

Xác định hàm lượng kim loại trong một số sản phẩm chè trên thị trường Việt Nam bằng phương pháp ICP-OES và AAS

Determination of Metal Content in Commercial Tea Products in Vietnam by ICP-OES và AAS

Nguyễn Thị Thảo^{1*}, Trần Thị Mai²

¹ Trường Đại học Bách khoa Hà Nội – Số 1, Đại Cồ Việt, Hai Bà Trưng, Hà Nội

² Trung tâm Kỹ thuật Tiêu chuẩn Đo lường Chất lượng, 8 Hoàng Quốc Việt, Hà nội
Đến Tòa soạn: 03-11-2016; chấp nhận đăng: 5-9-2017

Tóm tắt

Chè (hay được gọi là Trà) là sản phẩm đồ uống giàu các chất chống oxy hóa, có tác dụng nâng cao hệ thống miễn dịch của cơ thể người, ngăn ngừa một số bệnh như ung thư, tim mạch, béo phì. Nhiều nguyên tố kim loại đóng vai trò quan trọng trong cấu tạo các hoạt chất天然存在的, ngược lại một số nguyên tố kim loại có thể gây nên các tác dụng không có lợi cho cơ thể người [6,7]. Trong nghiên cứu này, 17 mẫu chè thành phẩm bao gồm 7 mẫu trà đen túi lọc và 10 mẫu chè xanh được phân tích thành phần kim loại. Tổng số 21 kim loại bao gồm Na, K, Mg, Ca, Ba, Mn, Fe, Cu, Zn, Al, B, As, Sb, Pb, Se, Cr, Cd, Ni, Sn, Hg, Ge đã được xác định trong 17 mẫu sản phẩm chè. Các kim loại này được phân tích bằng phương pháp quang phổ phát xạ plasma cảm ứng cao tần (ICP-OES) và phương pháp quang phổ hấp thụ nguyên tử (AAS). Kết quả thực nghiệm cho thấy rằng, hàm lượng kim loại trong chè rất đa dạng trong tất cả các mẫu, trong đó Kali chiếm hàm lượng cao nhất, tiếp đến là Ca, Mn, Mg, Al. Hàm lượng nguyên tố vi lượng như Fe, Cu, Zn, Na nằm trong khoảng từ 10 đến 200 mg/kg. Không phát hiện thấy hàm lượng kim loại nặng như As, Cr, Cd, Hg, Pb trong các mẫu chè túi lọc.

Từ khóa: trà, kim loại, kim loại nặng, ICP, AAS

Abstract

Tea is a beverage rich in antioxidants, which enhance the immune system of the human body, and prevent diseases such as cancer, cardiovascular disease, obesity. Many metal elements play an important role in the structure of the above-mentioned active ingredients, whereas some metallic elements can cause adverse effects on the human body [6,7]. In this study, 17 finished tea samples consisted of 7 black bagged tea and 8 green tea samples analyzed for metal composition. A total of 21 metals including Na, K, Mg, Ca, Ba, Mn, Fe, Cu, Zn, Al, B, As, Sb, Pb, Se, Cr, Cd, Ni, Sn, Ge, Hg were determined in 17 sample tea products. These metals were analyzed by high frequency induction plasma emission spectrometry (ICP-OES) and atomic absorption spectrometry (AAS). Experimental results show that the metal content in tea is very diverse in all samples, in which potassium accounts for the highest content, followed by Ca, Mn, Mg, Al. Micronutrients such as Fe, Cu, Zn, Na are in the range of 10 to 200 mg/kg. No heavy metal such as As, Cr, Cd, Hg, Pb was found in bagged tea.

Keyword: tea, element, heavy metal, ICP, AAS

1. Introduction

Chè (hay còn gọi trà) là sản phẩm đồ uống phổ biến nhất trên thế giới chỉ sau nước, được chế biến từ lá chè (*Camellia sinensis* L.). Uống nước chè giúp làm giảm cholesterol, cung cấp các chất có hoạt tính sinh học ngăn ngừa lão hóa, làm giảm nguy cơ mắc các bệnh tim mạch và ung thư [1,2]. Ở Việt nam cây chè là loại cây có giá trị kinh tế cao, được trồng tại nhiều vùng từ trung du Bắc Bộ, duyên hải miền Trung và Tây Nguyên nhưng sản phẩm chè trồng tại mỗi nơi lại có hương vị và giá trị thương mại khác nhau. Sản phẩm từ cây rất đa dạng, nhưng chủ yếu là các loại

chè xanh, chè đen, chè oolong, chè vàng, chè hồng... tùy thuộc vào mức độ lên men và quy trình chế biến cụ thể.

