

Tạp chí

NÔNG NGHIỆP & PHÁT TRIỂN NÔNG THÔN

*Science and Technology Journal
of Agriculture & Rural Development*

MINISTRY OF AGRICULTURE AND RURAL DEVELOPMENT, VIETNAM

Tạp chí Khoa học và Công nghệ

BỘ NÔNG NGHIỆP VÀ PHÁT TRIỂN NÔNG THÔN

13
2018

TẠP CHÍ

NÔNG NGHIỆP & PHÁT TRIỂN NÔNG THÔN

ISSN 1859 - 4581

NĂM THỨ MƯỜI TÁM

SỐ 340 NĂM 2018
XUẤT BẢN 1 THÁNG 2 KỶ

TỔNG BIÊN TẬP

PHẠM HÀ THÁI

ĐT: 024.37711070

PHÓ TỔNG BIÊN TẬP

DƯƠNG THANH HẢI

ĐT: 024.38345457

TOÀ SOẠN - TRỊ SỰ

Số 10 Nguyễn Công Hoan

Quận Ba Đình - Hà Nội

ĐT: 024.37711072

Fax: 024.37711073

E-mail: tapchinongnghiep@vnn.vn

Website: www.tapchikhoahocnongnghiep.vn

VĂN PHÒNG ĐẠI DIỆN TẠP CHÍ

TẠI PHÍA NAM

135 Pasteur

Quận 3 - TP. Hồ Chí Minh

ĐT/Fax: 028.38274089

Giấy phép số:

290/GP - BTTTT

Bộ Thông tin và Truyền thông
cấp ngày 03 tháng 6 năm 2016

Công ty cổ phần Khoa học và

Công nghệ Hoàng Quốc Việt

Địa chỉ: Số 18 Hoàng Quốc Việt,
Nghĩa Đô, Cầu Giấy, Hà Nội

Giá: 30.000đ

MỤC LỤC

- ☐ NGUYỄN THỊ LANG, NGUYỄN VĂN HỮU LINH, BÙI CHÍ BỬU. Kết quả chọn tạo giống lúa phẩm chất nhờ lai giữa lúa Japonica và Indica kết hợp với chỉ thị phân tử 3-10
- ☐ NGUYỄN TRUNG TIẾN, PHẠM THỊ XIM, NHÂM THỊ THU THỦY. Nghiên cứu chọn tạo giống lúa chống chịu mặn, năng suất cao cho tỉnh Kiên Giang 11-19
- ☐ LẠI ĐÌNH HÒE, ĐỖ MINH HIỆN, ĐÌNH QUỐC HUY, TRỊNH THANH SƠN, PHẠM VĂN NHÂN, LÊ THỊ THANH THỦY. Nghiên cứu lượng phân ure hạt vàng (urea 46 A+), ure hạt xanh (urea - NEB 26) và mật độ gieo hợp lý trong sản xuất lúa ở vùng Nam Trung bộ 20-25
- ☐ NGUYỄN KHẮC ANH, PHẠM VĂN TOÁN, VŨ VĂN HIẾU, GIANG ĐỨC HIỆP. Nghiên cứu ứng dụng kỹ thuật ghép đỉnh sinh trưởng (STG) trên giống Cam sành Hà Giang 26-30
- ☐ LÊ THỊ MỸ HÀ, BÙI QUANG ĐĂNG. Ảnh hưởng của thời điểm bấm ngọn, vớt cành đến quá trình ra hoa, đậu quả, năng suất và thời gian thu hoạch giống ổi Thái Lan tại Thanh Hà, Hải Dương 31-40
- ☐ ĐỖ THÀNH NHÂN, HOÀNG MINH TÂM, HOÀNG THỊ THÁI HÒA. Nghiên cứu ảnh hưởng của liều lượng kali và lưu huỳnh đến năng suất lạc tại huyện Phù Cát, tỉnh Bình Định 41-46
- ☒ LÊ QUANG TRUNG, NGUYỄN ĐỨC TỬ, NGUYỄN THỌ KHIÊM, VŨ THỊ LIÊN, LÊ THỊ NHƯ THỦY, KIM BÍCH NGUYỆT, CAM THỊ HẰNG, NGUYỄN THỊ THUY HÒA, PHẠM MINH GIANG. Nghiên cứu khả năng chống oxy hóa của sản phẩm chỉ dẫn địa lý mật ong bạc hà cao nguyên đá Đồng Văn, tỉnh Hà Giang 47-53
- ☐ NGUYỄN XUÂN THI, LA THẾ VINH, PHẠM THỊ ĐIỂM. Nghiên cứu tối ưu hóa quá trình nung vỏ hầu 54-57
- ☐ LƯƠNG NGỌC CHUNG, BÙI NAM SÁCH. Xác định dòng chảy tối thiểu và giải pháp duy trì dòng chảy tối thiểu ở hạ du sông Mã 58-64
- ☐ ĐÌNH XUÂN TRƯỜNG, TRẦN DUY KIẾU. Nghiên cứu xây dựng bản đồ nguy cơ xâm nhập mặn có xét đến tác động của biến đổi khí hậu hạ lưu sông Cả 65-72
- ☐ NGUYỄN MINH THÀNH, NGUYỄN THANH VŨ. Nghiên cứu phương pháp lai trong cải thiện chất lượng giống tôm càng xanh (*Macrobrachium rosenbergii*) 73-79
- ☐ NGUYỄN ĐẮC MẠNH, ĐOÀN QUỐC VƯỢNG, ĐOÀN VĂN CÔNG, TRƯƠNG VIẾT HỢP, NGUYỄN TÀI THẮNG, GIANG TRỌNG TOÀN. Ảnh hưởng của một số yếu tố hoàn cảnh đến tập tính lựa chọn sinh cảnh sống của gấu ngựa (*Ursus thibetanus* Cuvier, 1823) tại Khu Bảo tồn thiên nhiên Pù Luông, tỉnh Thanh Hóa 80-87
- ☐ LÊ SỸ DOANH, NGUYỄN THỊ MAI DƯƠNG, NGUYỄN THỊ THẢO, LÊ SỸ HÒA. Đánh giá sinh trưởng loài thông nhựa (*Pinus merkusii* Jungh et de Vriese) ở giai đoạn vườn ươm của các gia đình cây trọt được tuyển chọn tại huyện Nghi Lộc, tỉnh Nghệ An 88-94
- ☐ TRẦN HỒNG SƠN. Thực trạng và giải pháp phát triển rừng trồng Giổi nhưng cung cấp gỗ lớn tại Kôn Hà Nừng, Tây Nguyên 95-104
- ☐ XUÂN THỊ THU THẢO, HỒ VĂN HÒA, NGUYỄN TUẤN HÙNG, NGUYỄN THỊ HẢI, TRẦN THỊ BÌNH. Ứng dụng hệ thống thông tin địa lý (GIS) đánh giá biến động đất trồng lúa giai đoạn 2005 - 2015 tại huyện Nam Trực, tỉnh Nam Định 105-113
- ☐ HỒ THỊ LAM TRÀ, NGUYỄN THỊ THANH HUYỀN, HOÀNG XUÂN PHƯƠNG. Đánh giá công tác đấu giá quyền sử dụng đất tại huyện Đông Anh, thành phố Hà Nội 114-121
- ☐ NGUYỄN THỊ THANH HƯƠNG, ĐOÀN MINH TRUNG. Áp dụng thuật toán phân loại random forest để xây dựng bản đồ sử dụng đất/ thảm phủ tỉnh Đắk Lắk dựa vào ảnh vệ tinh Landsat 8 OLI 122-129
- ☐ PHẠM THỊ HUẾ, LÊ ĐÌNH HẢI. Sắp xếp, đổi mới, nâng cao hiệu quả sản xuất kinh doanh của các công ty lâm nghiệp tại Việt Nam từ khi thực hiện Nghị quyết 30 - NQ/TW đến nay 130-140
- ☐ PHẠM THANH LAN, LÊ PHƯƠNG NAM, NGUYỄN THỊ HƯƠNG. Vai trò của hợp tác xã sản xuất, kinh doanh và dịch vụ nông nghiệp đối với nông dân: Nghiên cứu trường hợp tại xã Thái Giang, huyện Thái Thụy, tỉnh Thái Bình 141-147
- ☐ NGUYỄN THỊ THU AN, VŨ THỊ THANH LỘC. Mô hình liên kết kinh doanh: Giải pháp nâng cấp chuỗi giá trị ở vùng đồng bằng sông Cửu Long 148-155

