

ISSN 1859-4581

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

22

2018

TẠP CHÍ

**NÔNG NGHIỆP
& PHÁT TRIỂN NÔNG THÔN**

ISSN 1859 - 4581

NĂM THỨ MƯỜI TÁM

SỐ 349 NĂM 2018
XUẤT BẢN 1 THÁNG 2 KỲ

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

Phát hành qua mạng lưới
Bưu điện Việt Nam; mã ấn phẩm
C138; Hotline 1800.585855

MỤC LỤC

- ❑ PHẠM VĂN THÀNH, NGUYỄN THANH LÂM, VŨ ANH TÚ, NGUYỄN QUANG HUY. Đánh giá độ phì nhiêu và những hạn chế của đất trồng lúa vùng đồng bằng sông Hồng. 3 - 10
- ❑ NGUYỄN TIẾN LONG, NGUYỄN THỊ THU THỦY. Đánh giá khả năng thích nghi của một số giống lúa địa phương cho vùng đất khô khan về nước tưới ở khu vực miền Trung. 11- 16
- ❑ HUYNH NGỌC TÂM, LÊ UYÊN THANH, TRẦN THANH TÙNG, LƯU THÁI DANH, NGUYỄN THỊ THU NGÀ. Đánh giá hiệu quả phòng trừ của một số hoạt chất kháng sinh và hóa học đối với vi khuẩn *Ralstonia solanacearum* gây bệnh héo xanh trên cây hoa cúc (*Chrysanthemum* sp.). 17 -24
- ❑ ĐÀM VĂN TOÀN, PHẠM QUANG THU, ĐẶNG NHƯ QUỲNH, NGUYỄN MINH CHÍ. Vi sinh vật nội sinh và sử dụng trong quản lý bệnh rụng lá mùa mưa cây cao su ở Đồng Nam bộ. 25-32
- ❑ HÀ VIỆT SƠN, ĐỖ THỊ GẤM, NGUYỄN THỊ THU, DƯƠNG HƯƠNG QUỲNH, HÀ VIỆT HẢI, TRẦN THỊ QUỲNH HOA, BÙI NGỌC ANH, NINH THỊ HOA, LÊ VĂN THÀNH, NGUYỄN THỊ HOA. Đánh giá hiệu lực của thuốc bảo vệ thực vật sinh học Anisaf SH - 01 trong diệt trừ rệp sáp, tuyến trùng trên cây cà phê và hồ tiêu tại Tây Nguyên. 33--40
- ❑ NGUYỄN VĂN TẬP, NGUYỄN ĐỨC CƯỜNG, LÊ MINH TƯỜNG. Khả năng phòng trừ bệnh héo vàng trên khoai lang (*Fusarium oxysporum*) của xạ khuẩn *Actinomyces* sp. trong điều kiện nhà lưới. 41--48
- ❑ PHẠM MỸ LIÊN, NGUYỄN QUANG CHƠN, NGUYỄN ĐỨC HOÀNG. Ảnh hưởng của silic và lân đến hóa tính đất và sinh trưởng, phát triển của cây ngô (*Zea mays* L.) trên đất đỏ bazan (Rhodic ferralsols). 49- 56
- ❑ NGUYỄN XUÂN CƯỜNG, TRẦN NGỌC NGOAN. Nghiên cứu ảnh hưởng của kỹ thuật tủ lưới che ánh sáng trước khi hái đến năng suất, chất lượng chè xanh cho giống Kim Tuyên trong vụ hè thu. 57- 61
- ❑ TRẦN ĐỨC NHÀN, NGUYỄN VĂN THAO, NGUYỄN THU HÀ, ĐỖ NGUYỄN HẢI. Biện pháp nâng cao chất lượng và xác định lượng phân hữu cơ giun quế thích hợp cho cây cà chua trên đất phù sa sông Hồng. 62- 68
- ❑ LÊ QUANG TRUNG, KIM BÍCH NGUYỆT, CẨM THỊ HẠNG, NGUYỄN ĐÌNH ANH, LÂM THU HẰNG, VŨ THUY NGÀ, NGUYỄN THỊ THUY HÒA, PHẠM MINH GIANG. Xác định chỉ thị chống ôxi hóa của mật ong để truy xuất sản phẩm chỉ dẫn địa lý mật ong bạc hà cao nguyên đá Đồng Văn, Hà Giang. 69- 76
- ❑ TRẦN VĂN THANH, TRẦN NGỌC BÍCH, NGUYỄN THỊ YẾN MAI, KEOVONGPHET PHUTHAVONG, NGUYỄN PHÚC KHÁNH. Bệnh viêm da dày và ruột do *Parvovirus* trên chó tại phòng mạch thú y Nam Thủy, tỉnh Đồng Tháp. 77- 82
- ❑ NGUYỄN ĐỨC TÂN, NGUYỄN VĂN THOẠI, HUYNH VŨ VỸ, LÊ HỨA NGỌC LỰC. Nghiên cứu sự phát triển của ấu trùng sán lá sinh sản của vịt trong vật chủ trung gian (ấu trùng chuồn chuồn). 83- 87
- ❑ NGUYỄN NGỌC PHƯỚC, ĐỖ HOÀNG HIỆP. Ảnh hưởng của mật độ cá Diá (*Siganus guttatus*) ghép trong nuôi tôm thẻ chân trắng (*Litopenaeus vannamei*) đến môi trường và sinh trưởng của tôm. 88-94
- ❑ ĐẶNG THỊ KIM NHUNG, NGUYỄN VĂN MẠNH, ĐẶNG VI NGHIÊM, TRẦN ĐÌNH DŨNG, TRẦN THỊ MẾN, KHÔNG TRUNG DUÂN. Nghiên cứu phân vùng và đánh giá nhu cầu sử dụng nước trong nuôi tôm nước lợ ven biển Nam Trung bộ. 95-101
- ❑ ĐÀO THỊ THUY DƯƠNG, LÊ BÀ TOÀN. Ảnh hưởng của một số yếu tố sinh thái đến tái sinh tự nhiên của Dầu rái (*Dipterocarpus alatus*) trong rừng kín thường xanh ẩm nhiệt đới tại khu vực Tân Phú thuộc tỉnh Đồng Nai. 102-109
- ❑ NGUYỄN THANH TÂN, KÀ NÔNG Y YAL TA. Nghiên cứu đặc điểm cấu trúc và tái sinh rừng tự nhiên sau khai thác tại huyện Ea Kar, tỉnh Đắk Lắk. 110-117
- ❑ THÁI BÌNH HẠNH PHÚC, THÁI THÀNH LƯƠNG. Nghiên cứu tác động môi trường nước đến đặc điểm sinh trưởng của cây Mâm đen (*Avicennia officinalis* L.) trong rừng ngập mặn trên các tiểu vùng sinh thái ven biển Tây Việt Nam. 118-124
- ❑ ĐÌNH CÔNG TRINH, LƯƠNG THẾ DŨNG, HÀ VĂN TIẾP, PHẠM ĐỨC CHIẾN, TRIỀU VĂN HÙNG. Ảnh hưởng của thời điểm thu hái đến chất lượng hạt giống và ảnh hưởng của chế độ che sáng, thành phần ruột bầu đến sinh trưởng cây Chò xanh trong giai đoạn vườn ươm. 125-129
- ❑ PHẠM THÀNH, TRẦN MINH ĐỨC, NGUYỄN HUY SƠN. Kết quả điều tra phân bố và trồng thử nghiệm Sâm Cau (*Curculigo orchoides* Gaertn.) trên vùng đất cát nội đồng ở Thừa Thiên - Huế. 130- 135
- ❑ NGUYỄN VĂN QUÂN, NGUYỄN THỊ KIM YẾN, NGÔ THỊ HÀ, BÙI NGUYỄN HẠNH, PHAN THỊ THANH HUYỀN. Thực trạng và giải pháp nâng cao hiệu quả thu hồi đất để phát triển kết cấu hạ tầng trên địa bàn tỉnh Hòa Bình. 136- 145
- ❑ TRINH ĐIỀU HIẾN, NGUYỄN MINH TRIẾT. Các yếu tố ảnh hưởng đến đa dạng hóa thu nhập của nông hộ huyện Lập Vò, tỉnh Đồng Tháp. 146- 152