Các nguyên tố kim loại đóng vai trò quan trọng trong các hoạt động của cơ thể. Tuy nhiên sự có mặt các nguyên tố kim loại ở hàm lượng cao gây tích lũy kim loại trong cơ thể như các kim loại nặng Hg, As, Cd, Pb. Việc xác định hàm lượng kim loại trong sản phẩm chè giúp đánh giá được các nguy cơ về an toàn thực phẩm cũng như chất lượng dinh dưỡng và truy xuất nguồn gốc sản phẩm. Hàm lượng kim loại trong chè rất đa dạng [3], phụ thuộc nhiều vào các yếu tố đất đai, thổ nhưỡng, điều kiện chăm sóc, giống, phương thức chế biến, ô nhiễm môi trường... Thông tin về hàm lượng các kim loại trong các mẫu chè tại

* Corresponding author: Tel.: (+84) 935.415.242
Email: thao.nguyenthithao@hust.edu.vn

Việt Nam vẫn chưa được xác định đầy đủ hoặc có được xác định thì với hàm lượng một vài nguyên tố như Pb, Cd trong chè Thái Nguyên [4]. Để bổ sung cơ sở dữ liệu về hàm lượng kim loại trong chè, chúng tôi thực hiện phân tích thành phần các kim loại trên thiết bị ICP-OES và trên AAS là những thiết bị thông dụng và phù hợp cho mục đích xác định. Mục đích của nghiên cứu này là xác định hàm lượng các kim loại (đa lượng, vi lượng) và các kim loại nặng có trong chè thành phẩm.

2. Nguyên liệu và phương pháp

2.1 Nguyên liệu và hóa chất

Mười bảy mẫu sản phẩm chè trên thị trường bao gồm 7 mẫu chè đen túi lọc với hương vị khác nhau và cùng một thương hiệu (Dilmah), 10 mẫu chè xanh trong đó 5 mẫu chè được trồng và sản xuất tại Thái Nguyên và 5 mẫu chè được trồng và sản xuất tại Phú Thọ. Hóa chất sử dụng là axit nitric (HNO_3) đặc 70% (Merck) và các dung dịch chuẩn đa nguyên tố kim loại ICP có nồng độ gốc là 1000 ppm, dung dịch chuẩn đơn nguyên tố Pb, Cd, As, Hg có nồng độ 1000 ppm. Dãy dung dịch chuẩn được pha từ dung dịch làm việc có nồng độ 100 ppm.

2.2 Phương pháp phân tích

2.2.1 Phương pháp xử lý mẫu

Mẫu chè được xay nhỏ trước khi vô cơ hóa mẫu trong lò vi sóng CEM 5. Cân từ 0,2g đến 0,5g mẫu cho vào bình đựng mẫu của lò vi sóng. Thêm 2,5ml HNO_3 đặc 70% và 2,5ml nước cất hai lần. Mẫu được vô cơ hóa trong lò với điều kiện nhiệt độ và áp suất cài tương ứng với sản phẩm cần xử lý: 200 °C dưới áp suất 400 psi. Sau khi quá trình vô cơ hóa kết thúc, mẫu được chuyển vào bình định mức 25ml và được tráng nhiều lần bằng nước cất hai lần.