NGHIÊN CỨU KHẢ NĂNG CHỐNG OXI HÓA CỦA SẢN PHẨM CHỈ DẪN ĐỊA LÝ MẬT ONG BẠC HÀ CAO NGUYÊN ĐÁ ĐỒNG VĂN, TỈNH HÀ GIANG

Lê Quang Trung¹, Nguyễn Đức Tú², Nguyễn Thọ Khiêm²,

Vũ Thị Liên², Lê Thị Như Thủy², Kim Bích Nguyệt³,

Cam Thị Hằng³, Nguyễn Thị Thúy Hòa³, Phạm Minh Giang⁴

TÓM TẮT

Khả năng chống oxi hóa của mật ong chủ yếu do các chất thuộc nhóm phenolic axit và flavonoid quyết định. Vai trò y học này của sản phẩm chỉ dẫn địa lý mật ong bạc hà Cao nguyên Đá Đồng Văn của tỉnh Hà Giang (MBH) được đánh giá, so sánh với mật ong rừng MOR1 và MOR2 phổ biến ở miền Bắc nước ta dựa vào hàm lượng của 9 chất chống oxi hóa và khả năng chống oxi hóa tổng số giữa các loại mật ong. Trong 15 mẫu mật ong, 9 mẫu MBH được thu từ 9 trại nuôi ong và khai thác trong mùa mật 2017-2018 ở 4 huyện Cao Nguyên; 3 mẫu MOR1 khai thác trong tháng 3-4/2017 ở Điện Biên, Sơn La, Hưng Yên và 3 mẫu MOR2 thu hoạch từ tháng 6-9/2017 ở Hòa Bình, Phú Thọ, Nghệ An. Hàm lượng 9 chất chống oxi hóa trong mật ong được phân tích bằng phương pháp UPLC-MS/MS; khả năng chống oxi hóa tổng số của các mẫu mật được xác định bằng phép thử FRAP và DPPH. Trong 3 loại mật ong, MOR2 có khả năng chống oxi hóa cao nhất, tiếp đến MOR1 và MBH. Hàm lượng trung bình tổng số của 9 chất chống oxi hóa trong MOR2 tới 5,38 mg/kg mật ong, tiếp đến 3,86 mg/kg trong MOR1 và 1,47 mg/kg trong MBH. Hàm lượng Fe²⁺ trung bình tạo thành sau phép thử FRAP từ MOR2 là 1.002,13 mg/kg đến MOR1 là 649,77 mg/kg và MBH là 147,60 mg/kg mật ong. Tương tự, % DPPH đã phản ứng do MOR2, MOR1 và MBH cũng lần lượt giảm dần từ 28,20% đến 21,96% và 13,38%. Hàm lượng các chất chống oxi hóa và các giá trị sau phép thử về khả năng chống oxi hóa tổng số giữa MBH, MOR1 và MOR2 khác biệt tin cậy về thống kê ($0,002 < P < 0,05$), nên có thể sử dụng như những chỉ thị để phân biệt MBH, sản phẩm đặc thù của Cao nguyên Đá Đồng Văn.

Từ khóa: Khả năng chống oxi hóa, mật ong bạc hà, Cao nguyên Đá Đồng Văn, tỉnh Hà Giang.

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Mật ong là sản phẩm quý của tự nhiên, không chỉ là nguồn dinh dưỡng cung cấp năng lượng cho con người mà còn có vai trò bảo vệ sức khỏe do sự có mặt của các chất thuộc nhóm phenolic axit và flavonoid (Miguel *et al.*, 2017). Đây là các chất chống oxi hóa tự nhiên, có thể dọn sạch, làm giảm sự hình thành hoặc vô hiệu hóa ảnh hưởng của các gốc tự do (Moniruzzaman *et al.*, 2012). Các loại mật ong khác nhau, thậm chí cùng một loại mật ong nhưng khai thác ở các vùng địa lý khác nhau có khả năng chống oxi hóa không giống nhau, tùy thuộc vào hàm lượng các chất thuộc nhóm phenolic axit và flavonoid trong mật ong (Miguel *et al.*, 2017). Trong 2 nhóm chất này, gallic axit, coumaric axit, ferulic axit, quercetin,

caffeic axit, catechin, luteolin, phenyllactic axit, kaempferol được xác định là các chất phổ biến trong mật ong, có hàm lượng cao nên dễ xác định và có thể sử dụng như những chỉ thị để truy xuất nguồn gốc mật ong (Yao *et al.*, 2003; Alvarez-Suarez *et al.*, 2014).