XÁC ĐỊNH CHỈ THỊ CHỐNG OXI HÓA CỦA MẬT ONG ĐỂ TRUY XUẤT SẢN PHẨM CHỈ DẪN ĐỊA LÝ MẬT ONG BẠC HÀ CAO NGUYÊN ĐÁ ĐỒNG VĂN, HÀ GIANG

Lê Quang Trung¹, Kim Bích Nguyệt², Cam Thị Hằng²,
Nguyễn Đình Ánh², Lâm Thu Hằng², Vũ Thúy Nga²,
Nguyễn Thị Thúy Hòa², Phạm Minh Giang³

TÓM TẮT

Sản phẩm chỉ dẫn địa lý mật ong bạc hà Cao nguyên đá Đồng Văn, tỉnh Hà Giang (MBH) có giá bán cao nhất trên thị trường trong nước hiện nay, nên khó tránh khỏi gian lận thương mại bằng cách trộn lẫn MBH với các loại mật ong có sản lượng cao và giá bán thấp như mật keo tai tượng (MOR2) nhằm tăng lợi nhuận. Để giữ thương hiệu MBH, trong nghiên cứu này, hàm lượng DL-3-phenyllactic axit (3-PA) trong mật ong phân tích theo phương pháp LC-MS/MS, Fe²⁺ hình thành theo phép thử FRAP và %DPPH đã phản ứng theo phép thử DPPH được phân tích trên các loại nền mẫu mật ong, bao gồm các mẫu MBH nguyên chất, các mẫu MOR2 và 4 loại mật pha trộn giữa MOR2 và MBH theo các tỷ lệ 1:9, 1:4, 3:7 và 1:1. Giá trị của 3-PA, Fe²⁺ và DPPH của MBH nguyên chất đều thấp hơn với thống kê tin cậy (0,0001<P<0,05) so với MOR2 và 4 loại nền mẫu pha trộn giữa MBH với MOR2 ở các tỷ lệ khác nhau. Giá trị đặc thù, độ lệch chuẩn và dao động về giá trị của mỗi chất giữa các loại nền mẫu cho thấy hàm lượng 3-PA và Fe²⁺ có thể sử dụng như các chỉ thị để phân biệt MBH nguyên chất với MBH bị pha trộn với ≥20% MOR2, trong khi %DPPH có thể truy xuất MBH bị pha trộn với ≥30% MOR2. Cụ thể, MBH nguyên chất có hàm lượng 3-PA ≤1,36 mg/kg, Fe²⁺ ≤263,09 mg/kg, và DPPH ≤16,54%, trong khi MBH trộn ≥20% MOR2 có hàm lượng 3-PA ≥1,64 mg/kg, Fe²⁺ ≥308,23 mg/kg và MBH trộn ≥30%, MOR2 có hàm lượng 3-PA ≥2,10 mg/kg, Fe²⁺ ≥348,07 mg/kg và DPPH ≥22,00%. Kết quả và phương pháp trong nghiên cứu này là cơ sở khoa học để áp dụng truy xuất nguồn gốc nhằm giảm thiểu gian lận thương mại các loại mật ong ở nước ta, trong đó có sản phẩm chỉ dẫn địa lý mật ong bạc hà Cao nguyên đá Đồng Văn của tỉnh Hà Giang.

Từ khóa: Truy xuất nguồn gốc, DL-3-phenyllactic axit, DPPH, FRAP, mật ong bạc hà Cao nguyên đá Đồng Văn, Hà Giang.

1. MỞ ĐẦU

Gian lận thương mại trên thị trường mật ong đang là vấn đề toàn cầu (McDonald *et al.*, 2018). Sự phát triển của kỹ thuật phân tích trong những năm gần đây đã đưa ra một số chỉ thị hóa học đặc hiệu để truy xuất nguồn gốc nhằm giảm thiểu gian lận thương mại mật ong. Trong số đó, hàm lượng các chất chống oxy hóa như axit DL-3 phenyllactic (3-PA) xác định bằng phương pháp LC/MS-MS, Fe²⁺ hình thành sau phép thử FRAP (ferric reducing antioxidant power assay) và %DPPH (2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl) đã phản ứng do mật ong sau phép thử DPPH (1,1 diphenyl-2-picrylhydrazyl -radical-

scavenging effect assay) đã và đang được áp dụng như những chỉ thị phổ biến và hiệu quả để truy xuất nguồn gốc nhiều loại mật ong trên thế giới (McDonald *et al.*, 2018; Colucci *et al.*, 2016).