2.2.2 Xác định hàm lượng chất khô

Hàm lượng chất khô xác định bằng phương pháp sấy khô mẫu trong tủ sấy 1350FX -2CE ở 105°C tới khối lượng không đổi (TCVN 5613:2007)

2.2.3. Xác định hàm lượng kim loại trên máy ICP-OES và AAS

Các kim loại trong chè được xác định bằng hai thiết bị. Máy quang phổ phát xạ nguyên tử plasma cảm ứng cao tần ICP-OES (PerkinElmer 7300 DV) (đối với xác định các kim loại Na, K, Ca, Mg, Ba, Mn, Fe, Cu, Zn, Ge) và máy quang phổ hấp thu nguyên tử AAS Varian 240 (xác định Pb, Cd, As, Hg). Phương pháp đo phổ hấp thụ nguyên tử dùng lò Graphit (GFAAS) dùng để xác định Pb, Cd; phương pháp đo phổ hấp thụ nguyên tử. Thủy ngân được xác định bằng phương pháp quang phổ hấp thụ nguyên tử không ngọn lửa. Điều kiện chạy thiết bị phân tích dựa

trên khuyến nghị của nhà cung cấp thiết bị đối với từng loại mẫu phân tích. Mỗi lần chạy mẫu tương ứng với một lần dựng đường chuẩn mới với dải nồng độ là 0,005; 0,2; 2,0, 4,0 ppm của chuẩn đa nguyên tố; 0,4; 1,0; 1,6; 2,0 ppb của As; 0,5; 1,0; 1,5; 3,0 ppb đối với Cd và 1,0; 3,0; 5,0; 10,0; 15 ppb đối với Pb. Kết quả mẫu là trung bình của 2 đến 3 lần giá trị đo lặp lại.

2.3. Độ chính xác của phương pháp đo

Độ chính xác của phép đo được thể hiện bằng các thông số giới hạn phát hiện (LOD), giới hạn định lượng (LOQ), hệ số xác định (R^2), bước sóng tương ứng với việc xác định các nguyên tố được nêu trong Bảng 1.

Bảng 1. Độ chính xác của phương pháp đo

Nguyên tố	Bước sóng	LOD ($\mu\text{g/mL}$)	LOQ ($\mu\text{g/mL}$)	(R^2)
K	766,490	0,5	1,5	0,999
Ca	317,933	0,5	1,5	0,997
Mg	285,213	0,5	1,5	0,999
Al	396,153	0,5	1,5	0,999
Ba	233,527	0,5	1,5	0,999
Fe	238,204	0,5	1,5	0,999
Cu	327,393	0,5	1,5	0,999
Zn	206,200	0,5	1,5	0,999
Na	589,592	0,5	1,5	0,996
Mn	304,693	0,5	1,5	0,997
B	249,677	0,5	1,5	0,999
Pb	220,353	0,0001	0,0003	0,999
Ni	231,604	0,3	1,0	0,999
Sn	189,927	0,5	1,5	0,989
Hg	253,652	0,0001	0,0003	0,999
As	197,93	0,0004	0,0012	0,999
Cd	228,802	0,0001	0,0003	0,999
Cr	205,562	0,5	1,5	0,998
Sb	275,567	0,5	1,5	0,995
Se	245,337	0,5	1,5	0,998
Ge	326,542	0,1	0,3	0,997

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Hàm lượng các nguyên tố đa lượng

Hàm lượng các nguyên tố đa lượng và vi lượng được thể hiện trên Bảng 2, trong đó các nguyên tố đa lượng như K, Na, Ca, Al, Mg và Mn chiếm hàm lượng lớn, trên 200 mg/kg chất khô. Kali (K) chứa nhiều nhất trong các mẫu chè với hàm lượng K dao động từ 12372 đến 21443 mg/kg, (trung bình 14447 mg/kg chất khô). Tiếp theo đó là Ca với hàm lượng trung bình 3638 mg/kg; Mg (1516 mg/kg), Mn (503 mg/kg), Al (383 mg/kg). Trong các mẫu chè, hàm lượng nhôm (Al) dao động từ 262,77 đến 959,78 mg/kg, cho thấy sự dao động lớn trong thành phần

