

**KHẢO SÁT SỰ PHÂN BỐ HÀM LƯỢNG CÁC NGUYÊN TỐ ĐẤT HIẾM
TRONG MẪU TRÀ TẠI CẦU ĐÁT VÀ BẢO LỘC CỦA
TỈNH LÂM ĐỒNG BẰNG PHƯƠNG PHÁP ICP-MS**

Đến tòa soạn 01 - 08 – 2016

**Võ Trần Quang Thái, Nguyễn Giảng, Trương Đức Toàn, Đỗ Tâm Nhân,
Nguyễn Việt Đức, Nguyễn Lê Anh, Lương Thị Thắm**
Viện Nghiên cứu hạt nhân

SUMMARY

**A SURVEY OF CONTENT DISTRIBUTION OF THE RARE EARTH ELEMENTS
(REES) IN TEA SAMPLES IN CAU DAT AND BAO LOC OF
LAM DONG PROVINCE BY ICP-MS**

More than 40 tea samples were collected from 2 different regions in Lam Dong Province and the content of the rare earth elements (REEs) in those samples was investigated. The concentrations of ultratrace REEs in tea samples were accurately determined by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). The obtained results showed that the total rare earth oxides (total REOs) in Cau Dat tea samples was higher than those in Bao Loc tea samples.

The average concentration of total REOs in Cau Dat tea samples was 0.52mg/kg with the concentration range from 0.30 to 1.41 mg/kg-dry

The average concentration of total REOs in Bao Loc tea samples was 0.39mg/kg with the concentration range from 0.17 to 0.84 mg/kg-dry.

1. MỞ ĐẦU

Trà là một trong những thức uống truyền thống lâu đời và phổ biến nhất trên thế giới. Ở Việt Nam, trà được sử dụng là một đồ uống giải khát hằng ngày.

Ngoài những giá trị về sinh lý rõ rệt đối với sức khỏe con người, trà còn mang lại, các nguy cơ từ ô nhiễm như kim loại nặng, dư lượng thuốc bảo vệ thực vật và các REEs đã và đang được xã hội đặc biệt quan tâm. Trong những năm gần đây, trên thế giới có khá nhiều báo cáo về các REEs trong thực phẩm nói chung và trong trà nói riêng, tuy nhiên, ở Việt Nam, những báo cáo này còn tương đối khiêm tốn.

Trong nghiên cứu này, chúng tôi thu thập các mẫu búp trà từ 2 vùng trà của tỉnh Lâm Đồng. Hàm lượng các REEs được phân tích bằng phương pháp ICP-MS và so sánh với những số liệu công bố trước đây ở Việt Nam và trên thế giới.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Thiết bị và dụng cụ

- Máy ICP-MS NexION 300X PerkinElmer, phần mềm điều khiển và xử lý phổ NexION 300X version 1.5

- Các dụng cụ cần thiết cho phân tích.

2.2. Hóa chất

- Tất cả các hoá chất dùng trong thí nghiệm đều có độ tinh khiết cao (PA), nước siêu tinh khiết (miliQ) 18 MΩ và dung dịch chuẩn 16 nguyên tố đất hiếm (Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) 10 mg/L (Perkin Elmer).

2.3. Thu thập mẫu

Tất cả 45 mẫu búp trà được thu thập từ hai khu vực là Cầu Đất và Bảo Lộc của tỉnh Lâm Đồng trong năm 2015 và 2016, mẫu được thu thập theo nguyên tắc 1 búp 2 lá. Mỗi mẫu khoảng 1-2kg. Sau đó, mẫu được rửa sạch và sấy khô ở 60°C, cho đến trọng lượng không đổi, nghiền mịn và cho vào lọ polyethylene; bảo quản nơi thoáng mát.