Sản phẩm chỉ dẫn địa lý mật ong bạc hà Cao nguyên đá Đồng Văn (gọi tắt là mật ong bạc hà, MBH) chủ yếu do các giống ong mật *Apis cerana* thu về và chế biến từ mật hoa cây bạc hà (*Elsholtzia* spp.) mọc tự nhiên ở cao nguyên. Vào mùa khai thác, MBH có giá 400-500 nghìn đồng/kg, cao nhất ở thị trường nước ta hiện nay, nên dễ xảy ra việc trộn mật ong, có sản lượng cao và giá bán thấp như keo tai tượng (MOR2) vào MBH nguyên chất để tăng lợi nhuận. MOR2 là mật lá, khi mới khai thác có màu sắc tương đối giống với MBH ở một số vùng của cao nguyên, không có mùi đặc trưng nên không thể phân biệt bằng cảm quan giữa MBH nguyên chất và MBH bị pha trộn từ 20-30%. Ở nước ta, hàm lượng 3-PA trong mật ong, hàm lượng Fe²⁺ tạo thành sau phép

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

² Trung tâm Kiểm nghiệm tỉnh Hà Giang, Sở Y tế Hà Giang

³ Sở Khoa học và Công nghệ Hà Giang

thử FRAP và %DPPH hình thành sau phép thử DPPH đã được chứng minh là các chỉ thị để phân biệt MBH với MOR2 nguyên chất (Lê Quang Trung *et al.*, 2018), nhưng chưa có công bố nào sử dụng các chỉ thị này để phân biệt MBH nguyên chất với mật ong pha trộn giữa MBH với MOR2.

Trong nghiên cứu này, hàm lượng các chất chống oxy hóa 3-PA, Fe²⁺ và %DPPH được xác định và so sánh giữa các nền mẫu MBH nguyên chất, MOR2 nguyên chất và các nền mẫu mật ong pha trộn giữa MOR2 với MBH nhằm đưa ra các chỉ thị để phân biệt giữa MBH nguyên chất và MBH bị pha trộn với MOR2 ở tỷ lệ khác nhau. Kết quả nghiên cứu có thể áp dụng để kiểm soát chất lượng nhằm giảm thiểu gian lận thương mại đối với sản phẩm chỉ dẫn địa lý mật ong bạc hà Cao nguyên đá Đồng Văn.

2. NGUYÊN LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP

2.1. Nguyên liệu

Mẫu mật ong nguyên chất (12 mẫu) bao gồm 9 mẫu mật ong bạc hà (MBH1-MBH9) được thu trong mùa mật 2017-2018 ở 9 trại ong của các huyện Quản Bạ, Yên Minh, Đồng Văn và Mèo Vạc của Cao

nguyên đá Đồng Văn; 3 mẫu mật ong keo tai tượng (MOR2.1-MOR2.3) thu ở Phú Thọ, Hòa Bình và Nghệ An từ tháng 6-9 năm 2017 và 1 mẫu mật trộn 3 loại keo ở các vùng thu mẫu theo tỷ lệ 1:1:1 (MIX10). Các mẫu mật trộn (MIX1-MIX9) giữa mật keo hỗn hợp (MIX10) với từng mẫu MBH nguyên chất được chuẩn bị theo các tỷ lệ về khối lượng từ 1:1 (Mix 50-50), 3:7 (Mix 30-70), 1:4 (Mix 20-80) đến 1:9 (Mix 10-90). Trong đó, MIX1 pha trộn giữa MIX10 với MBH Quản Bạ thu (MBH1); MIX2 và MIX3 giữa MIX10 với MBH Yên Minh trại 1 và 2 (MBH2, MBH3); MIX4, MIX 5, MIX 6 giữa MIX10 với MBH Đồng Văn trại 1, 2 và 3 (MBH4, MBH5, MBH6); MIX7, MIX 8, MIX 9 giữa MIX10 với MBH Mèo Vạc trại 1, 2 và 3 (MBH7, MBH8, MBH9). Các mẫu mật ong đồng đều về thủy phần (20-21%) và hàm lượng HMF (22-25mg/kg) được đựng trong lọ thủy tinh đầy nắp kín và bảo quản ở điều kiện nhiệt độ <0°C đến khi phân tích. Ký hiệu mẫu MBH, MOR2 nguyên chất, các mẫu MIX và công thức cũng như tỷ lệ pha trộn các MIX giữa MBH và MIX10 được thể hiện chi tiết ở bảng 1.

Bảng 1. Ký hiệu các nền mẫu mật ong nguyên chất và mật pha trộn giữa mật bạc hà với mật keo tai tượng ở các tỷ lệ pha khác nhau

STT	Mật ong nguyên chất		Mật ong pha trộn (MIX)					
	Mật ong bạc hà (MBH)	Mật ong keo tai tượng (MOR2)	Tên MIX	Công thức pha MIX	Tỷ lệ pha trộn			
					Mix 50-50	Mix 30-70	Mix 20-80	Mix 10-90
1	MBH1	MOR2.1	MIX1	MIX10+MBH1	1:1	3:7	1:4	1:9
2	MBH2	MOR2.2	MIX2	MIX10+MBH2	1:1	3:7	1:4	1:9
3	MBH3	MOR2.3	MIX3	MIX10+MBH3	1:1	3:7	1:4	1:9
4	MBH4		MIX4	MIX10+MBH4	1:1	3:7	1:4	1:9
5	MBH5		MIX5	MIX10+MBH5	1:1	3:7	1:4	1:9
6	MBH6		MIX6	MIX10+MBH6	1:1	3:7	1:4	1:9
7	MBH7		MIX7	MIX10+MBH7	1:1	3:7	1:4	1:9
8	MBH8		MIX8	MIX10+MBH8	1:1	3:7	1:4	1:9
9	MBH9		MIX9	MIX10+MBH9	1:1	3:7	1:4	1:9
10			MIX10	MOR2.1+MOR2.2+MOR2.3	1:1:1	1:1:1	1:1:1	1:1:1

Chú thích: MBH: mật bạc hà nguyên chất; MBH1-MBH9: MBH ở 9 trại ong khác nhau; MOR2: mật keo tai tượng nguyên chất; MOR2.1- MOR2.3: MOR2 ở 3 trại ong khác nhau; MIX10: hỗn hợp MOR2.1- MOR2.3; MIX1-MIX9: mật ong trộn giữa MIX10 với từng mẫu MBH ở các tỷ lệ khác nhau.

Các hóa chất để thử nghiệm trên các loại nền mẫu mật ong được cung cấp từ hãng Sigma và Merck. Các hóa chất chủ yếu bao gồm: 1) chất chuẩn DL 3-phenyllactic axit (3-PA) và các hóa chất khác

dùng cho HPLC như axit formic, methanol, acetonitrile (ACN) ... để phân tích hàm lượng 3-PA trong mật ong; 2) các hóa chất như ethanol, dung dịch muối Fe³⁺, dung dịch muối natri, o-

phenanthroline, ethanol, DPPH (1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl)... để thử nghiệm khả năng chống oxi hóa tổng số của mật ong.