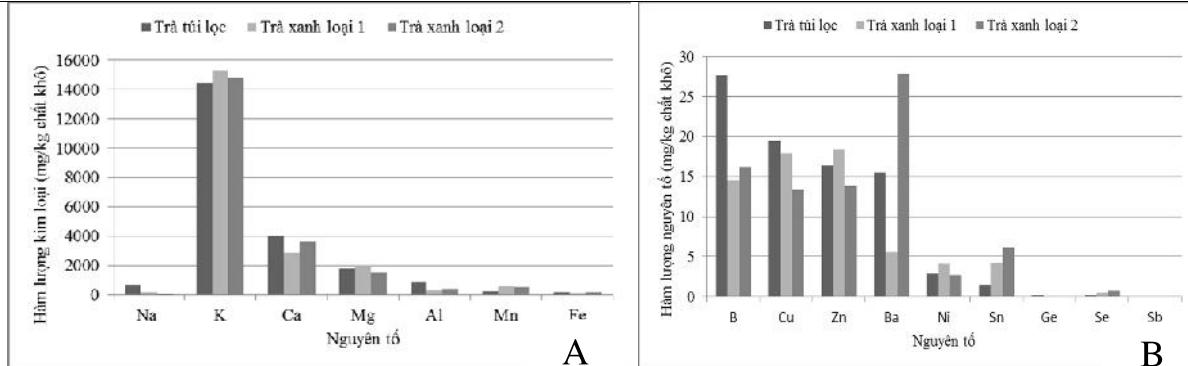
các mẫu chè. Trong số các nhóm chè, chè đen túi lọc có hàm lượng nhôm trung bình cao nhất, trung bình 883,67 mg/kg, nhóm chè xanh có hàm lượng nhôm khá tương đồng. Hàm lượng Al cao hơn trong chè đen túi lọc cũng tương tự như kết quả nghiên cứu tương tự về hàm lượng kim loại trong chè ở Ba Lan [5]. Kết quả so với các nghiên cứu trên thế giới về hàm lượng nhôm trong chè cho thấy, hàm lượng nhôm trong các loại chè phân tích ở Việt Nam có hàm lượng thấp hơn so với Trung Quốc và Nhật Bản (625-1161 mg/kg) [3]. Một số nghiên cứu đã nhận ra mối liên quan giữa lượng Al tích lũy trong cơ thể do ô nhiễm qua đường thực phẩm trong thời gian dài với

bệnh Alzheimer's [6,7]. Chính vì vậy hàm lượng Al cao trong chè cũng là mối quan tâm đáng kể đối với người uống nước chè thường xuyên.

Các kim loại Ba, Fe, Cu, Zn, Na, B có hàm lượng nhỏ hơn 200 mg/kg chất khô và lớn hơn 10 mg/kg chất khô trong các mẫu chè ở cả 3 nhóm sản phẩm (Bảng 2). Fe và Cu là 2 nguyên tố vi lượng có lợi cho sức khỏe. Hàm lượng Fe trong các mẫu chè dao động từ 62,07 đến 802,56 mg/kg, trong đó nhóm sản phẩm có hàm lượng Fe cao nhất là nhóm chè đen túi lọc với hàm lượng trung bình là 197 mg/kg, hàm lượng Fe trung bình trong nhóm chè xanh loại 2 là 171,42 mg/kg. Hàm lượng Cu dao động từ 12,64 đến

Bảng 2. Hàm lượng các nguyên tố trong các mẫu trà thành phẩm (mg/kg chất khô)

