Công nghệ - Đại học Nguyễn Tất Thành, mã số đề tài: 2020.01.054/HĐ-KHCN.

Tài liệu tham khảo

1. Madalena Monsanto, M.F., *Separation of polyphenols from aqueous green and black tea*. 2015.
2. Zhang, J., R. Yang, R. Chen, Y. Peng, X. Wen, and L. Gao, *Accumulation of heavy metals in tea leaves and potential health risk assessment: a case study from Puan County, Guizhou Province, China*. International Journal of Environmental Research and Public Health, 2018. 15(1): p. 133.
3. Engelhardt, U.H., *Chemistry of Tea, Reference Module in Chemistry*, Molecular Sciences and Chemical Engineering. 2013, Elsevier.
4. Shahidi, F., J.-K. Lin, and C.-T. Ho, *Tea and tea products: Chemistry and health-promoting properties*. 2008: CRC press.
5. Naczka, M. and F. Shahidi, *Extraction and analysis of phenolics in food*. Journal of Chromatography A, 2004. 1054(1): p. 95-111.
6. Namal Senanayake, S.P.J., *Green tea extract: Chemistry, antioxidant properties and food applications – A review*. Journal of Functional Foods, 2013. 5(4): p. 1529-1541.
7. Hung, Y.-T., P.-C. Chen, R.L.C. Chen, and T.-J. Cheng, *Sequential determination of tannin and total amino acid contents*



- in tea for taste assessment by a fluorescent flow-injection analytical system.* Food Chemistry, 2010. 118(3): p. 876-881.
8. Seenivasan, S., N. Manikandan, N.N. Muraleedharan, and R. Selvasundaram, *Heavy metal content of black teas from South India.* Food Control, 2008. 19(8): p. 746-749.
9. Shekoohiyan, S., M. Ghoochani, A. Mohagheghian, A.H. Mahvi, M. Yunesian, and S. Nazmara, *Determination of lead, cadmium and arsenic in infusion tea cultivated in north of Iran.* Iranian Journal of Environmental Health Science & Engineering, 2012. 9(1): p. 37.
10. Schwalfenberg, G., S. Genuis, and I. Rodushkin, *The Benefits and Risks of Consuming Brewed Tea: Beware of Toxic Element Contamination.* 2013.
11. Mossion, A., M. Potin-Gautier, S. Delerue, I. Le Hécho, and P. Behra, *Effect of water composition on aluminium, calcium and organic carbon extraction in tea infusions.* Food Chemistry, 2008. 106(4): p. 1467-1475.
12. Falahi, E. and R. Hedaiati, *Heavy metal content of black teas consumed in Iran.* Food Additives & Contaminants: Part B, 2013. 6(2): p. 123-126.
13. Hoàng, C.V. and D.T.T. Anh, *Nghiên cứu xác định đồng thời lượng siêu vết đồng và cadimi trong mẫu Trà bằng phương pháp von-ampe hòa tan, sử dụng điện cực nano cacbon ống biến tính.* Tạp chí Phân tích Hóa, Lí và Sinh học, 2015. 4(20).
14. TCVN 5609:2007: *Tea-Sampling* (2007).
15. QCVN 01–28:2010/BNNPTNT: *National Technical regulation for tea - Procedures for sampling, analysis of quality and food safety* (2010).
16. TCVN 9738:2013: *Tea - Preparation of ground sample of known dry matter content* (2013).
17. Wong, M.H., K. Fung, and H. Carr, *Aluminium and fluoride contents of tea, with emphasis on brick tea and their health implications.* Toxicology letters, 2003. 137(1-2): p. 111-120.
18. Mládková, L., L. Boruvka, and O. Drábek, *Distribution of aluminium among its mobilizable forms in soils of the Jizera mountains region.* Plant Soil and Environment, 2004. 50(8): p. 346-351.
19. Dambiec, M., L. Polechońska, and A. Klink, *Levels of essential and non-essential elements in black teas commercialized in Poland and their transfer to tea infusion.* Journal of Food Composition and Analysis, 2013. 31(1): p. 62-66.
20. Zhang, J., R. Yang, R. Chen, Y. Peng, X. Wen, and L. Gao, *Accumulation of Heavy Metals in Tea Leaves and Potential Health Risk Assessment: A Case Study from Puan County, Guizhou Province, China.* 2018. 133(15).
21. QCVN8-2: 2011/BYT: *National technical regulation on the limits of heavy metals contamination in food* (2011).
22. Brzezicha-Cirocka, J., M. Grembecka, and P. Szefer, *Monitoring of essential and heavy metals in green tea from different geographical origins.* Environmental Monitoring and Assessment, 2016. 188(3): p. 183.
23. Aksuner, N., E. Henden, Z. Aker, E. Engin, and S. Satik, *Determination of essential and non-essential elements in various tea leaves and tea infusions consumed in Turkey.* Food additives & contaminants. Part B, Surveillance, 2012. 5: p. 126-132.
24. Soomro, M.T., E. Zahir, S. Mohiuddin, A.N. Khan, and I. Naqvi, *Quantitative assessment of metals in local brands of tea in Pakistan.* Pakistan Journal of Biological Sciences: PJBS, 2008. 11(2): p. 285-289.
25. WHO. *Environmental Health Criteria 194. Aluminium.* Geneva: World Health Organization (1997).
26. Salahinejad, M. and F. Aflaki, *Toxic and Essential Mineral Elements Content of Black Tea Leaves and Their Tea Infusions Consumed in Iran.* Biological Trace Element Research, 2009. 134: p. 109-117.

Assessment of multi-elemental concentrations in various tea types cultivated in Vietnam

Le-Thi Anh-Dao, Nguyen Cong-Hau*

Faculty of Environmental and Food Engineering, Nguyễn Tất Thành University

*nchau@ntt.edu.vn

Abstract Tea (*Camellia sinensis* L.) has been considered the second most popular non-alcoholic beverage in the world. Tea has high nutritional and medicinal values because it contains not only various antioxidant compounds, amino acids but also many essential macro-nutrients and micro-nutrients. In this study, the inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS) was validated and applied to evaluate the release of elements, including macro-nutrients, micro-nutrients and non-essential elements in tea infusions prepared with various brewing temperatures and durations. The results showed that the increase in the brewing water temperature played a more important role in rising the percentage of element released into the infusion than lengthening the infusion durations at the brewing temperature of 70 °C. The release percentages of the micro-nutrients gradually decreased in the order of B > Mn > Zn > Cu > Fe > Ni, in which Fe and Ni exhibited their lower values compared to other elements. The highest Al concentration in tea water was recorded in red tea samples (approximately 2,5 mg/L), under the permitted limits of WHO.

Keywords *Camellia sinensis* L., ICP-MS, tea infusion, elements, release percentage.