2.2. Phương pháp

Hàm lượng 3-PA (mg/kg mật ong) trong các mẫu mật ong được xác định bằng phương pháp UPLC-MS/MS theo Trautvetter và đồng tác giả (2009) và 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 oxi 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 oxi 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 oxi 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 ong được phân tích với 3 lần lặp lại. Hàm lượng 3-PA trong mật ong, Fe^{2+} và phần trăm DPPH sau khi thử nghiệm khả năng chống oxi 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 chỉ tiêu giữa các nhóm nền mẫu sử dụng T_{test} . So sánh và hiển thị sự dao động về giá trị của từng chỉ tiêu giữa các nền mẫu bằng biểu đồ đường thẳng.

3. KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU

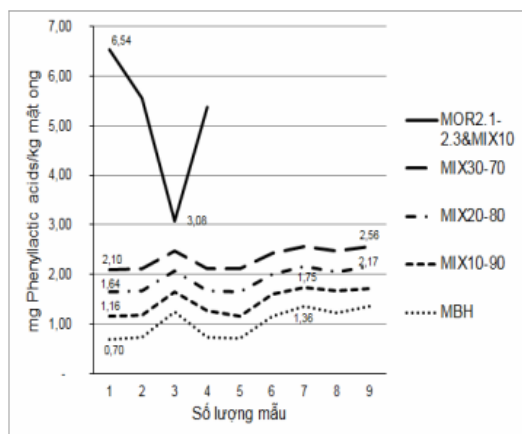
3.1. Phân tích hàm lượng DL-3-Phenyllactic axit (3-PA) trong mật ong

Kết quả phân tích ở bảng 2 và hình 1 cho thấy, hàm lượng 3-PA của 9 mẫu MBH dao động 0,70-1,36 mg/kg mật ong, thấp hơn ($P < 0,001$) so với hàm lượng chất này trong các mẫu MOR2 (3,08-6,54 mg/kg). Đồng thời, hàm lượng 3-PA của các mẫu MBH nguyên chất cũng thấp hơn với sai số thống kê tin cậy ($0,01 < P < 0,05$) với hàm lượng chất này của 2 nhóm mật trộn MIX20-80 và MIX30-70 lần lượt là 1,64-2,17 mg/kg và 2,10-2,56 mg/kg mật ong.

Bảng 2. Hàm lượng 3-PA (mg/kg mật ong) trên các loại nền mẫu: MBH1-9, MOR2.1-2.3&MIX10 và MIX giữa MIX10 và MBH ở 3 tỷ lệ khác nhau

STT	Trong mật ong nguyên chất				Tên và tỷ lệ MIX (MOR2-MBH)			
	Mật bạc hà (MBH)		Mật keo (MOR2)		Tên MIX	MIX10-90 (1:9)	MIX20-80 (1:4)	MIX30-70 (3:7)
1	MBH1	0,70	MOR2.1	6,54	MIX1	1,16	1,64	2,10
2	MBH2	0,73	MOR2.2	5,55	MIX2	1,19	1,67	2,12
3	MBH3	1,25	MOR2.3	3,08	MIX3	1,65	2,08	2,48
4	MBH4	0,73	MIX10	5,38	MIX4	1,27	1,67	2,12
5	MBH5	0,71			MIX5	1,17	1,66	2,11
6	MBH6	1,16			MIX6	1,61	2,02	2,43
7	MBH7	1,36			MIX7	1,75	2,17	2,56
8	MBH8	1,22			MIX8	1,68	2,06	2,46
9	MBH9	1,35			MIX9	1,73	2,17	2,56
	TB	1,02	TB	5,14	TB	1,47	1,90	2,33
	<i>Sd</i>	<i>0,30</i>	<i>Sd</i>	<i>1,46</i>	<i>Sd</i>	<i>0,26</i>	<i>0,24</i>	<i>0,21</i>
	<i>Min</i>	<i>0,70</i>	<i>Min</i>	<i>3,08</i>	<i>Min</i>	<i>1,16</i>	<i>1,64</i>	<i>2,10</i>
	<i>Max</i>	<i>1,36</i>	<i>Max</i>	<i>6,54</i>	<i>Max</i>	<i>1,75</i>	<i>2,17</i>	<i>2,56</i>

Ghi chú: Ký hiệu mẫu: xem bảng 1.



Hình 1. Dao động về hàm lượng 3-PA giữa các loại nền mẫu: MOR2 nguyên chất & MIX10, MIX30-70, MIX20-80, MIX10-90 và MBH nguyên chất (Ký hiệu mẫu: xem bảng 1).

Giá trị đặc thù, độ lệch chuẩn và dao động về giá trị của 3-PA trên các mẫu MBH (trung bình, TB: $1,02 \pm 0,30$ mg/kg), MOR2 (TB: $5,14 \pm 1,46$ mg/kg), MIX20-80 ($1,90 \pm 0,24$ mg/kg) và MIX30-70 ($2,33 \pm 0,21$ mg/kg) cho thấy sự khác biệt về hàm lượng 3-PA giữa 4 lô mẫu (Bảng 2 và Hình 1). Hàm lượng 3-PA của các mẫu trộn MIX10-90 từ 1,16-1,75 mg/kg, dù cao hơn của 9 mẫu MBH nguyên chất (0,70-1,36 mg/kg) với tin cậy về thống kê ($P < 0,004$), nhưng độ lệch chuẩn và dao động về giá trị 3-PA của các mẫu MBH nguyên chất (TB: $1,02 \pm 0,30$ mg/kg) và MIX10-90 (TB: $1,47 \pm 0,26$ mg/kg) cho thấy một số mẫu MIX10-90 có hàm lượng 3-PA trong khoảng giá trị chất này của MBH nguyên chất. Như vậy, kết quả phân tích hàm lượng 3-PA theo LC-MS/SM trên 4 loại nền mẫu mật ong khác nhau trong nghiên cứu này cho thấy hàm lượng 3-PA có thể sử dụng như chỉ

thị để phân biệt MBH nguyên chất với MBH bị pha trộn từ 20% mật keo trở lên.