Mẫu	Na	K	Mg	Ca	Ba	Mn	Fe	Cu	Zn	Al	B
Chè túi lọc 1	273,91	13742,35	1527,62	3478,89	19,10	279,75	89,22	20,45	17,84	915,32	29,53
	2	184,34	12490,52	1325,68	2993,64	12,26	228,01	62,07	17,11	14,56	881,23
	3	217,07	12372,86	1365,62	2979,14	14,92	264,13	76,34	21,72	14,26	893,19
	4	195,89	12945,65	1389,55	3228,20	22,92	275,56	87,89	17,82	15,01	959,78
	5	224,47	14222,98	1505,66	3037,96	13,66	276,55	147,04	24,75	20,80	792,02
	6	225,09	13913,09	1516,54	2992,75	8,17	188,05	118,97	20,59	17,94	825,55
	7	347,71	21443,82	3879,14	9435,69	17,51	60,93	802,56	13,93	14,13	918,58
<i>Trung bình</i>	<i>685,50</i>	<i>14447,32</i>	<i>1787,12</i>	<i>4020,90</i>	<i>15,51</i>	<i>224,71</i>	<i>197,73</i>	<i>19,48</i>	<i>16,36</i>	<i>883,67</i>	<i>27,64</i>
Chè loại 1-1	388,84	12857,72	1712,51	2468,19	6,11	366,28	100,57	19,56	18,00	273,93	12,67
	2	382,38	12410,45	1689,71	2519,57	6,00	352,83	102,26	19,17	17,67	262,77
	3	57,10	16494,58	1924,55	2856,14	5,04	997,35	110,91	17,21	18,63	312,25
	4	64,82	18456,62	2107,09	3094,98	5,42	1078,24	120,23	18,91	20,24	342,75
	5	83,60	16070,86	1978,92	3311,12	5,25	472,77	95,81	14,71	17,68	339,67
<i>Trung bình</i>	<i>195,35</i>	<i>15258,04</i>	<i>1882,55</i>	<i>2850,00</i>	<i>5,56</i>	<i>653,49</i>	<i>105,96</i>	<i>17,91</i>	<i>18,44</i>	<i>306,27</i>	<i>14,58</i>
Chè loại 2-1	109,94	15768,47	1610,79	3395,70	30,22	435,71	248,46	12,81	13,03	425,97	19,05
	2	77,43	15849,61	1625,77	3474,34	30,44	450,34	243,87	12,79	13,13	419,02
	3	61,06	13527,63	1302,25	3621,71	21,64	563,99	71,85	14,03	14,03	307,54
	4	58,47	13667,49	1346,96	3818,09	22,73	597,64	73,28	14,43	15,07	319,44
	5	51,39	15242,71	1696,48	3884,88	34,08	469,65	219,66	12,64	14,20	444,18
<i>Trung bình</i>	<i>71,66</i>	<i>14811,18</i>	<i>1516,45</i>	<i>3638,94</i>	<i>27,82</i>	<i>503,47</i>	<i>171,42</i>	<i>13,34</i>	<i>13,89</i>	<i>383,23</i>	<i>16,16</i>



Hình 1. Hàm lượng các nguyên tố đa lượng (A) và nguyên tố vi lượng (B) trong các mẫu trà.

Bảng 3. Hàm lượng kim loại nặng và nguyên tố lượng vết

Mẫu		As (ppb)	Sb (ppm)	Pb (ppb)	Se (ppm)	Cr (ppm)	Cd (ppb)	Ni (ppm)	Ge (ppm)	Sn (ppm)	Hg (ppb)
Chè túi lọc	1	KPH	0,73	KPH	KPH	KPH	KPH	3,23	1,25	2,61	KPH
	2	KPH	KPH	KPH	0,94	KPH	KPH	2,81	KPH	1,45	KPH
	3	KPH	KPH	KPH	KPH	KPH	KPH	2,52	KPH	1,65	KPH
	4	KPH	KPH	KPH	0,29	KPH	KPH	3,05	KPH	1,93	KPH
	5	KPH	KPH	KPH	KPH	KPH	KPH	3,44	KPH	0,26	KPH
	6	KPH	KPH	KPH	KPH	KPH	KPH	2,97	KPH	1,80	KPH
	7	KPH	KPH	KPH	KPH	KPH	KPH	1,74	KPH	KPH	KPH
	TB	-	0,10	-	0,18	-	-	2,82	0,18	1,39	-
Chè xanh Thái Nguyên	1	KPH	KPH	0,19	KPH	KPH	KPH	3,11	KPH	5,11	0,10
	2	KPH	KPH	0,18	2,36	KPH	KPH	3,11	KPH	5,35	0,08
	3	KPH	KPH	0,22	KPH	KPH	KPH	5,70	KPH	3,84	0,09
	4	KPH	KPH	0,25	KPH	KPH	KPH	6,51	KPH	3,37	0,06
	5	KPH	KPH	0,45	0,11	KPH	KPH	2,05	KPH	3,42	0,09
	TB	-	0,05	0,26	0,49	-	-	4,09	-	4,22	0,01
Chè xanh Phú Thọ	1	KPH	KPH	0,16	1,97	KPH	KPH	2,30	KPH	7,77	0,04
	2	KPH	KPH	0,17	KPH	KPH	KPH	2,54	KPH	9,04	0,03
	3	KPH	KPH	0,33	1,62	KPH	KPH	2,87	KPH	4,80	0,03
	4	KPH	KPH	0,33	KPH	KPH	KPH	2,94	KPH	6,19	0,03
	5	KPH	KPH	0,21	KPH	KPH	KPH	2,56	KPH	3,11	0,03
	TB	-	-	0,24	0,72	-	-	2,64	-	6,19	0,03