Có nhiều phương pháp để xác định hàm lượng các chất chống oxi hóa trong mật ong như HPLC-DAD, LC-UV-MS (Istasse *et al.*, 2016) hoặc các phương pháp hiện đại hơn với độ chính xác cao hơn như UPLC-MS/MS (Kivrak và Kivrak, 2017). Trên thực tế khó có thể xác định được thành phần và hàm lượng tất cả các chất chống oxi hóa trong một loại mật ong. Vì vậy, bên cạnh việc xác định hàm lượng một số chất chống oxi hóa phổ biến trong mật ong, thường đi kèm với các phép thử như FRAP (the ferric reducing antioxidant power assay) và DPPH (1,1 diphenyl-2-picrylhydrazyl -radical-scavenging effect assay) để đánh giá, so sánh khả năng chống oxi hóa tổng số giữa các loại mật ong (Moniruzzaman *et al.*, 2012; Chua *et al.*, 2013).

¹ Viện An toàn Thực phẩm, Công ty CP Chứng nhận và Giám định VinaCert

² Phòng Thử nghiệm 1, Công ty CP Chứng nhận và Giám định VinaCert

³ Trung tâm Kiểm nghiệm, Sở Y tế Hà Giang

⁴ Sở Khoa học và Công nghệ Hà Giang

Sản phẩm chỉ dẫn địa lý mật ong bạc hà Cao nguyên Đá Đồng Văn (gọi tắt là mật ong bạc hà) chủ yếu do các giống ong mật thuộc loài *Apis cerana*, đặc biệt là phân loài *A.c. cerana* thu về và chế biến từ mật của hoa bạc hà mọc tự nhiên ở Cao nguyên (Lê Quang Trung *et al.*, 2010). Sản phẩm đặc thù này được Cục Sở hữu trí tuệ, Bộ Khoa học và Công nghệ cấp Giấy chứng nhận đăng ký chỉ dẫn địa lý từ đầu năm 2013. Cây bạc hà thuộc chi Kinh giới (*Elsholtzia*), là cây hoang dại, phát triển, ra hoa và tiết mật cho ong từ tháng 7-12 âm lịch hằng năm trên sườn núi đá (alt.>1000 m) thuộc 4 huyện Quản Bạ, Yên Minh, Đồng Văn, Mèo Vạc của tỉnh Hà Giang. Mật ong bạc hà đặc sánh, sáng màu từ vàng đỏ đến vàng chanh, khác biệt với hầu hết các loại mật ong khác ở nước ta. Đến nay, những công bố về chất lượng của mật ong bạc hà mới chỉ đề cập đến một số chỉ tiêu lý hóa như thành phần đường khử, thủy phân... (Bùi Kim Đồng *et al.*, 2012) tương tự như các loại mật ong rừng khác. Cũng như các loại mật ong nói chung, mật ong bạc hà đều có vai trò chống oxy hóa. Tuy nhiên đến nay chưa có cơ sở khoa học nào ở nước ta cũng như trên thế giới để đánh giá vai trò y học này của mật ong bạc hà.

Trong nghiên cứu này, khả năng chống oxy hóa của mật ong bạc hà lần đầu tiên được xác định và đánh giá dựa vào: 1) phân tích và xác định hàm lượng 9 chất chống oxy hóa chính trong mật ong bạc hà và so sánh với giá trị các chỉ tiêu này của một số loại mật ong rừng phổ biến ở miền Bắc Việt Nam; 2) xác định và so sánh khả năng chống oxy hóa tổng số giữa mật ong bạc hà và mật ong rừng. Kết quả nghiên cứu là cơ sở để bổ sung chỉ tiêu liên quan đến khả năng chống oxy hóa của mật ong bạc hà, sản phẩm chỉ dẫn địa lý trên Cao nguyên Đá Đồng Văn.

2. NGUYÊN LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Nguyên liệu

Tổng số 15 mẫu mật ong được thu thập để phân tích. Trong đó, 9 mẫu mật ong bạc hà (MBH) được thu từ 9 trại nuôi ong và khai thác trong mùa mật 2017-2018 ở 4 huyện của Cao nguyên Đá Đồng Văn, bao gồm 1 trại ở Quản Bạ, 2 trại Yên Minh, 3 trại ở Đồng Văn và 3 trại ở Mèo Vạc. Mẫu MBH được ký hiệu theo thứ tự MBH1-MBH9 (bảng 1). Hai loại mật ong rừng bao gồm mật ong rừng 1 (MOR1) với 3 mẫu (MOR1.1-1.3) thu thập từ tháng 3-4 năm 2017 ở 3 trại ong nuôi tại Hưng Yên, Sơn La và Điện Biên và mật ong rừng 2 (MOR2) với 3 mẫu (MOR2.1-

MOR2.3) thu từ 3 trại ong ở Phú Thọ, Hòa Bình và Nghệ An từ tháng 6-9 năm 2017. Các mẫu mật ong đồng đều về thủy phân (20-21%) và hàm lượng HMF (22-25 mg/kg), nhưng khác biệt nhau về màu sắc. MBH có màu sáng nhất (từ vàng đỏ đến vàng chanh với độ màu 20,05-42,08 mm Pfund), MOR1 có màu đậm hơn (màu hổ phách nhạt, 78,16-82,05 mm Pfund) và MOR2 có màu đậm nhất (màu hổ phách, 95,24-115,07 mm Pfund). Các mẫu mật ong được đựng trong lọ thủy tinh đầy nắp kín và bảo quản ở điều kiện nhiệt độ <0°C đến khi phân tích.

Các hóa chất để thử nghiệm được cung cấp từ hãng Sigma và Merck, bao gồm: 1) các chất chuẩn gallic axit, coumaric axit, ferulic axit, quercetin, caffeic axit, catechin, luteolin, phenyllactic axit, kaempferol và các hóa chất khác dùng cho HPLC như axit formic, methanol, acetonitrile (ACN) ... để phân tích 9 chất chống oxy hóa trong mật ong; 2) các hóa chất như ethanol, dung dịch muối Fe^{3+} , dung dịch muối natri, o-phenanthroline, ethanol, DPPH (1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl) ... để thử nghiệm khả năng chống oxy hóa tổng số của mật ong.