2.4. Quy trình phân tích hàm lượng REOs trong mẫu đã thu thập

Cân khoảng 0,1g mẫu cho vào bình tam giác có dung tích 100mL thêm vào bình 5mL hỗn hợp axit $\text{HClO}_4\text{:HNO}_3$ (1:10). Đun mẫu trên bếp cách cát và thực hiện quá trình này vài lần cho đến khi dung dịch mẫu trong suốt (trong quá trình đun cho thêm vài giọt H_2O_2). Sau khi để nguội, chuyển vào bình định mức 10mL và định mức tới vạch bằng HNO_3 0,5M,

Hàm lượng REEs trong dung dịch mẫu được xác định trên máy ICP-MS NexION 300X PerkinElmer với các điều kiện vận hành như sau: RF power – 1250W; Plasma gas flow – 11,0 L/phút; Auxiliary gas flow – 1,4L/phút; Nebulizer gas flow – 8,85 L/phút; Deflector voltage – -9,50 V; Analog stage voltage – -1700 V.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Hàm lượng REEs trong các mẫu trà thu thập ở Cầu Đất và Bảo Lộc được trình bày ở Bảng 1, cho thấy, hàm lượng của Ce là cao nhất, tiếp theo đó là La, Nd, Y và Sc. Y được xếp vào nhóm các nguyên tố đất hiếm nặng, tuy nhiên hàm lượng của nó trong lá trà cao hơn hẳn một số các nguyên tố đất hiếm nhẹ như Pr, Sm, Eu và Gd. Hàm lượng các oxide của Ce, La, Nd, Y và Sc chiếm từ 76,4 đến 93,6% của $\sum \text{REOs}$ trong mỗi mẫu trà.

Từ Bảng 2 và Bảng 3 cho thấy hàm lượng của các LREOs (các oxide đất hiếm nhẹ) chiếm từ 57,1 đến 81,5%, Sc_2O_3 chiếm từ 3,3 đến 30,8% và các HREOs (các oxide đất hiếm nặng) chỉ chiếm từ 5,9 đến 27,9% trong mỗi mẫu trà. Rõ ràng, Sc và các nguyên tố đất hiếm nhẹ dễ dàng được hấp thụ từ đất, phân bón và tích lũy trong lá trà.

Tổng hàm lượng các REOs trong trà ở khu vực Cầu Đất dao động từ 0,30 đến 1,41 mg/kg, trung bình là 0,52 mg/kg, cao hơn hẳn so với khu vực Bảo Lộc (dao động từ 0,17 đến 0,84 mg/kg, trung bình là 0,39 mg/kg).

Mặt khác, nếu so sánh hàm lượng REOs ở khu vực nghiên cứu với hàm lượng REOs trong cùng đối tượng ở một số công trình đã công bố như Báo cáo Luận án tiến sĩ của Nguyễn Thành Anh với mẫu trà ở khu vực Bảo Lộc (KPH: không phát hiện) [7]; Báo cáo Tổng kết đề tài cấp Bộ của Nguyễn Bá Tiến với mẫu trà ở nông trường Cừ Long, Hòa Bình (1,44 mg/kg) [5] là tương đương nhau; đối với một số công trình nghiên cứu nước ngoài như nhóm tác giả Yaling Guo và các cộng sự (2015), tổng hàm lượng REOs trong mẫu trà ở Trung Quốc dao động từ 0,62 đến 10,1 mg/kg [2] và nhóm tác giả Takeshi Minami (2010), tổng hàm lượng các REOs dao động từ 1,44 đến 3,52 mg/kg [4] lớn hơn nhiều so với hàm lượng REOs tại hai địa phương nghiên cứu. Điều này cho thấy sự tích lũy của các REEs trong lá trà của phụ thuộc nhiều vào thổ nhưỡng và quy trình chăm bón.

Bảng 1: Hàm lượng của các REEs trong các mẫu trà thu thập ở Cầu Đất và Bảo Lộc, tỉnh Lâm Đồng