3.2. Phân tích hàm lượng Fe^{2+} hình thành sau phép thử FRAP

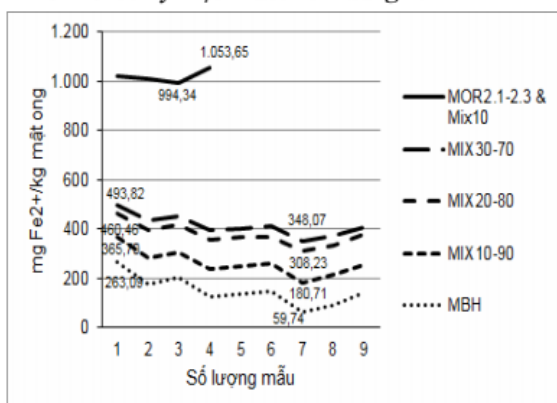
Hàm lượng Fe^{2+} tạo thành sau phép thử FRAP trên các loại nền mẫu mật MBH, mật keo và 3 nhóm mật trộn MIX10-90, MIX20-80, MIX30-70 được thể hiện chi tiết ở bảng 3 và hình 2. Hàm lượng Fe^{2+} tạo thành từ 9 mẫu MBH (59,74-263,09 mg/kg mật ong), thấp hơn đáng kể về mặt thống kê ($P < 0,0002$) khi so với mật keo (994,34-1.053,65 mg/kg). Tương tự, hàm lượng Fe^{2+} tạo thành từ MBH cũng thấp hơn ($0,0001 < P < 0,001$) so với của MIX20-80 và MIX30-70, lần lượt từ 308,23 - 460,46 mg/kg và 348,07 - 493,82 mg/kg mật ong. Độ lệch chuẩn và dao động về hàm lượng Fe^{2+} tạo thành do các mẫu MBH (TB: $148,63 \pm 59,92$ mg/kg), mật keo (TB: $1.019,92 \pm 24,87$ mg/kg), MIX20-80 ($375,89 \pm 44,69$ mg/kg) và MIX30-70 ($412,55 \pm 42,44$ mg/kg) cho thấy sự khác biệt tin cậy về hàm lượng Fe^{2+} được tạo thành giữa 4 loại nền mẫu. Trong khi đó, hàm lượng Fe^{2+} từ 9 mẫu MIX10-90 (180,7 - 365,70 mg/kg), dù cao hơn của các mẫu MBH (59,74 - 263,09 mg/kg mật ong) với tin cậy về thống kê ($P < 0,006$), nhưng độ lệch chuẩn và dao động về giá trị Fe^{2+} từ các mẫu MBH (TB: $148,63 \pm 59,92$ mg/kg) và MIX10-90 (TB: $260,37 \pm 52,78$ mg/kg) cho thấy hàm lượng Fe^{2+} tạo thành từ một số mẫu MIX10-90 nằm trong khoảng giá trị của chất này tạo thành từ các mẫu MBH. Kết quả phân tích cho thấy hàm lượng Fe^{2+} tạo thành sau phép thử FRAP giữa các loại nền mẫu mật ong có thể sử dụng như chỉ thị để phân biệt MBH với MBH bị pha trộn từ 20% MOR2 trở lên.

Bảng 3. Hàm lượng Fe^{2+} (mg/kg mật ong) tạo thành sau phép thử FRAP của các loại nền mẫu: MBH1-9, MOR2.1-2.3&MIX10 và MIX1-9 giữa MIX10 với MBH ở 3 tỷ lệ khác nhau

STT	Trong mật ong nguyên chất				Tên và tỷ lệ MIX (KEO-MBH)		
	Mật bạc hà (MBH)		Mật keo (MOR2)		Tên MIX	MIX10-90 (1:9)	MIX20-80 (1:4)
							MIX30-70 (3:7)
1	MBH1	263,09	MOR2.1	1.019,67	MIX1	365,70	460,46
2	MBH2	174,66	MOR2.2	1.012,01	MIX2	281,14	396,78
3	MBH3	203,03	MOR2.3	994,34	MIX3	301,74	415,41
4	MBH4	121,92	MIX10	1.053,65	MIX4	238,88	357,33
5	MBH5	137,36			MIX5	249,87	368,30
6	MBH6	143,94			MIX6	259,13	367,53
7	MBH7	59,74			MIX7	180,71	308,23
8	MBH8	92,29			MIX8	215,15	333,73
							374,06

9	MBH9	141,66			MIX9	251,05	375,27	405,09
	TB	148,63	TB	1.019,92	TB	260,37	375,89	412,55
	<i>Sd</i>	<i>59,92</i>	<i>Sd</i>	<i>24,87</i>	<i>Sd</i>	<i>52,78</i>	<i>44,69</i>	<i>42,44</i>
	<i>Min</i>	<i>59,74</i>	<i>Min</i>	<i>994,34</i>	<i>Min</i>	<i>180,71</i>	<i>308,23</i>	<i>348,07</i>
	<i>Max</i>	<i>263,09</i>	<i>Max</i>	<i>1.053,65</i>	<i>Max</i>	<i>365,70</i>	<i>460,46</i>	<i>493,82</i>

Ghi chú: Ký hiệu mẫu: xem bảng 1.



Hình 2. Dao động về hàm lượng Fe^{2+} tạo thành sau phép thử FRAP giữa các loại nền mẫu: MOR2 & MIX10, MIX30-70, MIX20-80, MIX10-90 và MBH nguyên chất

(Ký hiệu mẫu: xem phần nguyên liệu và bảng 1).

3.3. Phân tích phần trăm DPPH đã phản ứng sau phép thử DPPH

Bảng 4 và hình 3 trình bày kết quả phân tích và so sánh khả năng chống oxi hóa tổng số dựa vào phần trăm DPPH đã phản ứng sau phép thử DPPH của các loại nền mẫu MBH, MOR2, mật trộn MIX20-