2.2. Phương pháp

Hàm lượng các chất chống oxy hóa thuộc nhóm phenolic axit và flavonoid trong mật ong được xác định bằng phương pháp UPLC-MS/MS theo Trautvetter và đồng tác giả (2009). Hàm lượng các chất chống oxy hóa (mg/kg mật ong) được tính theo công thức: $\{(S_1 \cdot N) / S_2\} \cdot V / M$. Trong đó, S_1 là diện tích peak của chất phân tích trong mẫu mật ong trên sắc ký đồ; N - nồng độ mẫu có thêm chuẩn; S_2 - diện tích peak trên sắc ký đồ của chất phân tích trong mẫu có thêm chuẩn; V - thể tích pha loãng mẫu; M - khối lượng mẫu.

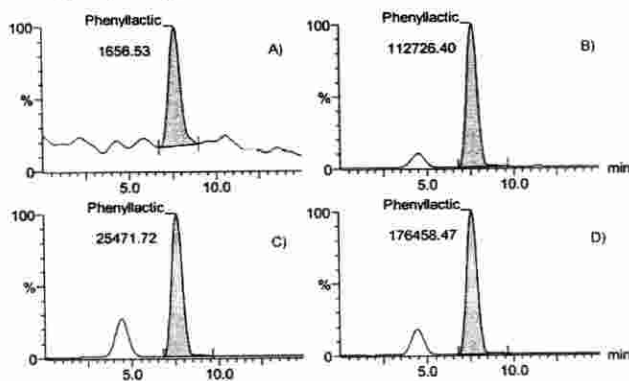
Khả năng chống oxy hóa tổng số của mật ong được đánh giá bằng phép thử FRAP và DPPH theo Dobre và đồng tác giả (2010). Trong phép thử FRAP, chỉ số chống oxy hóa tổng được xác định dựa vào hàm lượng Fe^{2+} tạo thành theo công thức: $X = [A \cdot V \cdot 56 \cdot 10^6] / [A(1\%) \cdot m \cdot 100 \cdot 284]$, trong đó, X là hàm lượng Fe^{2+} (mg/kg mật ong); A - Độ hấp thụ quang của mẫu thử; $A(1\%)$ - Độ hấp thụ quang của dung dịch muối Morh 1%; V - Thể tích chiết mẫu (ml); m - Khối lượng mẫu (g); 56 - Khối lượng phân tử của Fe ; và 284 - Khối lượng phân tử của muối Morh $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2$. Trong phép thử DPPH, chỉ số chống oxy hóa tổng được xác định bằng % DPPH đã phản ứng (X) theo công thức: $X = 100 - X_1$ với X_1 là %

DPPH còn lại trong mẫu sau phản ứng, được tính theo công thức: $X_1 = \{[(A_1 + 2,58) \cdot 10^{-3}] / [(A_0 + 2,58) \cdot 10^{-3}]\} \cdot 100$. Trong đó, A_1 là độ hấp thụ quang của dung dịch mẫu và A_0 - độ hấp thụ quang của dung dịch DPPH.

Mỗi chỉ tiêu cho từng mẫu mật được phân tích với 3 lần lặp lại. Các thí nghiệm trên được thực hiện tại Phòng Thử nghiệm 1, Công ty CP Chứng nhận và Giám định VinaCert. Hàm lượng các chất đã phân tích thuộc nhóm phenolic axit, flavonoid, hàm lượng Fe^{2+} và phần trăm DPPH sau khi thử nghiệm khả năng chống oxy hóa tổng số của mỗi mẫu mật ong được tính giá trị trung bình của 3 lần lặp lại. Sai khác tin cậy về thống kê khi so sánh giá trị của từng nhóm chỉ tiêu trên giữa MBH, MOR1 và MOR2 sử dụng F_{test} . Tương quan giữa màu sắc mật ong, hàm lượng chất chống oxy hóa, khả năng chống oxy hóa tổng của 3 loại mật ong được phân tích sử dụng hệ số tương quan Pearson.

3. KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU VÀ THẢO LUẬN

3.1. Xác định hàm lượng các chất chống oxy hóa trong mật ong



Hình 1. Sắc ký đồ UPLC-MS/MS của DL-3 phenyllactic axit

A: của chất chuẩn (0,1 ppm); B: của MBH; C: của MOR1; D: của MOR2; 1656,53-25471,72: diện tích peak

Hàm lượng 9 chất chống oxy hóa thuộc nhóm phenolic axit và flavonoid trong các mẫu mật ong bạc hà (MBH1-MBH9), mật ong rừng 1 (MOR1.1-MOR1.3) và mật ong rừng 2 (MOR2.1-MOR2.3) được xác định thành công theo phương pháp UPLC-MS/MS. Sắc ký đồ thể hiện diện tích các peak rõ nét giữa chất chuẩn và mẫu phân tích. Hình 1(A-D) là ví dụ về sắc ký đồ của DL-3 phenyllactic axit, một trong 9 chất chống oxy hóa trong các mẫu mật ong. UPLC-MS/MS là phương pháp định lượng bằng sắc

ký lỏng với nhiều ưu việt như tốn ít thời gian và công sức chuẩn bị mẫu, thời gian chạy sắc ký ngắn, khả năng định lượng ở mức phần nghìn tỷ... (Alder *et al.*, 2006). Nhờ đó, UPLC-MS/MS không chỉ được áp dụng để phân tích các chất chống oxy hóa trong mật ong (Trautvetter *et al.*, 2009; Kivrak và Kivrak, 2017) mà còn trong các nền mẫu khác như quả mận khô (Fang *et al.*, 2002).