KPH: không phát hiện

Cu là thành phần của enzym cytochrome oxydase, ascorbic, axit acidase, phenolase, lactase, xúc tiến quá trình hình thành vitamin A. Tương tự, kẽm (Zn) là nguyên tố kim loại có lợi cho sức khỏe, hàm lượng Zn trong các mẫu chè dao động từ 13,03 đến 20,80 mg/kg, trong đó hàm lượng Zn cao nhất trong các mẫu chè xanh loại 1, trung bình 18,44 mg/kg.

3.2. Hàm lượng các nguyên tố vi lượng

Trong số các nguyên tố vi lượng, hàm lượng Ba chênh nhau khá nhiều trong các nhóm chè khác nhau. Ba có hàm lượng thấp hơn trong nhóm chè xanh Thái Nguyên (trung bình 5,56 mg/kg) và cao gấp 5 lần giá trị trung bình của nhóm chè xanh Phú Thọ và cao gấp 2 lần hàm lượng Ba trong mẫu sản phẩm chè túi lọc. Sự chênh lệch lớn về hàm lượng Ba trong các nhóm chè khác nhau có thể là một thông số quan trọng trong phân hạng cấp loại chè [8].

Ni cũng là nguyên tố vi lượng quan trọng đối với dinh dưỡng của nhiều loài động vật, vi sinh vật và thực vật [9]. Tuy nhiên, hàm lượng Ni cao hấp thu vào cơ thể người cũng có thể gây hại. Một trong những ảnh hưởng xấu của Ni tới cơ thể người là khả năng bệnh eczema Niken [10]. Trong nghiên cứu này, hàm lượng Ni trong chè thành phẩm dao động từ 1,74

đến 6,51 mg/kg. Hàm lượng Ni trong chè đen ở Thái Lan trong khoảng 2,28 mg/kg to 9,19 mg/kg [11], trong khi đó hàm lượng Ni trong chè đen Ấn Độ là 0,4 đến 9,2 mg/kg [3] và hàm lượng Ni trong chè đen Thổ Nhĩ Kỳ là 2,7 đến 9,31 mg/kg [12]. Hàm lượng Ni trong chè oolong của Indonesia và Trung Quốc là 1,88-3,33 mg/kg.

3.3. Hàm lượng các kim loại nặng

Hàm lượng các nguyên tố kim loại nặng trong các mẫu chè được thể hiện trong Bảng 3. As, Cr, Cd không phát hiện thấy trong tất cả các mẫu chè Đặc biệt mẫu chè đen túi lọc không phát hiện thấy As, Hg, Cr, Cd, Pb. Hg chỉ được phát hiện thấy trên mẫu chè xanh Thái Nguyên với hàm lượng trung bình là 0,09 ppb và trên mẫu chè xanh Phú Thọ với hàm lượng trung bình 0,03 ppb. Sự có mặt của các nguyên tố kim loại nặng thường là do nguyên nhân ô nhiễm môi trường, đất đai. Sự vắng mặt các kim loại nặng trong mẫu chè túi lọc và hàm lượng các kim loại nặng thấp trong phân lõi mẫu chè cho thấy nguyên liệu được thu hái từ những vùng trồng chè ít ô nhiễm. Theo quy định của Bộ Y tế về giới hạn hàm lượng các kim loại nặng (QCVN 8-2: 2011/BYT) có trong sản phẩm chè, hàm lượng các kim loại nặng trong các mẫu nghiên cứu trên đây đều nằm trong giới hạn cho phép. (Giới

hạn tối đa: As: 1,0 mg/kg; Cd: 1,0 mg/kg; Pb: 2,0 mg/kg; Hg: 0,05 mg/kg).