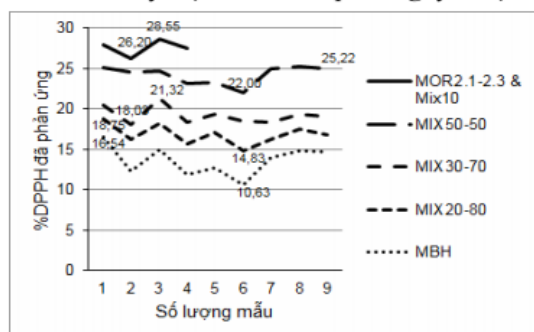
80, MIX30-70 và MIX50-50. %DPPH đã phản ứng của MBH (10,63 - 16,54%), thấp hơn ($P < 0,02$) so với mật keo tai tượng (26,20 - 28,55%). Đồng thời, %DPPH đã phản ứng do các mẫu MBH cũng thấp hơn ($0,001 < P < 0,02$) so với các mẫu MIX30-70 và MIX50-50, lần lượt 18,03 - 21,32% và 22,00 - 25,22. Độ lệch chuẩn và dao động về %DPPH tạo thành do các mẫu MBH (TB: $13,59 \pm 1,85\%$), MOR2 (TB: $27,54 \pm 0,99\%$), mật MIX30-70 ($19,17 \pm 1,09\%$) và MIX50-50 ($24,22 \pm 1,12\%$) cho thấy sự đặc thù và khác biệt về %DPPH được tạo thành giữa các loại nền mẫu. Trong khi, %DPPH của MIX20-80 (14,83 - 18,75%), dù cao hơn ($P < 0,002$) so với giá trị này của các mẫu MBH (10,63 - 16,54%), nhưng độ lệch chuẩn và dao động về %DPPH của các mẫu MBH nguyên chất (TB: $13,59 \pm 1,85\%$) và MIX20-80 (TB: $16,80 \pm 1,23\%$) cho thấy một số mẫu MIX20-80 có %DPPH trong khoảng %DPPH của các mẫu MBH. Kết quả phân tích cho thấy %DPPH đã phản ứng sau phép thử DPPH với các loại nền mẫu mật ong chỉ có thể sử dụng như chỉ thị để phân biệt mật ong bạc hà nguyên chất với MBH bị pha trộn từ 30% mật keo trở lên.

Bảng 4. Phần trăm DPPH đã phản ứng sau phép thử DPPH của các loại nền mẫu: MBH1-9, MOR2.1-2.3&MIX10 và MIX giữa MIX1-9 giữa MIX10 và MBH ở 3 tỷ lệ khác nhau

STT	Trong mật ong nguyên chất				Tên và tỷ lệ MIX (KEO-MBH)			
	Mật bạc hà (MBH)		Mật keo (MOR2)		Tên MIX	MIX20-80 (1:4)	MIX30-70 (3:7)	MIX50-50 (1:1)
1	MBH1	16,54	MOR2.1	27,87	MIX1	18,75	20,39	25,16
2	MBH2	12,25	MOR2.2	26,20	MIX2	16,20	18,03	24,51
3	MBH3	14,90	MOR2.3	28,55	MIX3	18,19	21,32	24,62
4	MBH4	11,89	MIX10	27,56	MIX4	15,71	18,31	23,18
5	MBH5	12,68			MIX5	17,02	19,35	23,33
6	MBH6	10,63			MIX6	14,83	18,45	22,00
7	MBH7	13,96			MIX7	16,20	18,31	24,99
8	MBH8	14,80			MIX8	17,49	19,33	25,22
9	MBH9	14,67			MIX9	16,83	19,06	24,95
	TB	13,59	TB	27,54	TB	16,80	19,17	24,22
	<i>Sd</i>	<i>1,85</i>	<i>Sd</i>	<i>0,99</i>	<i>Sd</i>	<i>1,23</i>	<i>1,09</i>	<i>1,12</i>

	Min	10,63	Min	26,20	Min	14,83	18,03	22,00
	Max	16,54	Max	28,55	Max	18,75	21,32	25,22

Ghi chú: Ký hiệu mẫu: xem phần nguyên liệu và bảng 1.



Hình 3. Dao động về phần trăm DPPH đã phản ứng sau phép thử DPPH giữa các loại nền mẫu: MOR2 nguyên chất & MIX10, MIX50-50, MIX30-70, MIX20-80 và MBH nguyên chất. (Ký hiệu mẫu: xem bảng 1)

4. THẢO LUẬN

4.1. DL-3-Phenyllactic axit, Fe^{2+} và %DPPH là các chỉ thị để phân biệt MBH nguyên chất và MBH bị trộn MOR2 ở các tỷ lệ khác nhau

Công bố gần đây (Lê Quang Trung *et al.*, 2018) đã cho thấy hàm lượng DL-3-Phenyllactic axit (3-PA), Fe^{2+} và %DPPH có thể sử dụng như các chỉ thị để phân biệt mật ong nguyên chất (MBH) với mật keo (MOR2). Trong nghiên cứu này, các giá trị về hàm lượng của 3-PA ($5,14 \pm 1,46$ mg/kg), Fe^{2+} ($1.019,92 \pm 24,87$ mg/kg) và %DPPH ($27,54 \pm 0,99\%$) của MOR2 đều cao hơn với khác biệt đáng kể ($P < 0,0002$ $P < 0,02$) so với của MBH nguyên chất (3-PA: $1,02 \pm 0,30$ mg/kg; Fe^{2+} : $148,63 \pm 59,92$; %DPPH: $13,59 \pm 1,85\%$ (Bảng 2, 3 và 4). Điều đó một lần nữa chứng minh giá trị sử dụng của các chỉ thị này. Do giá trị của 3-PA, Fe^{2+} và %DPPH trong MBH thấp, nên khi pha trộn MOR2 vào MBH thì giá trị của 3 chỉ tiêu trên sẽ tăng lên theo tỷ lệ pha, lượng MOR2 trộn vào MBH càng cao thì giá trị của 3 chỉ tiêu càng tăng. Đây là cơ sở để phân biệt MBH bị trộn mật keo với MBH nguyên chất. Mật keo được pha vào MBH với 4 tỷ lệ khác nhau về khối lượng (Bảng 1), gồm tỷ lệ 1:9 (MIX10-90); 1:4 (MIX20-80); 3:7 (MIX30-70) và 1:1 (MIX50-50) có giá trị của 3 chỉ tiêu tăng dần và cao hơn so với MBH nguyên chất. Lấy hàm lượng trung bình của Fe^{2+} sau phép thử FRAP làm ví dụ, có thể thấy hàm lượng Fe^{2+} của MIX10-90, MIX20-80 và MIX30-70 tăng từ 260,37 đến 412,55 mg/kg, trong