Bảng 1. Kết quả xác định hàm lượng 9 chất chống oxy hóa và khả năng chống oxy hóa tổng số của các mẫu mật ong

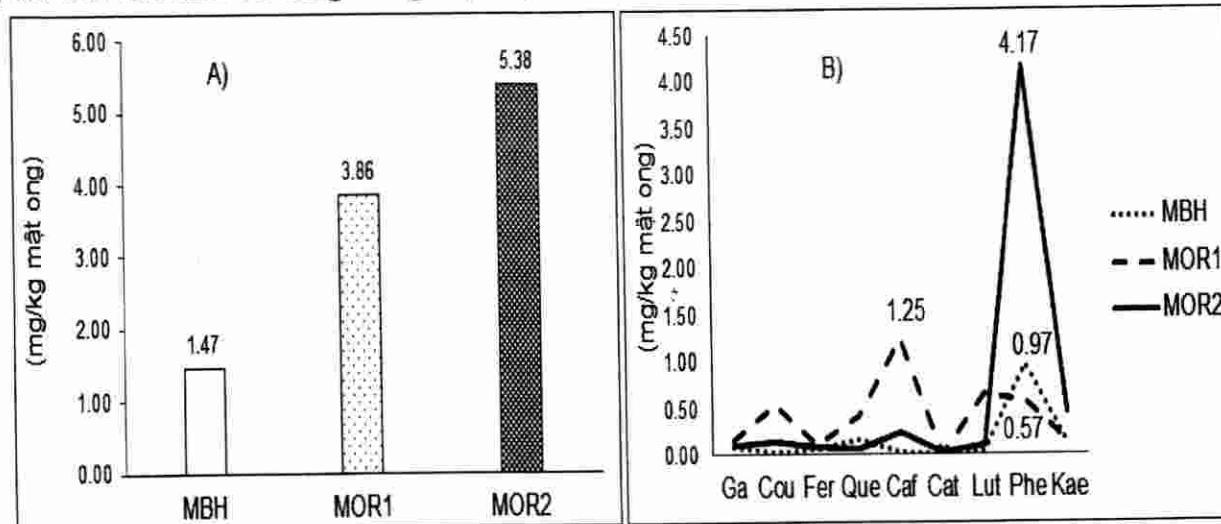
Số TT	Ký hiệu mẫu	Hàm lượng 9 chất (mg/kg)*	Hàm lượng Fe^{2+} (mg/kg)**	Phần trăm DPPH đã phản ứng (%)***
Mật ong bạc hà (MBH): màu vàng chanh (20,05-42,08 mm Pfund)				
1	MBH1	0,47	263,89	16.93
2	MBH2	0,65	175,15	11.64
3	MBH3	2,05	206,42	13.45
4	MBH4	1,36	120,40	10.78
5	MBH5	1,22	131,15	10.89
6	MBH6	1,94	144,85	10.02
7	MBH7	2,48	55,23	15.01
8	MBH8	1,48	91,38	15,14
9	MBH9	1,64	139,88	16.52
	TB	1,47	147,60	13,38
	SD	0,65	61,76	2,63
Mật ong rừng 1 (MOR1): màu hổ phách nhạt (78,16-82,05 mm Pfund)				
1	MOR1.1	2,69	603,62	24.43
2	MOR1.2	6,59	742,94	22.63
3	MOR1.3	2,31	602,74	18.82
	TB	3,86	649,77	21,96
	SD	2,36	80,70	2,87
Mật ong rừng 2 (MOR2): màu hổ phách (95,24-115,07 mm Pfund)				
1	MOR2.1	5,33	1.013,33	28,69
2	MOR2.2	6,75	987,12	27,36
3	MOR2.3	4,07	1.005,96	28,54
	TB	5,38	1.002,13	28,20
	SD	1,34	13,52	0,73

Ghi chú về độ tin cậy thống kê khi so sánh các giá trị giữa MOR1-MBH-MOR2: *) $0,003 < P < 0,05$; **) $0,002 < P < 0,04$; ***) $0,03 < P < 0,05$. TB: Trung bình; SD: độ lệch chuẩn.

Kết quả ở bảng 1 và hình 2A cho thấy hàm lượng trung bình tổng số 9 chất chống oxy hóa trong nghiên cứu này khác biệt tin cậy về thống kê ($0,003 < P < 0,05$) giữa 3 loại mật ong, trong đó MOR2 có giá trị cao nhất ($5,38 \pm 1,34$ mg/kg mật ong), tiếp đến MOR1 ($3,86 \pm 2,36$ mg/kg) và thấp nhất là MBH ($1,47 \pm 0,65$ mg/kg). Hàm lượng các chất chống oxy hóa tương quan thuận với màu sắc của 3 loại mật ($r = 0,724 - 0,812$), trong đó MOR2 có hàm lượng cao nhất với màu sắc đậm nhất ($95,24 - 115,07$ mm Pfund), tiếp đến MOR1 có hàm lượng thấp hơn với màu sáng hơn ($78,16 - 82,05$ mm) và MBH có hàm lượng các chất chống oxy hóa thấp nhất với màu sáng nhất ($20,05 - 42,08$ mm). Kết quả nghiên cứu này phù hợp với công bố của Sant'Ana và đồng tác giả (2014) cho

rằng mật ong càng sáng màu thì hàm lượng các chất chống oxy hóa tổng số càng thấp.

Các loại mật ong khác nhau không chỉ có hàm lượng các chất chống oxy hóa không giống nhau mà sự phổ biến của các chất cũng khác nhau, tùy thuộc vào nguồn hoa cung cấp mật cho ong và vùng địa lý nơi nguồn hoa phát triển (Alzahrani *et al.*, 2012). Trong 9 chất được xác định từ 3 loại mật ong của nghiên cứu này, phenyllactic axit có hàm lượng cao nhất ($0,57 - 4,17$ mg/kg). Ngoài ra, mức phổ biến của các chất trong 3 loại mật cũng khác nhau, caffeic axit phổ biến nhất trong MOR1 ($1,25$ mg/kg), trong khi ở MOR2 và MBH chất phổ biến lại là phenyllactic axit với $4,17$ mg/kg và $0,97$ mg/kg mật ong (hình 2B).