4. Kết luận

Chè được coi là loại đồ uống phổ biến thứ hai trên thế giới chỉ sau nước, với lượng tiêu thụ khoảng 20 tỷ chén chè mỗi ngày [13]. Việc xác định hàm lượng các nguyên tố kim loại trong sản phẩm chè kết hợp với xác định hiệu suất trích ly kim loại tương ứng được trích ly ra trong quá trình pha chè, lượng chè tiêu thụ trung bình là cơ sở ban đầu để tính toán hàm lượng hấp thu kim loại vào cơ thể con người, và có thể tham khảo cho chỉ số an toàn của chè [14]. Kết quả phân tích các mẫu chè chỉ ra rằng có rất nhiều thành phần kim loại trong chè, trong đó thành phần kali có hàm lượng cao nhất, tiếp đến là Ca, Mn, Al, Mg. Hàm lượng kim loại nặng (Pb, As, Hg, Cr, Cd) không phát hiện được trong nhóm chè túi lọc và trong nhiều mẫu trà xanh thành phẩm. Tuy nhiên để đánh giá được thông tin về an toàn thực phẩm và đánh giá nguy cơ tới sức khỏe người tiêu dùng, cần nghiên cứu hàm lượng kim loại tương ứng trong nước chè.

Tài liệu tham khảo

- [1] Chung FL, Schwartz J, Herzog CR, Yang YM. Tea and cancer prevention: Studies in animals and humans. *J. Nutr.* 133 (2003) 3268-3274.
- [2] Silva Pinto, M., Tea: A new perspective on health benefits. *Food Research International*, 53(2) (2013) 558-567.
- [3] Tanmoy Karak and R.M. Bhagat, Trace elements in tea leaves, made tea and tea infusion: A review. *Food Research International* 43 (2010) 2234-2252.
- [4] Đức, N.Đ. and N.N. Lâm, Xác định hàm lượng Cd và Pb trong chè xanh Thái Nguyên. *Tạp chí Khoa học và Công nghệ*. 128(14)(2014) 161-165.
- [5] L. Polechonska, et al., Concentrations and solubility of selected trace metals in leaf and bagged black teas commercialized in Poland. *J. of food and drug analysis*. 2 (3) (2015). 486-492.
- [6] McLachlan, D. R. C. (1995). Aluminium and the risk for Alzheimer's disease. *Environmetrics*, 6, 233–275.
- [7] Deng, Z., Tao, B., Li, Xiaolin, He, J., & Chen, Y. Effect of green tea and black tea on the metabolisms of mineral elements in old rats. *Biol. Trace Element Research*, 65(1) (1998) 75–86.
- [8] D. Kara, Evaluation of trace metal concentrations in some herbs and herbal teas by principal component analysis, *Food Chem.* 114 (2009) 347–354.
- [9] Nusrat Jalbani, et al., Evaluation of total contents of Al, As, Ca, Cd, Fe, K, Mg, Ni, Pb, Zn and their fractions leached to the infusions of different tea samples. A multivariate study. *Chem. Speciation & Bioavailability* 19(4) (2007) 163-173.
- [10] Kasrai M, Shoushtarian MJ, Bozorgzadeh MH. Determination of trace elements in tea leaves by neutron activation analysis. *J Radioanal Nucl Ch* (1977) 41-73.
- [11] Reeves R, Baker AJM. Metal-accumulating plants. In: Raskin I, Ensley BD, editors. *Phytoremediation of toxic metals: using plants to clean up the environment*. USA: John Wiley; 2000.
- [12] Nookabkaew S, Rangkadilok N, Satayavivad J. Determination of trace elements in herbal tea products and their infusions consumed in Thailand. *J Agr Food Chem.* 54 (2006) 6939-6344.
- [13] Marcos, A., Fischer, A., Rea, G., & Hill, S. J. Preliminary study using trace element concentrations and a chemometrics approach to determine geographical origin of tea. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 13 (1998) 521–525.
- [14] Soylak M, Tuzen M, Souza AS, Korn MdGA, Ferreira SLC. Optimization of microwave assisted digestion procedure for the determination of zinc, copper and nickel in tea samples employing flame atomic absorption spectrometry. *J. Hazard Mater* 149 (2007) 264–268.