khí đó hàm lượng Fe^{2+} của MBH nguyên chất chỉ có 148,63 mg/kg mật ong (Bảng 3). Như vậy, nhờ đặc hiệu về giá trị, hàm lượng 3-PA, Fe^{2+} và %DPPH còn là các chỉ thị để phân biệt MBH nguyên chất với MBH bị trộn MOR2 ở các tỷ lệ khác nhau. Trên thực tế, mức đặc hiệu của mỗi chỉ thị để truy xuất nguồn gốc mật ong không giống nhau và được xác định dựa vào độ lệch chuẩn và dao động về giá trị của từng chỉ thị khi so sánh giữa mật ong nguyên chất và mật bị pha trộn ở các tỷ lệ khác nhau (McDonald *et al.*, 2018; Dzigan *et al.*, 2018). Trong nghiên cứu này, độ lệch chuẩn và dao động về hàm lượng 3-PA và Fe^{2+} cho phép phân biệt MBH nguyên chất với MBH bị pha trộn $\geq 20\%$ MOR2; trong khi %DPPH chỉ cho phép phát hiện MBH pha trộn với $\geq 30\%$ MOR2 (Hình 1 đến hình 3). Dựa vào độ lệch chuẩn và dao động về giá trị, có thể áp dụng giá trị đặc thù của các chỉ thị 3-PA, Fe^{2+} và %DPPH để phân biệt MBH nguyên chất và MBH bị pha trộn như sau: 1) MBH nguyên chất có hàm lượng 3-PA $\leq 1,36$ mg/kg, $Fe^{2+} \leq 263,09$ mg/kg và %DPPH $\leq 16,54\%$; 2) MBH trộn $\geq 20\%$ mật keo: 3-PA $\geq 1,64$ mg/kg, $Fe^{2+} \geq 308,23$ mg/kg; 3) MBH trộn $\geq 30\%$ mật keo: 3-PA $\geq 2,10$ mg/kg, $Fe^{2+} \geq 348,07$ mg/kg và %DPPH $\geq 22,00\%$.

Nhiều công trình nghiên cứu chứng minh rằng giá trị của các chỉ thị hóa học trong mật ong quyết định tính đặc hiệu và độ chính xác để phân biệt mật ong, trong đó giá trị thấp của chất chỉ thị trong mật ong cần truy xuất có ưu việt hơn chỉ thị có giá trị cao (Colucci *et al.*, 2016; Ciulu *et al.*, 2016). Theo các tác giả này khi chất chỉ thị trong mật ong cần truy xuất có hàm lượng càng cao thì càng dễ bị làm giả bằng cách bổ sung chất chỉ thị tách chiết từ các nguồn khác vào mật ong rẻ tiền hoặc mật pha trộn để đạt hàm lượng của chất chỉ thị trong mật ong cần truy xuất. Ngược lại, nếu mật ong cần truy xuất có giá trị của chất chỉ thị thấp, không thể tách chiết giảm bớt hàm lượng chất chỉ thị ra khỏi mật ong giá thấp có hàm lượng chất chỉ thị cao. Như vậy, trong nghiên cứu này, hàm lượng các chất 3-PA, Fe^{2+} và %DPPH của MBH thấp hơn với thống kê tin cậy so với mật keo sẽ là các chỉ thị hiệu quả để phân biệt MBH nguyên chất với MOR2 giá thấp cũng như MBH bị pha trộn với MOR2 ở tỷ lệ $\geq 20\%$.

4.2. Ưu điểm và nhược điểm của các chỉ thị 3-PA, Fe²⁺ và %DPPH

DL 3-phenyllactic axit (3-PA) trong mật ong, Fe²⁺ tạo thành do mật ong sau phép thử FRAP và %DPPH đã phản ứng do mật ong là các chất hóa học liên quan đến khả năng chống oxi hóa của mật ong. Giá trị đặc thù của 3 chất này đã và đang được áp dụng rộng rãi và hiệu quả như các chỉ thị để truy xuất nguồn gốc mật ong, phân biệt mật ong nguyên chất hoặc bị pha trộn (McDonald *et al.*, 2018; Colucci *et al.*, 2016). Trong mật ong, 3-PA bền vững theo thời gian và ít biến đổi theo nhiệt độ (McDonald *et al.*, 2018), trong khi Fe²⁺ và %DPPH được phân tích bằng các phép thử FRAP và DPPH với kỹ thuật đơn giản, thời gian phân tích nhanh và chi phí thấp (Dzukan *et al.*, 2018). Tuy nhiên, kết quả sau phép thử FRAP và DPPH nhiều khi không ổn định do thao tác thí nghiệm (Colucci *et al.*, 2016; Dzukan *et al.*, 2018). Trong khi hàm lượng 3-PA phân tích bằng phương pháp LC-MS/MS có độ chính xác cao, ổn định về kết quả giữa các lần và các phòng thử nghiệm (McDonald *et al.*, 2018), nhưng tốn thời gian, chi phí cao do thiết bị và hóa chất chạy LC-MS/MS. Ngoài ra, 3 chỉ thị trong nghiên cứu này mới phân biệt được MBH bị pha trộn với $\geq 20\%$ mật khác. Để xác định được tỷ lệ pha trộn $< 20\%$ cần phải áp dụng chỉ thị đồng vị bền ¹³C/¹²C phân tích bằng phương pháp $\delta^{13}\text{C}$ -EA/LC-IRMS (Elflein, Raezke, 2008). Chỉ thị và phương pháp này đòi hỏi phải có cơ sở dữ liệu ¹³C/¹²C của MBH, phòng thử nghiệm và thiết bị hiện đại, hóa chất đắt tiền. Vì thế, để quản lý thường xuyên chất lượng MBH, chỉ cần áp dụng các chỉ thị về %DPPH sử dụng phép thử DPPH và hàm lượng Fe²⁺ với phép thử FRAP ở các phòng thử nghiệm liên quan của địa phương. Khi có tranh chấp hoặc yêu cầu của khách hàng đặc biệt là khách hàng nhập khẩu cần phải sử dụng chỉ thị 3-PA phân tích bằng phương pháp LC-MS/MS ở các phòng thử nghiệm có đủ năng lực trong nước hoặc quốc tế. Khi có yêu cầu phân biệt MBH nguyên chất với MBH bị pha trộn với $< 20\%$ mật khác, phải áp dụng chỉ thị ¹³C/¹²C phân tích ở các phòng thử nghiệm có đủ thiết bị và hóa chất phân tích chỉ tiêu này.

5. KẾT LUẬN

Kết quả phân tích tính đặc thù về giá trị của 3 chỉ tiêu liên quan đến khả năng chống oxi hóa của mật ong trên các nhóm nền mẫu mật ong khai thác

mùa mật 2017-2018, bao gồm MBH nguyên chất, mật keo tai tượng, mật pha trộn giữa mật keo và MBH ở 4 tỷ lệ 1:9, 1:4, 3:7 và 1:1 cho thấy hàm lượng DL-3-phenyllactic axit (3-PA) trong mật ong và Fe²⁺ tạo thành sau phép thử FRAP là 2 chỉ thị phân biệt MBH nguyên chất với MBH bị pha trộn với mật keo ở tỷ lệ $\geq 20\%$, trong khi %DPPH đã phản ứng sau phép thử DPPH có thể xác định được MBH pha trộn với mật keo ở tỷ lệ từ 30% trở lên. Giá trị của các chỉ thị để phân biệt mật ong bao gồm: 1) MBH nguyên chất có hàm lượng 3-PA $\leq 1,36$ mg/kg, Fe²⁺ $\leq 263,09$ mg/kg và %DPPH $\leq 16,54\%$; 2) MBH trộn $> 20\%$ mật keo: 3-PA $\geq 1,64$ mg/kg, Fe²⁺ $\geq 308,23$ mg/kg; 3) MBH trộn $\geq 30\%$ mật keo: 3-PA $\geq 2,10$ mg/kg, Fe²⁺ $\geq 348,07$ mg/kg và %DPPH $\geq 22,00\%$. Phương pháp và kết quả nghiên cứu là cơ sở áp dụng nhằm xây dựng cơ sở dữ liệu để truy xuất nguồn gốc MBH và các loại mật ong khác ở nước ta.