mg/kg	Cầu Đất		Bảo Lộc	
	Dải hàm lượng	Trung bình	Dải hàm lượng	Trung bình
Ce	0,066 ÷ 0,40	0,14	0,044 ÷ 0,37	0,12
Dy	0,008 ÷ 0,025	0,010	0,008 ÷ 0,048	0,013
Er	KPH (LOD=0,007)	-	KPH (LOD=0,007)	-
Eu	0,001 ÷ 0,013	0,006	0,001 ÷ 0,021	0,005
Gd	0,004 ÷ 0,039	0,011	0,003 ÷ 0,067	0,01
Ho	KPH (LOD=0,001)	-	KPH (LOD=0,001)	-
La	0,053 ÷ 0,25	0,095	0,024 ÷ 0,19	0,06
Lu	KPH (LOD=0,001)	-	KPH (LOD=0,001)	-
Nd	0,02 ÷ 0,18	0,053	0,018 ÷ 0,24	0,05
Pr	0,005 ÷ 0,047	0,014	0,003 ÷ 0,054	0,01
Sc	0,017 ÷ 0,10	0,036	0,018 ÷ 0,085	0,04
Sm	0,005 ÷ 0,04	0,015	0,005 ÷ 0,066	0,01
Tb	0,001 ÷ 0,005	0,002	0,001 ÷ 0,009	0,002
Tm	KPH (LOD=0,001)	-	KPH (LOD=0,001)	-
Y	0,015 ÷ 0,085	0,04	0,014 ÷ 0,24	0,05
Yb	0,001 ÷ 0,006	0,003	0,001 ÷ 0,022	0,004

Bảng 2: Hàm lượng của REOs, LREOs, Sc₂O₃ trong các mẫu trà thu thập ở Cầu Đất, tỉnh Lâm Đồng

Kí hiệu mẫu	Σ REOs	Σ LREOs	Σ HREOs	Sc ₂ O ₃	Σ REOs (Ce,La,Nd,Y,Sc)
	mg/kg	%	%	%	%
LM-CĐ 01	0,50	74,0	11,1	14,9	86,0
LM-CĐ 02	0,39	71,8	11,7	16,5	87,2
LM-CĐ 03	0,44	79,6	9,6	10,8	90,9
LM-CĐ 04	0,31	80,7	10,3	9,0	90,3
LM-CĐ 05	0,72	66,6	13,9	19,5	84,7
LM-CĐ 06	0,46	71,8	19,7	8,5	80,4
LM-CĐ 07	0,30	83,4	5,9	10,7	93,3
LM-CĐ 08	0,30	76,6	11,7	11,7	86,7
LM-CĐ 09	0,51	84,3	9,4	6,3	86,3
LM-CĐ 10	0,60	70,0	14,6	15,4	86,7
LM-CĐ 11	0,38	65,8	12,1	22,1	89,5
LM-CĐ 12	0,65	80,0	10,3	9,7	86,2
LM-CĐ 13	0,90	82,2	14,4	3,4	87,8
LM-CĐ 14	0,77	83,1	13,6	3,3	88,3
LM-CĐ 15	1,41	82,2	11,6	6,2	84,4
LM-CĐ 16	0,35	80,0	10,4	9,6	91,4
LM-CĐ 17	0,47	85,1	9,8	5,1	85,1
LM-CĐ 18	0,34	79,4	11,9	8,7	88,2
LM-CĐ 19	0,37	75,7	11,4	12,9	86,5
TT-CĐ 01	0,36	75,0	14,5	10,5	88,9
TT-CĐ 02	0,37	81,1	12,1	6,8	89,2
Dải hàm lượng	0,30 ÷ 1,41	65,8 ÷ 85,1	5,9 ÷ 19,7	3,3 ÷ 21,1	80,4 ÷ 93,3
Trung bình	0,52	77,5	11,9	10,6	87,5

*Bảng 3: Hàm lượng của REOs, LREOs, Sc₂O₃
trong các mẫu trà thu thập ở Bảo Lộc, tỉnh Lâm Đồng*