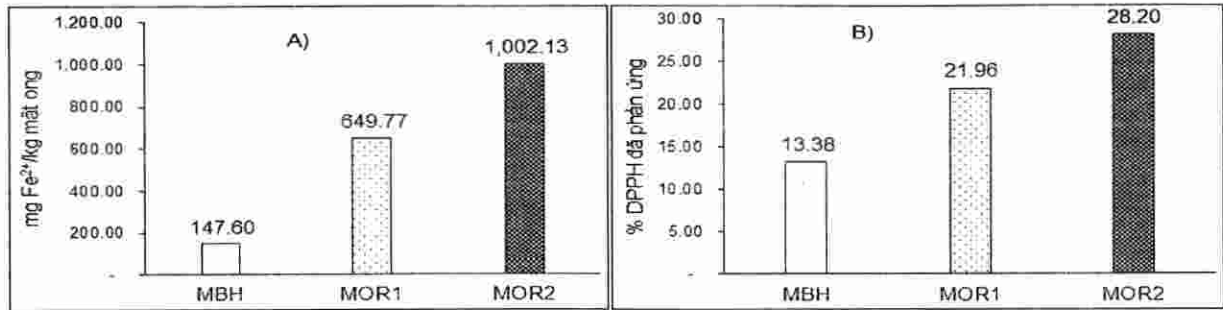
Hình 2. So sánh hàm lượng các chất chống oxy hóa giữa 3 loại mật ong

A) so sánh hàm lượng trung bình tổng số 9 chất; B) so sánh hàm lượng trung bình của từng chất. Ga: Gallic axit, Cou: Coumaric axit, Fer: Ferrulic axit, Que: Quercetin, Caf: Caffeic axit, Cat: Catechin, Lut: Luteolin, Phe: Phenyllactic axit, Kae: Kaempferol. Ký hiệu các loại mật ong ở bảng 1.

3.2. Kết quả xác định khả năng chống oxy hóa tổng số của mật ong

Hàm lượng Fe^{2+} tạo thành và phần trăm DPPH đã phản ứng sau phép thử FRAP và DPPH được áp dụng phổ biến để đánh giá khả năng chống oxy hóa tổng số của mật ong (Moniruzzaman *et al.*, 2012; Chua *et al.*, 2013). Khả năng này của mật ong tỷ lệ thuận với hàm lượng các chất chống oxy hóa cũng như màu sắc của mật ong (Sant'Ana *et al.*, 2015). Công bố trên phù hợp với kết quả trong nghiên cứu này, màu sắc và hàm lượng tổng số của 9 chất chống oxy hóa trong 3 loại mật ong cũng tỷ lệ thuận với khả năng chống oxy hóa tổng số của mẫu phân tích ($r = 0,814 - 0,902$). Hàm lượng Fe^{2+} trung bình được tạo

thành sau phép thử FRAP giảm dần từ MOR2 là $1,002,13 \pm 13,52$ mg/kg, đến MOR1 $649,77 \pm 80,70$ mg/kg và MBH $147,60 \pm 61,76$ mg/kg mật ong (Bảng 1, hình 3A). Tương tự, sau phép thử DPPH, phần trăm DPPH đã phản ứng do MOR2, MOR1 và MBH cũng lần lượt giảm từ $28,20 \pm 0,73\%$, $21,96 \pm 2,87\%$ và $13,38 \pm 2,63\%$ (Bảng 1, hình 3B). Như vậy, trong 3 loại mật ong, MOR2 có màu đậm nhất với các giá trị về hàm lượng 9 chất chống oxy hóa, hàm lượng Fe^{2+} tạo thành và % DPPH đã phản ứng sau các phép thử FRAP và DPPH cao nhất nên có khả năng chống oxy hóa cao nhất, tiếp đến MOR1 và MBH có màu sáng hơn với 3 giá trị liên quan đến khả năng chống oxy hóa thấp hơn nên khả năng chống oxy hóa thấp hơn.



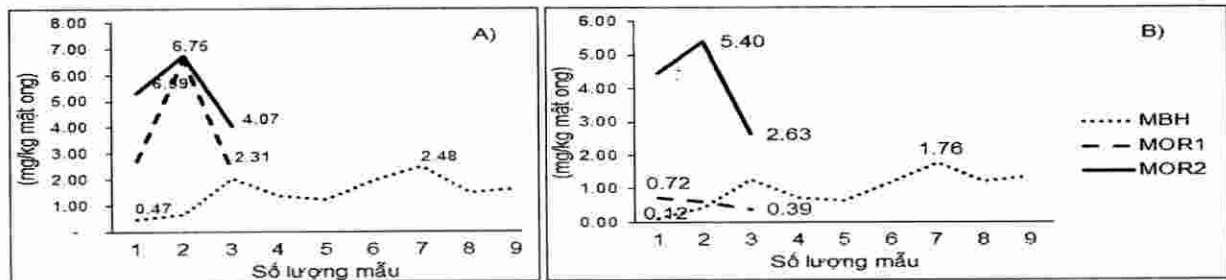
Hình 3. Kết quả phân tích khả năng chống oxy hóa tổng số của mật ong

A) phân tích bằng phép thử FRAP; B) Phân tích bằng phép thử DPPH.

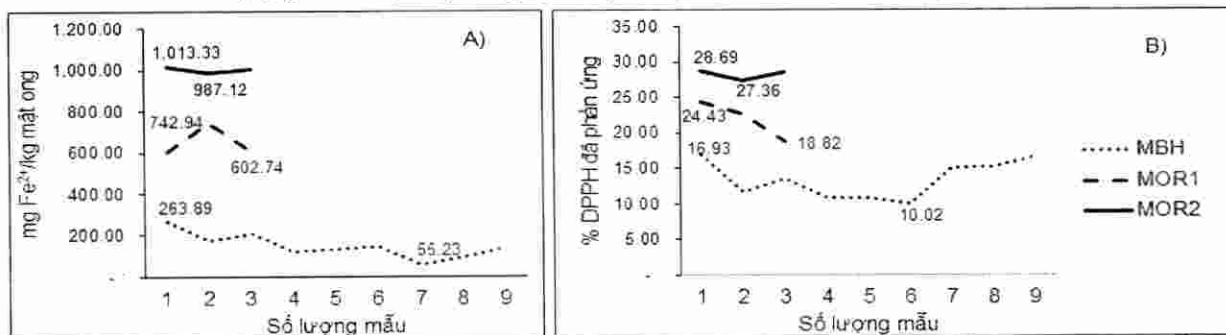
3.3. Xác định chỉ thị để phân biệt mật ong bạc hà

Hàm lượng các chất chống oxy hóa trong mật ong từ các nguồn hoa khác nhau, thậm chí của cùng nguồn hoa nhưng mọc ở các vùng địa lý khác nhau có thành phần, hàm lượng các chất chống oxy hóa thuộc nhóm phenolic axit và flavonoid và khả năng chống oxy hóa tổng số có thể khác biệt nhau (Baltrusaityte *et al.*, 2007). Sự khác biệt về các giá trị này của mật ong đã được sử dụng như những chỉ thị

để truy xuất nguồn gốc nhiều loại mật ong khác nhau ở châu Âu từ đầu những năm 1990 (Ferrerres *et al.*, 1994). Khác biệt về hàm lượng các chất như quercetin, keampferol, luteolin, phenyllactic axit lần lượt được sử dụng làm chỉ thị để truy xuất nguồn gốc mật hoa hướng dương, mật hoa hương thảo, mật hoa oải hương và mật hoa cam chanh (Tomas-Barberan *et al.*, 2001).