LỜI CẢM ƠN

Đây là kết quả nghiên cứu thuộc 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 Trung tâm Kiểm nghiệm tỉnh Hà Giang thuộc Sở Y tế Hà Giang, 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. Ciulu M, Spano N, Maria Pilo MI, Gavino Sanna G (2016). Recent Advances in the Analysis of Phenolic Compounds in Unifloral Honeys. *Molecules* 21 (451); doi:10.3390/molecules21040451.
2. Colucci G, De Vito V, Varricchio E, De Cunzio F, Coccia E, Paolucci M, Di Stasio M, Boscaino F, Viola C and Volpe MG (2016). Identification of Traceability Markers in Italian Unifloral Honeys of different Botanical Origin. *J Nutr Food Sci*. 6 (1). DOI: 10.4172/2155-9600.1000462.
3. Dobre I, Gâdei G, Patrăcu L, Elisei AM, Segal R (2010). The antioxidant activity of selected Romanian honey. *Food Technology* 34 (2): 68-73.
4. Dzukan, M, Tomczyk M, Sowa P, Grabek-Lejko D (2018). Antioxidant Activity as Biomarker of

Honey Variety. *Molecules*, 23 (2019); doi:10.3390/molecules23082069.

5. Elfein L, Ræzke KP (2008). Improved detection of honey adulteration by measuring differences between $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ stable carbon isotope ratios of protein and sugar compounds with a combination of elemental analyzer - isotope ratio mass spectrometry and liquid chromatography - isotope ratio mass spectrometry ($\delta^{13}\text{C}$ -EA/LC-IRMS). *Apidologie*, Springer Verlag, 2008, 39 (5): 574-587.

6. Lê Quang Trung, Nguyễn Đức Tú, Nguyễn Thọ Khiêm, Vũ Thị Liên, Lê Thị Như Thủy, Kim Bích Nguyệt Cam Thị Hằng, Nguyễn Thị Thúy Hòa, Phạm Minh Giang (2018). 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. *Tạp chí Nông nghiệp và PTNT*. 13 (340): 47-53.

7. McDonald CM, Keeling SE, Brewer MF, Hathaway SC (2018). Using chemical and DNA marker analysis to authenticate a high-value food, manuka honey. *npj Science of Food* (9). DOI: 10.1038/s41538-018-0016-6.

8. Trautvetter S, Koelling-Speer I, Speer K (2009). Confirmation of phenolic acids and flavonoids in honeys by UPLC-MS. *Apidologie* 40: 140-150.

9. Tuberoso, C. I. G., Bifulco, E., Caboni, P., Sarais, G., Cottiglia, F., Floris, I. Lumichrome and Phenylactic Acid as Chemical Markers of Thistle (*Galactites tomentosa* Moench) Honey. *J. Agric. Food Chem.* 2011, 59, 364-369.

DETERMINING ANTIOXIDANT MARKERS OF HONEY TO AUTHENTICATE *ELSHOLTZIA* HONEY - A GEOGRAPHICAL INDICATION PRODUCT OF DONG VAN KARST PLATEAU, HA GIANG PROVINCE

**Le Quang Trung, Kim Bích Nguyệt, Cam Thi Hang,
Nguyễn Đình Anh, Lam Thu Hang, Vu Thuy Nga,
Nguyễn Thị Thuy Hoa, Phạm Minh Giang**

Summary

Elsholtzia honey, a geographical indication product of Dong Van Karst Plateau, Hagiang province (MBH), has recently the highest price in the domestic market and is therefore at risk of frauding to such honey of high productivity and low price as *Acacia* honey (MOR2) in order to get higher benefits. For protection of the MBH brand, in this study, DL-3-phenyllactic acid (3-PA) amount determined with LC-MS/MS method, Fe^{+2} amount formed after FRAP assay and DPPH percentage reacted after DPPH assay in different types of honey sample were analyzed. Honey samples included pure MBH, pure MOR2 and 4 other types of mixture between MOR2 and MBH in weight ratios of 1: 9, 1: 4, 3: 7 and 1: 1. The values of 3-PA, Fe^{+2} , and DPPH in pure MBH were found significantly lower ($0.0001 < P < 0.05$) than those in MOR2 and in all 4 types of honey mixtures between MBH and MOR2 with different ratios. Analysis results of specificity, standard deviation and ranges of marker values indicated that 3-PA and Fe^{+2} amount between different honey types could be used as markers to discriminate the pure MBH and MBH mixed with $\geq 20\%$ MOR2, while % DPPH can be used to authenticate pure MBH from MBH mixed with $\geq 30\%$ MOR2. In details of markers, values of 3-PA, Fe^{+2} and DPPH in pure MBH were found to be ≤ 1.36 mg/kg, ≤ 263.09 mg/kg, and $\leq 16.54\%$, respectively, while pure MBH mixed with $\geq 20\%$ MOR2 has amount of 3-PA ≥ 1.64 mg/kg and $\text{Fe}^{+2} \geq 308.23$ mg/kg, and pure MBH mixed with $\geq 30\%$ MOR2 were tested with amount of 3-PA ≥ 2.10 mg/kg, $\text{Fe}^{+2} \geq 348.07$ mg/kg, và DPPH $\geq 18.03\%$. Results and used methods in this study is a scientific basis to be applied for honey authentication in order to minimize the fraud in Vietnamese honey, including the *Elsholtzia* honey.

Keywords: Authentication, DL-3-phenyllactic acid, DPPH, FRAP, *Elsholtzia* honey, Dong Van Karst Plateau, Ha Giang province.

Người phản biện: GS.TS. Nguyễn Công Khẩn

Ngày nhận bài: 10/9/2018

Ngày thông qua phản biện: 11/10/2018

Ngày duyệt đăng: 18/10/2018