Kí hiệu mẫu	Σ REOs	Σ LREOs	Σ HREOs	Sc ₂ O ₃	Σ REOs (Ce,La,Nd,Y,Sc)
	mg/kg	%	%	%	%
LM-BL 01	0,42	61,9	12,1	26,0	92,9
LM-BL 02	0,30	60,0	9,2	30,8	90,0
LM-BL 03	0,30	70,0	9,4	20,6	90,0
LM-BL 04	0,35	57,2	13,2	29,6	88,6
LM-BL 05	0,47	74,5	9,7	15,8	87,2
LM-BL 06	0,39	66,7	7,8	25,5	89,7
LM-BL 07	0,38	73,7	13,0	13,3	89,5
LM-BL 08	0,34	70,6	12,1	17,3	88,2
LM-BL 09	0,55	65,5	27,9	6,6	76,4
LM-BL 10	0,67	67,2	25,5	7,3	77,6
LM-BL 11	0,34	76,5	7,0	16,5	91,2
LM-BL 12	0,67	68,7	21,9	9,4	80,6
LM-BL 13	0,49	73,5	16,2	10,3	85,7
LM-BL 14	0,24	62,5	14,1	23,4	87,5
LM-BL 15	0,29	58,6	12,4	29,0	89,7
LM-BL 16	0,28	75,0	9,5	15,5	89,3
LM-BL 17	0,27	81,5	6,6	11,9	88,9
LM-BL 18	0,84	75,0	20,7	4,3	85,7
LM-BL 19	0,17	76,5	8,7	14,8	88,2
LM-BL 20	0,27	66,7	16,2	17,1	81,5
TT-BL 01	0,27	66,7	19,8	13,5	92,6
TT-BL 02	0,31	67,7	19,6	12,7	93,5
Dải hàm lượng	0,17 ÷ 0,84	57,2 ÷ 81,5	6,6 ÷ 27,9	4,3 ÷ 30,8	76,4 ÷ 93,6
Trung bình	0,39	68,9	14,2	16,9	87,5

4. KẾT LUẬN

Phương pháp ICP-MS xác định được đồng thời 16 nguyên tố đất hiếm trong mẫu búp trà ở hai khu vực trồng trà truyền thống của tỉnh Lâm Đồng là Cầu Đất và Bảo Lộc cho độ nhạy và độ chính xác rất cao. Hàm lượng các nguyên tố đất hiếm ở khu vực này là khá thấp so với kết quả nghiên cứu một số nước lân cận.

Chúng tôi hy vọng bộ số liệu này sẽ góp một phần cho các nhà nghiên cứu cũng như các cơ quan hữu trách tìm ra các giải pháp tối ưu trong việc quy trình chăm bón tốt nhất cho cây trà nhằm nâng cao năng suất và chất lượng sản phẩm.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. M. Pham Thi Huynh, F. Carrot, S. Chu Pham Ngoc, M. Dang Vu, G. Revel (1997), *Determination of rare earth elements in rice by INAA and ICP-MS*, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, P.P. 95-99, Volume 217
2. Yaling Guo, Shuhua Zhang, Lingling Lai, Guo Wang (2015), *Rare Earth elements in Oolong tea and their human health risks associated with drinking tea*, Journal of Food Composition and Analysis, P.P. 22-127, Volume 44
3. Emilie Chevallier, Rachida Chekri, Julie Zinck, Thierry Guerin, Laurent Noel (2015), *Simultaneous determination of 31 elements in foodstuffs by ICP-MS after closed-vessel microwave digestion: Method validation based on the accuracy profile*, Journal of food composition and analysis, P.P. 35-41, Volume 41
4. Takeshi Minami, Kosuke Kurumano, Shuhei Kameyama, Mai Yoshida (2010), *Multi-element determination of Japanese green tea leaves and tea infusions*, Research institute for science and technology, Kinki University
5. Nguyễn Bá Tiến (2003-2004) Báo cáo tổng kết đề tài cấp Bộ: *Nghiên cứu ảnh hưởng của các chế phẩm phân bón chứa vi lượng đất hiếm đến năng suất, đặc điểm sinh hóa và chất lượng của sản phẩm chè*
6. Nguyễn Xuân Chiến (2005-2006), Báo cáo đề tài cấp Bộ, *Nghiên cứu quy trình xác định vết các nguyên tố đất hiếm trong một số đối tượng bằng ICP-MS*.
7. Nguyễn Thành Anh (2014), Luận án tiến sĩ hóa học: *Thu hồi đất hiếm từ bã thải tuyển quặng đồng sin quyền ứng dụng làm phân bón cho cây chè và một số loại rau tại Đà Lạt, Lâm Đồng*