Hình 4. So sánh hàm lượng trung bình tổng số 9 chất chống oxy hóa (A) và hàm lượng phenylactic axit (B) giữa 3 loại mật ong (Thứ tự và ký hiệu các mẫu ở bảng 1)



Hình 5. So sánh hàm lượng Fe²⁺ được hình thành (A) và % DPPH đã phản ứng (B) giữa 3 loại mật ong (Thứ tự và ký hiệu các mẫu ở bảng 1)

Trong nghiên cứu này, MOR1 được khai thác và thu mẫu từ tháng 3-4/2017, chủ yếu là mật ong hoa nhãn có lẫn mật hoa vôi và mật cỏ lào, giá bán buôn 150.000-200.000 đồng/kg và giá bán lẻ tới 250.000-300.000 đ/kg. MOR2 khai thác và thu mẫu từ tháng 6-9/2017, chủ yếu là mật ong đo lá keo tai tượng tiết ra có lẫn mật hoa rừng khác. Đây là loại mật có giá

bán lẻ thấp 30.000-50.000 đ/kg và bán buôn 15.000-20.000 đ/kg. Trong khi đó MBH có giá trong mùa khai thác năm 2017-2018 tới 400.000-500.000 đ/kg. Gian lận thương mại, trộn lẫn MOR2 vào MBH hoặc cho đàn ong ăn MOR2 trong mùa khai thác MBH, giả mạo thương hiệu mật ong bạc hà để tăng lợi nhuận là rất khó tránh khỏi. Kết quả phân tích cho

thấy, hàm lượng trung bình tổng số của 9 chất chống oxi hóa của MBH 0,47-2,47 mg/kg, với hàm lượng của chất phenyllactic axit 0,12-1,76 mg/kg mật ong, khác biệt tin cậy về thống kê ($0,01 < P < 0,05$) với 2 nhóm giá trị này của MOR2 (4,07-6,75 mg/kg và 2,63-5,40 mg/kg mật ong) (Bảng 1, hình 4A, B). Tương tự, về khả năng chống oxi hóa tổng số, hàm lượng Fe^{2+} trung bình sau phép thử FRAP (987,12-1013,33 mg/kg) và phần trăm DPPH đã phản ứng sau phép thử DPPH (27,69%-27,36%) của MOR2 cũng khác biệt tin cậy về thống kê ($0,02 < P < 0,04$) với 2 giá trị này của MBH, lần lượt là 55,23-263,89 mg/kg và 10,02-16,93% (Bảng 1, hình 5A, B). Như vậy, hàm lượng phenyllactic axit, hàm lượng tổng số 9 chất chống oxi hóa cũng như hàm lượng Fe^{2+} tạo ra và % DPPH đã phản ứng do MBH và MOR2 có thể sử dụng như những chỉ thị để phân biệt MOR2 với MBH, sản phẩm chỉ dẫn địa lý mật ong bạc hà của Cao nguyên Đá Đồng Văn.

4. KẾT LUẬN

Kết quả nghiên cứu so sánh hàm lượng trung bình của 9 chất chống oxi hóa và chỉ số chống oxi hóa tổng giữa sản phẩm chỉ dẫn địa lý mật ong bạc hà Cao nguyên Đá Đồng Văn (MBH) với mật ong rừng 1 (MOR1) và mật ong rừng 2 (MOR2) cho thấy MOR2 có khả năng chống oxi hóa cao nhất, tiếp đến MOR1 và thấp nhất là MBH. Trong đó, hàm lượng trung bình tổng số 9 chất chống oxi hóa trong MOR2 có giá trị cao nhất (5,38 mg/kg mật ong), tiếp đến MOR1 (3,86 mg/kg) và thấp nhất là MBH (1,47 mg/kg). Trong các phép thử khả năng chống oxi hóa tổng số, hàm lượng Fe^{2+} trung bình được tạo thành cao nhất do MOR2 (1.002,13 mg/kg), tiếp đến MOR1 (649,77 mg/kg) và thấp nhất MBH (147,60 mg/kg mật ong). Tương tự, phần trăm DPPH đã phản ứng do MOR2, MOR1 và MBH cũng lần lượt giảm từ 28,20% đến 21,96% và 13,38%. Kết quả trong nghiên cứu này có thể áp dụng để đánh giá khả năng chống oxi hóa nhằm bổ sung vai trò y học của các loại mật ong khác ở Việt Nam.

LỜI CẢM ƠN

Kết quả bài báo trong nội dung đề tài khoa học và công nghệ cấp tỉnh của Hà Giang về "Nghiên cứu phân tích bổ sung chỉ tiêu chất lượng sản phẩm chỉ dẫn địa lý cho mật ong bạc hà Cao nguyên đá Đồng Văn, Hà Giang". Mã số: ĐTKH.HG-02/17. Các tác giả xin cảm ơn Công ty CP Chứng nhận và Giám định VinaCert, Viện Công nghệ Sinh học và Viện Hóa sinh Biển thuộc Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ

Việt Nam đã giúp đỡ kỹ thuật thử nghiệm, kỹ thuật phân tích, xử lý số liệu và tạo điều kiện thực hiện thành công nghiên cứu này.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Alder L., Greulich K., Kempe G., Vieth B., 2006. Residue analysis of 500 high priority pesticides: Better by GC-MS or LC-MS/MS?. *Mass Spectrometry Reviews* 25(6):838-65.
2. Alvarez-Suarez J. M., Gasparrini M., Forbes-Hernández T. Y., Mazzoni L., Giampieri F., 2014. The Composition and Biological Activity of Honey: A Focus on Manuka Honey. *Foods* 3: 420-432.
3. Alzahrani H. A., Boukraâ L., Bellik Y., Abdellah F., Bakhotmah B. A., Kolayli S., Sahin H., 2012. Evaluation of the Antioxidant Activity of Three Varieties of Honey from Different Botanical and Geographical Origins. *Global Journal of Health Science* 4 (6): 191-196.
4. Baltrusaityte V., Venskutonis P. R., Ceksteryte V., 2007. Radical scavenging activity of different floral origin honey and beebread phenolic extracts. *Food Chem* 101:502-14.
5. Bùi Kim Đồng, Hoàng Hữu Nội, Lê Trường Giang, 2012. Cơ sở khoa học của việc xây dựng chỉ dẫn địa lý cho mật ong bạc hà Mèo Vạc - Hà Giang. *Tạp chí Nông nghiệp và PTNT* 12: 3-10.
6. Chua L. S., Rahaman N. L., Adnan N. A., Eddie-Tan T. T., 2013. Antioxidant Activity of Three Honey Samples in relation with Their Biochemical Components. *J. Ana. Methods Chem*. <http://dx.doi.org/10.1155/2013/313798>.
7. Dobre I., Gădei G., Patrăcu L., Elisei A. M., Segal R., 2010. The antioxidant activity of selected Romanian honey. *Food Technology* 34 (2): 68-73.
8. Fang N., Shangong Yu, and Ronald L. Prior., 2002. LC-MS/MS Characterization of Phenolic Constituents in Dried Plums. *J. Agric. Food Chem* 50 (12): 3579-3585.
9. Ferreres F., Giner J. M., Tomas-Barberan F. A., 1994. A comparative study of hesperetin and methyl anthranilate as markers of the floral origin of citrus honey. *J. Sci. Food Agric* 65:371-2.
10. Istasse T., Jacquet N., Berchem T., Haubruge E., Nguyen B. K., Rrichel A., 2016. Extraction of Honey Polyphenols: Method Development and Evidence of CisI somerization. *Ana. Chem. Insights* 11: 49-57.

11. Kivrak S., Kivrak I., 2017. Assessment of phenolic profile of Turkish honeys. *Inter. J. Food Properties*. 20 (4): 864–876.
12. Lê Quang Trung, Nguyễn Đức Lâm, Đinh Thị Dân, Bùi Phương Thảo, Nguyễn Tường Vân, 2010. Đánh giá đa dạng di truyền ong *Apis cerana* bảo tồn in-situ ở Việt Nam dựa vào phân tích hình thái và trình tự gen COI trên ADN ty thể. *Tạp chí Nông nghiệp và PTNT* 17 (158): 50-56.
13. Miguel M. G., Antunes M. D., Faleiro N., 2017. Honey as a Complementary. *Integrative Medicine Insights*. (12): 1–15.
14. Moniruzzaman M., Khalil M. I., Sulaiman S. A., Gan S. H., 2012. Advances in the analytical methods for determining antioxidant properties of honey: A review. *Afr J Tradit Complement Altern Med*. 9 (1): 36–42.
15. Sant'Ana L. D., Ferreira A. B. B., Lorenzon M. C. A., Berbara R. L. L., Castro R. N., 2014. Correlation of total phenolic and flavonoid contents of Brazilian honeys with color and antioxidant capacity. *Inter. J. Food Properties* 17:65–76, 2014.
16. Tomas-Barberan F. A., Martos I., Ferreres F., Radovic B. S., Ankla E., 2001. HPLC flavonoid profiles as markers for the botanical origin of European unifloral honeys. *J. Sci. Food Agric*. 81:485–96.
17. Trautvetter S., Koelling-Speer I., Speer K., 2009. Confirmation of phenolic acids and flavonoids in honeys by UPLC-MS. *Apidologie* 40: 140–150.
18. Yao L., Datta N., Tomás-Barberán F. A., Ferreres F., Martos I., Singanusong R., 2003. Flavonoids, phenolic acids and abscisic acid in Australian and New Zealand *Leptospermum* honeys. *Food Chemistry* 81: 159–168.

RESEARCH ON ANTIOXIDANT CAPACITY OF THE GEOGRAPHIC INDICATION ELSHOLTZIA HONEY IN DONG VAN KARST PLATEAU, HA GIANG PROVINCE

Le Quang Trung, Nguyen Duc Tu, Nguyen Tho Khiem,
Vu Thi Lien, Le Thi Nhu Thuy, Kim Bich Nguyet, Cam Thi Hang,
Nguyen Thi Thuy Hoa, Pham Minh Giang

Summary

The antioxidant properties of honey are mainly determined by compounds of phenolic acids and flavonoids. This medical capacity of the geographic indication *Elsholtzia* honey in Dong Van Karst Plateau of Hagiang province (MBH) was evaluated basing on the content of 9 antioxidants and total antioxidant potential values of the honey, and compared to those of forest honey MOR1 and MOR2, which are widely harvested in the North of Vietnam. Of the 15 honey samples, 9 of MBH were collected from 9 honey bee apiaries in the 4 districts of the Plateau during 2017-2018 honey season; 3 MOR1 samples from 3 apiaries in Dien Bien, Son La, Hung Yen provinces during March-April 2017 and 3 MOR2 samples from 3 apiaries in provinces of Hoa Binh, Phu Tho, Nghe An within June-September honey season in 2017. The content of 9 antioxidants was analysed using UPLC-MS/MS method. Total antioxidant potential of honey was tested with the ferric reducing antioxidant power (FRAP) and 1,1 diphenyl-2-picrylhydrazyl-radical-scavenging effect (DPPH) assays. The results show that MOR2 revealed the highest antioxidant activity, followed by MOR1 and MBH. The average content of total 9 antioxidants in MOR2 was 5.38 mg/kg honey, followed by 3.86 mg/kg in MOR1 and 1.47 mg/kg in MBH. After the FRAP test, the average Fe^{2+} content was obtained from 1,002.13 mg/kg by MOR2 to 649.77 mg/kg by MOR1 and 147.60 mg/kg by MBH. Percentage of DPPH, which was reacted by MOR2, MOR1 and MBH also decreased from 28.20% to 21.96% and 13.38%, respectively. The antioxidant content and total antioxidant potential values between MBH, MOR1 and MOR2 were statistically significant different ($0.002 < P < 0.05$), suggesting these values could be applied as markers to trace the origin of MBH, the specific product of the Plateau.

Keywords: Antioxidant capacity, *Elsholtzia* honey, Dong Van Karst Plateau, Ha Giang province.

Người phản biện: TS. Trần Thị Mai

Ngày nhận bài: 7/5/2018

Ngày thông qua phản biện: 8/6/2018

Ngày duyệt đăng: 15/6/2018